

Die katalytische Hydrierung und ihre Anwendungen.

Von J. v. BRAUN.

(Eingeg. 13.5. 1924.)

Die Schriftleitung der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ hatte mich aufgefordert, zu meinem Anfang 1922 erschienenen Bericht über „Neue Arbeitsmethoden im Gebiete der organischen Chemie“ eine Fortsetzung zu liefern und die seither zu verzeichnenden Fortschritte zu schildern. Ich mußte nach einiger Überlegung von der Erfüllung dieses Wunsches leider Abstand nehmen; denn, so rege sich auch in den letzten Jahren das Forschen auf organisch-chemischem Gebiet gestaltet hat, so groß insbesondere trotz innerer Schwierigkeiten und zermürbendem äußeren Druck der Anteil des deutschen Volkes an dieser Forschungsarbeit ist, die allermeisten der seinerzeit berührten Fragen weisen keinen Fortschritt auf, der in wenigen Sätzen zu charakterisieren wäre und einen gewissen Abschluß bedeuten würde; erst eine spätere Zeit wird ein abgerundetes Resultat solcher Forschungen, wie sie uns z. B. auf dem Gebiet der Röntgenographie organischer Stoffe, oder der Isolierung und Charakterisierung der Fermente entgegenreten, registrieren können. Nur eine Forschungsrichtung schien mir eine Ausnahme zu bilden und lud zu einer Schilderung ihrer Fortschritte ein: die katalytische Hydrierung organischer Stoffe. Denn die große Arbeit, die hier geleistet worden ist, hat nicht nur viel stofflich Neues zutage gefördert, hat nicht nur der präparativen Chemie im großen und kleinen vielfach ihren Stempel aufgedrückt, sondern hat auch etliche neue theoretische Fragestellungen hervorgerufen und sie auch zum Teil schon beantwortet.

Die methodischen Fortschritte auf dem Gebiet der katalytischen Hydrierung knüpfen sich im wesentlichen an die Namen respektive Doppelnamen von Sabatier, Fokin-Willstätter, Paal-Skita und Ipatiew-Schroeter. Von Sabatier ging im Jahre 1897, nachdem das 19. Jahrhundert einige wenige Fälle der Fixierung von Wasserstoff in Gegenwart von Platin zu verzeichnen gehabt hat, die Anregung aus, zahlreiche organische Stoffe in Dampfform bei Gegenwart von feinverteilten unedlen Metallen, unter denen sich Nickel am besten bewährte, mit Wasserstoff zu beladen. Von Fokin, dessen vereinzelter Versuch von Willstätter auf breiter Grundlage ausgewertet worden ist, wurde die Dampfphase durch die flüssige Phase ersetzt, und Platin- oder Palladiummohr als katalytisches, in einem passenden Lösungsmittel wirkendes Agens eingeführt. Paal setzte den Dispersionsgrad dieser zwei Edelmetalle noch weiter herab, indem er sie in Gegenwart von Schutzstoffen in kolloidal gelöste Form brachte, eine Verwendungsart, die nicht unwesentliche Verbesserungen durch Skita erfährt. Ipatiew kehrte zum Sabatierschen Nickel zurück, behielt aber die flüssige Phase bei und erhöhte sehr wesentlich den Druck und die Temperatur; Schroeter gelang es (gemeinsam mit Schrauth und v. Gwinner) apparative Verbesserungen (Vergrößerung der Hydriergefäße, kräftiges Rühren) einzuführen und die Ipatiewsche Arbeitsmethode zu einer einfacheren und zuverlässigeren zu machen. Die Gesamtheit dieser Arbeitsverfahren (von kleinen Abarten, wie z. B. des Niederschlagens von Platin oder Palladium auf feinporöser Unterlage wie Kohle oder Bariumsulfat, oder der Verwendung von Nickelpulver statt Platin- und Palladiummohr bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck können wir hier bei dieser knappen Übersicht absehen) gestattet je nach Wunsch die äußeren Bedingungen des Arbeitens mit Wasserstoff (Temperatur, Druck, Aggregatzustand, Lösungsmittel und Katalysatorsubstanz) weitgehend zu variieren und den Einfluß dieser Variation zu verfolgen: er ist, wie sich herausstellte, kein allzu großer und macht sich nur zuweilen bemerkbar, namentlich, indem extreme Bedingungen sekundäre Veränderungen nach sich ziehen können.

Die primären Veränderungen bestehen nur in seltenen Fällen in der Sprengung einer einfachen C—C-, C—O-, C—N-Bindung durch Einlagerung von Wasserstoff. Im wesentlichen handelt es sich bei der Einwirkung des aktivierten Wasserstoffs um eine Absättigung doppelter und dreifacher Bindungen, wozu sich noch als leicht verlaufend die Sprengung der Kohlenstoff-Halogenbindung hinzugesellt. Das Anwendungsgebiet der katalytischen Hydrierung umfaßt demnach im wesentlichen:

1. Olefin-, Acetylen- und aromatische Verbindungen (C=C- und C—C-Bindung),
2. Azoverbindungen (N=N-Bindung),
3. Aldehyde und Ketone (C=O-Bindung),
4. Nitroverbindungen (N=O-Bindung),
5. Azomethine, Oxime, Nitrile und stickstoffhaltige heterocyclische Stoffe vom Pyridin- usw. Typus (C=N- und C—N-Bindung),
6. Chlor (resp. Brom-)verbindungen,

und das Ergebnis erweist sich, wie gesagt, im großen und ganzen von der angewandten Arbeitsmethode ziemlich unabhängig. Schalten wir als unwesentlich das Gebiet der Oxime $R_2C=NOH$, der Azoverbindungen $RN=N\cdot R$ und der Azomethine $RCH=N\cdot R$ aus — die letzteren geben glatt sekundäre Basen $RCH_2\cdot NIIR$, die Azoverbindungen ebenso glatt primäre Amine RNH_2 —, so läßt sich über die übrigen Stoffklassen kurz folgendes sagen.

Chlorverbindungen. Sowohl durch Platin oder Palladium als auch durch Nickel angeregter Wasserstoff vermag das Chlor (oder Brom) vielfach leicht in Form von Chlorwasserstoff aus einer organischen Verbindung herauszuholen, und es scheint sogar möglich zu sein, darauf eine Chlorbestimmungsmethode zu gründen. Wichtiger erscheint das Verhalten der Säurechloride; denn nach den bisherigen Versuchen von Rosenmund, die allerdings noch eines Ausbaues und einer Vertiefung harren, kann man durch Anwendung eines verhältnismäßig wenig wirksamen (künstlich vergifteten) Katalysators verhindern, daß der primär aus einem Säurechlorid $R\cdot C(:O)Cl$ gebildete Aldehyd $R\cdot C(:O)H$ weiter Wasserstoff aufnimmt; das immer noch nicht in einfacher Weise gelöste Problem der Aldehydgewinnung aus einer Säure wird vielleicht auf diesem Wege einer praktischen Lösung zugeführt werden.

Ungesättigte und aromatische Verbindungen. Eine olefinische oder Acetylenverbindung mit einer oder mehreren Lückenbindungen kann, allgemein gesprochen, immer mit katalytisch angeregtem Wasserstoff in die wasserstoffreichste Form übergeführt werden, ganz unabhängig davon, ob es sich um einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, eine ungesättigte Säure, einen ungesättigten Alkohol, ein ungesättigtes Amin usw. handelt. Zahllose Stoffe sind im letzten Vierteljahrhundert auf diesem Wege hydriert worden, fast jeder Tag fördert neue Beispiele zutage und macht Verbindungen zugänglich, die früher mit andern Mitteln gar nicht oder nur äußerst schwer zu fassen waren. Es gibt kaum ein Gebiet der organischen Chemie, das nicht eine große Bereicherung von dieser Seite her erfahren hätte und wie für die olefinischen so auch für die aromatischen Verbindungen, bei denen wir die Frage unerörtert lassen wollen, ob sie tatsächlich wahre Doppelbindungen in ihrem Ringgefüge aufweisen, gilt der Satz, daß sie, allgemein gesprochen, der erschöpfenden Wasserstoffzufuhr zugänglich sind, so daß wir je nach der geringeren oder größeren Intensität, mit der der Wasserstoff zur Einwirkung gelangt, mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit Benzol in Hexamethylen, Naphthalin in Tetra- und Dekahydronaphthalin, Anthracen und Phenanthren über eine Reihe von Zwischenstufen bis in die tricyclischen Perhydrokohlenwasserstoffe verwandeln, aus Phenol Cyclohexanol, aus Benzoesäure Hexahydrobenzoesäure, aus Anilin Aminocyclohexan gewinnen können. Was für die cyclischen Verbindungen mit reinem Kohlenstoffringgefüge gilt, gilt auch für die stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen. Pyrrol und seine Alkylderivate, Pyridin und seine alkylierten Homologen gestatten, gleichgültig, ob man sie in Dampfform oder in flüssiger Form, respektive in Lösung mit Wasserstoff behandelt, allerdings mit einer stark schwankenden Leichtigkeit, auf die noch unten zurückzukommen sein wird, sie in Piperidine und Piperidine zu verwandeln. Beim Imidazolring konnte dagegen die Hydrierung noch nicht durchgeführt werden.

Während die Verhältnisse sehr einfach bei den Nitroverbindungen liegen, die mit größter Leichtigkeit Wasserstoff aufnehmen, und ohne Komplikationen primäre Amine liefern, stoßen wir auf einen einstweilen noch nicht restlos geklärten Reaktionsverlauf, wenn wir uns in das Gebiet der Carbonylverbindungen und der Nitrile begeben.

Während von den Carbonylverbindungen die Ketone in der zu erwartenden Weise unabhängig vom Katalysator, vom Aggregatzustand und vom Druck in sekundäre Alkohole übergehen und nur gelegentlich noch eine weitere Reduktion bis zum Kohlen-

wasserstoff erleiden, während aromatische Aldehyde sich den Ketonen anschließen, ergeben sich Abweichungen von diesem einfachen Schema, sobald es sich um Aldehyde von der Formel $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ — und das ist die Mehrzahl der bis jetzt bekannten aliphatischen und fettaromatischen Repräsentanten — handelt. Sie liefern neben den primären Alkoholen Nebenprodukte, die besonders ergiebig beim Arbeiten unter Druck gefaßt werden können (v. Braun), der Formel $R \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot R$ entsprechend, demnach unter einer Verdoppelung der Kohlenstoffkette zustande kommen und vermutlich unter Übergang eines Aldehydmoleküls in die Enolform $R \cdot CH = CHOH$, Kondensation mit einem zweiten nicht enolisierten Molekül zu $R \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ und Hydrierung des ungesättigten Ketons gebildet werden. Und eine ähnliche Vervielfachung des Moleküls tritt uns bei den Nitrilen RCN entgegen, die — einerlei ob in flüssiger oder Dampfphase, mit edlem oder unedlem Katalysator, mit geringem oder starkem Wasserstoffüberdruck gearbeitet wird — neben den zu erwartenden primären Aminen $R \cdot CH_2NH_2$, sekundäre Amine $(RCH_2)_2NH$ und sogar oft Nitrilbasen $(RCH_2)_3N$ liefern. Auch hier sind wir bezüglich des Reaktionsverlaufs nur auf Vermutungen angewiesen und sehen noch nicht völlig klar; wir wissen nur so viel, daß eine Aufeinanderwirkung fertiger primärer Aminmoleküle unter Ammoniakaustritt kaum in Frage kommt, und neigen zu der Annahme, daß der Weg wohl über einen primär entstehenden Iminokörper $R \cdot CH = NH$, der sich mit $R \cdot CH_2NH_2$ zu

$R \cdot CH = NH_2$
 $R \cdot CH - NH \cdot CH_2R$ vereinigen kann, führt; dafür spricht insbesondere (v. Braun), daß in Gegenwart reaktionsfähiger Alkohole R_1OH gemischte sekundäre Basen RCH_2NHR_1 — vermutlich über analoge Anlagerungsprodukte $R \cdot CH(OH) - NHR_1$ — gebildet werden.

Vom allgemein-theoretischen Standpunkt bietet das Gebiet der katalytischen Hydrierung organischer Stoffe vor allem zwei Fragen von allergrößter Bedeutung. Einmal die, welche sich überall dort wiederholt, wo man es mit katalytischen Faktoren zu tun hat und die das Wesen der Wasserstoffübertragung berührt; und weiterhin die Frage, die das Hydriergut betrifft und die den geringeren oder größeren Widerstand, den einzelne an sich hydrierbare Gruppen der Wasserstoffaufnahme gegenüber bieten, zum Gegenstand hat.

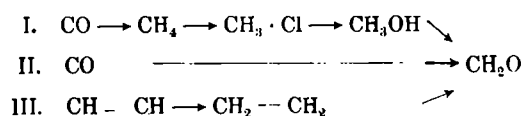
Die Rolle, die mehr oder weniger edle Metalle bei der Wasserstoffkatalyse spielen, wurde bis vor nicht langer Zeit teils dahin definiert, daß sie den Wasserstoff auf ihrer Oberfläche verdichten, ihn adsorbieren und dann weiter leiten, teils dahin, daß sie mit ihm energiereiche, instabile, aber wohldefinierte Verbindungen liefern, wie man sie für Platin und Palladium schon früher kannte, und wie eine für Nickel in neuester Zeit von Schlenk nachgewiesen worden ist. Noch bevor aber eine Entscheidung in dem einen oder andern Sinne gefällt werden konnte, trat ein neues Moment hinzu, das die Fragestellung kompliziert hat. Schon die Ipatiewschen Versuche ließen die Möglichkeit zu, daß nicht elementares Nickel den katalytisch wirksamen Stoff darstellt, sondern das — oder vorsichtiger ausgedrückt — ein Oxyd des Nickels; und ungemein sorgfältige Versuche, die wir Willstätter verdanken, scheinen den Beweis zu liefern, daß man auch bei Anwendung von Platin und Palladium den Sauerstoff nicht entbehren kann; der Mechanismus der Wasserstoffübertragung muß dann eine verwickeltere Form erhalten, man kann vielleicht mit der Zwischenbildung labiler, aus Metall, Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzter Verbindungen rechnen. Die Komplikation geht aber weiter und verdunkelt zunächst das katalytische Problem. — Daß Katalysatoren durch Zusätze und Beimengungen in ihrer Wirksamkeit quantitativ gestärkt oder geschwächt werden können, ist bekannt, und ist auch im Gebiete der den Wasserstoff katalysierenden Metalle mehrfach untersucht worden; man weiß insbesondere beim unedlen Nickel, aber auch beim Platin (Fallebin), daß kleine Zusätze von Eisen den Wirkungsgrad erhöhen, andere, z. B. von schwefelhaltigen Stoffen, ihn herabdrücken. Was aber neu, unerwartet und jeder Erklärung zunächst trotzend ist, das ist, daß auch die Richtung der Wasserstoffübertragung von der größeren oder geringeren Beimengung von Sauerstoff beeinflusst wird. Platinmohr, der an Sauerstoff außerordentlich arm oder relativ sehr reich ist, lenkt bei der Hydrierung des Naphthalins den Wasserstoff primär nur in einen Kern unter Bildung des Tetrahydronaphthalins, Platinmohr mit einem mittleren Sauerstoffgehalt greift gleichzeitig beide Kerne an und erzeugt Dekahydronaphthalin. Es wird sicher noch zahlreicher Versuche bedürfen, um Klarheit in diese verwickelten Verhältnisse hineinzubringen; sicher ist, wie auch das Endresultat ausfallen mag, daß sie für die Fortbildung von besonders feinen organischen Arbeitsmethoden von großer Bedeutung sein werden.

Und Ähnliches kann man auch bezüglich der zweiten, vorhin be-

rührten Frage sagen. Was wir bis vor kurzem über die größere oder geringere Neigung gewisser ungesättigter Komplexe, unter bestimmten Bedingungen Wasserstoff aufzunehmen, wußten, war äußerst gering. Es bestand eigentlich nur in der Erkenntnis, daß eine aliphatische Doppelbindung unter den verschiedenen in Frage kommenden Bedingungen viel leichter hydrierbar als ein aromatischer Kern ist; ob aber und wann Unterschiede zwischen aliphatischen Doppelbindungen zutage treten, wie sich eine Carbonylgruppe zu einer Kohlenstoff- oder Stickstoffdoppelbindung, eine Cyangruppe zu einer Nitrogruppe usw. verhält, wie die Widerstandskraft gegen die Hydrierung von der Lage im Molekül und dessen sonstigem Bau abhängt, darüber war man vollkommen im unklaren. Ein wenig Material haben die letzten Jahre geliefert. Mit einer hübsch ausgedachten Versuchsanordnung hat Vavon die Leichtigkeit verglichen, mit der die Doppelbindung in Zimtsäuren von verschiedenem Alkylierungsgrad der Seitenkette und in Ketonen $R \cdot CO \cdot R$ mit verschieden stark verzweigten Resten R von Wasserstoff angegriffen wird und konnte deutlich den hemmenden Einfluß der Verzweigung nachweisen. Skita führte den Nachweis, daß die Hydrierbarkeit des Pyridinkerns abnimmt, seine innere Festigkeit demnach wächst in dem Maße, als er sich Seitenketten angliedert, und v. Braun unternahm es in den bicyclischen Chinolinen, Indolen und tricyclischen Carbazolen den Vergleich des carbocyclischen Benzolkerns mit dem heterocyclischen Pyrrol- und Pyridinkern durchzuführen; aus seinen Messungen folgt, daß an sich — unter den gewählten hohen Temperatur- und Druckbedingungen — der Benzolkern resistenter als der Pyrrol- und der Pyridinkern ist, daß aber in dem Maße, als der Heterocyclus mit Seitenketten beladen wird, sich die Verhältnisse verschieben, und der Benzolkern in immer steigendem Maße dem Primärangriff des Wasserstoffs unterliegt. — So wertvoll aber diese vereinzelt Beobachtungen in präparativer und theoretischer Beziehung auch sein mögen, sie streifen erst das große Gebiet der vergleichenden Hydrierung, sie bilden den Auftakt zu einer Arbeit, zu deren Erledigung viele Köpfe und viele Hände notwendig sein werden, in deren Verlauf auch dem Studium der umgekehrten Reaktion, der Dehydrierung Aufmerksamkeit geschenkt werden muß, und deren Endergebnis zweifellos für die Gesamtchemie von großem Nutzen sein wird.

Einen Nutzen hat aber die organische Chemie heute schon, wo die zwei grundlegenden Fragen der Hydrierung für eine Beantwortung noch nicht reif sind, aus der katalytischen Hydrierung bereits gezogen, und dieser Nutzen liegt in der präparativen Richtung. Die neue Arbeitsmethode gestattet uns, in bunter Mannigfaltigkeit Stoffe darzustellen, die mit älteren Methoden schwer oder gar nicht zu fassen waren; sie bilden ihrerseits vielfach den Ausgangspunkt für weitere Umwandlungen und für die Inangriffnahme von Arbeiten wichtigen allgemeineren Inhalts.

Manche dieser durch katalytische Hydrierung darstellbaren Stoffe haben ein so leicht zugängliches Material zum Ausgangspunkt, daß sie den Gegenstand technischer Gewinnung in großem Umfang bilden; bekannt ist die seit einigen Jahrzehnten geübte Herstellung gesättigter Fette aus ungesättigten (Fetthärtung), die wohl die erste technische Anwendung der katalytischen Reduktion bildete; ihr schloß sich als weiteres Glied die heute manchenorts geübte Darstellung von Anilin aus Nitrobenzol und von Cyclohexanol respektive methylierten Cyclohexanolen aus Phenol und Kresolen an, die Gewinnung des als Lösungsmittel geschätzten Hexahydrotoluols aus Toluol und endlich der zwei aus Naphthalin sich bildenden Reduktionsprodukte: des Tetrahydronaphthalins (Tetralins) und Dekahydronaphthalins (Dekalins) aus Naphthalin, die beide als Lösungsmittel oder Betriebsstoffe Verwendung finden; die mit einer Zersplitterung des hochmolekularen Ausgangsmaterials verbundene Hydrierungsmethode von Bergius, die zu einem chemisch bunten, in seinem technischen Wert noch umstrittenen Material führt, sei hier nur anhangsweise erwähnt. — Mit großer Zähigkeit hat ferner in den letzten Jahren die chemische Industrie die Hydrierung der zwei einfachsten, leicht in beliebigen Mengen zur Verfügung stehenden organischen gasförmigen Stoffe: des Kohlenoxyds und Acetylens bearbeitet; das Endziel dieser Arbeiten war die Gewinnung des Holzgeistes respektive Formaldehyds, für die die drei folgenden Wege in Frage kommen:



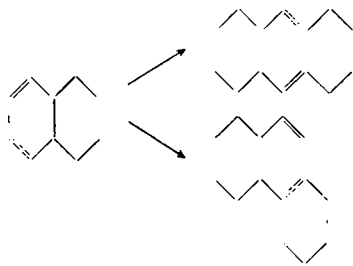
Es scheint, daß heute die Einzelphasen aller drei Wege soweit durchgearbeitet sind, daß die Gewinnung im großen möglich erscheint; bei aller Einfachheit der chemischen Formulierung handelt es sich hier um Vorgänge recht subtiler Art, deren technische Durch-

führung sich auf mühsame langjährige Laboratoriumsarbeiten stützt, an denen (wie z. B. an der Äthylenoxydation) unsere besten wissenschaftlichen Kräfte sich beteiligt haben. Wenn man sich noch gegenwärtig, daß auch der aus Acetylen gewinnbare Acetaldehyd zu Äthylalkohol hydrierbar ist, und daß auch der neben Acetaldehyd abfallende Crotonaldehyd $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$ durch Zufuhr von Wasserstoff teils den Butyraldehyd $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, teils den Butylalkohol $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ liefert, so dürften im großen die Richtungen umgrenzt sein, die sich heute in technischem Ausmaß auf die katalytische Hydrierung stützen; morgen können sie freilich leicht schon um etliche neue Richtungen vermehrt erscheinen.

Die präparative Arbeit des organischen Forschers hat durch das Hilfsmittel der katalytischen Hydrierung dadurch eine ungeahnte Förderung erfahren, daß sie ihm die Möglichkeit gab, bequem in den Besitz von Stofftypen zu gelangen, die früher überhaupt nicht realisierbar, dann von solchen, die bis dahin zwar bekannt, aber kaum in größerem Umfang zugänglich waren; das letztere gilt, abgesehen von zahllosen Einzelindividuen, insbesondere für die Klasse der Reduktionsprodukte des Steinkohlenteers und gewisser Nitrile.

Das Cyclohexanol $(\text{CH}_2)_6 = \text{CHOH}$ war noch vor nicht langer Zeit ein nur für wenige zugänglicher Stoff; heute ist es so leicht zu haben wie Phenol; das bedingt wiederum die Leichtzugänglichkeit eines seiner Oxydationsprodukte der Adipinsäure $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$, die weiterhin zum 1,4-Tetramethyldiamin $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ und zum 1,4-Dichlor- oder 1,4-Dibrombutan $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ herüberleitet (v. Braun). Die Reihe der endständig dihalogensubstituierten, für weitere Synthesen höchst wichtigen Paraffine liegt geschlossen vom Äthylenbromid bis hoch hinauf vor. Das Cyclohexanol ist aber nicht nur der Oxydation, sondern auch besonders leicht der Kondensation zugänglich: es führt (Schrauth) in das Gebiet polycyclischer perhydrierter Ringsysteme, die eine überraschende Ähnlichkeit mit Ligninreduktionsprodukten zeigen, so daß eine Förderung der Ligninchemie von dieser Seite her möglich erscheint.

Das Tetrahydronaphthalin war ähnlich dem Hexahydrophenol bis vor kurzem nur äußerst schwer zugänglich. Heute ist es dank Schroeter ein Stoff von der Zugänglichkeit des Naphthalins, und Ähnliches gilt vom Hydrinden, Hydroacenaphthen usw. Alle diese Kohlenwasserstoffe zeigen ein interessantes Doppelgesicht: halb sind es Benzole, halb Cyclopolymethylene, man kann sie einmal von der einen, dann wieder von der andern Seite angreifen und zahllose Umformungen durchführen, die zum Teil recht interessanter Art sind. Daß sie in ihrer aromatischen Hälfte allen den Substitutionen zugänglich sind, die man etwa für das o-Xylol kennt, hat Schroeter in umfangreichen Untersuchungen gezeigt; wichtig ist, daß diese beim Tetralin nach andern Regeln als beim Naphthalin sich bildenden Produkte rückwärts durch Dehydrierung in aus Naphthalin nicht direkt erhältliche Stoffe verwandelt werden können (v. Braun), wichtig ist ferner, daß sie glatter als bei Naphthalinderivaten sich zu einheitlichen Phthalsäuren abbauen lassen, und in hohem Maße interessant erscheint weiter die Tatsache, daß die für einfache Alkylreste bekannte absplittende und aufbauende Wirkung des Aluminiumchlorids auch sinngemäß beim Tetralin wiederkehrt, das mit Aluminiumchlorid in Oktohydroanthracen und -phenanthren verwandelt werden kann (Schroeter):



Die Übertragung der vielen, namentlich beim Tetralin gewonnenen Erfahrungen auf analoge und homologe Steinkohlenteerprodukte steckt noch in den Kinderschuhen. Sie wird bis zum gewissen Grade vielleicht nur den Gegenstand des Schreckens für unsere registrierenden Handbücher bilden; sie wird aber sicher auch die eine oder andere Frucht zutage fördern, die nicht ohne bleibenden Wert für die Chemie sein kann.

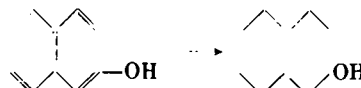
Die Reduktion der Nitrile mit chemisch entwickeltem Wasserstoff ist unbequem, aber doch durchführbar bei aliphatischer Bindung des Cyankomplexes, meistens aber kaum durchführbar bei seiner aromatischen Stellung: er pflegt dann vorwiegend als Blausäure abgesprengt zu werden. Es ist daher für die präparative Chemie von größtem Wert, daß die katalytische Reduktion diese Aufgabe glatt zu lösen gestattet, ja, daß sie die Wasserstoffanlagerung

auch dann durchzuführen erlaubt, wenn sich im Molekül weitere leicht veränderliche Reste (z. B. Ätherkomplexe) befinden. Dies bedeutet — allgemein gesprochen — den Übergang einer beliebigen aromatischen Nitrogruppe über die NH_2 - und CN -Gruppe in den basischen Komplex $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, weiterhin in $-\text{CH}_2\text{OH}$ und $-\text{CH}_2\text{Cl}$ und gibt so den Angriffspunkt für beliebig weit fortzusetzende „fettaromatische“ Synthesen, die bisher erst in spärlicher Zahl zu verzeichnen waren, und die gerade bei Anwesenheit leicht weiter zu modifizierender Ätherreste außerordentliche Variationen zulassen (v. Braun).

Gar nicht zugänglich mit Hilfe der früheren Methoden war die Klasse der B_2 -hydrierten Chinoline, Indole und Carbazole, die dem Typus der cyclisch dialkylierten Pyridine und Pyrrole zuzurechnen sind (v. Braun); sie vervollständigt in systematischer Beziehung das Gebiet der heterocyclischen Verbindungen, harrt im übrigen noch einer näheren Untersuchung; das gleiche gilt auch für die in großer Mannigfaltigkeit durch weitergehende Wasserstoffzufuhr zugänglichen Perhydroindole und -chinoline, deren Abbau einen neuen Zugang zur hydroaromatischen Reihe erschließt.

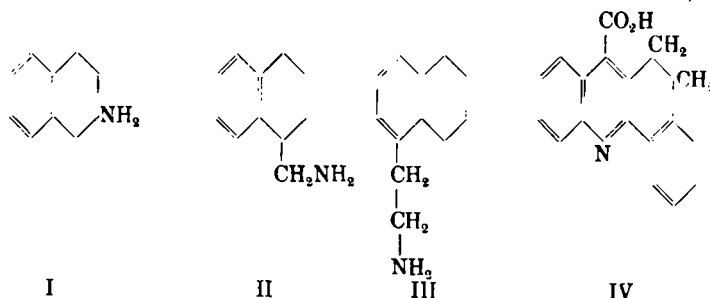
Die katalytische Hydrierung hat in den letzten Jahren auch viele in der Natur vorkommende Stoffe berücksichtigt, und die Ausarbeitung des Willstätterschen Reduktionsverfahrens erfolgte ja seinerzeit gerade unter besonderer Berücksichtigung eines Naturstoffes, des Chlorophyllspaltungsproduktes Phytol. Sie hat später zahlreiche Repräsentanten der offenen und cyclischen Terpen- und Campherreihe berücksichtigt, an vielen Gliedern der Alkaloidreihe ihren glatten Verlauf erwiesen, im Gebiete des Eiweißes beim Histidin den Abbau zur Triaminovaleriansäure in greifbare Nähe gerückt (Windaus), und ein besonders wertvolles Resultat beim Kautschuk erreicht (Pummerer): denn dieser läßt sich, indem er unter milden Bedingungen zwei Atome Wasserstoff auf acht bereits vorhandene Atome aufnimmt, durch diese Aufnahme als ein sicher cyclisch gebauter Stoff charakterisieren und liefert so überdies ein wohlcharakterisiertes, wie es scheint, kristallisiertes Hydroderivat, dessen Untersuchung für die Kautschukchemie sicher bedeutungsvoll werden wird.

In theoretischer Beziehung bedeutungsvolle Neubeobachtungen werden auch heute noch in der Chemie auf mehr zufälligem Wege gemacht, und einer solchen zufälligen Beobachtung bei der katalytischen Hydrierung verdankt man ein Ergebnis, das eine wichtige Erweiterung unserer Kenntnisse auf dem Gebiet polycyclischer Systeme bedeutet. Wenn auch im allgemeinen Druck-, Temperaturverhältnisse und Natur des Katalysators auf den Verlauf der Hydrierung ohne Einfluß sind, so gibt es doch, wie vorhin erwähnt, Ausnahmen. Eine solche bietet z. B. das β -Naphthol, das mit Platin in Eisessig bei niedriger Temperatur und mit Nickel bei 150° zwei verschiedene Dekahydronaphthole liefert. Ihre Untersuchung und



die Untersuchung weiterer Abkömmlinge (Illickel) zeigte, daß das Kohlenstoffskelett in beiden Reihen das gleiche ist, und daß die Verschiedenheit auf einer cis- und trans-Verschmelzung der beiden Ringe beruhen muß. Dieses theoretisch bei Annahme einer nicht ebenen Lagerung der Ringkohlenstoffatome mögliche Resultat, das nunmehr praktisch realisiert worden ist, läßt eine fruchtbare Weiterentwicklung der Chemie der cyclischen Verbindungen voraussehen, die vielleicht auch auf Ringsysteme mit Heterogliedern herübergreifen wird.

Wie mit theoretisch wichtigen Entdeckungen, so verhält es sich heute noch in der Mehrzahl der Fälle mit Entdeckungen, die das Gebiet der pharmakologischen Wirkung streifen. Sie sind meist Kinder des Zufalls, ziehen aber dann oft eine zielbewußt in die Welt gesetzte Nachkommenschaft nach sich. Ein Zufall war es, als Bamberger vor mehreren Jahrzehnten im α - β -Tetralylamin (I) einen Stoff von vielseitigen und intensiven pharmakologischen Wirkungen fand; kein Zufall dagegen, daß, als das Tetralin und seine Derivate neuerdings leicht zugänglich wurden, man sich dieser Stoffe auch vom pharmakologischen Gesichtspunkt annahm, in dem Gefühl, daß



die Vergesellschaftung des aromatischen und hydroaromatischen Kohlenstoffkerns offenbar eine besondere, für die Entfaltung pharmakologischer Wirkungen unter Umständen günstige Grundlage schafft (v. Braun und Pohl). Die Erwartungen gingen mehrfach in Erfüllung: in den Stoffen II und III konnten trotz scheinbar abweichendem Bau Analoga von I gefunden werden, und der durch Kombination mit Isatin synthetisierte Stoff IV (Tetraphan), der gleichzeitig dem Atophantypus angehört, erwies sich als ein bei Erkrankungen von Rückenmarksnerven oft überraschend gut wirkendes Heilmittel. Wie weit man im Tetrahydronaphthalin mit der Verengung oder Verbreiterung des hydrierten Ringes, mit der Angliederung mehr oder weniger umfangreicher Seitenketten und mit sonstigen Umformungen des Moleküls gehen darf, ist noch nicht völlig ermittelt, ebenso wie es eine noch offene Frage ist, ob andere halb hydrierte polycyclische Systeme eine Analogie mit dem Tetrahydronaphthalin erkennen lassen werden.

Übersieht man die Summe dessen, was im Gebiet der mit der katalytischen Hydrierung zusammenhängenden Fragen bisher geleistet worden ist, und vergleicht mit dem, was ein wißbegieriger Geist beantwortet wissen möchte, so ist die Differenz eine noch große, und die auszufüllenden Lücken erscheinen gewaltig; aber die Fortschritte, gerade der neuesten Zeit, die sich nach allen Richtungen erstrecken, die Verfeinerung und die Vervollkommenung der Beobachtungen, sie lassen erwarten, daß sich diese Lücken immer mehr schließen, und daß insbesondere die Hauptprobleme, die wir heute klar übersehen, einmal eine befriedigende Lösung finden werden.

[A. 95.]

Das natürliche Zusammenvorkommen der Elemente in seinen Beziehungen zum periodischen System.

Von Prof. Dr. GEORG BERG, Berlin.

(Eingeg. 15./5. 1924.)

Eine alte bergmännisch-geologische Erfahrung lehrt, daß gewisse Metalle immer zusammen vorkommen. Zinn und Wolfram, Blei und Zink sind die bekanntesten dieser natürlichen Elementkombinationen. Die technisch nutzbaren Lagerstätten sind ihrem Wesen nach stets Elementkonzentrationen, denn aus einer Gesteinsmasse, die ihrer chemischen Zusammensetzung nach dem Durchschnitt der uns bekannten Teile der Erdkruste entsprechen würde, könnte man keines der Metalle mit wirtschaftlichem Nutzen gewinnen. Die Erforschung der natürlichen Vorgänge, die zu solchen nutzbaren Elementkonzentrationen führen, ist die Aufgabe der Lagerstättenlehre.

Die Urheimat aller Elemente ist das Magma, bzw. dessen erkaltete Form, das Eruptivgestein. Sedimentgesteine sind erst durch Anhäufung der Zersetzungsprodukte von Eruptivgesteinen entstanden. Im Magma sammeln sich gewisse Elemente, deren Verbindungen schwer schmelzbar sind (oder richtiger gesagt, im Gesamt magma bei Temperaturabnahme zuerst unlöslich werden), als „magmatische Ausscheidungen“ an. Andere Elemente bleiben bis zuletzt gelöst, sammeln sich in den stets an Wasser und leichtflüchtigen Bestandteilen reichen Magmaresten an und werden auf Spalten und Klüften oder in übrigbleibenden Hohlräumen des erstarrten Gesteins als pegmatitische und miarolithische Bildungen ausgeschieden. Meist wandern diese flüchtigen an überkritischem Wasserdampf reichen Magmareste jedoch in das umgebende Nebengestein und setzen sich hier in Spalten ab, verdrängen leichtlösliche Teile des Nebengesteins („Metasomatose“) oder treten zuletzt völlig kondensiert und mit atmosphärischem Oberflächenwasser vermischt als Mineralquellen zutage. Wo die Eruptivgesteine an die Tagesoberfläche emporragen, werden sie zersetzt, die schwereren Zersetzungsprodukte bleiben liegen, die leichteren werden vom Regen und von den Flüssen fortgeschwemmt und als Sedimentmassen (Tone, Sande und Sandsteine, Geröllmassen und Konglomerate) wieder aufgehäuft. Viele Elemente gehen in Lösung, doch werden die einen alsbald wieder ausgefällt, die andern weit fortgeführt und bleiben unter Umständen Jahrmillionen im Meereswasser gelöst und nur, wenn einzelne abgeschnürte Meeresbecken eintrocknen, können sie wieder auskristallisieren. Andere Elemente werden durch die Wirkung des organischen Lebens ausgefällt, sei es durch den eigentlichen Lebensprozeß, sei es durch die reduzierende Wirkung bei der Zersetzung organischer Massen.

Alle diese Konzentrationsprozesse bewirken natürlich meist die gemeinsame Anhäufung mehrerer Elemente, die sich den jeweils wirkenden Agentien und chemischphysikalischen Verhältnissen gegenüber gleich verhalten. Für den Chemiker ist es von besonderem Interesse, festzustellen, in welcher Beziehung die Elementkombina-

tionen der natürlichen Vorkommen zu der inneren Verwandtschaft der Elemente, wie sie sich im periodischen System ausdrückt, stehen.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
He	Li	Be	B	C	N	O	F	
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	FeNiCo
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	RuRhPd
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	
Xe	Cs	Ba	La	Ce	Ta	W	—	OsIrPt
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
	Ra		Th	U				

Die Nullgruppe (Gruppe der Edelgase) ist natürlich fast rein atmosphärischen Vorkommens. Bemerkenswert ist jedoch, daß Helium auch in beträchtlicher Menge in organogenen Massen vorkommt, so zwar, daß die einzigen industriell nutzbaren Vorkommen dieses Elementes, das man jetzt gern zur Füllung von Luftballons benutzt, rein organogen sind. Helium wird bekanntlich aus den Erdgasen der nordamerikanischen und anderen Erdölgebiete gewonnen. Erdöl aber entsteht seinerseits aus dem Zerfall organogener Anhäufung namentlich mariner tierischer Schlammassen. Die Heliumatome, die beim Zerfall radioaktiver Elemente frei werden, sind nirgends, auch nicht in der Nähe der Lagerstätten vom Uran oder Thor in nachweisbarer Menge angehäuft.

Die linke Reihe der Gruppe 1, Lithium, Kalium, Rubidium, Caesium, verhält sich insofern nicht ganz einheitlich, als Lithium bei der Erstarrung des Magmas sich in den leichtflüchtigen Resten anhäuft, während Kalium im wesentlichen im Magma verbleibt. Ursache ist wahrscheinlich die größere Verwandtschaft des Lithiums zum Fluor und die Leichtflüchtigkeit des Lithiumfluorids. Kalium hingegen zeigt eine derartige Hinneigung zur Kieselsäure, insbesondere zu den Alumo-Kieselsäuren, daß es fast ausschließlich als Kalifeldspat (KAlSi_3O_8) in der festen Erdrinde enthalten ist. Dabei ist dieser Kalifeldspat und mit ihm das Element Kalium besonders auf die kieselsäurereichen Magmen (Granit usw.) beschränkt, in kieselsäurearmen (Basalt usw.) kommt Kalium nur in dem wesentlich kaliärmeren Biotit und auch in der Form dieses Minerals nur untergeordnet vor; seltener findet es sich als Feldspatvertreter, Leuzit. Bei der Zersetzung des Kalifeldspates unter der Einwirkung der Kohlensäure geht Kalium in Lösung, setzt sich alsbald in Chlorkalium um, und wird dann bekanntlich nur unter ganz besonderen, höchst selten in der Natur auftretenden Verhältnissen wieder ausgeschieden, denn nur heißes Klima und vollkommene Eintrocknung eines Meeresbeckens vermögen die Restlaugen des Meereswassers, die das Kali enthalten, einzudampfen. Daher gibt es auch nur eine nennenswerte Kalisalzlagstätte in der Welt: das Kalisalzager im Zechstein Mitteldeutschlands, von dem das elsässische Kalisalz nur ein posthumer, durch Wiederauflösung entstandener Abkömmling ist. Rubidium und Caesium bleiben im Magma infolge ihrer geringen Menge (wahrscheinlich als isomorphe Beimischung zum Kaliumalumosilicat) versteckt und lassen sich erst in den löslichen Kalisalzen nachweisen und aus ihnen gewinnen.

Von der rechten Reihe: Natrium, Silber, Kupfer, Gold, verhält sich natürlich das Natrium wesentlich anders als die Schwermetalle. Es schließt sich enger an die vorige Reihe an. Die Hauptmenge des Natriums findet sich als Natriumalumosilicat und geht bei dessen Zersetzung als Chlorid ins Meerwasser, aus dem es aber bei Austrocknung leichter ausgeschieden wird. Das Natrium ist jedoch durchaus nicht so stark wie Kalium an granitische Magmen gebunden, sondern findet sich sehr wesentlich auch in basischen Gesteinen als isomorphe Mischung von Kalkfeldspat und Natronfeldspat. Bisweilen auch als Feldspatvertreter (Nephelin) oder als Natronpyroxen. Neben kommt aber Natrium, wenn auch seltener als Lithium, in den gasreichen magmatischen Resten vor. Das Natronfluorid (Kryolith) findet sich z. B. in Grönland in großer Menge in einer ausgesprochen „pneumatolytischen“ (Gas-Magma-)Lagerstätte.

Kupfer, Silber, Gold sind Elemente, deren Erze bezeichnende Mineralien wässriger Lösungen magmatischen Ursprungs, also hydrothermalen Mineralgesellschaften sind. Dabei hält sich Kupfer nabe an der Grenze gegen die pneumatolytischen Lagerstätten. Auen Gold kommt recht oft in Gängen vor, die den Pegmatiten nahestehen. Die reichen Silbergänge, z. B. diejenigen Mexikos, und der größte Teil der Goldergänge sind echt thermal, aber doch meist recht eng an vulkanische Gesteine gebunden (perimagmatische Erzgänge). In chemischer Bindung finden sich Silber und Kupfer gewöhnlich mit Schwefel öfters auch in gediegenem Zustande; Gold meist gediegen, sehr oft auch an Tellur und gelegentlich an Selen gebunden. Für