

wertszeiten so kurz sind, daß eine Messung bei den bisher angewandten Trennungsmethoden unmöglich wird, läßt sich einstweilen nicht entscheiden. Eine getrennte Messung der einzelnen aktiven Isotope eines Elementes läßt sich nach einer ebenfalls auf dem Gebiete der natürlichen Radioaktivität angewandten Methode durchführen. In den meisten Fällen werden die Halbwertszeiten der einzelnen Isotope, oder ihrer Muttersubstanzen hinreichend verschieden sein, um bei langlebigen Körpern zunächst den Zerfall der kurzlebigen Isotope abwarten zu können. Dann erfolgt eine nochmalige chemische Abtrennung und Reinigung des gesuchten langlebigen Isotops, um die Auswertung der Messung nicht durch etwaige Umwandlungsprodukte der zerfallenen kurzlebigen Isotope zu erschweren. Bei kurzlebigen Substanzen dagegen wird man oft durch Wahl sehr kurzer Bestrahlungszeiten die Bildung störender Mengen von längerlebigen Isotopen unterdrücken können.

Bisher wurden Elemente zwischen den Ordnungszahlen 35 (Brom) und 58 (Cer) gefunden. Bezüglich etwa vorhandener Muttersubstanzen der Kerne mit der bisher kleinsten Ordnungszahl, dem Brom, konnten Hahn u. Straßmann aktive Selen-Isotope von 5 min bis zu einigen Monaten Halbwertszeit ausschließen, vorausgesetzt, daß nicht extrem weiche Strahlung oder außergewöhnlich schwache Beteiligung den Nachweis unmöglich gemacht haben⁹⁾.

Bei der großen Zahl der bis jetzt bekannten Substanzen, die mit Schwefelwasserstoff aus mineralsaurer Lösung fällbar sind, mußten die bisherigen „Transurane“ gestrichen werden, wenn auch noch nicht alle damals aufgefundenen Körper identifiziert werden konnten.

Nun wird aber, wie Hahn, Meitner u. Straßmann fanden, von langsamen Neutronen bestimmter Energie durch einen Einfangprozeß ein β -strahlendes Uranisotop mit der Halbwertszeit von 23 min gebildet: ${}_{92}^{238}\text{U} + {}_0^1\text{n} = {}_{92}^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta} {}_{93}^{239}\text{U}$, das als β -Strahler natürlich in ein Element 93, also ein Transuran übergehen muß. Aus den eingangs erwähnten Gründen wurde versucht, diese Tochtersubstanz durch Fällung mit Schwefelwasserstoff zu isolieren, doch waren alle unsere Versuche ohne Erfolg. Auch bei der Bestrahlung des Urans mit Neutronen von 17 MeV Energie entsteht, wie die japanischen Forscher⁶⁾ berichteten, ein β -strahlendes Uranisotop von ~6,5 Tagen Halbwertszeit, ${}_{92}^{238}\text{U} + {}_0^1\text{n} = {}_{92}^{237}\text{U} + 2{}_0^1\text{n}$, das ebenfalls ein Transuran bilden muß. Auch die Japaner versuchten ohne Erfolg, mit Schwefelwasserstoff ein Folgeprodukt aus dem Uran abzutrennen.

Durch die inzwischen erfolgte Beseitigung der Transurane war die Fällbarkeit der Elemente jenseits des Urans mit Schwefelwasserstoff wieder in Frage gestellt. Eine eingehende

⁹⁾ Auf die zahlreichen Literaturangaben über die Darstellung der einzelnen Spaltungsprodukte und ihrer Umwandlungen wurde hier verzichtet. Eine Literaturübersicht bis Herbst 1939 findet sich bei Hahn u. Straßmann, Physik. Z. **40**, 673 [1939]. Spätere Literaturangaben finden sich in den im Jahre 1940 in den „Naturwissenschaften“ veröffentlichten weiteren Arbeiten von Hahn u. Straßmann.

Untersuchung von McMillan u. Abelson¹⁰⁾ brachte dann den Beweis, daß tatsächlich mindestens ein β -aktives Folgeprodukt vom 23-min-Uran existiert. Mit ihren sehr starken Strahlenquellen bestrahlten sie eine sehr dünne Uranschicht. Der Spaltprozeß gibt den einzelnen Bruchstücken eine ausreichende Energie, um aus der Schicht herauszufliegen. Der Einfangprozeß dagegen, der zum 23-min-Uran führt, liefert keine genügend große „Rückstoßenergie“, so daß alles entstehende 23-min-Uran in der dünnen Schicht bleibt. Die in dieser Weise hergestellten Präparate waren so stark, daß die Eigenaktivität des Urans und seiner Folgeprodukte dagegen vernachlässigt werden konnte. Eine Prüfung der künstlichen Aktivität zeigte nun das Vorhandensein einer zweiten β -aktiven Substanz, die mit 2,3 Tagen Halbwertszeit abnahm. An Hand sehr starker Präparate (bis zu 11 mg Ra Äquivalent) konnten sie die chemischen Eigenschaften studieren und fanden einen Körper, der sehr starke Ähnlichkeit mit dem Uran aufweist, z. B. isomorph mit dem Natrium-Uranylacetat abgeschieden wird, in Ammoniumcarbonat löslich ist, mit Ammoniak gefällt werden kann, der aber im Gegensatz zum Uran durch schweflige Säure in saurer Lösung leicht reduziert wird und dann wie Uran IV, Thorium oder die seltenen Erden als Fluorid abgeschieden werden kann. Auf Grund dieser Eigenschaften führten sie eine Trennung vom 23-min-Uran durch und konnten daraus in Abständen von 20 min eine größere Zahl von Abtrennungen vornehmen. Die dabei erhaltenen Ausbeuten an Element 93 nahmen natürlich entsprechend der mit 23 min Halbwertszeit abnehmenden Muttersubstanz ebenfalls ab; die Anfangsintensitäten ergaben im logarithmischen Maßstab gegen die Zeit aufgetragen einen Abfall von 23 min Halbwertszeit, während die einzelnen abgetrennten Proben mit einer Halbwertszeit von 2,3 Tagen abnahmen. Damit war ein einwandfreier Beweis für die Nachbildung eines Transurans aus dem 23-min-Uran geliefert worden. Für das von den Japanern gefundene Uran von 6,5 Tagen Halbwertszeit ist also vorläufig ebenfalls mit einem Isotop des Elementes 93 als Folgeprodukt zu rechnen. Eine Isolierung und damit eine Beschreibung der chemischen Eigenschaften des aus dem β -strahlenden Element 93 entstehenden Elementes 94 ist bisher noch nicht gelungen, doch konnte die untere Grenze der Halbwertszeit auf 10^5 – 10^8 Jahre geschätzt werden¹¹⁾.

Die Aussicht, Transurane aus natürlichen Uranvorkommen isolieren zu können, muß einstweilen ebenfalls als gering bezeichnet werden, da einmal Uranerze, die Beryllium führen, also einer nennenswerten Neutronenbestrahlung ausgesetzt waren, so gut wie nicht bekannt sind, und andererseits eine Halbwertszeit von 10^5 – 10^8 Jahren zu klein ist, um zu einer gewichtsmäßig bequem abtrennbaren Menge eines Transurans zu führen.

Eingeg. 22. März 1941. [A. 23.]

¹⁰⁾ Physic. Rev. **57**, 1185 [1940].

¹¹⁾ E. McMillan u. P. H. Abelson, l. c.; L. A. Turner, Physic. Rev. **57**, 950 [1940].

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

13. Hydrierungen mit Raney-Katalysatoren

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

(Fortsetzung von S. 234 und Schluß)*)

Hydrierungen von Äthylenbindungen.

„Der Raney-Katalysator gestattet die Durchführung von Hydrierungen bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur und einem niederen Druck, als sie für einen nach Sabatiers Methode hergestellten Katalysator notwendig sind.“ Dies ist das Urteil von Dupont³³⁾ in einer Arbeit über die Hydrierung von Doppelbindungen an Raney-Nickel. Er stellt es mit Campbell u. O'Connor³⁴⁾ in seiner Eignung für partielle Wasserstoffanlagerung auf eine Stufe mit Palladium.

Die Hydrierung von Äthylenbindungen läßt sich bei Normaltemperaturen und Normaldruck durchführen. Dabei findet die Reduktion einer endständigen Doppelbindung wie im n-Hepten, Styrol, 1-Phenyl-propylen, Safrol, Eugenol mit konstanter Geschwindigkeit statt.

³³⁾ Nach Abschluß dieser Arbeit erhielt Vt. Kenntnis von einem Vortrag von R. Paul über Raney-Nickel, der eine vorzügliche Zusammenstellung bietet und im Bull. Soc. chim. France (5) **7**, 296 [1940] veröffentlicht ist.

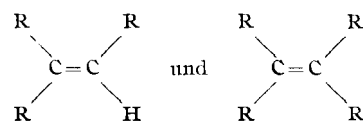
³⁴⁾ Bull. Soc. chim. France (5) **3**, 1021 [1936].

³⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **61**, 2897 [1939].

Ist die Doppelbindung sekundär in gerader Kette oder im Ring wie bei 2-Octen, Zimtalkohol und Cyclohexen, so findet die Anlagerung mit abnehmender Geschwindigkeit statt. Die Wasserstoffaufnahme findet insgesamt langsamer statt als bei der primären Äthylengruppe, wie die Beispiele von Safrol und Isosafrol, Eugenol und Isoeugenol zeigen.

Ist die Doppelbindung tertiär, so wird sie i. allg. hydriert für den Fall, daß es sich um ein asymmetrisch disubstituiertes Äthylen handelt.

Liegen die Gruppierungen



vor, so erfolgt i. allg. keine Wasserstoffanlagerung.

Sind zwei Doppelbindungen auch in weiterem Abstand vorhanden, so aktivieren sie sich gegenseitig. Eine selektive

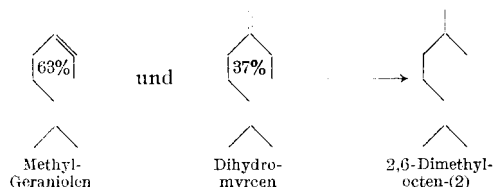
Hydrierung ist kaum durchführbar. Ist eine der Äthylengruppen tertiär, so wird sie nicht angegriffen. So wird beim Limonen die Isopropylidengruppe reduziert; es entsteht Carvomenthen. Sind zwei tertiäre Doppelbindungen in einem Molekül, so wird die eine hydriert.

Aus α -Terpinen erhält man Δ^3 -Menthen. Im α -Terpinen sind zudem die Doppelbindungen konjugiert. Bei konjugierten Doppelbindungen verläuft die partielle Hydrierung nicht einheitlich, es kann sowohl 1,4- als auch 1,2-Addition eintreten.

Als Beispiele seien die Hydrierungen des Myrcens³⁵⁾, eines Kohlenwasserstoffs aus dem Lemongrasöl, und des Allo-ocimens³⁶⁾, das bei der pyrogenen Spaltung des Pinens erhalten wird, angeführt.

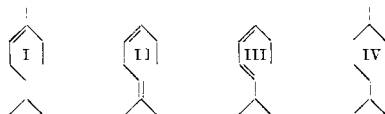


Beide Verbindungen besitzen drei Doppelbindungen, von denen beim Myrcen zwei, beim Allo-ocimen alle drei konjugiert sind. Das Myrcen nimmt unter Normalbedingungen insgesamt etwas über 1,3 Mol Wasserstoff auf. In der ersten Stufe wird mit gleichbleibender Geschwindigkeit ein H_2 absorbiert, es bilden sich unter gleichzeitiger 1,4- und 1,2-Addition die beiden folgenden Diene:



von denen nur das zweite weiterhydriert wird zum 2,6-Dimethyl-octen-(2). Mit Pd verläuft die Wasserstoffanlagerung ähnlich, die 1,4-Addition wird noch stärker bevorzugt.

Bei Allo-ocimen verläuft die Wasserstoffaddition anders. Der Kohlenwasserstoff nimmt sehr rasch 2 Mol Wasserstoff auf unter Bildung von 2,6-Dimethyl-octen-(5) (I) neben wenig 2,6-Dimethyl-octen-(6). Da nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff ein Kohlenwasserstoffgemisch erhalten wird, in dem noch viel Ausgangsmaterial enthalten ist, erhält man über den Reaktionsverlauf keinen rechten Aufschluß. Eine primäre Addition nämlich in 4,7-Stellung führt zum Dien II, das wie das isomere Methylgeraniolen mit Raney-Nickel kaum weiter reduziert wird. Eine Addition an den Enden des Systems gibt das Dien III, das beim Weiterhydrieren ein Gemisch der beiden sterischen Isomeren des Äthylenkohlenwasserstoffs IV geben soll.



Bei den ungesättigten Alkoholen übt die Stellung der Hydroxylgruppe anscheinend keinen Einfluß auf die Doppelbindungen aus. Zimtalkohol und Allylalkohol addieren Wasserstoff unter normalen Bedingungen. Zu präparativen Zwecken haben Smith u. Mitarb.³⁷⁾ das Raney-Nickel zur Herstellung von Dihydrocitronellol und Hexahydrofarnesol benutzt. Sie gingen dabei von Citronellol und Geraniol einerseits und Farnesol andererseits aus und fanden, daß Citronellol bei 150 at und 80–125° mit quantitativer Ausbeute das Dihydroderivat gibt. Beim Geraniol werden unter diesen Bedingungen nur 2 Atome Wasserstoff aufgenommen, die beiden weiteren erst bei 200° und Drucken bis zu 185 at (Ausbeute 90%). Das Farnesol verhält sich wie das Geraniol, die Ausbeute an Hexahydrofarnesol beträgt 90%. Die Annahme der Verfasser, daß die Hydroxylgruppe in Geraniol und Farnesol die Reduktion der benachbarten Doppel-

bindung stark behindere, dürfte nicht zutreffen, da Dupont³⁸⁾ Geraniol mit Raney-Nickel in der Kälte zu Citronellol hydriert hat, das seinerseits unter diesen Bedingungen nicht weiter hydrierbar ist. Analog verhält sich das isomere Linalool, bei dem nur die endständige Doppelbindung hydriert wird.

Durch die Carbonylgruppe werden Doppelbindungen, die nicht zu weit entfernt stehen, aktiviert. Steht eine primäre oder sekundäre Doppelbindung dagegen in Konjugation zur Carbonylgruppe, so addiert sie den Wasserstoff langsamer, die Reduktion greift ohne wesentliche Geschwindigkeitsänderung auf die CO-Gruppe über. So gibt Zimtaldehyd mit 1 Mol Wasserstoff Dihydrozimtaldehyd und Dihydrozimtalkohol neben unverändertem Ausgangsmaterial³⁹⁾. Ähnlich sind die Verhältnisse beim Benzalacetone, dessen Doppelbindung noch schwerer reduziert wird. Ist eine tertiäre Doppelbindung mit einer Carbonylgruppe konjugiert, so wird die Hydrierung beschleunigt und verläuft selektiver. Citral gibt mit 1 Mol Wasserstoff ein Gemisch von unverändertem Citral neben Citronellal und Citronellol, mit 2 Mol ausschließlich Citronellol. Die aktivierende Wirkung einer konjugierten CO-Gruppe zeigt sich bei der Hydrierung von Pulegenon und Camphoron⁴⁰⁾.

Im Pulegenon ist die Doppelbindung sekundär-tertiär, im Camphoron ditertiär, trotzdem werden beide Doppelbindungen unter normalen Bedingungen hydriert, die des Camphorons langsamer. Eine Carbonylverbindung mit zwei konjugierten Doppelbindungen liegt im β -Jonon vor. Dieses wurde von Kandel⁴¹⁾ bei 150 at und erhöhter Temperatur hydriert. Bis 65° erhält er unter Reduktion der externen Doppelbindung Dihydro- β -Jonon, bei 90° das Dihydro- β -Jonol, die Doppelbindung im Ring wird nicht angegriffen. Ob diese Reaktionsbedingungen nötig sind, ist fraglich, da Ruzicka⁴²⁾ die Reduktion zum Dihydrojonon mit einem nicht näher angegebenen Nickelkatalysator bei normalem Druck durchgeführt hat.

Auch in ungesättigten Carbonsäuren wird die Doppelbindung i. allg. unter normalen Bedingungen hydriert, so bei der Undecylensäure, der Maleinsäure, der Fumarsäure und den Ölsäureestern. Auch hier wird der Wasserstoff an sekundäre Doppelbindungen langsamer angelagert als an primäre. Zur Herstellung alkylierter Acetessigester, Malonester und Bernsteinsäureester hat Wojcik⁴³⁾ eine Reihe Aldehydkondensationsprodukte der obigen Ester bei Zimmertemperatur und einem Druck von 100–200 at zu den Alkylestern reduziert und durchschnittlich Ausbeuten von über 90% erhalten. Unter hohem Druck reduzierten Allen u. Mitarb.⁴⁴⁾ einige ungesättigte Säuren in Form ihrer Alkalisalze. Sie gaben an, daß die Reduktion der Salze ungesättigter Carbonsäuren durch einen Überschuß an Alkali begünstigt werde. Wie hier schon eingeschaltet sei, untersuchen die Verfasser auch das Verhalten der Alkalisalze von Oxy-carbonsäuren bei der Hydrierung unter hohen Drucken und bei Temperaturen bis zu 250°. Dabei werden α - und γ -Oxysäuren nicht verändert. Aus β -Oxysäuren wird die Hydroxylgruppe abgespalten. Von Oxydicarbonsäuren gibt Äpfelsäure 93% Bernsteinsäure, Weinsäure bei 235° unter Abspaltung der einen Hydroxylgruppe und der einen Carboxylgruppe 71% Milchsäure.

Für die Hydrierung von Fetten empfehlen Bag u. Mitarb.⁴⁵⁾ eine Nickel-Aluminium-Legierung, aus der 8% Aluminium herausgelöst sind. Der Kontakt arbeitet unter Normaldruck bei etwa 100°. Weiter hat sich Escourrou⁴⁶⁾ eingehend mit der Hydrierung von Fetten in Gegenwart von Raney-Nickel unter vermindertem Druck beschäftigt. Auf diese Arbeiten sei nur hingewiesen.

Über den Einfluß der Carboxylgruppe auf die Doppelbindungen lassen sich aus den partiellen Hydrierungen von Sorbinsäure und Muconsäure⁴⁶⁾ Schlüsse ziehen. Das Ergebnis der Versuche, die außer mit Raney-Nickel mit Platin

³⁵⁾ Dupont u. Desreux, Bull. Soc. chim. France (5) 4, 422 [1937].

³⁶⁾ Dupont u. Mitarb., ebenda (5) 5, 322 [1938].

³⁷⁾ J. org. Chemistry 4, 334 [1939].

³⁸⁾ Bull. Soc. chim. France (5) 4, 2016 [1937].

³⁹⁾ Delépine u. Hanegraaff, ebenda (5) 4, 2087 [1937].

⁴⁰⁾ Calas, ebenda (5) 6, 1391 [1939].

⁴¹⁾ O. R. heb. Séances Acad. Sci. 205, 994 [1937].

⁴²⁾ Helv. chim. Acta 17, 637 [1934].

⁴³⁾ J. Amer. chem. Soc. 56, 2424 [1934].

⁴⁴⁾ Ebenda 61, 843 [1939].

⁴⁵⁾ Bull. Soc. chim. France (5) 5, 1184 [1938]; ebenda (5) 6, 191 [1939]; ebenda (5) 6, 360 [1939]; ebenda (5) 7, 180 [1940].

⁴⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1934, 1929.

und Palladium durchgeführt worden sind, zeigen die folgenden Tabellen:

Sorbinsäure $\text{CH}_3\text{OH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$			
	Pt	Pd	R-Ni
	%	%	%
Ausgangsmaterial	44	—	4
α -Dihydrosäure	7	68,5	83
β -Dihydrosäure	5	—	?
γ -Dihydrosäure	—	2,3	0,1
Capronsäure	44	—	3
Ungetrenntes (mit β -Dihydrosäure)	—	11,2	9,6

Muconsäure $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$			
	Pt	Pd	R-Ni
	%	%	%
Ausgangsmaterial	40,3	10,8	26,0
α -Dihydrosäure	11,3	56,3	31,6
β -Dihydrosäure	7,5	14,8	15,0
Adipinsäure	40,3	10,8	26,9
Rest	—	7,3	—

Bei der Sorbinsäure erfolgt die Addition im wesentlichen an der mit der Carboxylgruppe nicht konjugierten Doppelbindung. Die Addition an der benachbarten Doppelbindung sowie an den Enden der Konjugation ist verschwindend gering. Das Raney-Nickel gibt dem Palladium an selektiver Wirkung nicht viel nach. Bei der Muconsäure mit ihrem symmetrischen Molekül findet keine ausgesprochen selektive Addition statt. Man erkennt aber, daß die 1,2-Addition um so stärker bevorzugt wird, je selektiver der Katalysator wirkt. Das Raney-Nickel steht in diesem Beispiel zwischen Palladium und Platin.

Hydrierung von Acetylenbindungen.

Die Hydrierung von dreifachen Bindungen mit Raney-Nickel ist wenig untersucht. Lediglich Dupont⁴⁷⁾, Campbell u. O'Connor³⁴⁾ scheinen sich damit beschäftigt zu haben. Sie arbeiten beide bei Zimmertemperatur (sofern der exotherme Verlauf der Reduktion das zuläßt), Dupont bei Normaldruck, Campbell dagegen bei 3–4 atü. Die Ergebnisse sind im wesentlichen dieselben.

Endständige Acetylenbindungen werden mit großer Geschwindigkeit zu Äthanderivaten reduziert, ohne daß nach Aufnahme des ersten Mols Wasserstoff ein merkbarer Abfall der Aufnahmegeschwindigkeit eintritt. Die Hydrierung verläuft nicht allzu selektiv, da nach Abbrechen der Reaktion nach Aufnahme von 1 Mol H_2 z. B. bei Phenylacetylen noch 15%, bei n-Heptin noch 5% Ausgangsmaterial vorhanden sind. Für präparative Zwecke spielt dies hier keine so große Rolle, da diese Acetylene als Salze leicht von den Äthylenen abzutrennen sind.

Steht die Acetylenbindung in der Kette, so addiert sie mit gleichbleibender Geschwindigkeit Wasserstoff bis zur Bildung der Äthylenbindung. Die weitere Reduktion erfolgt mit fallender Geschwindigkeit, so daß die Kurve der Wasserstoffaufnahme einen Knick aufweisen kann. Bei den asymmetrischen Acetylenen (Octin-(2), 1-Methoxy-octin-(2), 1-Carboxy-alkyl-octin-(2), Phenyl-methylacetylen) ist der Geschwindigkeitsabfall nicht so stark wie bei den symmetrischen Dialkylacetylenen, von denen schließlich beim Diphenylacetylen nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff die Hydrierung stehenbleibt. In den meisten Fällen lassen sich die Olefine in reiner Form gewinnen, wenn die Hydrierung nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff unterbrochen wird. Im allg. entstehen die *cis*-Formen der Olefine.

Hydrierung der Carbonylgruppe.

Eine Arbeit, die sich ausschließlich mit der Hydrierung von Carbonylverbindungen mit Raney-Nickel befaßt, stammt von Delépine u. Horeau⁴⁸⁾. Ausgehend von der Beobachtung, daß bei der Hydrierung der Pinonsäure, einer Ketocarbonsäure, die Hydrierung erst richtig in Gang kam, wenn mehr Alkali verwendet wurde, als zur Bildung des neutralen Salzes notwendig war, haben die Verfasser bei der Hydrierung von etwa 40 der verschiedensten Carbonylverbindungen den Einfluß von kleinen Alkalizugaben untersucht. An sich ist der günstige Einfluß von Alkali auf Hydrierungen schon vor Delépine bekannt gewesen, es fehlte aber die systematische Auswertung der Beobachtung, wie sie hier für die Reduktion der Carbonylgruppe gemacht worden ist.

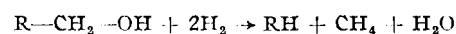
Die Beobachtungen Delépines können etwa folgendermaßen zusammengefaßt werden. Raney-Nickel vermag Carbonylverbindungen unter Normalbedingungen zu hydrieren. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme ist bei den einzelnen Verbindungen sehr verschieden. Eine Aktivierung des Nickels mit kleinen Mengen Edelmetallen wie Pt oder Pd hat keinen großen Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit. Setzt man den Carbonylverbindungen kleine Mengen Alkali zu, so erfolgt eine Steigerung der Aufnahmegeschwindigkeit auf das Drei- bis Vierfache, in einzelnen Fällen bis auf das Zehnfache. Bei dem mit Edelmetallen aktivierten Raney-Nickel ist der Alkalieinfluß noch stärker, hier erst macht sich die Aktivierung mit Edelmetall bemerkbar. Eine Erklärung für die Wirkung des Alkalis ist schwer zu geben. Eine Enolisierung, also eine Aktivierung der zu reduzierenden Substanz, ist nicht anzunehmen, da die Wirkung auch bei nicht enolisierbaren Carbonylverbindungen eintritt. Es muß sich also um eine Aktivierung des Katalysators selbst handeln. Mit dieser Frage haben sich Foresti u. Chiume⁴⁹⁾ auseinanderzusetzen versucht.

Maßgebend für die guten Ergebnisse von Delépine ist sicherlich, daß er für seine Versuche ein ganz frisches Raney-Nickel verwendet, das durch die Alterung noch nichts von seiner Aktivität eingebüßt hat. Er zersetzt zu diesem Zweck die der gebrauchten Ni-Menge äquivalente Menge Legierung unmittelbar vor dem Versuch, ein Vorgang, der bei den kleinen in Frage kommenden Mengen nur wenig Zeit in Anspruch nimmt. Das gleiche Verfahren wenden Reichstein u. Gätzs⁵⁰⁾ zur Dosierung von sehr kleinen Mengen Nickel bei der Durchführung von Hydrierungen mit kleinen Substanzmengen an.

Delépine führt seine Versuche an einfachen Ketonen durch, an ungesättigten Ketonen, bei denen er zeigen kann, wie nach Abklingen der Wasserstoffaufnahme für die Doppelbindungen auf Zusatz von etwas Natronlauge die Weiterreduktion der CO-Gruppe mit großer Geschwindigkeit neu einsetzt. CO-Gruppen, die auf beiden Seiten von verzweigten Ketten begrenzt sind, werden bei Normalbedingungen nicht angegriffen. Die gleiche Erscheinung zeigt sich bei cyclischen Ketonen, die an den beiden benachbarten C-Atomen durch Alkylreste substituiert sind, wie Fenchon, Pulegonon und Camphoron, bei denen die Hydrierung der CO-Gruppe mit Pt zwar gelingt, aber nicht zu den Alkoholen, sondern zu den Kohlenwasserstoffen führt. Dagegen lassen sich Cyclohexanon, Campher und Cholestanon reduzieren. Aromatische Ketone (Benzophenon, Fluorenon) geben die Carbinole, Diketone (Acetylaceton) und Ketonalkohole (Benzil, Benzoin und ein Pinanolon) geben die Glykole, Ketosäuren und Ester (Acetessigester, Acetobernsteinsäureester, Ävulinsäure-, Mesoxalester) die entsprechenden Oxy Säuren bzw. deren Ester.

Bei Aldehyden sind die Ergebnisse meist gut. Man muß hier bei der Aktivierung mit Alkali berücksichtigen, daß in wechselndem Umfang die Cannizzaro-Reaktion und Kondensation eintreten können. Das gleiche gilt von der Reduktion der Zucker. Was die Einzelheiten bei der Durchführung der Hydrierungen angeht, so muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Kurz sei noch das Verhalten der Reduktionsprodukte der Carbonylverbindungen der primären und sekundären Alkohole bei der Hydrierung an Raney-Nickel bei hohen Temperaturen gestreift. Bei den sekundären Alkoholen wird oberhalb 200° die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung aufgesprengt, es entstehen die dazugehörigen Kohlenwasserstoffe. Die gleiche Spaltung findet man bei erheblich tieferen Temperaturen bei primären Alkoholen, die in α -Stellung einen Benzol- oder Pyrrolkern tragen, während der Furan- und Pyridinring einen wesentlich geringer lockernden Einfluß auf die C—O-Bindung haben. Bei den anderen primären Alkoholen tritt eine Spaltung der Kohlenstoffkette zwischen dem ersten und zweiten C-Atom ein. Es entsteht der nächst niedere Kohlenwasserstoff nach folgendem Schema:



wobei als primäre Stufe wahrscheinlich eine Abspaltung von Methanol anzunehmen ist, dessen weitere Hydrierung Methan ergibt. Bei den diprimären Glykolen werden die um 2 C-Atome

⁴⁷⁾ Bull. Soc. chim. France (5) 3, 1030 [1936].

⁴⁸⁾ Ebenda (5) 4, 31 [1937].

⁴⁹⁾ Gazz. chim. ital. 67, 408 [1937].

⁵⁰⁾ Helv. chim. Acta 21, 1497 [1938].

ärmeren Kohlenwasserstoffe gebildet. Bei den primär-sekundären Glykolen wird die Oxymethylgruppe abgespalten, die sekundäre Oxygruppe kann ebenfalls abgespalten werden⁵¹⁾. So liefern bei 250°

Tetradecanol-(1)	90%	Tridecan
Octadecanol-(1)	80%	Heptadecan
3-Cyclohexylpropanol-(1)	80%	Äthylcyclohexan
Decandiol-(1,10)	90%	Octan
Octadecandiol-(1,12)	75%	Heptadecan
Heptandiol-(1,4)	66%	Hexanol-3

Präparativ wurde Raney-Nickel von Reichstein u. Gätzl⁵⁰⁾ zur Reduktion eines aus der Nebennierenrinde gewonnenen Ketonalkohols der Cyclopentenophenanthrenreihe zum Glykol verwendet.

Shriner u. Teeters⁵²⁾ erwähnen die Verwendung von Raney-Nickel bei der Reduktion von 1-Keto-2-(p-dialkylaminobenzal)-tetrahydronaphthalinen zu 1-Oxy-2-(p-dialkylaminobenzyl)-tetrahydronaphthalinen bei gewöhnlicher Temperatur und einem Druck von 3 at, einen Fall, bei dem Pt nur die Reduktion der Doppelbindung, aber nicht der Ketogruppe ermöglicht.

Als weiteres Beispiel für die Hydrierung eines Amino-ketons mit Raney-Nickel sei die Reduktion des N-Acetyl-diacetonamins⁵³⁾ angeführt. Unter verhältnismäßig scharfen Reaktionsbedingungen (100—200 at, 160—170°) wird 1 Mol Wasserstoff aufgenommen unter Bildung des Acetylamin-alkohols, der sich als solcher nur in schlechter Ausbeute, in Form des durch Wasserabspaltung entstandenen Oxazins aber mit 80% Ausbeute isolieren läßt.

Stulman u. Adkins⁵⁴⁾ haben Hydrierungsversuche mit Raney-Nickel an 1,3-Diketonen der allgemeinen Formel $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—R}$ durchgeführt, in denen R für die Alkylreste von CH_3 bis C_6H_5 in normaler und verzweigter Kette steht. Die Hydrierung zu den Glykolen erfolgt bei 100—125° und 100 at mit Ausbeuten von 80—94%. Mehr Schwierigkeiten macht die Reduktion nur einer Ketogruppe, die zu den Ketolen führt. Obwohl dabei einheitlich die der CH_3 -Gruppe benachbarte CO-Gruppe zuerst angegriffen wird, ist eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Beginn der Hydrierung der zweiten CO-Gruppe nicht festzustellen. Man ist darauf angewiesen, die Hydrierungen nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff abubrechen. Die Ausbeuten sind mäßig, sie steigen vom Methylderivat mit 35% auf 66% beim n-Butyl- und 70% beim tert. Butylrest. Eine Ausbeutesteigerung wurde erzielt von 4% beim Methyl-, 20% beim sek. Butyl- und 17% beim tert. Butylderivat, wenn die Versuchsbedingungen so abgeändert wurden, daß das Druckgefäß zunächst mit Stickstoff bis zu einem Druck von 100 at gefüllt wird, zu dem der für die Halbhhydrierung notwendige Wasserstoff zugeedrückt wird. Man hydriert dann, bis der Wasserstoffpartialdruck verschwunden ist. Durch Wasserabspaltung entstehen aus den Ketolen ungesättigte Ketone, die bei 30—40° und 100 at zu gesättigten Ketonen hydriert werden. Die Hydrierung der 1,3-Diketone verläuft allerdings nicht immer so glatt wie bei diesen einfachen Vertretern⁵⁵⁾. Es können neben der Hydrierung zu Ketolen und Glykolen verschiedenartige Spaltungen auftreten, die je nach der Konstitution einen beträchtlichen Anteil im Reaktionsverlauf ausmachen.

Diketen wird an Raney-Nickel in Butyrolacton übergeführt⁵⁶⁾.

Kohlendioxyd wird schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zu Ameisensäure reduziert, wenn man in Gegenwart von Aminen arbeitet. Bei 80—100° erhält man die Formiate der verwendeten Basen, bei etwa 150° die Formylverbindungen⁵⁷⁾.

Einführung der Aminogruppe durch katalytische Reduktion.

Die Mehrzahl der Verfahren, die der Einführung einer Aminogruppe in eine organische Verbindung dienen, gehen über Zwischenprodukte, deren Reduktion das Amin liefert. Diese Reduktionen lassen sich sowohl mit chemischen Mitteln als auch katalytisch mit molarem Wasserstoff durchführen. Das letztere Verfahren besitzt den Vorteil, daß im Reaktions-

produkt außer gegebenenfalls notwendigen Lösungsmitteln keine fremden Stoffe vorhanden sind. Die Endprodukte können infolgedessen durch einfache Arbeitsvorgänge rein erhalten werden. Zu den hier zusammengefaßten Verfahren gehört die Reduktion von Nitro- und Nitrosoverbindungen, von Oximen, Azinen, Nitrilen und Iminverbindungen, sowie die direkte Umwandlung von Carbonylverbindungen in Amine nach Mignonac.

Die Reduktion von Nitro- und Nitrosogruppen zu Aminogruppen läßt sich schon mit den üblichen Nickelkatalysatoren leicht durchführen. Mit Raney-Nickel verlaufen die Reduktionen bei einfachen Nitroverbindungen i. allg. unter Normalbedingungen sehr schnell und glatt. Temperatursteigerungen von 100° können bei dem exothermen Reaktionsverlauf leicht eintreten. Bei komplizierteren oder schwer löslichen Nitroverbindungen sind mitunter schärfere Reaktionsbedingungen notwendig. Quelet u. Ducasse⁵⁸⁾ reduzieren den 3-Nitro-4-methoxy-benzylalkohol, dessen Acetat und den 3-Nitro-4-methoxy-benzaldehyd, bei denen die chemischen Reduktionsmittel versagen sollen, in quantitativer Ausbeute zu den entsprechenden Aminoalkoholen. Das 3,3'-Dinitro-4,4'-dimethoxy-diphenylmethan gibt wegen seiner Schwerlöslichkeit bei 110° in Alkohol reduziert die Diaminoverbindungen. Voris u. Spoerri⁵⁹⁾ hydrieren 2,4,6-Trinitro-m-xylol in Dioxan bei 90° und 3 at mit annähernd quantitativer Ausbeute zum reinen Triamin. Sie nehmen platinieren Raney-Kontakt und erhöhten Druck und Temperatur, da sich die dritte Nitrogruppe nur schwer reduzieren läßt.

Ruggli u. Preiswerk⁶⁰⁾ reduzieren im Laufe ihrer Untersuchung über Benzo-dipyridine Nitro-p-phenylen-diacylsäuren bei Zimmertemperatur zu Aminodiacylsäure, bei 75° unter gleichzeitigem Ringschluß zu Hydro-carbostyryl-7-propionsäure. Deren 6-Nitro- und 6,8-Dinitro-Derivate werden ebenfalls unter Ringschluß zu 1,5-Anthrazolin bzw. 4,5-Phenanthrolin-Derivaten reduziert.

o,o'-Dinitro-desoxybenzoin liefert gleichzeitig o,o'-Diamino-diphenyläthan und 2-(o-Aminophenyl)-indol⁶¹⁾. Stevinson u. Hamilton⁶²⁾ reduzieren Nitroarylsäuren zu Aminoarsäuren.

Auch die katalytische Reduktion von aliphatisch gebundenen Nitrogruppen gewinnt an Interesse, seit die direkte Nitrierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe gelungen ist, und damit zugleich Nitroalkohole leicht zugängliche Produkte geworden sind. Johnson u. Degering⁶³⁾ reduzieren eine Reihe von Nitroparaffinen in alkoholischer Lösung bei 40—50° und Drucken bis zu 110 at. Sie verwenden Raney-Nickel, weil andere Katalysatoren unbefriedigende Ausbeuten geben. Die Amine fallen in Ausbeuten von 82—94% an. Die Ausbeuten werden etwas verbessert durch Zusatz geringer Mengen Eisenchlorid bei der Reduktion. Die Reduktion von Nitroglykolen⁶⁴⁾ wird unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie die der Nitroparaffine.

Schließlich sei noch die Reduktion des Nitroguanidins angeführt⁶⁵⁾, die an Platin oder Raney-Nickel durchgeführt in erster Stufe Nitroso-guanidin liefert (55—59% bzw. 36—44%). Die weitere Reduktion zum Amino-guanidin verläuft mit Raney-Nickel in Methanol mit 75% Ausbeute bei Verwendung des Nitro-guanidins, mit 88% Ausbeute bei Verwendung des Nitroso-guanidins als Ausgangsmaterial. Die Ausbeute sinkt sehr schnell mit steigender Reduktionstemperatur. Beim α -Methyl- und α -Äthyl-nitroguanidin wird die Reduktion zur Nitrosoverbindung mit Nickel in neutraler Lösung, die Reduktion zur Aminoverbindung mit Platin in saurer Lösung durchgeführt.

Die Reduktion von Oximen wird sehr oft angewendet, um aliphatische Amine herzustellen. An sich müßte dies Verfahren an Bedeutung verloren haben, da die direkte katalytische Amidierung von Carbonylverbindungen nach Mignonac in den meisten Fällen anwendbar ist und den Umweg über das Oxim überflüssig macht. Es gibt allerdings eine Reihe von Carbonylverbindungen, deren direkte Amidierung Schwierigkeiten macht, so daß man in solchen Fällen auf die Herstellung der Oxime als Zwischenprodukte nicht verzichten kann.

⁵¹⁾ Adkins u. Wojcik, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1298 [1933]; Adkins u. Burdick, ebenda **56**, 438 [1934].

⁵²⁾ Smith u. Adkins, ebenda **60**, 408 [1938].

⁵³⁾ Sprague u. Adkins, ebenda **58**, 2689 [1934].

⁵⁴⁾ Boese jr., Ind. Engng. Chem. **32**, 16 [1940].

⁵⁵⁾ Farlow u. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2222 [1935].

⁵⁶⁾ Ebenda **60**, 896 [1938].

⁵⁷⁾ Ebenda **61**, 3303 [1939].

⁵⁸⁾ Bull. Soc. chim. France (5) **6**, 466 [1939].

⁵⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **60**, 935 [1938].

⁶⁰⁾ Ebenda **22**, 998 [1939].

⁶¹⁾ Ebenda **61**, 3194 [1939]; Amer. Pat. 2 174 498.

⁶²⁾ J. Amer. chem. Soc. **57**, 1298 [1935].

⁶³⁾ Helv. chim. Acta **22**, 478 [1939].

⁶⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **57**, 1298 [1935].

⁶⁵⁾ Amer. Pat. 2 174 242.

⁶⁶⁾ Lieber u. Smith, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2479 [1935]; **59**, 1834, 2287 [1937].

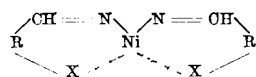
Zur Durchführung der Reduktion der Oxime mit reduziertem Nickel wendet man zweckmäßig erhöhten Druck und erhöhte Temperatur an. Raney-Nickel vermag Aldoxime⁶⁶⁾ schon unter normalen Bedingungen zu reduzieren. Es entstehen Gemische von primärem und sekundärem Amin, in denen der sekundäre Anteil beträchtlich sein kann.

Günstiger verläuft die Reduktion unter erhöhtem Druck. Die Reduktion der Ketoxime verläuft i. allg. unter Bildung von überwiegend primären Aminen, die man bei Drucken von etwa 50 at und Temperaturen um 70° in Ausbeuten von 80 % bis 95 % erhält.

Smith u. Adkins⁶⁷⁾ beschreiben ebenfalls die Reduktion einer Reihe von Oximen mit Raney-Nickel mit Ausbeuten von nur 45–64 % an primären Aminen. Hier sind die mäßigen Ausbeuten auf die reichlich hohe Temperatur von 125–150° zurückzuführen. Die Anwendung dieser Temperatur ist unverständlich, da Adkins selbst früher die optimale Temperatur für die Reduktion der Oxime an Raney-Nickel auf etwa 80° schätzte⁶⁸⁾.

Auch bei der Hydrierung von Nitrilen zu Aminen hat die Temperatur einen gewissen Einfluß auf den Verlauf der Reduktion und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte. Die Ergebnisse von Paty⁶⁹⁾, der bei der Hydrierung von Acetonitril und Benzylcyanid mit Raney-Nickel bei gewöhnlicher Temperatur in quantitativer Ausbeute Äthylamin und β -Phenyläthylamin erhalten hat, sind als besonders günstig anzusehen. Im allg. hat man auch unter diesen Bedingungen mit der Bildung von 10–25 % an sekundärem Amin zu rechnen. Bei Temperaturen von etwa 125° geben Schwogler u. Adkins⁷⁰⁾ ein Verhältnis von primärem zu sekundärem Amin von 3:1 bis 2:1 an. In ganz ungünstigen Fällen drehen sich diese Verhältnisse um. Gute Ausbeuten an primärem Amin werden erhalten, wenn man die Hydrierung in Gegenwart von Ammoniak durchführt⁷¹⁾. So erhalten Schwogler u. Adkins bei Zugabe von 2 Mol Ammoniak je Mol Nitril bei 125° und 150 at 90–95 % Aminopentan und Aminoheptan aus n-Butylcyanid und n-Hexylcyanid. Weitere Angaben über die Reduktion von Nitrilen finden sich bei Smith u. Adkins sowie bei Barbier⁷²⁾. Enthalten die Nitrile in geeigneter Stellung eine zweite reaktionsfähige Gruppe, so kann bei der Hydrierung Ringschluß eintreten. So entstehen aus β -Cyan-propionestern Pyrrolidone⁷³⁾, aus Trimethylencyanid Piperidin⁷⁴⁾.

Raney-Nickel zeigt die Eigentümlichkeit, in Gegenwart von Ammoniak und Aminen unter Bildung von Komplexsalzen in Lösung zu gehen⁷⁵⁾. Dabei sind die vom Raney-Nickel abgetrennten Reaktionsprodukte wesentlich intensiver gefärbt als bei der Verwendung von reduziertem Nickel. Dieser Tatsache hat es wahrscheinlich Delépine⁷⁶⁾ zu verdanken, daß er bei der Reduktion von Aminocyanpyrimidin auf dem Raney-Nickel einen tief rot bis orange gefärbten Niederschlag beobachten konnte. Dieser Niederschlag erwies sich als der Nickelkomplex eines Amino-Aldimins, der infolge seiner Schwerlöslichkeit bei der Reduktion des Nitrils ausgefallen war und sich der weiteren Reduktion entzogen hatte. Die nähere Untersuchung ermöglichte dann Delépine u. Jensen⁷⁷⁾, unter geeigneten Reaktionsbedingungen die Reduktion des Nitrils so zu leiten, daß das Aldimin zum Hauptprodukt wurde. Dem Nickelkomplex wird die Formel



zugeschrieben. Man sieht, daß die Nitrile in benachbarter Stellung eine Gruppe tragen müssen, die sich an der Komplexbildung beteiligen kann. Verwirklicht wurde dieser Reduktionsverlauf bis jetzt am 2-Methyl- und 2-Äthyl-4-amino-5-cyan-pyrimidin, am o-Aminobenzonitril und am o-Oxybenzonitril. Durch Hydrolyse der Komplexsalze kann man die dazugehörigen Aldehyde erhalten.

Die von Mignonac zuerst beobachteten und vor allem von Skita eingehend untersuchte direkte Verwandlung von Carbonylgruppen in Aminogruppen hat sich als wertvolle Bereicherung der präparativen Chemie erwiesen. Die Reaktion besteht bekanntlich darin, daß beim gemeinsamen Hydrieren von Carbonylverbindungen mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen die entsprechenden primären, sekundären oder tertiären Amine entstehen. Es ist hierbei nicht notwendig, die sich u. U. bildenden Zwischenprodukte wie Imine, Hydroamide oder Schiff'schen Basen herzustellen und zu isolieren. Die direkte Amidierung gibt i. allg. sehr gute Ausbeuten. Lediglich bei Aldehyden können Kondensationsprodukte auftreten, die ihre Entstehung einer Aldolkondensation verdanken. Hier kann der Raney-Katalysator von Vorteil sein, da er die Anwendung niedriger Temperaturen gestattet. Bei Verwendung von Ammoniak als Base entstehen in wechselnden Mengen primäre und sekundäre Amine. Sollen die primären Amine zum Hauptprodukt werden, so sind die Reaktionsbedingungen sorgfältig auf die umzusetzenden Carbonylverbindungen abzustimmen. Die wesentlichen Faktoren sind dabei die Temperatur und das Verhältnis von Ammoniak zu Carbonylverbindungen.

Die erforderlichen optimalen Temperaturen zwischen 40° und 100° können mit Raney-Nickel eingehalten werden, ohne daß die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein wird. Wenn daher Schwogler u. Adkins⁷⁰⁾ Carbonylverbindungen bei einem Verhältnis von 0,5 Mol CO-Verbindung zu 0,7 Mol Ammoniak bei 150° in Amine überführen wollen, so können sie mit 19–72 % nur mäßige Ausbeuten an primären Aminen erhalten. Fleury-Larsonneau⁷⁸⁾ arbeitet bei der Herstellung von 2-Amino-butan aus Methyläthylketon bei 60–120° und erhält 80 % primäres Amin. Die Ausbeute hätte sich erhöhen lassen, wenn der Ammoniaküberschuß größer gewählt worden wäre, da Ketone i. allg. einen größeren Ammoniaküberschuß erfordern als Aldehyde. Besonders günstig liegen die Verhältnisse bei den aromatischen Aldehyden, die bei 75° schon mit der theoretischen Menge Ammoniak bis zu 90 % primäre Amine ergeben⁷⁹⁾. Bei Ketonen vom Typ des Acetophenons liefert die direkte Amidierung auch in Gegenwart von Raney-Nickel schlechte Ergebnisse. Aus Acetophenon haben Schwogler u. Adkins nur 19 % α -Phenyläthylamin erhalten. Cuturier⁸⁰⁾ findet unter nicht näher angegebenen Bedingungen als Reaktionsprodukte 15 % α -Phenyläthylamin, 40 % Phenylmethylcarbinol neben unverändertem Ausgangsmaterial.

Die Nachbarschaft des Benzolkernes scheint hier die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe herabzusetzen, da auch das o- und das p-Methoxy-propiofenon nur geringe Mengen Amin neben Alkoholen geben. Das Benzylmethylketon verhält sich dagegen wieder normal und läßt sich mit fast quantitativer Ausbeute in das β -Phenyl-isopropylamin verwandeln. Wie das Benzylmethylketon verhalten sich aber wieder die Phenylketone, die in o- oder m-Stellung zur CO-Gruppe eine freie phenolische Hydroxylgruppe besitzen. o-Oxy- und m-Oxy-propiofenon geben in guten Ausbeuten die entsprechenden 2-(Oxyphenyl)-propylamine. Diese Amine sind auffallend zersetzlich, sie lassen sich nicht destillieren und hydrolysieren schon beim Auflösen in wäßriger Salzsäure. p-Oxy-propiofenon verhält sich wieder wie Acetophenon, d. h. es gibt Amine nur in schlechten Ausbeuten.

Von Diketonen hat Cuturier das Phenyl-propandion mit Methylamin zu d,l-Ephedrin mit „ziemlich guten Ausbeuten“ an Raney-Nickel hydriert, wobei zu beachten ist, daß Manske u. Johnson mit Platin⁸¹⁾ sowie Skita u. Mitarb. mit kolloidalem Palladium⁸²⁾ auch nur Ausbeuten um 50 % erhalten haben. Schwogler u. Adkins haben beim Hydrieren von Acetylaceton mit Ammoniak 28 % 2,5-Dimethylpyrrolidin und 59 % 2,5-Dimethylpyrrol erhalten. Acetylaceton wird quantitativ zu Acetamid gespalten.

Nach Mingoia⁸³⁾ sollen Magidson u. Mitarb. Raney-Nickel bei der Herstellung von 1-Diäthylamino-4-aminopentan aus 1-Diäthylamino-pentan-4-on (4) verwenden. Das Diamin ist ein Zwischenprodukt bei der Herstellung des Malariamittels Atebrin.

⁶⁶⁾ Paul, Bull. Soc. chim. France (5) 4, 1121 [1937].

⁶⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 60, 660 [1938].

⁶⁸⁾ Adkins: Reactions of Hydrogen, S. 91; s. a. Winans u. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 55, 2051 [1933].

⁶⁹⁾ Bull. Soc. chim. France (5) 5, 1276 [1938].

⁷⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 61, 3499 [1939]; s. a. Adkins: Reactions of Hydrogen, S. 54.

⁷¹⁾ Mignonac, Brit. Pat. 282 083. ⁷²⁾ Helv. chim. Acta 23, 524 [1940].

⁷³⁾ Winans u. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 55, 4167 [1933].

⁷⁴⁾ Paden u. Adkins, ebenda 58, 2487 [1936].

⁷⁵⁾ Grand Perrin, Bull. Soc. chim. France (5) 5, 112 [1938].

⁷⁶⁾ Ebenda (5) 6, 1539 [1938]. ⁷⁷⁾ Ebenda (5) 6, 1663 [1939].

⁷⁸⁾ Bull. Soc. chim. France (5) 6, 1576 [1939].

⁷⁹⁾ Winans, J. Amer. chem. Soc. 61, 3506 [1939].

⁸⁰⁾ O. R. heb. Séances Acad. Sci. 207, 845 [1938].

⁸¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 51, 580 [1929].

⁸²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 858 [1933].

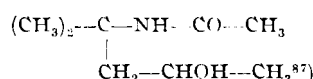
⁸³⁾ Ann. Chim. analyt. Chim. appl. 30, 190 [1940].

Die Alkylierung von Anilin mit Aldehyden und Wasserstoff führen Emerson u. Walters⁸⁴⁾ mit Raney-Nickel und Platinoxid durch. Sie geben dem Raney-Kontakt in Gegenwart von Natriumacetat als Kondensationsmittel den Vorzug und arbeiten bei Raumtemperatur und einem Druck von 3 at. Sie erhalten bei einem Verhältnis von Anilin zu Aldehyd wie 1:2 bis 1:5 Ausbeuten von 47–65 % an Monoalkylanilinen. Dazu kommen bei der Einführung des Äthyl- bis Amylrestes noch 10 % tertiäres Amin. Beim Heptyl- und Benzylrest treten diese nicht mehr auf.

Reduktion der Carboxylgruppe.

Es ist bereits weiter oben gesagt worden, daß es für die Reduktion der Carboxylgruppe noch keine brauchbaren Raney-Kontakte gibt. Bei Verwendung von Raney-Nickel ist in einigen Fällen eine Reduktion beobachtet worden. Die Ausbeuten an Reduktionsprodukten sind i. allg. nicht gut. Eine Ausnahme machen die cyclischen Derivate einiger Dicarbonsäuren. Für freie Säuren und normale Ester liegen anscheinend keine Beobachtungen vor. Bei den cyclischen Estern, den Lactonen, tritt eine geringe Umsetzung ein unter Bildung von cyclischen Äthern, so bei Butyrolacton und Valerolacton⁸⁵⁾, die bei 200° Tetrahydrofuran (9%) und α -Methyltetrahydrofuran (17%) geben. Auch der Lactonring im Octahydrocumarin wird zum Hexahydrochroman reduziert⁸⁶⁾. Hier sollen die Ausbeuten, wenn man von reinem Ausgangsmaterial ausgeht, fast quantitativ sein.

Unbefriedigend sind auch die Ausbeuten bei der Reduktion von Säureamiden zu Aminen. So wird der weiter oben erwähnte N-Acetylaminalkohol



bei 170° zum N-Äthylaminalkohol zu etwa 30 % weiter reduziert.

D'Ianni u. Adkins⁸⁸⁾ haben Raney-Nickel neben Cu-Chromit zur Reduktion der Piperidide einiger Oxycarbonsäuren herangezogen und erhalten mit Raney-Nickel die mäßigen Ausbeuten von nur 15–34 % Oxyalkylpiperidin.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei cyclischen Derivaten von Dicarbonsäuren. Phthalsäureanhydrid⁸⁹⁾ wird in guten Ausbeuten zu Phthalid reduziert. N-substituierte Succinimide geben mit Ausbeuten bis zu 70 % N-substituierte Pyrrolidone, substituierte Glutarimide, substituierte Piperidone⁹⁰⁾.

Reduktion halogenhaltiger Verbindungen.

Die Reduktion von halogenhaltigen Verbindungen kann zwei Ziele haben: den Ersatz der Halogenatome durch Wasserstoff oder die Reduktion irgendwelcher ungesättigten Gruppen unter Erhaltung des Halogens. Welche der beiden Reaktionen eintritt, hängt von den Reaktionsbedingungen, insbes. der Temperatur und der Bindung des Halogens ab. In den aromatischen Verbindungen haftet das Halogen i. allg. fester als in aliphatischen. Die Beweglichkeit des Halogens nimmt vom Jod zum Chlor ab.

Winans, Paty u. Anglade⁹¹⁾ haben sich mit der Hydrierung von Halogenverbindungen mit Raney-Nickel befaßt. Das Material ist nicht so umfassend, daß allgemeine Regeln abgeleitet werden könnten. Doppelbindungen, an denen Halogenatome stehen, scheinen nicht angegriffen zu werden: 1-Chlorpropylen, sym. Dichloräthylen, Tetrachloräthylen und ω -Chlorstyrol werden nicht reduziert. Benzylchlorid gibt neben Harzen Diphenyläthan, 2,4-Di-(chloromethyl)-anisol gibt bei normaler Temperatur und normalem Druck in Alkohol in Gegenwart von Alkali 25 % Xylenoläther, als Nebenreaktion tritt Ätherbildung mit dem Lösungsmittel ein. Unter verschärften Bedingungen erfolgt Harzbildung, eine Erscheinung, die bei der Empfindlichkeit aromatischer Chloromethylgruppen gegen Spuren von Schwermetallhalogeniden nicht weiter verwunderlich ist.

Das aromatisch gebundene Chlor ist bis zu Temperaturen von 150° beständig. Ausnahmen bilden Verbindungen wie etwa das 2,4-Dinitro-chlorbenzol, das schon bei 40° 91 % in-Phenylendiamin gibt. Aber sonst verhalten sich aromatische Chlorkohlenwasserstoffe mit Äthylen- oder Acetylenbindungen in der Seitenkette, mit Nitro-, Nitroso-, Azogruppen oder Substituenten wie CO-R, -CN, -C=NOH, -CH=NR bei der Reduktion dieser Gruppen, als wenn sie chlorfrei wären.

o-Nitro-chlorbenzol und Nitro-2,5-dichlor-benzol geben fast quantitativ Chloranilin und Dichloranilin, p-Chlor-benzonitril gibt 64 % Mono-p-chlor-benzylamin und 21 % sek. Amin, o-Chlor-benzaldehyd in Gegenwart von Ammoniak 87 % o-Chlor-benzylamin.

Brom-Verbindungen verhalten sich nicht so einheitlich. Aus Brombenzol läßt sich in Gegenwart von säurebindenden Mitteln in der Kälte das Brom leicht herausreduzieren, etwas schwerer aus p-Bromanisol. 2,4-Dibrom-anisol verliert zuerst das o-ständige Bromatom. Substituenten wie -CH₂OH, -COOH, -CH₂COOH im p-Brom-anisol verlangsamen zwar weiterhin die Halogenabspaltung, aber die halogenfreien Verbindungen lassen sich trotzdem in guten Ausbeuten herstellen. Dagegen läßt sich p-Nitro-brombenzol zu p-Bromanilin reduzieren. Die Ausbeute ist aber mit 83 % niedriger als beim Chloranilin (o-Jodnitrobenzol gibt nur noch 23% o-Jodanilin). p-Brombenzophenon wird zu p-Brombenzhydrol reduziert.

Hydrierung aromatischer Verbindungen.

Nach Adkins ist das Raney-Nickel bei der Hydrierung des aromatischen Kerns dem reduzierten Nickel auf Kieselgur unterlegen. Es liegt über die Hydrierung des Benzolkerns zu wenig Material vor, als daß damit ein endgültiges Urteil über die Eignung des Raney-Nickels ausgesprochen werden kann. Tatsächlich aber schneidet es, soweit Vergleichsversuche durchgeführt sind, schlechter ab als Ni-Kieselgur, obwohl die Reaktionstemperatur höher und die Katalysatorkonzentration größer ist. So erfordert für die quantitative Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan bei gleichen Ansätzen Ni-Kieselgur (5%) bei 125° nur 10 min, Raney-Ni (18%) bei 150° 1 h. Bei Toluol sind die Unterschiede nicht so groß⁹²⁾. Bei Phenoläthern kommt zu den erhöhten Temperaturen (über 170°) noch eine schlechtere Ausbeute⁹³⁾. Die Ausbeuten an hydrierten Phenoläthern wechseln mit der Konstitution des Äthers, da neben der Hydrierung eine Aufspaltung der Ätherbrücke stattfindet. Bei Benzyläthern wird die Spaltung zur Hauptreaktion.

Von weiteren Beobachtungen sei erwähnt, daß Bowden u. Adkins⁹⁴⁾ das optisch aktive 2-Phenyl-butanol-(1) und das aktive 3-Phenyl-butanol-(1) zu den Cyclohexylbutanolen hydriert haben (68 und 91 % bei 200°, 200–275 at) und dabei festgestellt zu haben glauben, daß keine Racemisierung eingetreten ist. Das 3-Phenyl-propanol⁹⁵⁾ gibt bei 220° 86 % Cyclohexylpropanol, 3-(o-Oxyphenyl)-propanol bei 240° etwa gleiche Teile des Cyclohexylderivates und Hexahydrochroman. Bei Cumarin wird in der ersten Stufe die Doppelbindung des Lactonringes hydriert (100°, 90%), in der zweiten Stufe bei 200–250° der Benzolring zum Octahydrocumarin. Diese zweite Stufe verläuft nicht einheitlich, da gleichzeitig eine Reduktion der Carboxylgruppe zur Methylgruppe eintritt. Als Nebenprodukte entstehen bei diesen hohen Temperaturen größere Mengen Polymere.

Durand u. Adkins⁹⁶⁾ haben bei der Hydrierung der Kerne des 2,2'-Diamino-dibenzyls gleichzeitig einen Ringschluß erhalten:



Bei den Naphtholen sind mit Raney-Nickel Unterschiede von den bisherigen Ergebnissen erhalten worden. Etwa gleichzeitig haben sich damit Palfray⁹⁷⁾ und Musser u. Adkins⁹⁷⁾ beschäftigt. Beim Naphthalin selbst beginnt die Hydrierung zum Tetralin schon bei 100° (150 at). Nach Palfray beginnt die weitere Wasserstoffanlagerung zum Dekalin erst bei 170°, während nach den amerikanischen Forschern die Weiter-

⁸⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **60**, 2023 [1938].

⁸⁵⁾ Woycik u. Adkins, ebenda **56**, 2424 [1934].

⁸⁶⁾ Bennerille u. Connor, ebenda **62**, 283 [1940].

⁸⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **61**, 1675 [1939].

⁸⁸⁾ s. S. 255.

⁸⁹⁾ Amer. Pat. 2 114 606.

⁹⁰⁾ Faden u. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2487 [1936].

⁹¹⁾ Ebenda **61**, 3564 [1939]; Bull. Soc. chim. France (5) **5**, 1276, 1600 [1939]; ebenda (5) **6**, 473 [1939].

⁹²⁾ Zartman, Cramer u. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1425 [1931].

⁹³⁾ Van Duzee u. Adkins, ebenda **57**, 147 [1935].

⁹⁴⁾ Ebenda **56**, 689 [1934].

⁹⁵⁾ Ebenda **60**, 1501 [1938].

⁹⁶⁾ C. R. heb. Séances Acad. Sci. **206**, 1976 [1938].

⁹⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **60**, 664 [1938].

Hydrierung wenig über 100° einsetzt, so daß Raney-Ni für die Herstellung von Tetralin nicht geeignet sein soll. Für die Hydrierung der Naphthole hat Palfray die günstigeren Bedingungen angewendet. Er findet, daß bei beiden Naphtholen die Wasserstoffanlagerung schon bei 45 bzw. 65° beginnt, also, da er ohne Lösungsmittel arbeitet, schon in der festen Phase.

Es entstehen bei beiden Naphtholen ausschließlich die alicyclischen Derivate. Beim β -Naphthol ist die Ausbeute quantitativ, beim α -Naphthol werden 33% zu Tetralin gespalten. Die ausschließliche Bildung von alicyclischen Tetralolen ist auffallend, da man mit anderen Ni-Katalysatoren Gemische von alicyclischen und aromatischem Tetralol erhält, in dem allerdings der alicyclische Anteil überwiegt (Brochet u. Cornubert z. B. 85% alicycl. und 15% aromat. bei 130–150°). Musser u. Adkins dagegen erhalten bei 150° (die Hydrierung soll erst bei dieser Temperatur voll einsetzen) beim α -Naphthol und seinen Äthern das aromatische Tetralol und seine Äther. Infolge der hohen Temperatur tritt Spaltung und Dekalolbildung ein⁹⁸). β -Naphthol und seine Äther werden zu alicyclischen Derivaten hydriert. Die alleinige Bildung eines alicyclischen Äthers ist ungewöhnlich, da die Blockierung der Hydroxylgruppe in den Naphtholen durch Äther- oder Esterbildung die Hydrierung des nicht substituierten Kernes begünstigt. Die weitere Hydrierung der Tetralole zu den Dekalolen erfolgt nach Palfray schon bei 120–125°. Die Ausbeuten an β -Dekalol sind gut, die an α -Dekalol infolge Abspaltung der OH-Gruppe nur 53%.

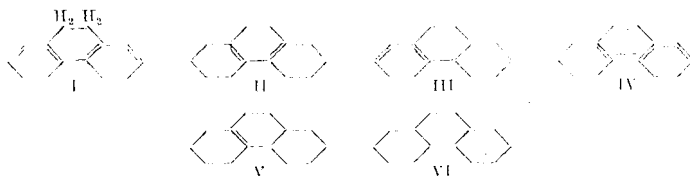
Beim β -Äthyl- α -naphthol und beim α -Äthyl- β -naphthol findet die erste Wasserstoffanlagerung im substituierten Kern statt.

Ähnliche Verhältnisse wie bei den Naphtholen schildern Musser u. Adkins bei den Oxydiphenylen und deren Äthern. 2- und 3-Oxy-diphenyl werden zu Phenylcyclohexanol hydriert, das 4-Oxy-diphenyl dagegen gibt ein Gemisch von Phenylcyclohexanol und Cyclohexylphenol. Bei den Äthern ist die Tendenz zur Hydrierung am nicht substituierten Ring vergrößert. Die Größe des Alkylrestes im Äther übt keinen wesentlichen Einfluß aus, aber auch hier ist das Bild infolge von Perhydrierung und Abspaltung der Hydroxyl- oder Äthergruppe nicht ganz klar.

Ein Beispiel für den verwickelten Verlauf von Hydrierungen an mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen bietet die Hydrierung des Phenanthrens. Sie wurde von Durand u. Adkins durchgeführt⁹⁹).

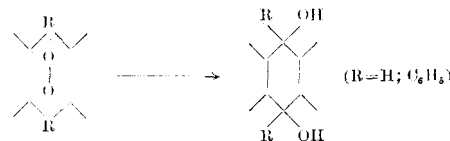
Ein sorgfältig gereinigtes Phenanthren nimmt bei 96° 1 Mol Wasserstoff auf zum 9,10-Dihydro-phenanthren (I). Für die Herstellung dieser Verbindung ist ein Cu-Chromit-Katalysator vorzuziehen, da bei diesem der Temperatursprung zur Weiterhydrierung größer ist als beim Raney-Nickel. Dieses hydriert wenig über 100° den Kohlenwasserstoff schon weiter zum symmetrischen Octahydrophenanthren (II). Bei 130° entsteht ein Gemisch aus II und dem asymmetrischen Derivat III (67 bzw. 29%). Die Zwischenstufe, das Tetrahydrophenanthren IV, wird bei der partiellen Anlagerung von 2 Mol Wasserstoff erhalten, wobei sich die schon früher erwähnte Verdünnung des Wasserstoffs mit Stickstoff bewährt.

Die Wasserstoffanlagerung geht bei 200° weiter zum Dodekahydrophenanthren V. Der Verlauf der Hydrierung zeigt, daß diese mit einem dauernden Wandern der Wasserstoffatome in den Zwischenstufen verbunden ist. So ist es nicht weiter verwunderlich, daß die einzelnen Zwischenstufen in Gegenwart von Nickel disproportionieren, z. B. I in IV und Phenanthren. Selbst beim Destillieren treten diese Umlagerungen auf; so geht V in das isomere VI über.



Die Hydrierung der „Photooxyde“ des Naphthazarins, Tetraphenylnaphthazarins, Anthracens und meso-Diphenyl-

anthracens zu den entsprechenden Dioxyverbindungen veranlaßten Dufrasse u. Houpillart¹⁰⁰), das Anthrachinon zu hydrieren in der Hoffnung, ebenfalls ein meso-Dihydro-anthrahydrochinon zu erhalten. Sie hydrierten nach Delépine u. Horeau in Gegenwart von Alkali und erhielten über Tetrahydroanthrahydrochinon das Tetrahydroanthrachinon. Die Hydrierung verläuft also wie die Hydrierung von Anthrachinon mit Pt¹⁰¹).



Hydrierungen von heterocyclischen Verbindungen.

Die Hydrierung des wichtigsten Vertreters der Furanreihe, des Furfurols, ist schon oft Gegenstand wissenschaftlicher und, seit das Furfurol ein technisches Großprodukt geworden ist, technischer Untersuchungen gewesen. Die Hydrierung erfordert milde Bedingungen, da andernfalls die Ausbeuten an Furfuralkohol und Tetrahydrofurfuralkohol durch Bildung von Kondensationsprodukten oder von Glykolen, die der Aufspaltung des Furanringes ihre Entstehung verdanken, beeinträchtigt werden.

Die Hydrierung des Furfurols zum Furfuralkohol kann bei einiger Vorsicht zwar mit Raney-Nickel durchgeführt werden, die Temperatur, bei der die Kernhydrierung eintritt, liegt aber nur wenig über der für die Reduktion der CO-Gruppe. Man arbeitet deshalb nach Hilly¹⁰²) besser mit Cu-Chromit. Die Hydrierung des Furfurols zum Tetrahydrofurfuralkohol läßt sich bei 90° und 100 atü durchführen. Sie liefert bei Verwendung von reinem Ausgangsmaterial 71% Ausbeute. Vom Furfuralkohol ausgehend erhält man bei 50° 84% Tetrahydrofurfuralkohol, eine Ausbeute, die bei 125° auch mit Nickel auf Kieselgur erhalten wird.

Die Alkylfurane und Alkenylfurane¹⁰³) lassen sich bei Temperaturen von 90–110° und Drucken ab 25 atü im Kern hydrieren, die ungesättigten Seitenketten nehmen Wasserstoff schon bei Zimmertemperatur auf. Die Ausbeuten liegen zwischen 68% beim Butyltetrahydrofuran und 91% bei der Benzylverbindung.

Die Hydrierung einiger Furylalkylcarbinole beschreibt Paul¹⁰⁴) mit Ausbeuten von 88–90% bei 55–100° und Anfangsdrucken von etwa 90 atü.

Auch bei der Hydrierung von Carbonsäuren¹⁰⁵), die sich vom Furan ableiten, wie Brenzschleimsäure, Furylacrylsäure, Furylidenmalonsäure u. dgl., hat sich Raney-Nickel als ausgezeichneter Katalysator erwiesen. Der Furankern wird ohne Nebenreaktionen bei 80–100° abgesättigt, wenn man die Säuren in Form ihrer Salze, Ester oder Amide hydriert. Lediglich bei der Furylacrylsäure wird eine geringe Aufspaltung unter Bildung von Propylbutyrolacton beobachtet.

Nach dem Amer. Pat. 2109159 läßt sich das Furfurol bei 50–200° und 50–120 at amidieren. Neben etwa 45% Furylmethylamin und etwa 6% sek. Base entstehen außer Harzen geringe Mengen Tetrahydrofurylmethylamin.

Das höhere Ringhomologe des Furans, das Pyran, scheint Nebenreaktionen, vor allem hydrogenen Aufspaltungen, nicht so leicht unterworfen zu sein. Bei der Hydrierung des Pyrons, das mit Pt-Schwarz und Ni-Kontakten nur langsam und unvollkommen hydriert werden soll, mit Raney-Nickel erhält man leicht und in guter Ausbeute das γ -Oxy-tetrahydropyran. Die Reduktion verläuft nach Blanchard u. Paul¹⁰⁶) deutlich in zwei Stufen. Sie haben aber keinen Versuch unternommen, das Tetrahydropyran zu fassen. Bei den Benzopyronen¹⁰⁷), den Chromonen, erhält man Gemische von Chromanonen und Oxychromanen. So wird z. B. Äthylchroman ab 100° in ein Gemisch von 2-Äthylchromanon und 2-Äthyl-4-oxychroman umgewandelt, in dem bis zu 70% des letzteren enthalten sind.

¹⁰⁰) G. R. hebdt, Séances Acad. Sci. **205**, 740 [1937].

¹⁰¹) Skita, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2685 [1925].

¹⁰²) Bull. Soc. chim. France (5) **4**, 1630 [1937].

¹⁰³) Paul, ebenda (5) **5**, 1053 [1938].

¹⁰⁴) Ebenda (5) **4**, 846 [1937].

¹⁰⁵) Paul u. Hilly, G. R. hebdt, Séances Acad. Sci. **208**, 359 [1939].

¹⁰⁶) Ebenda **200**, 1414 [1935].

¹⁰⁷) Meringo u. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **60**, 669 [1938].

⁹⁸) Man hat bei amerikanischen Untersuchungen über Hydrierungen oft den Eindruck, als seien die Versuchsbedingungen sehr willkürlich und ohne Rücksicht auf die Zielsetzung gewählt. Die Ergebnisse sind daher durch Nebenreaktionen verwischt und schwer zu beurteilen.

⁹⁹) J. Amer. chem. Soc. **59**, 135 [1937]; **60**, 1501 [1938].

Aus dem Äthylchromon entsteht über Cu-Chromit das Äthyl-Chroman, das an Raney-Nickel quantitativ zu Hexahydroäthylchroman hydriert wird. Das 2-Phenyl-chromon, das Flavon, wird bei 85° unvollständig hydriert, neben Ausgangsmaterial behält man 4-Oxy-flavon.

Die Hydrierung der beiden einfachsten stickstoffhaltigen Heterocyclen, des Pyrrols und des Pyridins, an Raney-Nickel scheint bisher nur von Adkins u. Mitarb. untersucht worden zu sein¹⁰⁸). Das Pyrrol und seine Alkylderivate, soweit sie am Stickstoff nicht substituiert sind, lassen sich nur schwer hydrieren. Die Wasserstoffaufnahme hört vorzeitig auf und kann auch durch Zugeben neuen Katalysators nicht wesentlich weitergebracht werden. Versucht man die Hydrierung zu erzwingen, so bleibt die Ausbeute an Pyrrolidinderivaten unverändert, der nicht hydrierte Anteil wird in hochsiedende Verbindungen umgewandelt. Man erhält aus Pyrrol bei 180° und etwa 200 at 47% Pyrrolidin und 48% unverändertes Pyrrol. Beim 2,4-Diäthyl-3,5-dimethyl-pyrrol erreicht man immerhin Ausbeuten von 70% des entsprechenden Tetraalkylpyrrolidins.

Der Eintritt eines Carboxyalkylrestes in den Pyrrolkern verschließt diesen, so daß er sich nicht mehr hydrieren läßt.

Erst unter extremen Bedingungen, vor allem an Chromitkatalysatoren, erfolgt eine Hydrierung des Kernes, nachdem die Carboxyalkylgruppe entweder zur Methylgruppe reduziert oder ganz abgespalten ist. Dabei tritt gleichzeitig eine Alkylierung am Stickstoff ein. Die Ausbeuten sind nicht gut. So entstehen aus Carbäthoxy-pyrrol bei 250° an Raney-Nickel unter Decarboxylierung und Alkylierung 10% 1-Äthyl-pyrrolidin. Beim Hydrieren von 2-Carbäthoxy-4-äthyl-3,5-dimethylpyrrol bei derselben Temperatur bilden sich gleichzeitig unter Reduktion der Estergruppe 1,3-Diäthyl-2,4,5-trimethyl-pyrrolidin und unter Decarboxylierung 1,3-Diäthyl-4,5-dimethyl-pyrrolidin in Ausbeuten von je 37%.

Infolge der Reaktionsträgheit der Pyrrol-carbonester lassen sich in diesen Acetyl- und Aldehydgruppen zu Äthyl- und Methylgruppen hydrieren. Aus 2-Carbäthoxy-4-acetyl-3,5-dimethyl-pyrrol erhält man bei 170° in einer Ausbeute von 95% 2-Carbäthoxy-4-äthyl-3,5-dimethyl-pyrrol und aus dem 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-aldehyd bei 150—160° in 90% Ausbeute das 2,3,4-Trimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol¹⁰⁹). Ebenso verhält sich der 4-Methyl-2-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-aldehyd. Ist der Aldehyd nicht rein, so entsteht in mehr oder minder großen Mengen das entsprechende Pyromethan. Bei der Hydrierung von Pyrrol-Derivaten sind Temperaturen über 170° zu vermeiden, wenn Alkohole als Lösungsmittel verwendet werden, da sonst Alkylierung am Stickstoff erfolgt. Bei 200° gibt 2,4-Diacetyl-3,5-dimethyl-pyrrol in Äthylalkohol hydriert 1,2,4-Triäthyl-3,5-dimethyl-pyrrolidin.

Ist der Pyrrolkern am Stickstoff substituiert, so reagiert er wesentlich leichter mit Wasserstoff. 1-Phenyl-pyrrol gibt bei 135° ein Gemisch von 63% Phenylpyrrolidin und 30% Cyclohexylpyrrolidin. Der Pyrrolkern wird leichter hydriert als der Benzolkern. Bei 180° ist die Hydrierung beider Kerne mit 84% Cyclohexyl-pyrrolidin beendet. 1-Carbäthoxy-pyrrol läßt sich schon bei 160° zum entsprechenden Pyrrolidin hydrieren, das 1,2-Dicarbäthoxy-pyrrol beginnt sogar schon bei Raumtemperatur Wasserstoff aufzunehmen und wird bei 50° mit annähernd quantitativer Ausbeute hydriert.

Während die Hydrierung beim Pyrrol durch den Eintritt von Resten in den Kern nicht erleichtert, sondern eher erschwert wird, scheint beim Pyridin das Umgekehrte der Fall zu sein. Der Eintritt von Substituenten wie Alkyl, Phenyl, Acetyl oder Carboxyalkylgruppen begünstigt die Hydrierung so, daß das Pyridin selbst zur Hydrierung die schärfsten Bedingungen bzw. die höchste Temperatur erfordert. Bei 200° wird es zu 83% in Piperidin umgewandelt. Die gleiche Temperatur erfordert noch das α -Picolin. Beim 2,6-Dimethylpyridin (92%), 4-Phenyl-pyridin (85%), 2,6-Diphenylpyridin (66%) und 2,6-Di-(β -Phenyl-äthyl)-pyridin (93%) ist nur noch eine Temperatur von 175° erforderlich.

Bei den 2-(Phenylalkyl)-Derivaten nimmt die Hydrierungstemperatur mit der Seitenkette ab: 160° bei δ -Phenyl-butyl-

und γ -Phenyl-propylpyridin (81%, 89%), 125° bei β -Phenyl-äthylpyridin (95%) und 100° bei 2-Benzylpyridin (95%). Der Benzolkern wird dabei nicht hydriert. Bei 165° wird der Nicotinsäureester mit 80% Ausbeute hydriert, wenn als Lösungsmittel Alkohole vermieden werden, die bei hohen Temperaturen wie beim Pyrrol N-alkylierte Derivate liefern. Besonders schwierig ist die Hydrierung der Ester der Chinolinsäure, da diese bei hohen Temperaturen leicht Kondensationsprodukte bildet, die als Katalysatorgifte wirken sollen. Immerhin lassen sich in Dioxan als Lösungsmittel bei 125° Ausbeuten bis zu 77% an Piperidin-2,3-dicarbonester erhalten. Beim 3-Aceto-pyridin läßt sich keine einheitlich verlaufende Hydrierung durchführen. Man erhält 3-Äthyl-piperidin neben 3-Methyl-piperidylcarbinol, von dem man im günstigsten Falle bei 145° 61% erhält.

Bei diesen Reduktionen, die unter einem Wasserstoffdruck zwischen 150 und 300 at durchgeführt worden sind, hat sich das Raney-Nickel dem Nickel auf Kieselgur überlegen gezeigt, da es entweder die Anwendung tieferer Temperaturen oder die schnellere Durchführung der Hydrierungen ermöglichte.

Die Hydrierung von 1,3-Diketonen, die sich von der Nicotinsäure ableiten, führt neben der Hydrierung des Pyridinkerns hauptsächlich zu Spaltungen an den beiden Carbonylgruppen¹¹⁰).

Chinolin wird bei 200° zu 95% zu einem Gemisch von cis- und trans-Dekahydrochinolin hydriert. Unter vermindertem Druck hat Escourrou⁴⁵) das 6-Methyl-chinolin hydriert und dabei Py-Tetrahydromethylechinolin und das dekahydrierte Produkt erhalten.

Von weiteren heterocyclischen Ringen scheinen nur noch die Benzyllderivate des Hydrouracils¹¹¹) und einige Pyrazolone der Hydrierung an Raney-Nickel unterworfen zu sein¹¹²). 6-Benzyl-uracil gibt bei 175° zunächst 6-Benzyl-hydrouracil (53%), aus dem bei 225° 2-Keto-6-hexahydrobenzyl-hexahidropyrimidin entsteht (26%). Beim 5-Benzyl-uracil ist die erste Hydrierungsstufe das 5-Hexahydrobenzyl-hydrouracil (59%), die zweite das entsprechende Pyrimidin (42%). In beiden Fällen erfolgt in der zweiten Stufe die Reduktion einer Säureamidgruppe.

Die Pyrazolone verhalten sich wie die offenen Verbindungen mit einer einfach oder doppelt gebundenen Stickstoffbrücke (Aldazine, Hydrazone, Azoverbindungen), sie werden an der Stickstoffbrücke aufgespalten. Dabei müßten an sich β -Aminosäureamide entstehen. In diesen ist die Aminogruppe verhältnismäßig locker gebunden, sie wird ebenfalls eliminiert, und es entstehen Carbonsäureanide. Aus 1-Phenyl-3-methylpyrazolon erhält man bei 150° 68% Butyranilid, aus 1,3-Diphenyl-pyrazolon 95% Hydrozintensäureanilid. Ist die 4-Stellung des Pyrazolons durch einen Alkyl- oder Alkalrest substituiert, so wird die Aminogruppe nicht weg-reduziert, man erhält z. B. aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzal-pyrazolon zu 80% das Anilid der 2-Amino-1-benzyl-buttersäure.

Im Anschluß an die Beispiele für die Hydrierung von heterocyclischen Ringsystemen an Raney-Nickel sei noch kurz die Bildung von stickstoffhaltigen Heterocyclen bei der Hydrierung gewisser Verbindungen gestreift. Die Bildung von Pyrrolidon bei der Hydrierung von Nitrilestern und Oximestern ist bereits erwähnt worden. Nicht ganz klar ist die Bildung von Pyrazinen bei der Hydrierung von Monooximen und Dioximen von α -Diketonen¹¹³). Bei der Hydrierung dieser Verbindungen entstehen in einigen Fällen zum kleineren Teil die Diamine oder Aminoalkohole. Die Hauptprodukte sind Pyrazine. Man erhält aus Dimethylglyoxim 18% 2,3-Diamino-butan neben 76% Tetramethylpyrazinhydrat, aus dem Monoxim des Benzils 36% 1,2-Diphenyl-äthanolamin und 42% Tetraphenylpyrazin. Bei anderen Oximen entstehen ausschließlich die Pyrazine, so aus Nitrosoacetessigester das 2,5-Dimethyl-3,6-dicarbäthoxy-pyrazin, aus Nitrosoacetophenon das 2,5-Diphenyl-pyrazin und aus Nitrosohydrindon das 2,3,5,6-Diindeno-pyrazin. Die Reaktionsbedingungen sind 70—100° und 100—150 at.

¹⁰⁸) Adkins u. Signaui, ebenda 58, 709 [1936]; Adkins, Knick, Farlow u. Wojcik, ebenda 58, 2425 [1934].

¹⁰⁹) Fischer u. Höfelmann, Liebigs Ann. Chem. 533, 216 [1938].

¹¹⁰) Adkins u. Knick, J. Amer. chem. Soc. 57, 143 [1935].

¹¹¹) Ambelang u. Johnson, ebenda 61, 74 [1939].

¹¹²) Adkins u. Winans, ebenda 55, 4167 [1933].

¹¹³) Adkins u. Winans, ebenda 55, 2051 [1933].

An sich wäre das Entstehen von Piperazin eher zu erwarten gewesen. Die Oximinogruppe reagiert nämlich wesentlich schneller mit Wasserstoff als die Ketogruppe, so daß als Zwischenprodukt ein α -Aminoketon zu erwarten ist, von dem 2 Moleküle entsprechend der Amidierung von Carbonylverbindungen nach Mignonac zu einem Piperazinring zusammenzutreten müssen.

Adkins u. Winans haben die bekannte Pyrrolsynthese von L. Knorr, der z. B. 2,4-Dimethyl-pyrrol-3,5-dicarbonsäureester durch Reduktion eines molekularen Gemisches von Nitrosoacetessigester und Acetessigester mit Zinkstaub und Eisessig erhielt, katalytisch mit Raney-Nickel durchgeführt¹¹⁴⁾. Die Bildung des Pyrrolringes erfolgt dabei nach folgendem Schema:

¹¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 55, 4167 [1933].

Über Assoziationsvorgänge im Schmieröl

Von Doz. Dr.-Ing. habil. R. LINKE

Institut für chem. Technologie der T. H. München

Trotz mannigfaltiger Versuche, die Konstitution des Schmieröls mit Hilfe chemischer Methoden, durch Sulfurieren, Nitrieren, Oxydieren usw. aufzuklären oder durch Anwendung der physikalischen Methodik einen Einblick in den Mechanismus der Schmierung zu erhalten, ist es bis jetzt nicht gelungen, einen chemisch reinen Körper aus dem Schmieröl zu isolieren oder eine Theorie zu entwickeln, die das Verhalten des Schmieröls von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus erklären kann. Wohl gibt es empirische Regeln, die ein Schmieröl erfüllen muß, doch gehorchen ihnen auch Stoffe, die keine Schmierzähigkeit besitzen. Es soll im folgenden eine Theorie entwickelt werden, die gestattet, das Verhalten eines Schmieröls von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu erklären.

Theoretischer Teil.

Die größte Schwierigkeit bei der Anwendung physikalischer Methoden auf das Schmierölproblem bildet die prinzipielle Unmöglichkeit, das wahre mittlere Molekulargewicht eines Schmieröls zu bestimmen, da sich die gefundenen Molgewichte mit der Konzentration ändern. Hierdurch fallen Methoden, die sich auf den Vergleich molarer Eigenschaften, wie Molefraktion usw., stützen, weg, wodurch eine wesentliche Einschränkung der anwendbaren Methodik entsteht.

Die hervorstechendste Eigenschaft der Schmieröle ist ihre Viskosität und ihr Viskositätstemperaturverhalten (VTV), die beide stark von der Beschaffenheit des Schmieröls abhängen und daher zu ihrer besonderen Charakterisierung dienen. Das VTV wird durch die bekannte Walther-Gleichung

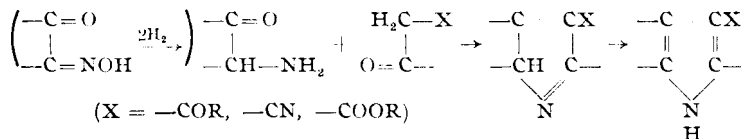
$$\log \log (\nu + 0,8) = m \log T + V_p$$

beschrieben, in der ν die Viskosität in Centistokes (Dimension cm^2s^{-1}), m die Neigung der bei der Auftragung $\log \log (\nu + 0,8)$ gegen $\log T$ entstehenden Geraden und V_p die Viskositäts-polhöhe nach Ubbelohde bedeuten. Diese Gleichung hat den unbestreitbaren Vorteil, das VTV der Schmieröle gut zu beschreiben und es durch die Angabe nur zweier Konstanten wiederzugeben. Dagegen fehlt ihr infolge ihres rein empirischen Charakters ein physikalischer Inhalt, so daß sie das VTV der Schmieröle nicht erklärt. Wie aus den Untersuchungen an Monoalkyl-benzolen¹⁾ -cyclopentanen und -pentenen²⁾ und -cyclohexanen³⁾ hervorgeht, gehorchen auch diese Substanzen der Walther-Gleichung, ohne aber ein Schmiervermögen zu zeigen, so daß eine Diskussion vom Standpunkt der Walther-Gleichung keine Aussicht gewährt.

Für das VTV von Flüssigkeiten, die nach der Größe ihrer Trouton-Konstante und der Eötvösschen Regel als normal anzusehen sind, gilt die Andrade-Sheppard-Gleichung⁴⁾

$$\log \nu = B/4,57 T + A$$

Hierin bedeutet B eine Aktivierungswärme pro Mol, die den Molekülen zuzuführen ist, um einen Platzwechsel zu ver-



Die Hydrierung wird bei 70–90° durchgeführt. Bei Verwendung der folgenden Komponenten

- | | |
|-------------------|---------------------------|
| I Acetylaceton | III Nitrosoacetessigester |
| II Acetessigester | IV Nitrosoacetylaceton |

erhält man aus:

- | | |
|----------------|---|
| I u. III 63 % | 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrol |
| II u. III 67 % | 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol |
| II u. IV 74 % | 2,4-Dimethyl-5-acetyl-3-carbäthoxy-pyrrol |
| I u. IV 55 % | 2,4-Diacetyl-3,5-dimethyl-pyrrol. |

Eingeg. 16. September 1940. [A. 98.]

anlassen. A ist der Logarithmus der Viskosität bei unendlich hoher Temperatur. Diese Gleichung gilt auch für die oben genannten Kohlenwasserstoffe⁵⁾ und für binäre Mischungen solcher Substanzen, die der Andrade-Sheppard-Gleichung genügen⁶⁾. Die Grundvorstellung der Theorie ist, daß einem Molekül der Flüssigkeit, um seinen Platz zur Impulsübertragung bei der inneren Reibung verlassen zu können, eine Aktivierungsenergie zugeführt werden muß. Es liegt ihr also der gleiche Gedankengang wie der Theorie der Diffusion in festen Körpern zugrunde, nur daß die Aktivierungsenergie in der Flüssigkeit infolge der schwächeren intermolekularen Bindungsenergien bedeutend kleiner ist. Die Voraussetzung der Theorie ist, daß das intermolekulare Feld temperaturunabhängig ist, sonst müßten sich die Konstanten A und B ändern. Die Voraussetzung der Theorie ist erfüllt, falls die Flüssigkeiten als normal anzusehen sind. Nun gehorchen aber auch solche Substanzen der Andrade-Sheppard-Gleichung, die weder der Troutonschen noch der Eötvösschen Regel genügen, wie Hg und Essigsäure, so daß auch bei ihnen das intermolekulare Feld temperaturunabhängig sein muß. Da Quecksilber, wie aus Röntgenstrahluntersuchungen hervorgeht, eine praktisch monomolekulare Flüssigkeit ist und Essigsäure aus Doppelmolekülen besteht, die auch beim Siedepunkt, wie die Größe der Trouton-Konstante (14,9) zeigt, größtenteils erhalten geblieben sind, ist auch kein Grund für eine Änderung des intermolekularen Feldes einzusehen.

Gehen wir dagegen zu Nitrobenzol, Phenol und Wasser über, die als Flüssigkeiten assoziiert sind, wie es z. B. Kempter u. Mecke⁷⁾ für das Phenol bewiesen haben, bei dem die mannigfachen Gleichgewichte zwischen Mehrfachmolekülen bestehen, und versuchen wir, ihr VTV nach der Andrade-Sheppard-Gleichung darzustellen, so gelingt dies nicht, wie Abb. 1 für Nitrobenzol und Phenol zeigt. (Es ist hier die Viskosität in Poise aufgetragen.) Dies ist auch nicht anders zu erwarten, da hier mit der Temperaturerhöhung eine Dissoziation der Mehrfachmoleküle eintritt, wodurch eine Änderung des intermolekularen Feldes hervorgerufen wird. Aus den Kurven der Abb. 1 geht hervor, daß bei höheren Temperaturen die Kurven in Gerade übergehen. Hieraus folgt, daß in diesem Temperaturgebiet die Assoziation so weit zurückgedrängt ist, daß das intermolekulare Feld praktisch konstant wird. Die aus dem geraden Ast berechneten Konstanten für Nitrobenzol passen sich gut in den Verlauf in der Reihe Benzol, Toluol, Chlorbenzol ein, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1.

Substanz	B	A + 5
Benzol	2400	0,995
Toluol	2000	1,295
Chlorbenzol	2030	1,385
Nitrobenzol	2230	1,560
(Phenol)	5500	0,800—1

¹⁾ R. Linke, Z. physik. Chem., Abt. A. 187, 227 [1940].

²⁾ R. Linke, ebenda 188, 17 [1940].

³⁾ Ebenda, Abt. B. 46, 229 [1940].

¹⁾ A. W. Schmidt, G. Hopp u. V. Schoeller, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1893 [1939].

²⁾ A. W. Schmidt u. A. Gemäßner, ebenda 73, 359 [1940].

³⁾ A. W. Schmidt u. A. Großer, ebenda S. 399.

⁴⁾ J. de Guzman, Ann. Soc. Espan. Fisica Quim. 11, 353 [1913]; C. Drucker, Z. physik. Chem. Abt. A 92, 287 [1918]; E. N. da Andrade, Nature [London] 125, 909 [1930]; S. E. Sheppard, ebenda S. 489.