

Zum Mechanismus der Hydrogenolyse aromatisch gebundenen Halogens

Von

O. Hinterhofer

Aus dem Forschungs- und Entwicklungszentrum
der Fa. Wilhelm Anger Ges. m. b. H., Wien, Österreich

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 23. November 1973)

The Mechanism of Hydrogenolysis of Halogen on the Aromatic Nucleus

The selective chlorination of a m/p-xylene mixture, followed by distillation of the unreacted p-xylene, leaves a residue containing up to 90% of monochlorinated m-xylenes. m-Xylene is recovered from the latter by heterogeneous catalytic hydrogenolysis in the gas-phase. It was found that the hydrogenolysis on certain noble metal catalysts proceeds according to an ionic reaction mechanism at temperatures below a definite temperature range. At temperatures above this range hydrogenolysis follows a radical reaction mechanism.

Dehalogenierung monochlorierter Aromaten

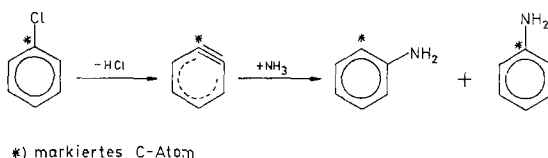
Obwohl die Einfachbindungsenergie von Chlor an Kohlenstoff 78,5 kcal/Mol beträgt¹, wird zur Abspaltung des aromatisch gebundenen Chlors eine Trennungsenergie von 90 kcal/Mol benötigt². Der Grund dafür ist die Delokalisationsstabilisierung der C—Cl-Einfachbindung im aromatischen System. Denn, wie im Falle der aromatischen C—C-Bindung, weist auch die im aromatischen System stabilisierte C—Cl-Bindung partiellen Doppelbindungscharakter auf, welcher sich durch die Verkürzung der C—Cl-Abstände von 1,76 Å im Chlormethan auf 1,70 Å im Chlorbenzol äußert³.

Aus diesem Grunde läßt sich aromatisch gebundenes Chlor nur dann relativ leicht gegen einen anderen Substituenten austauschen, wenn es durch elektronenanziehende Gruppen in o- oder p-Stellung reaktionsfähiger gemacht wird. Die verseifende Entchlorung geht dabei nach einem S_N2-Mechanismus vor sich.

Der aktivierende Effekt der elektronenanziehenden Gruppe hat seine Ursache darin, daß die Übergangszustände durch Delokalisation stabi-

liert werden. Dies ist nur möglich, wenn sich diese Gruppen in o- oder p-Stellung befinden; in m-Stellung kommt nur der die Aktivierung wenig beeinflussende induktive Effekt zur Geltung.

Der Halogenaustausch am nichtaktivierten Kern kann nur unter drastischeren Bedingungen vollzogen werden, da sich der Übergangszustand nach dem S_N2 -Mechanismus nur widerstrebend bildet, weil er nicht stabilisiert wird. Trotzdem wird z. B. Chlorbenzol mit Natriumamid leicht in Anilin übergeführt. Diese Reaktion läuft aber nach dem Arin-Mechanismus ab, wobei Dehydrobenzol den Übergangszustand darstellt.



Die Reaktionen von Chlor-Aromaten zu Phenolen, wie sie im Dow-Prozeß und im Raschig-Verfahren technisch angewendet werden, können je nach Material der Reaktionsgefäße und somit je nach Katalysator sowohl nach dem S_N2 -Mechanismus als auch über Arin-Zwischenstufen ablaufen.

Ein anderer Weg zur Ablösung des aromatisch gebundenen Chlors bietet sich im Austausch gegen Wasserstoff an. Dabei wird reduktiv die C—Cl-Bindung gespalten und die Molekülbruchstücke der Ausgangssubstanz werden mit Wasserstoff abgesättigt. Die Wasserstoffquellen sind extrem starke Reduktionsmittel, wie Natrium in Alkohol, Natriumhydrazid⁴, Lithiumaluminiumhydrid⁵, Triarylzinnhydride⁶ oder auch katalytisch angeregter Wasserstoff. Nach gegenwärtiger Ansicht ist bei der spaltenden Hydrierung ein Arin-Mechanismus ausgeschlossen. Wenn $LiAlH_4$ als Wasserstoffquelle verwendet wird, scheint die Reaktion ausschließlich nach dem S_N2 -Mechanismus zu verlaufen; bei der Verwendung von Pb_3SnH jedoch dürften zwei Reaktionsmechanismen miteinander konkurrieren: die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Zusatz von Radikalbildnern bedeutet, daß eine *homolytische Spaltung* der C—Cl-Bindung vorliegt⁶.

Da aber auch eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel zu höheren Ausbeuten führt und die Zugabe von Radikalfängern nicht wesentlich stört, muß auch ein ionischer oder krypto-ionischer Reaktionsablauf nach Art des *Vierzentrenmechanismus* angenommen werden.

Diese vierte Möglichkeit stellt eine Kombination von nukleophilem (Elektronentransfer 1) und elektrophilem Angriff (Elektronentransfer 2)

dar, wobei die Zentren bzw. Moleküle des Agens sowohl untereinander als auch zur reagierenden Verbindung in einem für die Reaktion optimalen Abstand stehen müssen. Diese Bedingungen und die Möglichkeit,



sowohl nukleophil als auch elektrophil reagieren zu können, sind im Falle des Agens Wasserstoff nur bei *katalytisch angeregtem* Wasserstoff gegeben.

Katalytische Hydrogenolyse monochlorierter m/p-Xylole in der Gasphase

In der vorliegenden Arbeit wurde die Entchlorierung monochlorierter m/p-Xylole durch katalytische Hydrogenolyse untersucht. Im Falle der monochlorierten m/p-Xylole befinden sich die Methylgruppen zwar in o- und p-Stellung in bezug auf das Chlor, sie sind aber mittelstarke Elektronendonatoren, was eine Erschwerung der nucleophilen Substitution zur Folge hat.

Zur Trennung von m- und p-Xylol kann das Isomerengemisch, wie es nach der destillativen Abtrennung von o-Xylol und Äthylbenzol aus der ursprünglichen C₈-Fraktion reformierter Benzinfraktionen anfällt, einer selektiven Chlorierung unterworfen werden⁷. Auf Grund der unterschiedlichen Basizität und der dadurch bedingten unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit der Xylole bei der Chlorierung in Lösungsmitteln hoher *DK* wird wohl das gesamte m-Xylol, jedoch nur ein geringer Anteil p-Xylol umgesetzt. Nach dem Abdestillieren des nichtumgesetzten p-Xylols oder, falls bei der Chlorierung die gesamte C₈-Fraktion eingesetzt wurde, des Gemisches aus Äthylbenzol, o- und p-Xylol, verbleibt ein Rückstand, der aus 90% 2-Chlor- und 4-Chlor-m-xylol im Verhältnis von etwa 2,5 : 1 und etwa 10% 2-Chlor-p-xylol neben Spuren mehrfach chlorierter Xylole besteht. Dieses Gemisch ist auf physikalischem Wege nicht trennbar und die Rückgewinnung der KW in möglichst reiner Form erfolgte nach dem Verfahren der katalytischen Entchlorierung. Nach prinzipiellen Vorversuchen in flüssiger Phase wurde eine Anlage für die Untersuchungen in der Gasphase entwickelt.

Gasphasenreaktionen ermöglichen eine Temperatursteigerung ohne Überdruck, einen Temperaturgradienten im Reaktionsraum und raschen Temperaturwechsel zur Fixierung metastabiler Zustände. Die Wasserstoff-Verteilung, die in der flüssigen Phase problematisch ist,

gelingt in der Gasphase ohne Schwierigkeiten, Benetzungseffekte an der Katalysatoroberfläche treten nicht auf. Die Turbulenzerscheinungen im Katalysatorbett verursachen eine innige Vermischung der Reaktanden und auch ein großes momentanes Angebot an Katalysator. Die Reaktion kann bei Anwendung der allgemeinen Rohrreaktor-Methode kontinuierlich geführt werden.

Die Katalysatoren wurden in allen Fällen selbst hergestellt. Als Träger diente granuliert Aktivkohle der Fa. Merck mit einer durchschnittlichen Korngröße von 2,5 mm. Platin und Palladium wurden aus wäßrigen Lösungen der Chlormetallsäuren durch Reduktionsmittel, wie Formaldehyd oder Borhydrid, auf diesen Trägern abgeschieden. Dabei wurden durch Reduktion mit Formaldehyd Katalysatoren mit 5 bzw. 10 Gew% Platin und 5 Gew% Palladium, durch Reduktion mit Borhydrid ein solcher mit 5 Gew% Platin hergestellt.

Die Apparatur zur Gasphasenhydrogenolyse glich im Prinzip der von *Sabatier* und *Senderens*⁸ verwendeten (s. Exper. Teil). Das Reaktorrohr hatte ein Fassungsvermögen von etwa 200 ml, doch waren für die Katalysatorschicht nur 80 ml im Bereich des Temperaturplateaus des Ofenprofils verwertbar, da die Temperatur über die gesamte Katalysatorschicht in Grenzen von $\pm 10^\circ\text{C}$ konstant sein sollte.

Unter der Voraussetzung von 80 ml Katalysatorvolumen als Konstante wurde nun die Abhängigkeit des Umsatzes von Temperatur, Wasserstoffstrom und Substratmenge bestimmt.

Als Einsatzgut wurden vorerst nur die beiden isomeren Chlor-m-xylene verwendet, um die Anzahl der Reaktionsmöglichkeiten geringer zu halten. Erst nachdem die Aktivität des jeweiligen Katalysators hinlänglich bekannt war, wurde als Substrat eine Mischung von etwa 90% Chlor-m-xylenen und 10% Chlor-p-xylol verwendet. Das Verhalten des Cl-p-xylols wurde der Übersichtlichkeit halber nicht in den Diagrammen berücksichtigt.

Die folgenden Diagramme zeigen die Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur und der durchgesetzten Substratmenge bei Verwendung eines Katalysators, der durch Formaldehyd reduziertes Platin zu 5 Gew% auf granulierter Aktivkohle enthielt. Auf der Ordinate ist die Zusammensetzung des Katalysats in Mol% der jeweiligen Komponente, auf der Abszisse ist die Katalysatmenge in ml aufgetragen. Da sich bei Temperaturänderungen nicht nur die Aktivitäten der Katalysatoren, sondern auch die Adsorptionsgleichgewichte und die damit verbundenen Wärmetönungen ändern, konnte bei kontinuierlicher Temperatursteigerung nicht die Erfassung des tatsächlichen Zusammenhangs zwischen Temperatur und Aktivität erwartet werden. Die Temperatur wurde daher während der Versuchsführung stufenweise geändert, um in bezug auf die Aktivität des Katalysators Gleichgewichtszustände vorliegen zu haben. Die Temperaturwerte wurden in

möglichst übersichtlicher Weise in die Diagramme eingetragen. Durch die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der durchgesetzten Substratmenge und die daraus resultierenden verschiedenen Wärme-

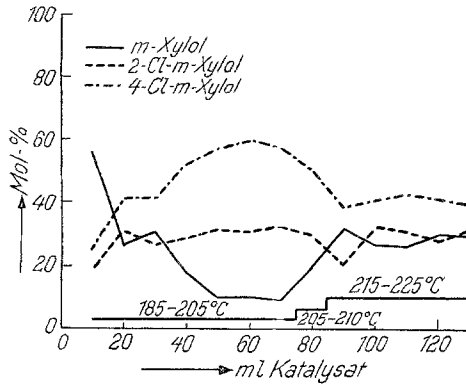


Abb. 1

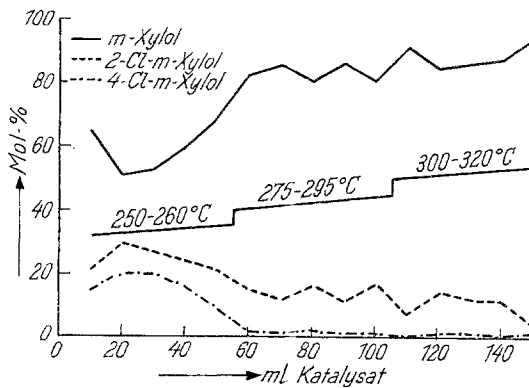


Abb. 2

tönungen traten stets Temperaturschwankungen im Reaktorrohr auf, die durch entsprechende Regelung der Ofenheizung und vorsichtige Substratdosierung möglichst kompensiert wurden. Da dies aus Gründen der Trägheit des Wärmeübergangs nur mit einer Genauigkeit von $\pm 10^\circ\text{C}$ gelang, stellen die Temperaturgeraden in den Abbildungen stets Ausgleichsgeraden dar.

Die Versuchsserien, wie sie beispielsweise in den Diagrammen 1—3

veranschaulicht werden, erstreckten sich gewöhnlich über drei Temperaturstufen, wobei nach dem Durchsatz von jeweils 20 ml Katalysat eine gaschromatographische Analyse desselben durchgeführt wurde.

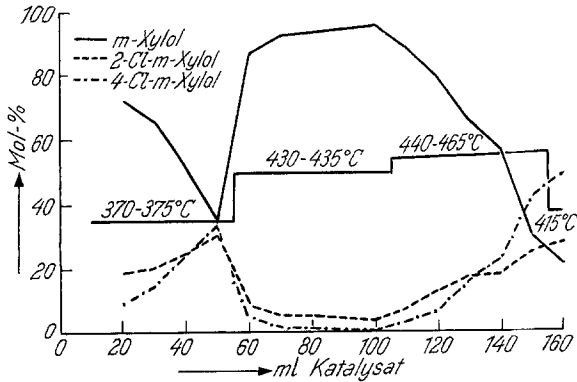


Abb. 3

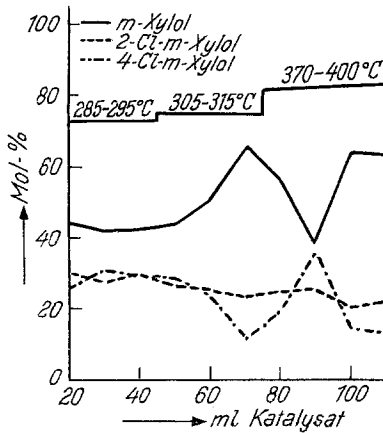


Abb. 4

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß zu Beginn der Versuchsserie sowie jeweils nach Steigern der Temperatur der Katalysator eine relativ hohe Aktivität aufweist, die rasch absinkt, je niedriger die Temperatur ist.

Aus Abb. 2, das eine Weiterführung von Diagramm 1 darstellt, erkennt man, daß Umsatz und Temperatur ab 270 °C bereits im gleichen Maße ansteigen. Bei fortgesetzter Temperaturerhöhung sinkt der Umsatz plötzlich auf ein Minimum ab (Abb. 3), um nach neuerlicher Temperatursteigerung das Maximum mit beinahe 96% zu erreichen. Wird die Temperatur nochmals angehoben, kann keine Umsatzsteigerung mehr erzielt werden,

im Gegenteil, bei einer Temperatur, die 5 °C oberhalb der Optimaltemperatur liegt, beginnt der Katalysator zu „sterben“. Seine katalytische Wirksamkeit geht bis auf eine geringe Restaktivität verloren.

Die graphische Darstellung der Umsatz—Temperatur-Funktion eines Platin-Katalysators mit derselben Menge Platin (5%), aber einer anderen Reduktionsart (NaBH_4) zeigt in Abb. 4 auch jenes unerwartete Aktivitätsminimum, das beide Katalysatortypen um etwa 370 °C aufweisen. Bei etwa 390 °C steigt der Umsatz wieder sprunghaft auf das Maximum an. Allerdings war die Gesamtaktivität des zweiten Katalysators bedeutend geringer: Während mit dem mit Formaldehyd dargestellten Katalysator

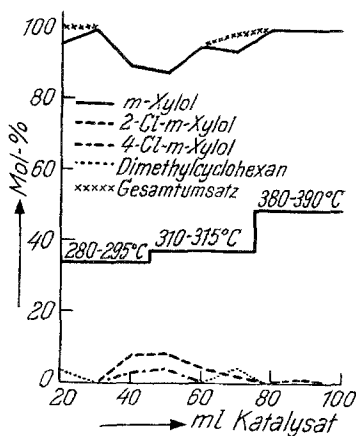


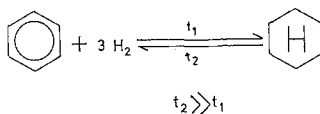
Abb. 5

maximale Umsätze von 96% erreicht werden konnten, wurden mit dem durch Reduktion mit NaHB_4 hergestellten nur Umsätze von höchstens 65% erzielt.

Ein abweichendes Bild bietet die Umsatz—Temperatur-Kurve eines Platin-Katalysators, der durch Formaldehyd reduziertes Platin in einer Menge von 10% enthielt (Abb. 5). Mit diesem Katalysator konnten bereits bei Temperaturen von etwa 280 bis 340 °C 100proz. Umsätze erzielt werden; das charakteristische Aktivitätsminimum ist kaum ausgeprägt, bei etwa 380 °C ist wieder ein 100proz. Umsatz erreicht. Dieser Katalysator lieferte aber auch Dimethylcyclohexan, u. zw. in nicht vernachlässigbaren Mengen.

Beachtet man die im Laufe der Versuchsserie auftretenden Wärmetönungen und die durch gaschromatographische Spurenanalyse ermittelten Nebenprodukte, so kann eine Erklärung für die Temperaturabhängigkeit der Katalysatoraktivitäten gegeben werden. Um die Reaktionstemperaturen während der ersten Versuche auf dem gewünschten Wert zu halten, war immer eine geringere Heizleistung des Reaktorofens erforderlich als bei den nachfolgenden Versuchen. Dies

läßt sich darauf zurückführen, daß bei den ersten Versuchen die katalytische Oberfläche praktisch leer ist. Dasselbe trifft auch bei den jeweiligen Temperatursprüngen zu, da dabei die Substratzugabe bei konstantem H_2 -Strom unterbrochen wurde, um die Temperatur auf den gewünschten Wert einspielen zu lassen. Die Zwischenmaxima des Umsatzes wurden also nicht durch die gemessene Temperatur verursacht, sondern stellen vielmehr die Aktivität des Katalysators bei jenen Temperaturen dar, die durch die Adsorptionswärmen auf der Katalysatoroberfläche hervorgerufen wurden. Diese tatsächlichen Temperaturen konnten aus den bereits erwähnten Gründen der Trägheit des Wärmeübergangs nicht registriert werden. Im gleichen Sinne wie die Adsorptionswärmen wirkt auch die exotherme Kernhydrierungsreaktion. Die Wärmetönung bei der Hydrierung von Benzol beträgt 49,7 kcal, die von m-Xylol liegt in der gleichen Größenordnung⁹. Die Zwischenminima bei den tieferen Temperaturen (vgl. Abb. 1 und 2) stellen somit die wahren Aktivitäten des jeweiligen Katalysators unter den angegebenen Bedingungen dar. Daß dieser Effekt bei höheren Temperaturen geringer wird, beruht einerseits darauf, daß auch die Mengen an adsorbiertem Substrat bei höheren Temperaturen geringer werden und andererseits auf der Tatsache, daß das Gleichgewicht der Kernhydrierung bei höheren Temperaturen ganz nach links verschoben wird, durch diese Reaktion also keine oder nur mehr eine geringe Wärmemenge entwickelt wird.



Berücksichtigt man nun die Art der Nebenprodukte, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in jede Abbildung aufgenommen wurden, so findet auch das unerwartete Aktivitätsminimum bei ca. 370 °C eine Erklärung. Bis knapp vor dieser Unstetigkeitsstelle sind die beiden stellungsisomeren Dimethylcyclohexane in Mengen von maximal 2—3% die Nebenprodukte der Hydrogenolyse, wobei die *cis*- und *trans*-Verbindungen im Verhältnis 2,3 : 1 vorliegen. Bei den darüber liegenden Temperaturen entstehen in endothermer Reaktion o-Chlortoluol, Toluol, Äthyltoluol und die Trimethylbenzole, insgesamt bis zu etwa 3%, als Nebenprodukte.

Der erste Reaktionsschritt bei der Hydrierung von m-Xylol ist eine *cis*-Addition. Daß dabei aber auch das *trans*-Isomere auftritt, wird durch eine vorzeitige Desorption des im ersten Hydrierungsschritt entstandenen Dimethylcyclohexadiens hervorgerufen, das sich dann

bei erneuter Adsorption in *cis*- bzw. *trans*-Dimethylcyclohexan und m-Xylol disproportioniert¹⁰.

Additionen verlaufen bekanntlich bei niedrigen Temperaturen und in Anwesenheit polarer Substanzen, insbesondere von Lewis-Säuren, wie sie z. B. der verwendete Katalysator darstellt, nach einem ionischen Mechanismus¹¹. Die Bildung von Toluol und Trimethylbenzolen könnte zwar durch eine ionische Isomerisierung hervorgerufen worden sein, jedoch die Anwesenheit von Chlortoluol und besonders von m-Äthyltoluol setzt unbedingt radikalische Reaktionen voraus.

Die experimentellen Befunde und die genannten theoretischen Überlegungen führen somit zu dem Schluß, daß bei der Hydrogenolyse an Platin auf Aktivkohle zwei Reaktionsmechanismen möglich sind: Bei Temperaturen bis 370 °C verläuft die Hydrogenolyse vorwiegend *ionisch*, nach Art des Vierzentrenmechanismus, bei Temperaturen über 370 °C überwiegen die *Radikalreaktionen*. Das Aktivitätsminimum des Katalysators bei etwa 370 °C ist also jener Temperaturbereich, in dem der ionische Mechanismus nicht mehr und der radikalische Mechanismus noch nicht voll zur Wirkung kommt. Die Tatsache, daß der Katalysator mit 10% Platin dieses Umsatzminimum nicht ausgeprägt aufweist, liegt darin begründet, daß er so aktiv ist, daß dieses Minimum übersprungen wird. Diese Annahme wird auch dadurch erhärtet, daß bei Verwendung dieses Katalysators im kritischen Temperaturbereich Cyclohexane und die Spaltprodukte gleichzeitig entstehen und daß die Aktivität des Katalysators bei tieferen und höheren Temperaturen in gleicher Weise einen 100%igen Umsatz hervorruft. Das Aktivitäts—Temperaturverhalten der Katalysatoren aus Palladium auf Aktivkohle ist dem der Platinkatalysatoren ähnlich, sie haben allerdings den letzteren eine bedeutend höhere Gesamtaktivität voraus. Während das durch den Wechsel der Reaktionsmechanismen hervorgerufene Aktivitätsminimum bei Platin bei ca. 370 °C liegt, tritt dieser Effekt beim Palladium schon bei etwa 250 °C auf. Da sowohl unterhalb, also im Bereich der ionogenen Hydrogenolyse, als auch oberhalb dieses Minimums, im Bereich der radikalischen Hydrogenolyse, 100%ige Umsätze erzielt werden können, bedeutet dies, daß man bei Verwendung von Palladium-Katalysatoren um rund 100 °C niedrigere Reaktionstemperaturen anwenden kann.

Experimenteller Teil

Katalytische Reaktionen mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen erfordern absolute Sauerstoffabwesenheit. Die Apparatur war aus diesen Gründen eine Vollglas-Schliffapparatur, bei der alle Schliffe durch Stahlfedern abgesichert waren. Die Substratzugabe erfolgte durch einen Tropftrichter, der mittels einer hohlen und durchlocherten Spindel ständig an die

Gas- und Druckverhältnisse der Apparatur angeschlossen war. Laugenzugabe sowie Entnahme der verbrauchten Lauge und des Katalysats erfolgten durch Glashähne, die dabei keinen Gasaustausch zuließen. Die Schlauchverbindungen im Bereich vor dem Katalysator waren ausnahmslos Polyäthylenschläuche, da der im Kautschuk vorliegende elementare Schwefel durch Wasserstoff in starkem Ausmaß zu H_2S umgesetzt wird, was zu Katalysatorvergiftung und Explosionsgefahr zufolge der Gasdurchlässigkeit des entschwefelten Gummis führen würde. Um die Toträume der Apparatur, das sind jene Räume, die nicht direkt im Gasstrom liegen, nach jedem Katalysatorwechsel in möglichst kurzer Zeit sauerstofffrei zu machen, war die Apparatur evakuierbar.

Das Kernstück der Apparatur bildete der Reaktor, der zur Aufnahme des Katalysators ein Pyrex-Rohr mit 30 mm Durchmesser und einer Fritte am unteren Ende aufwies. Eine Heizwicklung aus Cekas-II-Widerstandsdraht wurde so um dieses Rohr gelegt, daß sie an den Enden des Rohres jeweils dichter war, um den Temperaturabfall gegen die Raumtemp. zu kompensieren. Die Wicklung wurde durch eine 2 mm dicke Schicht aus Elektrokorund/Secar-Zement fixiert und gegen Korrosion geschützt. Die äußere Isolierung des Ofens bestand aus einer 2 cm dicken Schicht aus Vermiculit-Secar-Zement und einer Glaswolle-Bandage, über welche zur Abdeckung noch ein Stahlblech gewickelt war. Durch diese Anordnung gelang es, bei einer maximalen Heizleistung von 315 W Temperaturen bis 700 °C und ein genügend konstantes Ofentemperaturprofil zu erreichen.

Die Temperatur wurde innerhalb des Katalysatorbettes mittels eines Thermofühlers gemessen. Als solcher diente ein Eisen—Konstantan-Thermoelement in einem Pyrex-Röhrchen. Alle Thermospannungen konnten durch einen Meßstellenumschalter auf einem mV-Meter registriert werden.

Der Katalysator wurde in den Bereich des Temperaturplateaus des Ofens eingebracht. Diese Anordnung garantierte eine gleichmäßige Temperatur über das gesamte Katalysatorbett und gestattet es, die Katalysatoraktivität bei Gleichgewichtszuständen des untersuchten Systems mit größtmöglicher Genauigkeit bei der gewünschten Temperatur zu bestimmen. Die Verdampfung des Substrats und eine innige Vermischung desselben mit dem Wasserstoff gelang in einem dem Reaktor vorgeschalteten Ofen, der mit feinen Glaswendeln gefüllt war. Der Wasserstoff, der seitlich von unten eintrat und durch ein Spiralrohr zum Vorwärmen hochgeführt wurde, vermischte sich in den Glaswendeln mit dem von oben zutropfenden Substrat. Die Heizanordnung und die Temperaturmessung waren denen des Reaktorofens analog. Beide Öfen wurden über Regeltransformatoren gesteuert.

Die Gasströme von Stickstoff und Wasserstoff wurden über eine Quecksilber-Tauchung geführt und passierten hierauf ein Molekularsieb der Type A 4 Union Carbide 1/8" Pellets, um Verunreinigungen in den Gasen, die zur Katalysatorvergiftung führen können, zu sorbieren.

Herstellung der Katalysatoren

1. *Durch Reduktion mit Formaldehyd*⁹

30,4 g (80 ml) Aktivkohle (Merck, Korngröße 2,5 mm) wurden 3 Stdn. mit 10proz. HNO_3 am Wasserbad behandelt, danach mit 2 bis 3 l

Wasser säurefrei (pH 4—5) gewaschen. Bei 100—110 °C wurde die so behandelte Kohle einige Stdn. getrocknet und dann in einem offenen Becherglas in 400 ml Wasser von 80 °C mit Hilfe eines Rührers suspendiert. Die Chloride des Palladiums und Platins (2 g PtCl_2 für 5% Belegung, 4 g für 10% Belegung; 2,68 g PdCl_2 für 5%, 3,36 g für 10% Belegung) wurden in heißer, konz. HCl gelöst. Nach Zugabe dieser Lösung zur A-Kohle-Suspension unter Rühren erfolgte der tropfenweise Zusatz von 2,7 ml (für 10proz. Beladung, 5,4 ml) einer 37proz. Formaldehydlösung. Anschließend wurde 30proz. NaOH bis zur schwach alkalischen Reaktion (pH 9—10) beigegeben (Farbänderung des Reaktionsgemisches) und noch etwa 5 bis 10 Min. weitergerührt. (Bei der Herstellung der Pt-Katalysatoren etwa 3 Stdn.) Der Katalysator wurde abfiltriert, mit 2,5 l Wasser gewaschen und getrocknet. Vor seiner Verwendung wurde er gesiebt, wobei alle Bestandteile unter 1,5 mm Korngröße entfernt wurden.

2. Durch Reduktion mit NaBH_4 ¹²

2,68 g PdCl_2 (2 g PtCl_2) wurden in etwas heißer, konz. HCl gelöst und zu 1250 ml Äthanol in einen 6-l-Dreihalsrundkolben gefüllt; 30,4 g Aktivkohle, die vorher nach der oben beschriebenen Methode gereinigt worden war, wurden darin suspendiert und eine Suspension von 5,86 g NaBH_4 in 152 ml Äthanol zugegeben, schließlich 120 ml 6*n*-HCl. Dann wurde noch 2 Min. weitergerührt (bei der Herstellung von Pt-Katalysatoren etwa 3 Stdn.), der Katalysator abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Literatur

¹ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung. Weinheim: Verlag Chemie. 1968.

² Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen; 6. Aufl., Bd. I, 2. Teil (Molekeln I), S. 37. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 1951.

³ L. F. Fieser und M. Fieser, Organische Chemie. Weinheim: Verlag Chemie. 1972.

⁴ Th. Kauffmann, H. Henkler und H. Zengel, Angew. Chem. **74**, 248 (1963).

⁵ G. J. Karabatsos, R. L. Shone und S. E. Scheppele, Tetrahedron Letters **31**, 2113 (1964).

⁶ D. H. Lorenz, P. Shapiro, A. Stern und E. I. Becker, J. Org. Chem. **28**, 2332 (1963).

⁷ H. Zorn und K. Reisinger, Allgem. u. prakt. Chemie **17**, 1960 (1966); Österr. Patent Nr. 251 557.

⁸ P. Sabatier, Die Katalyse in der org. Chemie. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft. 1927.

⁹ F. Zymalkowski, Kat. Hydrierungen im org. chem. Labor, S. 28. Stuttgart: Enke. 1965.

¹⁰ S. Siegel und V. Ku, Stereochemistry and Mechanism of Hydrogenation of Arom. Hydrocarbons; cycloalkene intermediates; Proc. of the

3rd Internat. Congress of Catalysis, Amsterdam (*W. M. H. Sachtler*, Hrsg.), Vol. II, S. 1199. Amsterdam: North-Holland. 1965.

¹¹ *P. Sykes*, Reaktionsmechanismen in der org. Chemie. Weinheim: Verlag Chemie. 1972.

¹² *H. C. Brown* und *C. A. Brown*, Tetrahedron; Suppl. 8, I, 149 (1967).

Dipl.-Ing. Dr. O. Hinterhofer
Firma Wilhelm Anger Ges. m. b. H.
Postfach 37
A-1221 Wien
Österreich