

KARL KINDLER und HANS-GÜNTHER HELLING

Studien über den Mechanismus chemischer Reaktionen, XVII¹⁾

ÜBER DIE ESTERBILDUNG BEI HYDRIERUNGEN VON CARBONSÄUREN IN ALKOHOLISCHER LÖSUNG

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 22. Februar 1957)

Es wird die in der Literatur vertretene Annahme widerlegt, daß die Esterbildung, die bei der Hydrierung von Benzoesäure zu Hexahydrobenzoesäure und von Zimtsäure zu Hydrozimtsäure beobachtet worden ist, auf eine katalytische Wirkung des fein verteilten Edelmetalls zurückgeht bzw. mit dem Hydrierungsvorgang verknüpft ist.

E. WASER²⁾ erhielt bei der Hydrierung von Benzoesäure zu Hexahydrobenzoesäure unter Verwendung von Platinmohr als Katalysator 32 bzw. 40% Hexahydrobenzoesäure-äthylester neben entsprechenden Mengen freier hydrierter Säure. Wirkte der gleiche Alkohol und der gleiche Katalysator auf Benzoesäure bzw. Hexahydrobenzoesäure in Anwesenheit von Luft statt von Wasserstoff ein, so entstand keine Spur Ester. Daher nimmt WASER an, „daß die Veresterung während des Hydrierungsvorganges und begünstigt durch die Anwesenheit von Platinkatalysator und den Wasserstoff eintritt“. Auch bei der Hydrierung von Zimtsäure zu Hydrozimtsäure in Methanol mit Palladium-Kohle entsteht nach den Angaben des Schrifttums³⁾ neben Hydrozimtsäure ihr Methylester. Auch seine Bildung wird wieder auf eine „katalytische Nebenwirkung“ des fein verteilten Edelmetalls zurückgeführt.

Wir konnten beweisen, daß bei beiden Umsetzungen die Veresterung keinesfalls durch das fein verteilte Platin oder Palladium bewirkt wird. Die Esterbildung ist auch nicht verknüpft mit dem Hydrierungsvorgang der Carbonsäuren. Vielmehr handelt es sich bei den Veresterungen um eine Katalyse durch saure Produkte, z. B. Chlorwasserstoff. Er bildet sich bei der Hydrierung durch Hydrogenolyse, wenn der Katalysator noch kleine Mengen gebundenen Chlors enthält. Das ist sowohl beim Platinmohr als auch bei der Palladium-Kohle häufig der Fall; denn bei der Bereitung dieser Katalysatoren wird letzten Endes meist von Chlorverbindungen der genannten Edelmetalle ausgegangen.

Wählt man für die Bereitung der Katalysatoren als Ausgangsmaterial ein *chlorfreies* Platin(IV)- bzw. Palladium(II)-oxyd oder bereitet man das Palladiummohr aus Palladium(II)-chlorid dadurch, daß man dieses Chlorid solange in Wasser hydriert, bis keine Spur Chlorwasserstoff mehr gebildet wird, so gelingt es, wie wir fanden, mit

¹⁾ XVI. Mittel.: K. KINDLER, H.-G. HELLING und E. SUSSNER: Über die Mitwirkung von Metalloiden bei katalytischen Hydrierungen mit Palladium und Platin, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ Helv. chim. Acta 8, 117 [1925].

³⁾ GATTERMANN-WIELAND, Die Praxis des organischen Chemikers, 37. Aufl., S. 330; Walter de Gruyter & Co., Berlin 1956.

diesen Katalysatoren Benzoesäure zu Hexahydrobenzoesäure bzw. Zimtsäure zu Hydrozimtsäure mit praktisch quantitativem Erfolg zu hydrieren, wobei diese Säuren *auch nicht spurenweise* verestert werden. Die Esterbildung bei der Hydrierung von Benzoesäure zu Hexahydrobenzoesäure mit einem chlorfreien Platinmohr unterbleibt auch dann, wenn an Stelle von 95-proz. Äthanol, das WAsER²⁾ als Lösungsmittel benutzte, absolutes Methanol verwendet wird, in dem Veresterungen bekanntlich besonders leicht erfolgen. Wird in diesem Alkohol die Hydrierung von Zimtsäure zu Hydrozimtsäure durchgeführt unter Verwendung eines Palladium-Kohle-Katalysators, der nach den Angaben des Schrifttums³⁾ bereitet worden ist, so entsteht *nur freie Hydrozimtsäure* und keine Spur Ester sowie keine Spur Chlorwasserstoff, falls die Palladium(II)-chlorid-Kohle intensiv vorreduziert wird. Bei nur kurzer Vorreduktion entsteht ein Katalysator, bei dessen Benutzung neben freier Hydrozimtsäure eine beträchtliche Menge ihres Esters erhalten wird. Ferner bildet sich hierbei auch Chlorwasserstoff, von dem, wie unsere Blindversuche beweisen, schon sehr kleine Mengen zur katalytischen Veresterung sowohl der Hydrozimtsäure als auch der Hexahydrobenzoesäure genügen.

Außer HCl wirken bei Veresterungen, wie sie als Nebenreaktionen bei der Hydrierung von Carbonsäuren in Alkohol beobachtet worden sind, vielleicht auch Pd- bzw. Pt-haltige Säuren mit, die sich nach unseren bereits veröffentlichten Vorstellungen¹⁾ bei der Reduktion von Palladium- bzw. Platin-salzen bilden können.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Hydrierungen von Benzoesäure zu Hexahydrobenzoesäure mit Platinmohr aus Platin(IV)-oxyd

12.2 g ($1/10$ Mol) Benzoesäure und 0.5 g Platin(IV)-oxyd^{*)} wurden in 50 ccm 95-proz. Äthanol bei 0.1 atü Wasserstoff und Zimmertemperatur geschüttelt. Nach etwa 12 Stdn. war die Hydrierung beendet. Das Schütteln wurde noch 8 Stdn. fortgesetzt, so daß das Platin ca. 20 Stdn. in Gegenwart des Wasserstoffs zur Einwirkung kam. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und ein aliquoter Teil des Filtrats nach dem Verdünnen mit Wasser mit *n* KOH titriert, wobei kein Ester festgestellt werden konnte. Die übliche Aufarbeitung ergab in nahezu quantitativer Ausbeute Hexahydrobenzoesäure vom Sdp.₉ 114–115°. Auch eine Wiederholung des Versuchs bei 4-tägigem Schütteln lieferte keine Spur Ester. Die Esterbildung unterblieb auch dann, wenn 6.1 g ($1/20$ Mol) Benzoesäure in 50 ccm Methanol unter Zusatz von 0.2 g Platin(IV)-oxyd nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff (in 12 Stdn.) bis zu einer Gesamtzeit von 20 Stdn. geschüttelt wurden.

Hydrierung von Zimtsäure zu Hydrozimtsäure mit Palladium-Katalysatoren

7.4 g ($1/20$ Mol) Zimtsäure und 0.2 g Palladium(II)-oxyd^{*)}, das durch Auskochen mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung und Nachwaschen mit Wasser von jeder Spur gebundenen Chlors befreit worden war, wurden in 80 ccm Methanol bei 1 atü Wasserstoff und Zimmertemperatur geschüttelt. Nach 20 Min. war die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen worden. Im Filtrat vom Katalysator konnte weder durch Titration noch durch den Geruch Ester nachgewiesen werden.

^{*)} Nach ADAMS-SHRINER, bezogen von der DEGUSSA, Hanau.

Der Versuch wurde mit 0.2 g eines Palladiummohrs wiederholt, das durch Hydrierung von Palladium(II)-chlorid in Wasser von 100° chlorfrei gemacht wurde¹⁾. Mit diesem Katalysator dauerte die Hydrierung der Zimtsäure 40 Min.; es entstand kein Ester.

Wurde Palladium-Tierkohle nach den Angaben des Schrifttums³⁾ bereitet und nach der dort angegebenen Vorschrift 5 g Zimtsäure mit 0.5 g dieser Palladium-Kohle in 30 ccm Methanol bei 0.1 atü hydriert, so bildeten sich etwa 88% freie Hydrozimtsäure, kleine Mengen HCl und 12% Hydrozimtsäure-methylester, wenn die Palladium(II)-chlorid-Kohle nur ca. 5 Min. unter kräftigem Rühren mit Wasserstoff vorreduziert und anschließend durch sorgfältiges Waschen von jeder Spur Säure befreit worden war. Wurde die Vorreduktion in Wasser auf dreimal 6 Stdn. (bei 100° und 2.5 atü) ausgedehnt, so ergab die Hydrierung mit dem so erhaltenen Katalysator nur freie Hydrozimtsäure und keine Spur Ester bzw. Chlorwasserstoff.

*Veresterung von Hexahydrobenzoesäure und Hydrozimtsäure
mit nur kleinen Mengen Chlorwasserstoff*

Alkoholische Lösungen der genannten organischen Säuren wurden mit kleinen Mengen Chlorwasserstoff versetzt und das Gemisch längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Menge des gebildeten Esters wurde bei allen Versuchen durch Titration bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen enthält die folgende Tabelle.

Menge der Säure und des Alkohols	Zusatz an HCl in Mol	Reaktions- dauer	Ester in %
6.4 g Hexahydrobenzoesäure 20 ccm 95-proz. Äthanol	10 ⁻⁴	96 Stdn.	6.3
1 g Hexahydrobenzoesäure 15 ccm Methanol	10 ⁻⁵ 10 ⁻⁴	48 Stdn. 48 Stdn.	3 82
3.75 g Hydrozimtsäure 50 ccm Methanol	10 ⁻⁵ 10 ⁻⁴	12 Stdn. 3 Stdn.	8.5 28.2

WALTER HÜCKEL und LIESELOTTE HAGEDORN

Reduktionen in flüssigem Ammoniak, X¹⁾

DAS 1.2-DIHYDROCHINOLIN

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 25. Februar 1957)

1.2-Dihydrochinolin wird durch Reduktion von Chinolin mit Natrium in flüssigem Ammoniak in guter Ausbeute erhalten. Frühere Angaben über diese Verbindung und ihre Darstellung werden präzisiert.

Das 1.2-Dihydrochinolin ist von verschiedenen Seiten auf zum Teil umständlichen Wegen hergestellt worden. Dabei gehen die Angaben über seine Eigenschaften recht erheblich auseinander, wie folgende Übersicht zeigt:

¹⁾ IX. Mittel.: W. HÜCKEL und I. NABIH, Chem. Ber. **89**, 2115 [1956].