

173. Kurt Packendorff: Über katalytische Reduktions-Reaktionen.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität, Moskau.]
(Eingegangen am 4. April 1934.)

Bei der Herstellung eines möglichst aktiven Platin-Katalysators für Zwecke der katalytischen Hydrierung wurde absichtlich von dem ziemlich mühevollen Verfahren von Adams¹⁾ Abstand genommen; es gelang aber, einen Katalysator mit befriedigender Aktivität dadurch herzustellen, daß Platinchlorwasserstoffsäure in Gegenwart von platinierter Aktivkohle mit Wasserstoff reduziert wurde. Eine Eigentümlichkeit dieses Katalysators besteht darin, daß er in salzsaurer Lösung ganz besonders gut arbeitet. Salzsäure erwies sich als am besten geeignetes Mittel, um darin Reduktions-Reaktionen durchzuführen. Salpetersäure oder Schwefelsäure eignen sich nicht, da erstere bis zu Ammoniak reduziert wird, während die Reduktionsprodukte der Schwefelsäure den Katalysator hemmen. Es handelt sich hierbei nicht um konzentrierte Säuren, sondern um ihre etwa 10-proz. wäßrigen oder alkohol. Lösungen.

Dieser Katalysator arbeitet zwar auch in alkalischen Lösungen, jedoch erfolgt die Wasserstoff-Aufnahme wesentlich langsamer als in saurer Lösung. In manchen Fällen gelingt es, eine katalytische Hydrierung, die träge verläuft, dadurch anzuregen, daß man geringe Mengen Salzsäure zu dem Reaktionsgut zufügt. Die optimale Salzsäure-Konzentration scheint von Fall zu Fall verschieden zu sein. Mit Sicherheit kann nur gesagt werden, daß bei einer Konzentration von 10—12 % HCl der Katalysator in seiner Wirksamkeit gehemmt wird. Mit der näheren Klärung dieser Erscheinung bzw. mit dem Versuch zur Darstellung eines Katalysators, der noch bei höheren Salzsäure-Konzentrationen genügende Aktivität besitzt, bin ich zur Zeit beschäftigt.

Mit diesem Katalysator ist es gelungen, eine ganze Reihe von Ketonen, die nicht zum Acetophenon-Typus gehören²⁾, zu hydrieren, wobei die entsprechenden Alkohole und in manchen Fällen sogar die zugehörigen Kohlenwasserstoffe erhalten wurden.

Diese Hydrierbarkeit von Ketonen, deren Carbonylgruppe nicht α -ständig zu einem Benzolkern ist, kann nicht sonderlich überraschen, da ein prinzipiell andersartiges Verhalten dieser Ketone unbegründet erscheinen würde. Man könnte zwar annehmen, daß die Nachbarschaft des Benzolkerns eine leichtere Hydrierbarkeit der Carbonylgruppe bedingt, damit würde man aber gleichzeitig die Annahme, einer schwereren Hydrierbarkeit andersartiger Ketone machen, welche dann mit einem genügend aktiven Katalysator ebenfalls hydriert werden müßten.

Mit dem beschriebenen Katalysator gelang die Hydrierung von Diäthylketon zu Diäthylcarbinol, ebenso wurde Benzyl-aceton zu Phenylbutanol-(3) reduziert. Aus Acetyl-cyclohexan wurde Methyl-cyclohexyl-carbinol erhalten. Lävulinsäure lieferte γ -Valerolacton (das Reaktionsprodukt zeigte deutlichen Geruch nach Valeriansäure). Phthalimid ergab Phthalimidin.

Einen sehr interessanten Verlauf nahm die Reduktion von Cyclohexanon und Cyclopentanon insofern, als neben den zugehörigen

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1397 [1922], **45**, 1071, 2171 [1923].

²⁾ B. **66**, 872 [1933], **67**, 300 [1934].

Alkoholen stets erhebliche Mengen der zugehörigen Kohlenwasserstoffe entstanden. Umso auffallender ist es, daß die quantitative Reduktion dieser beiden Ketone zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen bisher nicht gelungen ist. In allen Versuchen wurde stets ein Gemisch von Kohlenwasserstoff und Alkohol erhalten. Selbst wenn man den Versuch frühzeitig abbricht, erhält man ein Gemisch, in dem neben noch unangegriffenem Keton, Kohlenwasserstoff und Alkohol nachzuweisen sind.

Auf einen derartigen ungleichmäßigen Reaktionsverlauf hat seinerzeit E. Ott aufmerksam gemacht³⁾. Bei der Halbhydrierung von Acetylen-Derivaten ergab sich, daß eine derartige Hydrierung nur mit wenig aktiven bzw. vergifteten Katalysatoren möglich ist. Aktive Katalysatoren lieferten stets, neben unangegriffenem Ausgangsmaterial, Produkte der Halbhydrierung, neben schon vollständig hydrierten Stoffen.

Bei der Hydrierung von Citral wurde der Versuch nach Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Wasserstoff-Menge unterbrochen. Aus dem Reduktionsprodukt konnten Alkohole isoliert werden, wobei noch ein Rückstand erhalten wurde, der weder Aldehyd-, noch Alkohol-Charakter aufwies und vermutlich ein Kohlenwasserstoff war. Es zeigt also auch in diesem Falle die Halbhydrierung des Citrals einen ungleichmäßigen Verlauf.

Die Hydrierung des Phthalimids zu Phthalimidin, sowie die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Hydrierung von Cyclohexanon und Cyclopentanon beweisen, daß das Verhalten der Ketone vom Typus des Acetophenons kein prinzipiell andersartiges ist.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß ein Katalysator, dessen Aktivität noch größer ist, als die des eben beschriebenen, imstande sein wird, eine ganze Reihe von Ketonen quantitativ zu den zugehörigen Kohlenwasserstoffen zu hydrieren.

Beschreibung der Versuche.

Der Katalysator wurde für jeden einzelnen Versuch gesondert hergestellt und zwar dadurch, daß vorrätige platinierete Aktivkohle feinst vermahlen, in wäßrige oder alkohol. Lösungen des zu hydrierenden Ketons und Platinchlorwasserstoffsäure eingetragen wurde. Beim Schütteln dieses Gemisches erfolgt meistens binnen weniger Minuten die Reduktion der Platinchlorwasserstoffsäure. In manchen Fällen wurde gleich zu Beginn des Versuches Salzsäure zugesetzt.

10 g Diäthylketon, in 20 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 0.5 g 15-proz. platinierter Aktivkohle und 2 ccm Platinchlorwasserstoffsäure (entspr. 0.1 g Pt) versetzt. Nach 4-stdg. Schütteln in H₂-Atmosphäre bei normalem Druck kam die Wasserstoff-Aufnahme zum Stillstand. Das erhaltene Reaktionsprodukt gab mit Semicarbazid keine nachweisbaren Mengen Semicarbazon. Nach Verdampfen des Alkohols siedete das übriggebliebene Diäthylcarbinol bei 117°; $n_D^{20} = 1.4120$.

10 g Benzyl-aceton, wie vorstehend hydriert, ergaben nach der Aufarbeitung Phenyl-butanol-(3) vom Sdp. 240°; $n_D^{20} = 1.5159$. Die Hydrierung dauerte bei diesem Versuch 6.5 Stdn.

5 g Acetyl-cyclohexan wurden mit 0.2 g platinierter Aktivkohle und 1 ccm Platinchlorwasserstoffsäure hydriert. Nach 2 Stdn. war die

³⁾ E. Ott u. R. Schröter, B. **60**, 624 [1927]; E. Ott, B. **61**, 2119 [1928].

Hydrierung beendet. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde Methyl-cyclohexyl-carbinol erhalten; Sdp. $80-81^{\circ}$; $n_D^{20} = 1.4597$.

10 g Lävulinsäure, in 30 ccm Alkohol gelöst, wurden in Gegenwart von 0.5 g platinierter Kohle und 2 ccm Platinchlorwasserstoff-Lösung der Hydrierung unterworfen. Die H_2 -Aufnahme erfolgte ziemlich träge und kam nach 2 Stdn. zum Stillstand. Als 1 ccm konz. Salzsäure zugegeben wurde, setzte die H_2 -Aufnahme wieder ein, um nach weiteren 3 Stdn. wieder aufzuhören. Nach abermaligem Zusatz von 1 ccm Salzsäure ging die Hydrierung weiter, ließ aber nach 2 Stdn. wieder merklich nach. Das Reaktionsprodukt wurde von Alkohol befreit, mit Soda neutralisiert und mit Äther ausgezogen. Beim Verdampfen des Äthers wurden 2.5 g eines bei $205-207^{\circ}$ siedenden Öles erhalten, welches das für Valerolacton typische Verhalten aufwies: unlöslich in kalter gesättigter Sodalösung, löslich beim Erwärmen. Das rohe Hydrierungsprodukt zeigte deutlichen Geruch nach Valeriansäure.

5 g Phthalimid, in 30 ccm Alkohol suspendiert, wurden in Gegenwart von 0.5 g platinierter Aktivkohle und 2 ccm Platinchlorwasserstoffsäure hydriert. Nach 3 Stdn. kam die ziemlich träge Wasserstoff-Aufnahme zum Stillstand; nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure und 1 ccm Platinchlorwasserstoffsäure setzte sie wieder lebhaft ein, um nach 8 Stdn. ganz aufzuhören. Das Reaktionsprodukt, das nun eine vollständig klare Lösung darstellte, wurde zur Krystallisation gebracht. Nach 1-maligem Umlösen zeigte die Substanz den Schmp. 150° des Phthalimidins.

10 g Cyclohexanon wurden in 6-proz. wäßriger Salzsäure mit 0.5 g platinierter Aktivkohle + 1 ccm Platinchlorwasserstoffsäure versetzt und hydriert. Nach 3 Stdn. hörte die H_2 -Aufnahme auf und ließ sich weder durch Zusatz von Salzsäure, noch durch Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure in Gang bringen. Die Aufarbeitung ergab einen Vorlauf, aus dem sich durch Zusatz von Wasser eine ölige Schicht abscheiden ließ. Diese, im ganzen 2 g, zeigte nach dem Trocknen über Chlorcalcium den Sdp. $80-81^{\circ}$ und $n_D^{20} = 1.4268$, war also Cyclohexan. Die Hauptfraktion bildete 6 g eines bei 160° (752 mm) siedenden Öles ($n_D^{20} = 1.4651$), dessen Konstanten auf Cyclohexanol deuten.

Derselbe Versuch wurde mit 10 g Cyclohexanon und der doppelten Katalysator-Menge ausgeführt. Die Salzsäure-Konzentration betrug nach Abschluß des Versuches 9%. Auch in diesem Falle konnte die nach 3 Stdn. zum Stillstand gekommene H_2 -Aufnahme nicht wieder belebt werden. Beim Aufarbeiten des Produktes wurden 2.5 g Cyclohexan und 5.5 g Cyclohexanol erhalten.

10 g Cyclopentanon wurden in alkohol. Lösung (30 ccm), die mit 0.5 g Platinkohle und 2 ccm Platinchlorwasserstoffsäure versetzt war, hydriert. Nach 2 Stdn. ließ die H_2 -Aufnahme merklich nach und war auch durch Zusatz von 1 ccm konz. Salzsäure nicht wieder in Gang zu bringen; nach weiteren 3 Stdn. hörte sie ganz auf. Aus dem Produkt konnten 1.5 g des bei $50-51^{\circ}$ siedenden Cyclopentans ($n_D^{20} = 1.4038$), erhalten werden; daneben waren 6.5 g Cyclopentanol vom Sdp.₇₅₅ 139° entstanden.

Bei der Wiederholung des Versuches mit der doppelten Katalysator-Menge in 10-proz. wäßriger Salzsäure wurden ebenfalls 1.5 g Cyclopentan erhalten. Die Ausbeute an Cyclopentanol betrug diesmal nur 2 g, den Rest (5 g) bildeten höher siedende hydrierte Kondensationsprodukte des Cyclopentanons.

20 g Citral wurden mit 0.2 g platinierter Kohle und 2 ccm Platinchlorwasserstoffsäure versetzt und in 50 ccm Alkohol der Hydrierung unter-

