

Hydrierungen durch kolloidales Rhodium

Von

C. ZENGHELIS und K. STATHIS

Aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Universität in Athen

(Eingegangen am 11. 4. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 6. 1938)

Von den verschiedenen Hydrierungsmethoden sind die neueren von SABATIER und SENDERENS, welche fein verteiltes Nickel als Katalysator benützten, und die von PAAL und seiner Schule hervorzuheben. Diese letztere — erweitert von SKITA — besteht in der Benützung eines Edelmetalls der Platingruppe, namentlich des Platins, Palladiums, Osmiums oder Iridiums, als Katalysator in der nach dem bekannten Verfahren von PAAL und AMBERGER dargestellten Form von Hydrosolon.

In früherer Zeit¹ ist es einem von uns gelungen, mit den letztgenannten Kolloidmetallen auch die Synthese des Ammoniaks aus seinen Elementen durchzuführen und weiter das Rhodium durch Reduktion mit Formaldehyd und Protalbinsäure als Schutzkolloid im kolloidalen Zustande zum ersten Mal darzustellen. Da kolloidales Rhodium sich als sehr aktiver Katalysator für Hydrierungen erwies, wurden wir zu weiteren Versuchen zur Hydrierung verschiedener organischer Verbindungen veranlaßt.

Unsere jetzigen Versuche erstrecken sich hauptsächlich auf ähnliche Gruppen, welche sich bei den Versuchen von PAAL und SKITA als reduktionsfähig zeigten.

Das Reaktionsgefäß, welches die zu hydrierende Substanz und den Katalysator enthielt, wurde mittels eines Schüttelapparats in ununterbrochener Berührung mit dem Wasserstoff gebracht. Dieser befand sich in einer WINKLERSchen Gasbürette, so daß wir jederzeit die Menge des adsorbierten Wasserstoffs bestimmen und den Verlauf der Reaktion verfolgen konnten. Der verwendete Wasserstoff wurde sehr sorgfältig gereinigt.

Bei jedem Versuch benützten wir eine neue Lösung des Katalysators.

1. Versuch. Zimtsäure, 1 g Zimtsäure mit Natriumcarbonat neutralisiert wurde in 30 cm³ Wasser gelöst und mit 15 cm³ Hydrosollösung — 0,042 g Rhodium enthaltend — vermischt.

¹ C. R. Acad. Sci. Paris 170 (1920) 799, 1058.

Absorbiert wurden 175 cm^3 Wasserstoff unter 757 mm Druck und 26° , 159 cm^3 bei 760 und 0° statt dem theoretischen 161 .

Der Verlauf der Reaktion ergibt sich aus folgenden Daten.

Zeit in Minuten	0	5	10	20	30	50	70	100	130	160
aufgenommener H_2 in cm^3	0	20	35	55	75	105	140	170	175	175

Die Isolierung der Hydrozimsäure geschah durch Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure, mehrmalige Behandlung mit Äther usw. und Auskristallisieren aus wäßriger Lösung.

Schmp. 48° — 49° .

Der Versuch wurde in ähnlicher Weise wiederholt.

Absorb. 160 cm^3 bei 760 mm und 0° . Ausbeute 95% .

2. Maleinsäure wurde in derselben Weise wie beim vorstehenden Versuch hydriert. Angewandt 0.3 g in 15 cm^3 Wasser gelöst und neutralisiert. Rhodium 0.042 g .

Absorb. 61 cm^3 Wasserstoff unter 758.5 mm Druck und 28° respektive 55.2 cm^3 bei 760 und 0° theor. Absorption 57.3 cm^3 .

Verlauf der Reaktion:

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	25	30	40	50
aufgenommener H_2 in cm^3	0	25	44	57	59	59.5	60	61	61

Zur Isolierung der Bernsteinsäure wurde die Lösung durch HCl angesäuert mit Wasser gewaschen und im Wasserbad verdampft, der Rückstand mit Äther behandelt und verdunstet.

Schmp. 183° . Ausbeute 0.2505 g , das heißt 82.1% .

3. Fumarsäure 0.3 g wurden in 15 cm^3 Wasser gelöst, neutralisiert und mit 0.042 g Rh. vermischt.

Absorb. 65.5 cm^3 Wasserstoff unter 757 mm Druck und 20° resp. 60.7 cm^3 bei 760 und 0° statt theoretisch 57.3 .

Verlauf der Hydrierung:

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	85
aufgenommener H_2 in cm^3	0	8.5	18	27	36	47.5	56.5	62	63.5	64.5	65.5	65.5

Zur Isolierung der Bernsteinsäure haben wir im vorstehenden Versuch gearbeitet. Ausbeute 0.273 g , das heißt 89.4% .

4. Benzotrifluorid. 1 g Benzotrifluorid in 15 cm^3 abs. Alkohol gelöst.

Da die Reaktion beim Zusatz von 0.042 g kol. Rhodium sehr langsam vor sich ging, haben wir noch 0.042 g hinzugesetzt.

Verlauf der Reaktion:

Zeit in Minuten	0	15	95	170	255	315	375	435	495
aufgenommener H_2 in cm^3	0	5	20	30	40	45	55	60	70

Im Laufe der Hydrierung, welche 58 Stunden dauerte, wurden insgesamt 430 cm^3 Wasserstoff aufgenommen.

Die Reaktion kam periodisch zum Stillstand, um nach einer etwa einstündiger Pause wieder weiter zu laufen.

Die Hydrierung verläuft nicht glatt unter Bildung von Benzylamin. Es werden auch andere Produkte namentlich Mono- und Dibenzylamin, wenig Aldehyd und Ammoniak gebildet.

Der Aldehyd wurde durch Überführung in Benzalacin Schmp. 95° und das Benzylamin durch sein Chlorhydrat identifiziert.

Schmp. 257° .

Das Benzylamin wurde weiter durch Benzoylchlorid, nach dem Verfahren SCHROTTEN-BAUMANN in alkalischer Lösung als Benzoyl-benzylamin charakterisiert.

(Schmp. 106° .)

5. Nitrobenzol, zu 15 g in 20 cm^3 abs. Alkohol gelöst, wurde $0\cdot042$ kol. Rhodium zugesetzt. Es wurden $914\cdot7\text{ cm}^3\text{ H}_2$ unter 760 mm Druck und 0° statt der theoretischen $919\cdot4$ verbraucht.

Die Hydrierung dauerte 78 Stunden.

Verlauf der Reaktion:

Zeit in Minuten	0	10	40	100	160	220	280
aufgenommener H_2 in cm^3	0	15	50	95	145	180	220

Das Produkt wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, das ausgefällte Kolloid entfernt und der Alkohol abdestilliert. Das nach Neutralisieren mit Kaliumhydroxyd isolierte Anilin wurde durch Überführung in Acetanilid charakterisiert. Ausbeute $1\cdot4\text{ g}$ Acetanilid ($84\cdot9\%$).

Schmp. 114° .

6. Azobenzol. 1 g Azobenzol wurde in 30 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und $0\cdot083\text{ g}$ koll. Rhodium in 5 cm^3 Wasser gelöst hinzugefügt.

Dieser Versuch wurde nach dem Verbrauch der Hälfte der zur vollständigen Hydrierung theoretisch erforderlichen Menge von Wasserstoff unterbrochen um festzustellen, ob die Hydrierung stufenweise unter intermediärer Bildung von Hydrasolbenzol verläuft.

Das war nicht der Fall. Nach dem Ausfällen des Kolloids, Verdampfung des Alkohols. Behandlung mit Äther und Verdunstung war in der Lösung kein Hydrasolbenzol nachzuweisen. Es hinterblieben rote Kristalle von Azobenzol, Schmp. 67° und Anilin

als Acetanilid (Schmp. 114°) nachgewiesen. Infolgedessen wurde der Versuch wiederholt, und zwar bis zur vollständigen Hydrierung.

Der Verlauf der Reduktion war folgender:

Zeit in Minuten	0	10	20	30	40	50	80	100	150	180
aufgenommener H ₂ in cm ³	0	35	55	70	90	105	150	170	210	225

Der Versuch dauerte im ganzen zehn Tage (240 Stunden). Es wurden 1230 cm³ Wasserstoff bei 760 mm Druck und 0° absorbiert, eine Menge welche der zur vollständigen Überführung des Azobenzols in Ammoniak und Hexahydrobenzol berechneten entspricht.

Derselbe Versuch wurde nochmals wiederholt in der Weise, daß der Versuch nach Absorption von 250 cm³ Wasserstoff, welche zur Bildung des Anilins nötig sind, unterbrochen wurde.

Das gebildete Anilin wurde als Acetanilid nachgewiesen, Schmp. 114°.

7. Anilin. Da bei der Reduktion des Azobenzols die Hydrierung die Stufe des Anilins überschreitet und weiter bis zur Bildung von Ammoniak und Cyclohexan verläuft, haben wir dieselbe weiter verfolgt.

1 g Anilin wurde in 15 cm³ absolutem Alkohol gelöst und 0·083 g Katalyt hinzugefügt.

Der Verlauf der Reaktion war folgender:

Zeit in Minuten	0	15	35	80	145
aufgenommener H ₂ in cm ³	0	30	35	50	65

Der ganze Versuch dauerte 240 Stunden, dabei wurde aber nur 64 Stunden geschüttelt. Es wurden 861·5 cm³ Wasserstoff unter 760 mm Druck und 0° gegen den 858 theoretisch geforderten zur Überführung des Anilins in Ammoniak und Hexahydrobenzol verbraucht.

Zur Identifizierung des Ammoniaks haben wir dasselbe wieder nach dem Verfahren von SCHOTTEN-BAUMANN durch Benzoylchlorid (2—3 Mol für jedes Mol Ammoniak) in Benzamid mit Schmp. 127° überführt.

8. Benzol 0·9 g absolut reines Benzol wurde in 12 cm³ abs. Alkohol gelöst und 0·067 g kol. Rhodium hinzugesetzt.

Verlauf der Reaktion:

Zeit in Stunden	0	2	4	6	8
aufgenommener H ₂ in cm ³	0	15	30	40	55

Der Versuch dauerte 288 Stunden, von welchen aber der Apparat nur 91 Stunden geschüttelt wurde. Absorbierter Wasser-

stoff 792 cm^3 bei 760 mm . Druck und 0° . Theoretisch gefordert 775 cm^3 zur vollständigen Überführung in Cyclohexan.

Die überschüssigen 16 cm^3 sind größtenteils den unvermeidlichen Versuchsfehlern bei einer so langen Versuchsdauer und der Schwankung der Temperatur zuzuschreiben.

9. Aceton. 2 g Aceton und 0.05 Kolloid in 5 cm^3 gelöst. Die Absorption betrug 778 cm^3 Wasserstoff bei 760 mm Druck und 0° statt theoretisch 773 und dauerte 131 Stunden.

Davon während 52 Stunden geschüttelt. Der gebildete Isopropylalkohol wurde nach dem Ausfällen des Kolloids, Zusatz von 0.5% Piperonal, Aussäuerung mit Schwefelsäure und Verdampfung durch die rote Färbung, nach weiterem Zusatz von 30% Essigsäure, identifiziert.

Aus diesen Versuchen geht hervor:

1. Daß durch das Rhodium in kolloidaler Form alle Hydrierungen zustande kommen, welche PAAL und seine Schule mit kolloidalen Palladium oder Platin erreicht haben, und zwar mit größerer Geschwindigkeit.

2. Es ist uns gelungen, auch die Carbonylgruppe mit demselben Katalysator zu hydrieren und sie zu der entsprechenden Alkoholgruppe zu reduzieren, was mit den PAALSchen Katalysatoren nicht zu erreichen ist.

Diese Hydrierung gelingt bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck und im neutralen Mittel, während bis jetzt obengenannte Hydrierung (SKITA) nur unter Druck von $2-3$ Atm. und in stark sauren Mittel gelang.

3. Den PAALSchen Katalyten widerstehen alle Doppelbindungen der aromatischen Verbindungen und geben nur unter höherem Druck nach. Dagegen ist es uns durch das Rhodium gelungen, Benzol in Hexahydrobenzol bei gewöhnlichem Druck- und Zimmertemperatur (18°), und zwar in neutraler Lösung zu hydrieren. Ebenfalls ist uns unter denselben Bedingungen die Spaltung des Anilins in Ammoniak und Cyclohexan gelungen.

Daraus ergibt sich deutlich, daß kolloidales Rhodium allen anderen kolloidalen Metallen der Platingruppe in der Hydrierungsfähigkeit überlegen ist, auch dem Nickel bei gewöhnlicher Temperatur.