

## Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

### 13. Hydrierungen mit Raney-Katalysatoren\*

Von Dr. R. SCHRÖTER,  
Ieverkusen, I. G.-Werk

Inhalt: I. Allgemeines zur Herstellung der Raney-Katalysatoren (Erschmelzen, Zerkleinern, Zersetzen und Auswaschen). — Herstellungsvorschriften (Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen). — II. Eigenschaften der Raney-Metalle (Reduktive Eigenschaften, Raney-Ni als Oxidations-, Redox- und Dehydrierungs-Katalysator, sonstige Reaktionen). — III. Hydrierungen mit Raney-Katalysatoren (Raney-Eisen, -Kupfer, -Kobalt, -Nickel) Hydrierungen von Äthylenbindungen, Acetylenbindungen, der Carbonylgruppe; Einführung der Aminogruppe durch katalytische Reduktion; Reduktion der Carboxylgruppe; Reduktion halogenhaltiger Verbindungen; Hydrierung aromatischer sowie heterocyclischer Verbindungen.

In den Jahren 1925 und 1927 veröffentlichte Muray Raney in amerikanischen Patenten eine originelle Methode, um Katalysatoren herzustellen. Das Verfahren bestand darin, ein katalytisch wirksames Metall mit einem katalytisch unwirksamen Metall zu legieren und aus der Legierung auf geeignete Weise die unwirksame Komponente ganz oder teilweise herauszulösen. Zurück bleibt ein Metall, das katalytisch sehr wirksam sein sollte.

Der Weg, den Raney beschritten hat, ist schon früher und auch gleichzeitig von anderer Seite beschritten worden. So werden nach dem D. R. P. 408811 der B. A. S. F. vom 4. April 1923 zur katalytischen Hydrierung oder Dehydrierung organischer Verbindungen solche Legierungen benutzt, die bei der Herstellung oder Verwendung des Kontaktes zerfallen. Es handelt sich im wesentlichen um Legierungen aktiver Metalle (Cu, Ni, Pt, Cr) mit Alkali oder Erdalkalimetallen. Das englische Patent 282112 vom 12. Dezember 1927 der I. G. Farbenindustrie A.-G. schützt allgemein die Herstellung von fein verteilten Katalysatoren, wie man sie erhält, wenn man aus einer Legierung die eine Komponente durch ein Lösungsmittel herauslässt, das die andere Komponente nicht angreift. Das Verfahren stimmt im wesentlichen mit dem Raney'schen Verfahren überein. Dagegen möchte man das russische Patent 38127 von Bag, Egimow u. Wolokitin aus dem Jahre 1933, nach dem Katalysatoren zu Hydrierungs- und Dehydrierungszwecken aus Aluminiumlegierungen erhalten werden, indem man die Legierungen mit Alkalien anätzt und auswäscht, zeitlich für eine Nacharbeitung des Raney'schen Verfahrens halten.

Raney hat sich die Verwendung von Legierungen als Kontakte oder zur Herstellung von Kontakten in einer Reihe von Patenten schützen lassen<sup>1)</sup>. Der wesentliche Inhalt der Patente kann etwa so zusammengefaßt werden, daß sie ein Verfahren zur Herstellung von katalytischem Material beschreiben, das darin besteht, daß man ein katalytisch wirksames Metall mit einem katalytisch unwirksamen Metall legiert, die Legierung zerkleinert und einer Nachbehandlung unterwirft. Bei diesen Legierungen stellt Nickel im wesentlichen das katalytisch wirksame Material dar, während als nicht aktive Legierungskomponenten Silicium, Aluminium, Magnesium und Zink dienen.

Die Nachbehandlung der Legierungen erfolgt auf verschiedene Weise. Die wesentlichen Punkte sind:

1. Der katalytisch unwirksame Anteil wird mit einem Lösungsmittel herausgelöst, das das katalytisch wirksame Material nicht angreift.
2. Die Legierung wird mit Ätzalkali zersetzt.
3. Die Legierung wird mit Alkalicarbonaten zersetzt.
4. Die Legierung wird mit Wasser bei erhöhten Temperaturen, u. U. auch unter erhöhtem Druck behandelt.
5. Die Legierung wird entweder so wie sie anfällt oder nach einer Vorbehandlung mit Sodalösung der Einwirkung von Wasserstoff bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur unterworfen.

Von diesen Arbeitsweisen, nach denen die Legierungen zersetzt werden, dient für die Herstellung der Katalysatoren, die unter der Bezeichnung Raney-Katalysatoren in die Literatur übergegangen sind, nur die zweite, die Zersetzung der Legierungen mit Ätzalkali.

Von den angegebenen Legierungskomponenten hat sich das Aluminium als inaktive Komponente durchgesetzt. Sie ist in der nötigen Reinheit jederzeit zu beschaffen. Reines Silicium ist dem Aluminium etwa gleichwertig. Fischer u.

Meyer<sup>2)</sup> haben es zur Herstellung von Kontakten für die Benzin-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff neben Aluminium zur Herstellung von Legierungen mit Nickel, Kobalt, Ni-Co und Eisen herangezogen. Sie fanden, daß die Co-Si- bzw. Co-Ni-Si-Kombinationen besonders geeignete Kontakte für ihre Zwecke liefern. Fischer u. Meyer nennen diese Kontakte sehr aktiv wohl nur im Hinblick auf die bei der Benzin-Synthese erforderliche Fähigkeit, hydrierend und kondensierend bzw. polymerisierend zu wirken. Bei reiner Wasserstoffanlagerung sind Nickelkontakte aus Ni-Al-Legierungen aktiver als solche aus Ni-Si-Legierungen<sup>3)</sup>. Auch Rapoport u. Siltschenko<sup>4)</sup> haben Si-Legierungen mit Al-Legierungen verglichen und finden bei der Druckhydrierung keinen wesentlichen Unterschied in der Wirkung. Mit technischem Silicium sind die Ergebnisse infolge seines Gehaltes an Eisen ungünstiger. Eisen setzt die Aktivität der Raney-Katalysatoren herab, sobald es deren üblichen Gehalt von 0.3—1% überschreitet.

Über die Verwendung von Zink und Magnesium als Legierungskomponenten lassen sich keine Angaben finden.

#### I. Allgemeines zur Herstellung der Raney-Katalysatoren.

Im Arbeitsgang bei der Herstellung von Raney-Katalysatoren folgen einander:

Erschmelzen, Zerkleinern, Zersetzen der Legierung und Auswaschen des abgeschiedenen aktiven Metalls. Für die einzelnen Stufen lassen sich einige allgemeine Erfahrungen feststellen, die bei der Herstellung der Kontakte beachtet sein wollen. Diese Erfahrungen sind hauptsächlich am Raney-Nickel gesammelt worden und gelten streng genommen nur für dieses. Sie werden aber auch bei der Herstellung anderer aktiver Metalle berücksichtigt werden können.

#### Das Erschmelzen der Legierung.

Da sich Aluminium mit den meisten Schwermetallen unter starker Wärmentwicklung legiert, kann man die Legierungen leicht mit verhältnismäßig einfachen Mitteln erschmelzen. Es genügt, das Aluminium vorzuschmelzen und auf eine Temperatur von 900—1200° zu erhitzen, wobei man ein inertes Gas oder eine der bei der Aluminiumverarbeitung üblichen Salzsäume als Oxydationsschutz anwendet. Die beim Eintragen der zweiten Legierungskomponente frei werdende Wärme genügt, um die Schmelztemperatur der Legierung zu erreichen. Beim Eintragen z. B. von Nickel in auf 900—1200° vorgeheiztes Aluminium steigt die Temperatur auf etwa 1500°. Diese Temperatur reicht für die Herstellung der Nickel-Aluminium-Legierungen aus, da die Legierung Ni-Al<sub>2</sub> mit 52,1% Ni einen Schmelzpunkt von 1400° hat, die Legierung Ni-Al<sub>3</sub> mit 42% Ni schon bei 1130° schmilzt. Außer durch direktes Erschmelzen lassen sich die Legierungen auch aluminothermisch aus den Schwermetalloxyden herstellen. Auf die Güte des Kontaktes soll die Art der Herstellung der Legierung keinen Einfluß haben<sup>5)</sup>.

Einen größeren Einfluß hat die Zusammensetzung der Legierung. Raney gibt zwar an, daß er aus Legierungen mit 10—85% Ni und entsprechend 15—90% Al brauchbare Kontakte habe herstellen können. Diese Angabe ist nur teilweise richtig. Dupont u. Piganic<sup>6)</sup> haben an Hand des Zustands-

\* Beitrag 12 dieser Reihe: Kaufmann, „Methoden zur Rhodanierung organischer Verbindungen“, diese Zeitschr. 54, 195 [1941].

<sup>1)</sup> Amer. Pat. 1 563 787 v. 1. 12. 25; 1 628 191 v. 10. 5. 27; 1 915 473 v. 27. 6. 33; Can. Pat. 315 299 v. 16. 10. 34; Franz. Pat. 729 357 v. 23. 12. 32.

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 253 [1934].

<sup>3)</sup> Schacab u. Zorn, Z. physik. Chem. Abt. B 32, 169 [1936].

<sup>4)</sup> Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. [russ.] 10, 1427 [1937].

<sup>5)</sup> Ruggi, Helv. chim. Acta 22, 478 [1939]; Fancounau, Bull. Soc. chim. France (5) 4, 63 [1937].

<sup>6)</sup> Ebenda (5) 6, 322 [1939].

diagramms für das Legierungspaar Ni-Al von Gwyer<sup>7)</sup> Legierungen mit 18—67% Ni erschmolzen und das daraus hergestellte aktive Nickel untersucht. Sie fanden, daß ein wesentlicher Einfluß auf die Aktivität im Bereich der Legierungen mit 30—50% Ni nicht festzustellen war. Aus Legierungen mit mehr als 50% Ni erhält man Kontakte, deren Aktivität mit steigendem Nickelgehalt der Legierung stark absinkt. Die Legierung mit 67% Ni entsprechend der Zusammensetzung Ni-Al liefert kein aktives Ni mehr, da sie durch Natronlauge nicht mehr zersetzt wird. Etwas Ähnliches wird bei Ni-Si-Legierungen beobachtet. So wird die Legierung Ni-Si<sub>2</sub> von Alkali leicht angegriffen und gibt dreimal aktivere Kontakte als die Legierung Ni-Si, die in der Hitze nur schwer angreifbar ist. Cu-Al-Legierungen mit niedrigem Al-Gehalt wurden ebenfalls kaum von Alkalien angegriffen.

Umgekehrt scheint es für die Legierungen keine untere Grenze für den Gehalt an aktivem Metall zu geben. Bei Ni-Al-Legierungen mit weniger als 30% Ni findet wohl noch eine Aktivitätssteigerung statt, die aber nicht derart zu sein scheint, daß die Verwendung so verdünnter Legierungen gerechtfertigt ist. Der Legierungsbereich mit 30—50% aktivem Metall ist praktisch der geeignete für die Herstellung der aktiven Metalle.

## 2. Das Zerkleinern.

Die Aluminiumlegierungen werden auch in kompakter Form von Alkali angegriffen. Der Angriff erfolgt nur langsam. Die kompakte Struktur bleibt z. T. erhalten. Da die aktiven Metalle in den meisten Fällen in feinverteiltem Zustand benötigt werden, ist eine Zerkleinerung vor der Zersetzung notwendig. Die Leichtigkeit, mit der sich die Legierungen zerkleinern lassen, ist verschieden. So ist die Legierung aus 50% Al und 50% Ni sehr spröde und läßt sich leicht zerschlagen. Mit zunehmendem Al-Gehalt werden die Legierungen zäher und lassen sich in großen Stücken schlecht zerschlagen. Gut bewährt hat sich für das Zerkleinern der Legierungen auch in größeren Gußstücken das Abdrehen auf der Drehbank, da diese Legierungen keinen Span geben, sondern zerkrümeln. Das so anfallende ziemlich feinkörnige Material läßt sich in der Kugelmühle mahlen. Daß die Korngröße des aufzuschließenden Materials einen Einfluß auf die Aktivität des Katalysators hat, glauben Rapoport u. Siltschenko<sup>4)</sup> festgestellt zu haben. Sie geben an, daß die Aktivität von Katalysatoren aus staubfeinem und bis zu 2,5 mm Dmr. gekörntem Material die gleiche sei, darüber hinaus nehme sie aber schnell ab. Immerhin besitzen Katalysatoren aus grobgekörnten Legierungen noch so viel Aktivität, daß sie sich als fest angeordnete Kontakte für kontinuierliche Hydrierungen in der Gasphase und in der flüssigen Phase eignen<sup>8)</sup>.

## 3. Zersetzen der Legierung und Auswaschen des aktiven Metalls.

Für die Herstellung der eigentlichen Raney-Katalysatoren werden die Legierungen, wie schon gesagt, mit Alkalien behandelt, um das Aluminium (oder Si) herauszulösen. Bei den anderen Zersetzungarten bleibt das Aluminium als Oxyd bzw. als Oxydhydrat im Kontakt und wird zum Träger für das feinverteilte aktive Metall. Zum Herauslösen wird eine etwa 30%ige Lauge benutzt, in die die Legierung entweder eingetragen wird oder die zu der in Wasser suspendierten Legierung zugegeben wird. Die Zersetzung erfolgt unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Da sie exotherm verläuft, wird empfohlen, die Reaktion anfangs durch Kühlung zu mäßigen. Später wird der Lösungsvorgang durch Erwärmen zu Ende geführt. Über die dabei einzuhaltenden Temperaturen finden sich verschiedene Angaben. Nach den einen erlischt man bis zum schwachen Sieden, d. h. auf etwa 130°. Paul u. Hilly<sup>9)</sup> geben dagegen an, daß unter diesen Bedingungen ein Verschmieren des Katalysators durch Abscheidungen von Aluminiumoxydhydrat erfolge, wodurch die Aktivität herabgesetzt werde. Nach ihrer Ansicht genügen Temperaturen von 100° zum Entfernen des Aluminiums. Die niedrige Temperatur ist auch aus dem Grunde vorzuziehen, da manche aktiven Metalle bei höheren Temperaturen das Wasser zersetzen können und sich dabei oxydieren.

Nach der Zersetzung bleibt im aktiven Metall ein Rest unangegriffenes Aluminium zurück, der bis zu einigen Pro-

zenten betragen kann. Dieses restliche Aluminium scheint irgendwie für die Aktivität maßgebend zu sein: Wird nämlich dieses Aluminium durch anhaltende Behandlung mit Alkalien weitgehend entfernt, so wird das Metall unwirksam<sup>10)</sup>.

Bei dem Fehlen systematischer Versuche ist es noch unklar, wie weit die inaktive Legierungskomponente entfernt werden muß, um ein Metall mit einem Maximum an Aktivität zu erhalten. Üblich ist bis jetzt, diese Komponente möglichst weitgehend herauszulösen. Nach Versuchen von Rapoport u. Siltschenko scheint dies nicht unbedingt erforderlich zu sein. Sie geben an, daß man schon nach Entfernen von 10—25% des Aluminiums einen brauchbaren Kontakt erhalten kann. Nach Herauslösen von 40% sei der Katalysator aktiv, und bei weiterem Entzug von Aluminium erreiche man ein Optimum. Wo dieses Optimum liegt, vergessen die Autoren allerdings anzugeben. Bag u. Mitarb.<sup>11)</sup> finden, daß die größte Aktivität für einen Kontakt, der der Hydrierung von Fetten dient, erreicht wird, wenn 8% des Aluminiums aus der Ni-Al-Legierung herausgelöst werden. Auch die Hercules Powder Co.<sup>12)</sup> verwendet für kontinuierliche Hydrierungen an fest angeordneten Kontakten Legierungen nach Raney, aus denen die inaktive Komponente nur teilweise herausgelöst ist. Das Arbeiten mit derartigen Kontakten hat den Vorteil, daß diese beim Nachlassen der Aktivität durch erneute Behandlung mit Laugen wieder aktiviert werden können.

Das sich bei der Behandlung mit Alkali als schweres Pulver abscheidende aktive Metall wird von der Aluminatlösung und dem Alkaliüberschluß abgetrennt und sorgfältig ausgewaschen, bis die Waschwässer neutral reagieren. Die letzten Reste Alkali sind nur sehr schwer zu entfernen. Sie üben nach Aubry<sup>10)</sup> eine Schutzwirkung auf das aktive Metall aus und verhindern, daß dieses durch Wasser oxydiert wird. Entfernt man nämlich diese letzten Spuren, so geht z. B. das Raney-Nickel in Wasser langsam unter Wasserstoffentwicklung in Nickelhydroxyd über. Die Raney-Kontakte sind luftempfindlich und mehr oder minder pyrophor. Sie müssen deshalb unter Wasser, Alkohol oder einem sonstigen indifferenten Lösungsmittel aufbewahrt werden.

## 4. Herstellungsvorschriften.

**Nickel.** Für die Herstellung von aktivem Nickel ist eine Reihe ausführlicher Vorschriften angegeben worden, so von Covert u. Adkins, Paul u. Hilly, Dupont u. Piganiol, Ruggli<sup>5)</sup> und Calas<sup>13)</sup>, der angibt, daß den französischen Forschern von der Industrie jede gewünschte Menge an aktivem Nickel zur Verfügung gestellt wird.

Die Vorschriften unterscheiden sich durch den Nickelgehalt der verwendeten Legierungen und durch die Arbeitsweise bei ihrer Zersetzung. Von diesen Vorschriften sei die von Paul u. Hilly<sup>9)</sup> angegeben.

400 g Aluminium werden geschmolzen und auf 1200° erhitzt. In die Schmelze werden auf einmal 300 g Nickel in Würfeln eingetragen. (Würfel-Nickel eignet sich für die Herstellung der Legierungen besser als kompaktes mechanisch bearbeitetes Metall, da es infolge seiner etwas porösen Struktur bei den anfangs noch verhältnismäßig niedrigen Temperaturen leichter von Aluminium gelöst wird.) Unter lebhafter Reaktion geht das Nickel in Lösung, die Temperatur steigt auf etwa 1500°. Nach dem Erkalten wird die Legierung zerschlagen und gepulvert. 250 g der Legierung werden in kleinen Portionen in 1000 cm<sup>3</sup> einer eisgekühlten, etwa 25%igen Natronlauge eingetragen. Die Zersetzung tritt unter lebhafter Wasserstoffentwicklung (Schäumen und Spritzen) und Erwärmung ein. Wenn alles eingetragen ist, wird die Temperatur auf 90—100° gebracht, bis die Wasserstoffentwicklung nachläßt. Man läßt absitzen, dekantiert und wiederholt die Behandlung noch zweimal mit je 1 l frischer Lauge. Nach Dekantieren der letzten Lauge wird der Nickel-Niederschlag mit Wasser durch Anschlämmen und Abgießen gewaschen, bis das Waschwasser gegen Phenolphthalein neutral reagiert. Das Wasser wird dann durch Alkohol verdrängt. Der Katalysator wird unter Alkohol in gefüllten Flaschen aufbewahrt.

Raney-Nickel läßt sich durch Zusätze anderer Metalle aktivieren. Als solche werden genannt Cu, Co, Cr und Zr, nähere Angaben darüber finden sich aber nicht. Zu beachten ist aber die Aktivierung des fertigen Katalysators mit kleinen Mengen verschiedener Edelmetalle, vor allem Platin.

Dieses aktivierte Raney-Nickel, das von Delépine u. Horeau<sup>14)</sup> angegeben und von Lieber u. Smith<sup>15)</sup> untersucht worden ist, zeigt bei vielen Hydrierungen besonders unter Normalbedingungen eine sehr gute Wirkung.

<sup>10)</sup> Aubry, ebenda (5) 5, 1333 [1938].

<sup>11)</sup> Chem. Ztbl. 1934 II, 3064.

<sup>12)</sup> Amer. Pat. 2 094 117.

<sup>13)</sup> Bull. Soc. chim. France (5) 6, 1393 [1939].

<sup>14)</sup> Ebenda (5) 4, 31 [1937].

<sup>15)</sup> J. Amer. chem. Soc. 58, 1417 [1936].

**Kobalt.** Die Darstellung von aktivem Kobalt ist bei *Fauconnau*<sup>16)</sup>, *Dupont* u. *Piganiol*<sup>16)</sup>, *Franz Fischer*<sup>2)</sup> und im Amer. Pat. 2166183 der Firma *Du Pont* beschrieben. Die französischen Autoren stellen es ausnickelfreiem Kobaltoxyd auf alumino-thermischem Wege her. Die erhaltene Legierung ist schlackenhaltig und gibt ein mäßig aktives Metall. Erst durch Auflösen dieser primären Legierung in weiterem Aluminium erhält man ein Material, das nach der Zersetzung einen brauchbaren Kontakt ergibt. Diese Arbeitsweise mag angehen, wenn man mit reinem Kobalt als Kontakt arbeiten will und kein nickelfreies Metall zur Verfügung hat. Andernfalls sei das Arbeiten nach dem Patent von *Du Pont* unter Verwendung von technischem Kobalt empfohlen. Die Al-Co-Legierung wird wie die Al-Ni-Legierung hergestellt. Die Zersetzung erfolgt auf folgende Weise:

50 g feingepulverte Co-Al-Legierung aus gleichen Teilen Kobalt und Aluminium werden in 300 cm<sup>3</sup> siedendem Wasser suspendiert. Zu der gut gerührten Suspension läßt man langsam eine Lösung von 50 g Natriumhydroxyd in 100 cm<sup>3</sup> Wasser zufüßen und kocht 4 h. Dann wird die überstehende Lösung abgegossen und der Rückstand nochmals 4 h mit einer Lösung von 50 g Natriumhydroxyd in 300 cm<sup>3</sup> Wasser bei Siedetemperatur behandelt. Der Kontakt wird durch Dekantieren und wiederholtes Behandeln mit Wasser alkalifrei gewaschen. Aufbewahrt wird er unter Alkohol.

In dem gleichen Patent wird noch ein *Raney*-Kobalt beschrieben, bei dem das Aluminium nur teilweise herausgelöst ist, und das sich besonders gut für die Herstellung von primären Aminen aus Nitrilen eignen soll. Durch geeignete Maßnahmen, wie vorsichtige Trocknen im Vakuum unter Luftausschluß und anschließende vorsichtige Oxydation mit Luft bei Temperaturen unter 30°, läßt es sich als ein nicht mehr pyrophores Pulver erhalten.

**Kupfer.** Für die Herstellung eines aktiven Kupfers hält sich *Fauconnau*<sup>17)</sup> im wesentlichen an die Herstellung von *Raney*-Nickel nach *Paul* u. *Hilly*. Als Ausgangslegierung benutzt er die *Dewardasche* Legierung (50 % Al, 45 % Cu, 5 % Zn), die im Laboratorium gelegentlich präparativ zu Reduktionen mit nascierendem Wasserstoff Verwendung findet. Die feingepulverte Legierung wird in gekühlte 30%ige Natronlauge eingetragen. Nach 12 h wird erwärmt und nach Aufhören der Wasserstoffentwicklung dekantiert. Die Einwirkung von frischer Natronlauge wird zweimal wiederholt. Zum Schluß wird kurz aufgekocht, dekantiert und mit Wasser neutral gewaschen. Der Kontakt wird unter Alkohol aufbewahrt. Er enthält neben Spuren von Eisen und Silicium 1,4 % Aluminium und 1,3 % Zink.

**Eisen.** Etwa zur selben Zeit, da *Dupont* u. *Piganiol* angeben, daß sie nach *Raney*s Methode kein aktives Mangan und Eisen, sondern nur Oxyde erhalten können, beschreiben *Paul* u. *Hilly*<sup>18)</sup> die Herstellung eines aktiven Eisens aus Eisen-aluminumlegierungen. Der Grund für den Mißerfolg *Dupont*s liegt in der großen Empfindlichkeit des aktiven Eisens gegen Wasser. *Paul* u. *Hilly* verfahren folgendermaßen:

150 g einer feingepulverten Eisen-Aluminium-Legierung mit 20 % Eisen werden in kleinen Portionen in 1 l 25 %ige Natronlauge eingetragen (Abzug). Die Reaktion ist sehr lebhaft. Wenn die ganze Legierung eingetragen ist, erhitzt man ungefähr 1 h auf 80—90°, bis die Wasserstoffentwicklung aufhört, dekantiert die Aluminiumlösung ab und füllt mit frischer Natronlauge auf 1 l auf. Die Zersetzung setzt wiederum ein, man erwärmt noch 1 h. Die Lauge wird abgegossen und das Eisen mehrmals mit ausgekochtem Wasser angeschlämmt und dekantiert. Das Material wird dann auf eine Nutsche gebracht, mit ausgekochtem Wasser bis zur phenolphthalein-neutrauen Reaktion ausgewaschen, das Wasser durch absoluten Alkohol verdrängt und der Kontakt unter absolutem Alkohol aufbewahrt.

Das *Raney*-Eisen reagiert schon unter 100° langsam mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung. Aus diesem Grunde muß bei der Herstellung ein zu langes Erwärmen vermieden werden. Die durchschnittliche Zusammensetzung ist 92 % Eisen und 6 % Aluminium.

*Dupont* hat noch Versuche gemacht, einige andere Metalle in der *Raney*-Form zu erhalten. Die Versuche bieten weiter kein Interesse. Dagegen sei noch auf zwei aktive Metallpaare hingewiesen, das Nickel-Kupfer, das weniger Interesse als Hydrierungskatalysator bietet, da Kupfer die Aktivität von Nickel stark herabsetzt. Als Dehydrierungskontakt soll diese Kombination sehr aktiv sein. Das andere Paar ist das Nickel-

Kobalt, das, nach *Fischer* aus Ni-Co-Si hergestellt, bei der Benzinsynthese aktiver ist als das Nickel bzw. Kobalt allein. Aus Ni-Co-Al gewonnen, ist es nach *Rapoport* u. *Siltschenko* bei der Hydrierung von Phenol und Naphthalin unter Druck aktiver als die einzelnen Metalle. Die Herstellung dieser aktiven Metallpaare entspricht der Herstellung des aktiven Nickels bzw. Kobalts.

## II. Eigenschaften der *Raney*-Metalle.

Die aktiven Metalle fallen in Form schwarzer bis grauschwarzer schwerer Pulver an, die sich in Berührung mit Luft entzünden. Ihrer Zusammensetzung nach bestehen sie nicht aus den reinen Metallen, sie enthalten vielmehr neben den Verunreinigungen, die aus den Ausgangsmaterialien stammen (Spuren Fe, Cu, Co, Mn, Si), wechselnde Mengen Aluminium (bis zu 5 %) und geringe Mengen Alkali (0,1—0,6 %). Die feinverteilten Metalle sind kristallisiert wie die auf thermischem Wege erhaltenen. Ein wesentlicher Unterschied besteht in der Größe der Kristallite, sie besitzen eine Dimension von 40—80 Å und sind damit ein Zehntel so groß wie die Kristallite der etwa nach *Sabatier* reduzierten Metalle mit 400—1090 Å. Für das Nickel konnte gezeigt werden, daß die Größe der Kristallite in keinem Zusammenhang steht mit der Verdünnung des aktiven Metalls in der Ausgangslegierung. Die Kristallform ist bei Nickel und Kobalt bestimmt worden. *Raney*-Nickel kristallisiert kubisch wie das Nickel in anderen Nickelkatalysatoren ebenfalls. Das *Raney*-Kobalt liegt dagegen in der hexagonalen  $\alpha$ -Form vor, während dieses Metall in den auf thermischem Wege hergestellten Kontakten in der regulären  $\beta$ -Form auftritt. Die Schlußfolgerung von *Dupont* u. *Piganiol*, daß das *Raney*-Kobalt die erwartete Aktivität nicht zeige, weil es hexagonal kristallisiert sei, ist nicht zutreffend, da bei Kobalt beide Formen katalytisch wirksam sind. Bei Nickel ist nur die kubische Form aktiv, die hexagonale Form nicht<sup>19)</sup>.

Die *Raney*-Katalysatoren enthalten Wasserstoff in irgend einer Form gebunden. Ein Teil des gebundenen Wasserstoffs läßt sich beim Erwärmen abtreiben. Auch beim Aufbewahren wird der Wasserstoff langsam abgegeben, ein Vorgang, der in Gegenwart von Luft besonders schnell vor sich geht. Mit der Abgabe des Wasserstoffs geht die Aktivität zurück, beide Vorgänge verlaufen aber nicht parallel. In gut verschlossenen Gefäßen lassen sich die aktiven Metalle aufbewahren, ohne viel von ihrer Aktivität zu verlieren. *Raney*-Nickel ist selbst nach Jahresfrist noch immer ein ausgezeichneter Kontakt für Hydrierungen unter Druck.

Wenn im folgenden von Eigenschaften des *Raney*-Nickels gesprochen wird, so soll damit nicht gesagt sein, daß die angeführten Eigenschaften nur auf dieses zutreffen.

Das *Raney*-Nickel ist als erstes der Reihe der aktiven Metalle besonders eingehend untersucht worden. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß die anderen Metalle bei näherer Untersuchung ein ähnliches Verhalten zeigen werden.

### Reduktive Eigenschaften.

Dies gilt vor allem für die Eigenschaften des Nickels, die auf seinen Gehalt an gebundenem Wasserstoff zurückzuführen sind. Frisch hergestelltes *Raney*-Nickel hält so viel Wasserstoff gebunden, daß es etwa einer „Verbindung“ Ni<sub>2</sub>H entspricht. Elektrochemisch verhält es sich wie eine reversible Wasserstoffelektrode und besitzt das gleiche reduktive Potential wie platinierter Platin und Platinschwarz.

Aus dem Wasserstoffgehalt des *Raney*-Nickels ist ohne weiteres seine reduktive Fähigkeit zu verstehen. So werden Permanganat zu Braunstein, Nitrit und Nitrat zu Ammoniak reduziert. Auch Chlorate, Bromate, Jodate, Hypochlorit, Molybdate, Wolframate und Ferrisalze werden angegriffen, nicht aber Bichromate und Perchlorate. Von organischen Verbindungen reagiert z. B. Nitrobenzol mit *Raney*-Nickel unter Bildung von Azo- und Azoxybenzol, Doppelbindungen werden in Abwesenheit von molekularem Wasserstoff hydriert. Man beobachtet infolgedessen bei der Anlagerung von molekularem Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen in Gegenwart von *Raney*-Nickel stets eine zu geringe Wasserstoffaufnahme, die je nach Einsatz und Katalysatormenge bis zu 10 % des theoretisch notwendigen Wasserstoffs betragen kann.

<sup>16)</sup> Bull. Soc. chim. France (5) 4, 63 [1937].

<sup>17)</sup> Ebenda (5) 4, 58 [1937].

<sup>18)</sup> Ebenda (5) 6, 218 [1939].

<sup>19)</sup> Le Clerc u. Lefèvre, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 208, 1650 [1939].

Mit Quecksilber vermag das *Raney-Nickel* ein Amalgam zu bilden, eine Fähigkeit, die dem Nickel für gewöhnlich abgeht. Diese Reaktion ist ebenfalls auf den gebundenen Wasserstoff zurückzuführen, der als dritte Komponente in das Amalgam übergeht. Ähnlich verhält sich kathodisch mit Wasserstoff beladenes Nickel. Neuerdings konnte *Bougault*<sup>20)</sup> zeigen, daß Nickel ganz allgemein in Gegenwart von naszierendem Wasserstoff in Quecksilber in Lösung geht. Beim Abdestillieren des Quecksilbers aus dem Nickelamalgam hinterbleibt ein feinverteiltes Nickel, das nur dann pyrophor ist, wenn es aus dem Amalgam eines *Raney-Nickels* hergestellt wurde.

#### **Raney-Nickel als Oxydationskatalysator und als Redox-katalysator.**

Es ist schon früher erwähnt worden, daß *Raney-Nickel* imstande sein kann, Wasser zu zersetzen, wobei es sich unter Wasserstoffentwicklung zu Nickelhydroxyd oxydiert. Ist aber eine leicht oxydierbare Substanz in der wässrigen Lösung vorhanden, die als Sauerstoffacceptor wirkt, so bleibt das *Raney-Nickel* unverändert, es wirkt als Oxydationskatalysator. So werden Hypophosphite in Gegenwart von *Raney-Nickel* unter lebhafter Wasserstoffentwicklung zu Phosphiten, Stannite zu Stannaten oxydiert. Bei den Hypophosphiten verläuft die Reaktion quantitativ. Es läßt sich auf ihr eine acidimetrische Bestimmungsweise von unterphosphoriger Säure aufbauen. Neben der Wirkung als Oxydationskatalysator bewahrt das *Raney-Nickel* seine Funktion als Wasserstoffüberträger. Gibt man zu einer Lösung von Hypophosphit eine ungesättigte Verbindung, z. B. phenylisocrotonsaures Natron, so erhält man einerseits Natriumphosphit und andererseits phenylbuttersaures Natrium.

Die Oxydation von Alkohol durch Luft oder Sauerstoff wird durch das aktive Nickel beschleunigt. Alkoholische Suspensionen oxydieren sich beim Stehen an der Luft langsam unter Bildung von Aldehyden und Säuren. Schüttelt man die Suspension, so sind schon nach wenigen Minuten Aldehyde oder Ketone nachzuweisen. In Gegenwart von Sauerstoff erfolgt die Oxydation unter Entflammung.

#### **Raney-Nickel als Dehydrierungskatalysator.**

Im Anschluß an die Oxydation seien die wenigen Erfahrungen behandelt, die mit *Raney-Metallen* als Dehydrierungskatalysatoren gemacht worden sind. Mit der Wirkung von Nickel haben sich *Paul*<sup>21)</sup> und *Palfrey u. Sabatay*<sup>22)</sup> befaßt. Danach wirkt dieses schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen auf Alkohole ein; Isopropylalkohol wird schon bei seinem Siedepunkt dehydriert. Der Umsatz ist allerdings für präparative Zwecke zu gering. Besser werden die Ausbeuten mit steigendem Siedepunkt der Alkohole, ohne daß jedoch die Dehydrierung quantitativ verläuft. Der Grund dafür liegt nicht in einem Nachlassen der Aktivität des Katalysators, da dieser bei neuen Versuchen eine ungeschwächte Wirkung zeigt. *Paul* glaubt, daß der Dehydrierungsvorgang dadurch zum Stillstand kommt, daß die gebildeten Aldehyde und Ketone infolge ihrer ungesättigten Struktur von *Raney-Nickel* stärker absorbiert werden als die Alkohole. Er stützt diese Annahme durch die Beobachtung, daß Äthylenderivate die Dehydrierung der Alkohole verlangsamen, Acetylenverbindungen sie ganz verhindern. Diese Erklärung ist um so einleuchtender, als *Schwab u. Zorn*<sup>3)</sup> den Sitz der aktiven Stellen beim *Raney-Nickel* nicht an der Oberfläche, sondern im Innern der Kristallite vermuten, der Katalysator wird bei den Dehydrierungen durch das absorbierte Reduktionsprodukt verstopt. Umgekehrt erklärt die Annahme der aktiven Stellen im Innern des Kontaktes seine Aktivität als Hydrierungskatalysator. Der schnell diffundierende Wasserstoff wird immer in großer Konzentration in der Nähe der aktiven Stellen sein.

Die Dehydrierung der Alkohole an *Raney-Nickel* ist nicht die einzige dabei auftretende Reaktion. Sie ist begleitet von Hydrierungen, die einen Teil der Alkohole in Kohlenwasserstoffe überführen oder bei ungesättigten Alkoholen die Doppelbindung hydrieren. Aus Zimtalkohol bilden sich bei 140° neben Hydrozimtaldehyd Hydrozimtalkohol, Propyl- und Propenylbenzol. Beim Furfuralkohol entstehen 22% Methylfuran. Der Allylalkohol erhitzt sich bei Zugabe von *Raney-Nickel* bis

zum Sieden und gibt 66% Propionaldehyd und 16% Methyläthylacrolein, letzteres aus der Aldolisierung eines Teils des gebildeten Propionaldehyds.

Für Dehydrierungen in der Gasphase scheint *Raney-Nickel* noch nicht untersucht zu sein. *Raney-Kupfer*, *Raney-Kobalt* und *Raney-Ni-Cu* (mit 35% Cu) erweisen sich bei höheren Temperaturen als gute Dehydrierungskatalysatoren, die dem reduzierten Kupfer überlegen sind. Die Dehydrierung von Alkoholen beginnt über *Raney-Kupfer* schon bei 170°, sie verläuft sehr gut bei primären Alkoholen bei etwa 300°, bei sekundären Alkoholen bei 250°. *Raney-Kobalt* ist noch wirkungsvoller, es beginnt schon bei 100—175° Wasserstoff abzuspalten, dehydriert primäre Alkohole gut bei 200—250°, während es für sekundäre Alkohole schon bei 200° genügend schnell arbeitet.

Das aktive Ni-Cu hat die Wirksamkeit des aktiven Kobalts und verursacht trotz seines Nickelgehaltes keinerlei Nebenreaktionen.

Zu den Dehydrierungen gehört auch die Beobachtung von *Delépine u. Horeau*<sup>23)</sup>, daß *Raney-Nickel* die *Cannizzarosche* Reaktion beschleunigt oder auslöst. Die *Cannizzarosche* Reaktion besteht bekanntlich darin, daß gewisse Aldehyde unter dem Einfluß von Alkali in die entsprechenden Alkohole und Säuren übergehen. Der Reaktion unterliegen nur bestimmte Aldehyde, deren klassischer Vertreter der Benzaldehyd ist. Bei diesem verläuft die Reaktion schon so schnell, daß sie von *Raney-Nickel* kaum beeinflußt wird. Bei Formaldehyd verläuft sie langsam: in etwa 3%iger Lösung sind in 30 h 50% des Formaldehyds in Methylalkohol und Ameisensäure disproportioniert. In Gegenwart von *Raney-Nickel* findet ein Umsatz von fast 100% je nach der zugesetzten Menge des Katalysators in etwa 1/2—3 h statt. Butyraldehyd erleidet durch Alkali eine Aldolkondensation, in Gegenwart von *Raney-Nickel* tritt *Cannizaro* ein. Wie Butyraldehyd verhalten sich die Monosaccharide, die durch Alkali erst in Gegenwart von *Raney-Nickel* quantitativ zu den entsprechenden Alkoholen und Säuren umgelagert werden. Bei genügender Konzentration des *Raney-Nickel* kann hier die *Cannizzarosche* Reaktion auch ohne Alkali ausgelöst werden<sup>24)</sup>. Platin verhält sich ähnlich dem *Raney-Nickel*. In Gegenwart von leicht hydrierbaren Verbindungen tritt keine *Cannizzarosche* Reaktion ein, die zugesetzten Verbindungen werden hydriert, der Zucker wird quantitativ zur entsprechenden Säure dehydriert. *Delépine u. Horeau* konnten damit eine weitere experimentelle Bestätigung für die *Wielandsche* Theorie der Oxydation von Aldehyden zu Carbonsäuren geben, daß diese Oxydation in Wirklichkeit eine Dehydrierung der Hydratform der Aldehyde sei. Diese Dehydrierung führt in Gegenwart eines geeigneten Wasserstoffacceptors zur Carbonsäure, bei Fehlen eines Acceptors äußert sie sich als *Cannizzarosche* Reaktion, indem der Aldehyd selbst die Rolle des Wasserstoffacceptors übernimmt.

#### **Sonstige Reaktionen des *Raney-Nickels*.**

Bei der Hydrierung der 2,6-Dimethyl-dihydropyran-3-carbonsäure, die man durch Oxydation des dimeren Crotonaldehyds erhält, konnten *Delépine u. Horeau*<sup>25)</sup> die Wanderung der Doppelbindung in dieser Carbonsäure unter dem Einfluß von *Raney-Nickel* beobachten. Sie fanden bei der Hydrierung neben der Tetrahydropyran-carbonsäure 10% einer Dihydropyran-carbonsäure, die isomer mit der Ausgangssäure war. Diese Säure war entstanden durch Wanderung der Doppelbindung von 3,4 nach 2,3. Die Säure ließ sich isolieren, weil sie unter den angewandten Bedingungen nicht hydriert werden kann. Diese Umlagerung findet in der Kälte langsam (21% nach 6 h), in der Wärme schnell statt (60% in 1 h bei 100%). Derartige umlagernde Wirkungen sind auch bei Hydrierungen mit anderen Katalysatoren beobachtet worden. Es sei nur an die Wanderung der Doppelbindung bei der Fetthärtung erinnert und an Umlagerungen, die in der Terpenreihe z. B. durch Palladium bewirkt werden.

Beim Hydrieren von Aldoximen mit *Raney-Nickel* beobachtete *Paul*<sup>26)</sup> die Bildung kleiner Mengen Säureamide als Folge der Umlagerung der Aldoxime. Diese Umlagerung wird durch das *Raney-Nickel* ausgelöst und tritt schon in der Kälte ein. Einige Oxime erwärmen sich bei Zugabe von *Raney-Nickel* beträchtlich unter teilweiser Umlagerung. In siedenden

<sup>20)</sup> Bull. Soc. chim. France (5) **6**, 855 [1939]; *Aubry*, ebenda (5) **4**, 1974 [1937].

<sup>21)</sup> Ebenda (5) **5**, 1592 [1938]; C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **208**, 1519 [1939].

<sup>22)</sup> Ebenda **208**, 109 [1939].

<sup>23)</sup> Bull. Soc. chim. France (5) **4**, 1524 [1937].

<sup>24)</sup> *Delépine u. Hanegraaff*, ebenda (5) **4**, 2091 [1937].

<sup>25)</sup> Ebenda (5) **5**, 339 [1938].

<sup>26)</sup> Ebenda (5) **4**, 1115 [1937].

Alkohol oder bei Wasserbadtemperatur ist die Umlagerung in wenigen Stunden beendet. Die Ausbeute an Säureamiden liegt durchschnittlich bei 75—100%. Bei höheren Temperaturen verläuft die Reaktion stürmisch, wie bei ihrem exothermen Verlauf nicht anders zu erwarten ist. Welche Rolle das Raney-Nickel bei der Umlagerung spielt, ist nicht eindeutig festgestellt. Die Oxime bzw. deren Lösungen färben sich bei der Zugabe des Nickels tiefrot. Eine geringe Menge des Katalysators geht in Lösung. Das gelöste Metall bewirkt für sich die Umlagerung oder führt sie nach Abtrennen des nicht angegriffenen Raney-Nickels zu Ende. Man findet beim Veraschen des roten Rückstandes aus der Behandlung z. B. von Furfuroloxim mit Raney-Nickel auf 100 g Oxim 0,5 g Metalloxyde. In diesem Oxydrückstand ist neben Nickel Eisen und Aluminium enthalten. Der Anteil der beiden letzteren ist jedoch weit größer, als dem Gehalt des Raney-Nickels an beiden Metallen entspricht. Die gleiche umlagernde Wirkung ist bisher erst beim reduzierten Kupfer beobachtet worden. Die Umlagerungstemperatur der Oxime liegt bei dessen Verwendung aber erst bei 200°, die Ausbeuten betragen nur etwa 6%. Während aber das Kupfer sowohl die Umlagerung von Ketoximen als auch von Aldoximen auszulösen vermag, wirkt das Raney-Nickel nur auf Aldoxime.

Sehr groß ist die Affinität von Raney-Nickel zu anorganisch und organisch gebundenem Schwefel. Die Wirkung des Raney-Nickels auf Schwefelverbindungen ist keine katalytische. In der Kälte entzieht es dem Natriumthiosulfat<sup>27)</sup> ein Atom Schwefel unter Bildung von Natriumsulfit, eine Reaktion, die mit Kupfer erst bei Temperaturen über 100° stattfindet. Bei 100° wird das Natriumsulfit völlig entschwefelt. Aus Antimonsulfid wird der Schwefel teilweise, aus Zinnsulfid ganz herausgenommen. Die Entschwefelung organischer Verbindungen erfolgt in wässriger oder alkoholischer Lösung meist schon in der Kälte<sup>28)</sup>. Als Nebenreaktion beobachtet man eine geringe Hydrierung und Wasserstoffentwicklung. So gibt z. B.

Schwefelkohlenstoff .....	Methan
Thioharnstoff .....	$\text{CH}_4$ ; $\text{NH}_3$ ; $\text{CH}_3\text{—NH}_2$
Benzylthioharnstoff .....	Toluol; $\text{NH}_3$ ; $\text{CH}_3\text{—NH}_2$
$\text{HS—CH}_2\text{—COOH}$ } $(-\text{S—CH}_2\text{—COOH})_2$ } .....	$\text{CH}_3\text{—COOH}$
$\text{HS—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SH}$ .....	$\text{CH}_3\text{—CH}_3$ in Wasser $\text{CH}_3\text{—COOH}$ in Alkohol $\text{CH}_3\text{—CHO}$
$\text{CH}_3\text{—CO—SH}$ .....	

Der Schwefel wird so leicht abgespalten, daß auf der Reaktionsfähigkeit des Raney-Nickels eine quantitative Bestimmungsmethode für organisch gebundenen Schwefel aufgebaut werden könnte, indem der Schwefelwasserstoff bestimmt wird, der durch die Zersetzung des entstandenen Nickelsulfids frei wird. Das sich bei diesen Reaktionen bildende Nickelsulfid wird zum Unterschied vom normalen Nickelsulfid schon von verd. Säuren leicht zersetzt.

### III. Hydrierungen mit Raney-Katalysatoren.

Nach dem übereinstimmenden Urteil von Forschern, die sich mit Hydrierungen mit Raney-Metallen eingehender befaßt haben, liegen in diesen Katalysatoren vor, die die bisherigen Hydrierungskatalysatoren durch ihre Aktivität übertreffen. Infolge dieser Aktivität ermöglichen sie die Anwendung milderer Reaktionsbedingungen, insbes. tieferer Temperaturen, bei der Durchführung von Hydrierungen. Man wird damit die Hydrierung mancher empfindlichen Substanz durchführen können, die bisher infolge von Nebenreaktionen und Spaltungen unbefriedigend verlief. Umgekehrt wird man bei stabileren Verbindungen die bisher üblichen Reaktionsbedingungen anwenden können und dabei die Wasserstoffanlagerung in einem Bruchteil der bisher üblichen Zeit durchführen können. Bei dem immer noch wenig umfangreichen Versuchsmaterial und beim Fehlen systematischer vergleichender Versuche läßt es sich nicht voraussagen, ob die erhöhte Aktivität der Raney-Metalle bei allen Verbindungsklassen gleich stark in Augenschein treten wird. Es ist aus dem gleichen Grunde schwierig, ein objektives Werturteil über diese Katalysatorenklasse und ihre Vorteile zu fällen, selbst wenn man die Vergleichsmöglichkeit in Betracht zieht, die das reichhaltige Material bietet, das in zusammenfassenden Abhandlungen zusammengetragen ist.

<sup>27)</sup> Aubry, ebenda (5) 5, 1330 [1938].

<sup>28)</sup> Bouguilt u. Mitarb., C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 208, 657 [1939]; Bull. Soc. chim. France (5) 6, 34 [1939].

Letzten Endes muß hier das eigene Urteil auf Grund eigener Versuche entscheiden. Dafür ist die Voraussetzung allerdings bei der Verwendung der Raney-Metalle wie bei der Verwendung der bisher üblichen Hydrierungskatalysatoren: Vertrautsein mit den Eigenschaften und den Eigenarten des Katalysators, mit seiner Handhabung und seinem Anwendungsbereich und schließlich Berücksichtigung der Eigenschaften der zu hydrierenden Verbindungen und ihrer Hydrierungsprodukte.

Der Anwendungsbereich der einzelnen Metalle in ihrer aktiven Form scheint, soweit es sich jetzt schon beurteilen läßt, im wesentlichen dem Bereich zu entsprechen, in dem die einzelnen Metalle bisher verwendet worden sind. Bei manchen Hydrierungen wird das Nickel an die Stelle der Edelmetalle, vor allem des Palladiums treten können. Das Kobalt wird wahrscheinlich bei näherer Untersuchung auf manchem Gebiet verwendet werden können, in dem bisher ausschließlich Nickel verwendet worden ist. Bei der Hydrierung von Carbonsäuren und Carbonestern zu Alkoholen oder Carbonsäureamiden zu Aminen, wo Nickelkatalysatoren sich bisher als wenig geeignet erwiesen haben, kann das Raney-Nickel ebenfalls nur mit mäßigem Erfolg benutzt werden. Da derartige Versuche nicht ganz negativ verlaufen sind, besteht die Möglichkeit, daß sich für diese Hydrierung ein aktives Metall oder ein aktives Metallpaar finden läßt, die derartige Hydrierungen mit dem gleichen Erfolg durchzuführen gestatten wie bisher die Chromitkatalysatoren.

Der besseren Übersicht halber sind die Erfahrungen, die man mit Raney-Kontakten gemacht hat, im folgenden nicht nach Verbindungsklassen zusammengestellt, die hydriert worden sind, sondern nach den einzelnen Metallen, die als Hydrierungskatalysatoren gedient haben.

#### Raney-Eisen.

Von den drei Metallen der 8. Gruppe des Periodischen Systems: Eisen, Nickel, Kobalt, hat das Eisen die am schwächsten ausgebildete Fähigkeit, Wasserstoff zu übertragen. Daran ändert auch die Gewinnung eines aktiven Eisens über eine Legierung nicht viel. Seine Verwendung ist freilich erst von Paul u. Hilly<sup>29)</sup> untersucht worden. Danach vermag das aktive Eisen unter einem Druck von 100 at und bei Temperaturen, die um 100° liegen, Carbonyl-, Cyan- und Nitrogruppen ebenso wenig zu hydrieren wie Äthylenbindungen. Dagegen wird die Acetylenbindung verhältnismäßig leicht angegriffen und einheitlich zur Doppelbindung reduziert. Die Hydrierung verläuft quantitativ und ohne Nebenreaktionen, gleichgültig ob die dreifache Bindung am Ende der Kette liegt oder nicht. Die angewandten Drücke liegen zwischen 50 und 75 at bei Temperaturen von 100—135°.

#### Raney-Kupfer<sup>30)</sup>.

Unsere Kenntnisse vom aktiven Kupfer sind fast ebenso lückenhaft wie die vom aktiven Eisen. Es liegt anscheinend auch hier nur eine Arbeit mit den Versuchsergebnissen von Faucounau vor, der das aktive Kupfer beschrieben hat. Faucounau hat nur einige einfache ungesättigte Verbindungen und Carbonylverbindungen in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Die Versuche wurden einheitlich bei einem Aufangstdruck von 100 at unter Zusatz von 10% Katalysator durchgeführt. Von den untersuchten Acetylenverbindungen Phenylacetylen und 1-Heptin gibt das erstere mit frischem Katalysator bei 80° eine explosionsartige Zersetzung, mit einem älteren Kontakt Harze. Das Heptin gibt bei 100° ein Gemisch, das aus 60% Heptan neben Dihepten und Trihepten besteht. Beim Limonen wird bei 200° nur die Doppelbindung des Isopropylrestes hydriert, die Doppelbindung im Ring wird nicht angegriffen, es entsteht mit 90% Ausbeute Carvonthen. Entsprechend werden auch Cyclohexen und Pinen nicht angegriffen. Dagegen wird Allylalkohol schon unter 100° quantitativ in Propylalkohol umgewandelt. Das Raney-Kupfer liefert hier Ergebnisse, die den über reduziertem Kupfer in der Gasphase erhaltenen entsprechen, daß nur endständige Doppelbindungen reduziert werden, da Ipatiew mit Kupfer in flüssiger Phase unter Druck Pinen und Camphen zu gesättigten Produkten reduzieren konnte.

Während bei den bisher erwähnten Verbindungen das Raney-Kupfer keine besondere Wirkung erkennen läßt, macht

<sup>29)</sup> C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 208, 608 [1938]; Bull. Soc. chim. France (5) 6, 218 [1939].

<sup>30)</sup> Ebenda (5) 4, 58 [1937].

sich bei der Hydrierung der Carbonylverbindungen deutlich eine größere Aktivität bemerkbar, als sie das reduzierte Kupfer besitzt. Mit diesem lassen sich Aldehyde und Ketone in der Gasphase erst oberhalb 200° langsam und infolge der dehydrierenden Wirkung des Cu nur unvollständig in Alkohole umwandeln. In flüssiger Phase soll sich Aceton gar erst bei 280—300° zu 65% in Isopropylalkohol verwandeln lassen. Mit aktivem Kupfer ergeben Aldehyde bei 125—150° Alkohole in Ausbeuten von 70—98%. Ketone lassen sich mit den gleichen guten Ausbeuten bei 95—125° reduzieren. Auf diesem Gebiet dürfte dem aktiven Kupfer eine präparative Bedeutung vor allem für die Hydrierungen empfindlicher Carbonylverbindungen zukommen, zumal bei Kupfer die spaltenden und kondensierenden Eigenschaften nicht in dem Maße ausgeprägt sind wie bei Nickel.

Da sich das reduzierte Kupfer auch für die Reduktion anderer Verbindungen wie Nitrokörper, Nitrile, Oxime, Säureamide, Carbonsäuren und deren Ester eignet, wäre eine Erweiterung der Untersuchungen von Fauconnau mit aktivem Kupfer sehr zu begrüßen.

#### Raney-Kobalt.

Kobalt steht als Hydrierungskatalysator dem Nickel zwar schon sehr nahe, hat aber bis auf Spezialzwecke infolge seiner immer noch kleinen Aktivität kaum Verwendung gefunden. Es liegen anscheinend nur die wenigen Beobachtungen von Sabatier u. Senderens an Hydrierungen in der Gasphase vor, die dem Kobalt eine dem Nickel ähnliche aber schwächere Wirkung zuschreiben, eine Wirkung, die zudem schnell abklingt. Vergleiche zwischen diesen Ergebnissen von Sabatier und den mit Raney-Kobalt erhaltenen lassen sich nicht ziehen, da letztere ausschließlich aus Druckhydrierungen erhalten sind. Fauconnau führt seine Versuche<sup>31)</sup> den Versuchen mit aktivem Kupfer entsprechend durch, d. h. mit einem Wasserstofffangsdruck von 100 at. Äthylenverbindungen gegenüber erwies sich das Kobalt als der aktiver Katalysator. Es veranlaßt die Wasserstoffanlagerung an endständige Doppelbindungen wie an solche in Ringen. Die Temperatur liegt für Allylalkohol bei 100°, für Cyclohexen bei 110° und für Pinen bei 140—150°. Limonen gibt bei 175° ein Gemisch von überwiegend Carvomenthen (Absättigung der externen Doppelbindung) und Paramenthane (beide Doppelbindungen hydriert). Bei 200° wird schließlich auch der Benzolkern hydriert. Carbonylverbindungen gegenüber zeigt Raney-Kobalt eine Aktivität, die der des Kupfers entspricht, d. h. sie werden bei Temperaturen wenig über 100° reduziert. So gibt Aceton bei 100—110° quantitativ Isopropylalkohol, Benzaldehyd zu 85% Benzylalkohol.

Diese Angaben von Fauconnau bedürfen wahrscheinlich einer Korrektur, da Dupont<sup>32)</sup> zeigen konnte, daß das Kobalt

<sup>31)</sup> Bull. Soc. chim. France (5) **4**, 63 [1937].

## Mucinspaltende Fermente

Von Dr. KURT WALLENFELS

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Biologie

#### Die Substrate.

Der Name Mucin wurde ursprünglich allen Substanzen gegeben, die aus tierischen Körperteilen und -flüssigkeiten erhalten wurden und sich durch die hohe Viscosität ihrer Lösungen auszeichneten. Sie wurden gewonnen aus der Gelenkflüssigkeit<sup>1)</sup>, dem Glaskörper des Auges<sup>2)</sup>, den Schleimdrüsen im Mund<sup>3)</sup>, Magen<sup>4)</sup> und Darm<sup>5)</sup>. Als man ihren chemischen Bau näher kennenlernte, sah man, daß noch andere Substanzen in die gleiche Klasse von Verbindungen zu rechnen sind: die Kapselsubstanzen von verschiedenen Bakterien<sup>6)</sup>, die für die Blutgruppe A spezifische Substanz<sup>7)</sup>, die Mucoide aus Eiweiß<sup>8)</sup> und Serum<sup>9)</sup>, die spermaagglutinierende Substanz aus See-

<sup>1)</sup> G. v. Holst, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **43**, 145 [1904].

<sup>2)</sup> C. Th. Mörsner, ebenda **18**, 244 [1894]. <sup>3)</sup> O. Hammarsten, ebenda **12**, 163 [1888]. <sup>4)</sup> P. A. Levene: Hexosamine and Mucoproteins, New York 1925.

<sup>5)</sup> Wie <sup>4)</sup> und H. W. Florey u. H. E. Harding, J. Pathol. Bacteriology **39**, 255 [1934]. <sup>6)</sup> W. T. I. Morgan, Helv. chim. Acta **21**, 469 [1938]; M. Heidelberger u. F. E. Kendall, J. exp. Medicine **53**, 625 [1931].

<sup>7)</sup> K. Freudenberg u. O. Westphal, Sb. Heidelberger Akad. 1938, 1. Abhandlung; F. Schiff, Die Blutgruppensubstanzen, Jena 1931.

<sup>8)</sup> P. A. Levene u. T. Mori, J. biol. Chemistry **84**, 49 [1929]; P. A. Levene u. A. Rothen, ebenda **84**, 62 [1929]; E. G. Young, ebenda **120**, 1 [1937]; K. Meyer, R. Thompson, I. W. Palmer u. D. Khorazo, ebenda **113**, 303 [1936].

<sup>9)</sup> L. F. Hewitt, Biochemical J. **30**, 2229 [1936]; **31**, 360, 1047, 1534 [1937]; **32**, 26 [1938].

von Fauconnau durch Schlacken verunreinigt war und daß nach der Reinigung Limonen schon bei 140° und 25 atü reduziert wird. Gegen Raney-Nickel, das Limonen schon bei Zimmertemperatur und unter normalem Druck reduziert, ist die Wirkung immer noch mäßig. Mit aktivem Kobalt Reduktionen unter normalen Bedingungen durchzuführen, hat praktisch wenig Wert.

Auf ein Gebiet, in dem dem aktiven Kobalt eine praktische Bedeutung zukommt, ist durch das Amer. Pat. 2166183 von Du Pont hingewiesen. Du Pont verwendet hier das Co zur Reduktion von Dinitrilen und erhält in ausgezeichneten Ausbeuten die di-primären Amine. Bei 75—150 at und 120° entstehen in Gegenwart von Ammoniak in Ausbeuten von etwa 97% z. B. das 1,6-Diamino-hexan, 1,7-Diamino-heptan usw. bis 1,10-Diamino-decan aus den dazugehörigen Dinitrilen. Selbst ohne NH<sub>3</sub> werden 87% Diamin erhalten. Diese letzteren Ausbeuten lassen sich mit Ni nicht erzielen, da Nickel bei der Hydrierung von Nitrilen die Bildung von sekundären und tertiären Aminen ganz allgemein begünstigt. (Eine Ausnahme machen einige rein aromatische Nitrile.) Um mit Nickel brauchbare Ausbeuten an primären Aminen zu erhalten, muß in Gegenwart von Ammoniak oder Ammonsalzen gearbeitet werden<sup>33)</sup>. Raney-Kobalt wird ganz allgemein bei allen Hydrierungen, bei denen primäre Aminogruppen entstehen sollen, dem Nickel vorzuziehen sein, so außer bei der Reduktion von Nitrilen bei der Reduktion von Oximen und der katalytischen Anidierung von Carbonylverbindungen. Das reduzierte Kobalt ist für diese Reduktionen nicht aktiv genug.

#### Raney-Nickel.

Es gibt wohl kaum eine Klasse irgendwie ungesättigter Verbindungen, zu deren Hydrierung nicht schon Raney-Nickel verwendet worden ist. Eine Erfassung sämtlicher Angaben über die Verwendung von Raney-Nickel als Hydrierungskatalysator ist schwierig, da Raney-Nickel als Begriff in den Inhaltsverzeichnissen der chemischen Zeitschriften nur ungenügend berücksichtigt ist, bei den Referierungszeitschriften oft sogar in den Referaten fehlt. Neben Arbeiten, die sich mit Hydrierungen speziell an Raney-Nickel befassen, gibt es zahlreiche Einzelangaben über die Verwendung dieses Katalysators zu präparativen Zwecken. Eine Übersicht über amerikanische Arbeiten vorwiegend aus Adkins' Laboratorium gewinnt man aus der 1937 erschienenen Abhandlung von Homer Adkins: „Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper-Chromium Oxide and Nickel-Catalysts.“

Da diese Abhandlung in Deutschland nur wenig verbreitet sein dürfte, wird, soweit im folgenden daraus Angaben entnommen sind, auf die Originalarbeit verwiesen.

<sup>32)</sup> Mignonac, Brit. Pat. 282 083.

Eingeg. 16. September 1940. (Schluß folgt.) [A. 98].

igeleiern<sup>10)</sup> (Fertilisin von Lillie), Globuline aus Serum<sup>11)</sup> und Schilddrüse<sup>12)</sup>, ferner die schwefelsauren Mucoide aus Knorpel, Auge und Nabelschnur<sup>13)</sup>. Dieser Gruppe gehört auch das Heparin an<sup>14)</sup>, das im Körper die Blutgerinnung verhindert.

Im allg. werden die Mucine als Eiweißkörper angesehen, und auch im Generalregister des Chemischen Zentralblattes erscheinen sie als Untergruppe der Proteine. Dies ist aber nur bedingt richtig. Ihr chemischer Aufbau zeigt, daß man sie genau so gut oder besser zu den Polysacchariden rechnen könnte, denn für ihre kennzeichnende Eigenschaft, hochviscose Lösungen zu bilden, ist gerade der Polysaccharidanteil verantwortlich. Es sollen als hierher gehörig alle jene hochmolekularen Substanzen betrachtet werden, die sich aus Zuckern, Zuckersäuren, Aminozuckern und u. U. Aminosäuren zusammen-

<sup>10)</sup> R. Kuhn u. K. Wallenfels, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 458 [1939]; K. Wallenfels, Österr. Chemiker-Ztg. **43**, 187, [1940].

<sup>11)</sup> H. Bierry, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Assocées **118**, 702 [1934].

<sup>12)</sup> Stockinger u. M. Heidelberger bei K. Meyer, Cold Spring Harbor Sympos. quantitat. Biol. **6**, 100 [1938].

<sup>13)</sup> C. T. Mörsner, Skand. Arch. Physiol. **1**, 210 [1889]; P. A. Levene: Hexosamine und Mucoproteins, New York 1925; O. Fürth u. T. Bruno, Biochem. Z. **294**, 153 [1937].

<sup>14)</sup> E. Jorpes u. S. Bergström, J. biol. Chemistry **118**, 447 [1937].