

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

15. Hydrierungen mit Kupfer-Chromoxyd-Katalysatoren*)

Von Dr. phil. habil. CH. GRUNDMANN

Aus dem Forschungslaboratorium der Henkelgruppe, Rodleben bei Dessau-Roßlau

Inhalt: Einleitung. I. Eigenschaften und Arbeitsbedingungen der Kupfer-Chromoxyd-Katalysatoren. II. Darstellung der Katalysatoren. III. Hydrierung funktioneller Gruppen: 1. Reduktion der C=C-Doppelbindung, aromatischer und heterocyclischer Ringsysteme. 2. Ersatz der Alkohol-, Carbonyl- und Carboxylgruppe durch Wasserstoff. 3. Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen. 4. Reduktion der Carboxyl- zur Alkoholgruppe. 5. Reduktion von Säureamiden zu Aminen. 6. Reduktion anderer stickstoffhaltiger Verbindungen. IV. Selektive Hydrierung.

Einleitung.

Seit Sabatier 1897 als erster die katalytische Vereinigung von Wasserstoff mit organischen Verbindungen durchführte, sind zahlreiche neue Ausführungsformen dieser für den organischen Chemiker so wichtigen Reaktion gefunden worden. Von den vielen hierbei vorgeschlagenen Katalysatoren haben sich vier unter Laboratoriumsbedingungen als besonders nützlich erwiesen, nämlich Platin, Palladium, Nickel und Kupfer-Chromoxyd. Während den Edelmetall-Katalysatoren infolge der besonders milden Bedingungen, unter denen sie wirken, spezielle Gebiete vorbehalten bleiben, wie z. B. analytische Bestimmungen, Hydrierungen von sehr geringen Mengen kostbarer Substanzen wie Naturstoffe usw., hat sich in der präparativen Praxis des organischen Laboratoriums in neuerer Zeit mehr und mehr das Arbeiten mit Nichtedelmetall-Katalysatoren bei erhöhten Drucken und Temperaturen durchgesetzt. Insbesondere haben sich bisher hierfür Nickelkatalysatoren verschiedener Herstellungsweise, namentlich das sogenannte Raney-Nickel¹⁾, bewährt. In den letzten Jahren ist hierzu eine weitere Gruppe von Kontakten getreten, die Kupfer-Chromoxyd-Katalysatoren, die in vielen Eigenschaften die Nickelkontakte vorteilhaft ergänzen und daher eine wertvolle Bereicherung des methodischen Rüstzeugs für den Organiker bedeuten.

Die Einführung dieser neuen Hydriermethoden in die organische Laboratoriumspraxis ist das Verdienst des Amerikaners Homer Adkins²⁾, der von 1931 an, zusammen mit seinen Schülern, in zahlreichen Arbeiten dieses Gebiet erschlossen hat.

Es soll aber hier nicht unerwähnt bleiben, daß bereits lange vor Erscheinen der ersten amerikanischen Arbeiten auf diesem Gebiet in der deutschen chemischen Industrie, ausgehend von den Erfahrungen der Methanolsynthese, Katalysatoren entwickelt worden sind, die den Adkinschen im Prinzip gleichen und mit denen sich dieselben Reduktionen durchführen lassen, für die sich die Kupfer-Chromit-Kontakte als besonders geeignet erwiesen haben, so z. B. die Herstellung von Alkoholen aus Carbonsäuren bzw. ihren Estern³⁾.

Die erste Arbeit von Adkins⁴⁾ hat dann verschiedene deutsche Industrielaboratorien veranlaßt, ihre Erfahrungen auch in Form wissenschaftlicher Publikationen der Öffentlichkeit mitzuteilen⁵⁾.

I. Eigenschaften und Arbeitsbedingungen der Kupfer-Chromoxyd-Katalysatoren.

Die Kupfer-Chromoxyd-Katalysatoren⁶⁾ sind vergleichsweise besonders aktiv gegenüber sauerstoffhaltigen Gruppen, während Nickelkatalysatoren ganz allgemein mehr für Ab-

sättigung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geeignet sind. In einem ungesättigten Keton z. B. hydriert der Cu-Cr-O-Kontakt zunächst vorzugsweise die CO-Gruppe, während die Hydrierung über Nickel mit der Absättigung der Doppelbindung beginnt. Weiterhin sind die meisten Arylgruppen gegen Cu-Cr-O auch unter so energischen Bedingungen beständig, wie sie für die Reduktion der Säureamide und Säureester angewandt werden. Für viele präparative Aufgaben der organischen Chemie ergänzen sich so Ni- und Cu-Cr-O-Katalysatoren in ihren Anwendungsbereichen in glücklichster Weise.

Im Gegensatz zu den Nickelkatalysatoren gehören die Cu-Cr-O-Katalysatoren zu den oxydischen Kontakten, was nicht allgemein bekannt zu sein scheint, d. h. der wesentliche aktive Bestandteil des Katalysators ist nicht ein fein verteiltes Metall, sondern ein Metalloxyd, das auch während des Hydrierungsvorgangs nicht zum Metall reduziert wird. In unserem Falle ist der wirksame Bestandteil wahrscheinlich ein Kupfer(II)-oxyd, das gegen Reduktion durch das Chromoxyd stabilisiert wird. Dem gleichen Zweck dient der Zusatz von Oxyden der Erdalkalimetalle⁷⁾ (vgl. Abschnitt B). Es muß jedenfalls unter allen Umständen vermieden werden, daß der schwarze oxydische Katalysator in die rote reduzierte und relativ inaktive Form übergeht.

Wie schon weiter oben erwähnt, bedarf die Hydrierung mit Cu-Cr-O-Katalysatoren erhöhter Drucke und Temperaturen. Unter normalem Druck ist der Katalysator in keinem Falle brauchbar, wahrscheinlich, weil nicht genug Wasserstoff an den aktiven Stellen adsorbiert wird.

Die anzuwendenden **Drucke** richten sich nach den vorhandenen Einrichtungen zur Erzeugung von komprimiertem Wasserstoff und nach der Belastungsfähigkeit der vorhandenen Autoklaven. Mit den üblichen im Handel erhältlichen Wasserstoffbomben, die einen Maximaldruck von 125 atü aufweisen, kommt man in den meisten Fällen aus. Ein Hochdruckautoklav vom Laboratoriumsgröße läßt sich damit sicher auf 100 atü bei Raumtemperatur füllen, was einem Druck von 175 atü bei 250° entspricht. Im allgemeinen wird man Wasserstoffdrucke (kalt aufgepreßt) von 40—200 atü verwenden.

Es soll bei dieser Gelegenheit hervorgehoben werden, daß sich in vielen Fällen die Hydrierungsgeschwindigkeit erheblich durch Anwendung hoher Drucke steigern läßt.

So beobachten K. Folker⁸⁾ u. H. Adkins folgenden Einfluß des Wasserstoffdrucks auf die Hydrierung von Laurinsäureäthylester: 30 g mit 3 g Cu-Cr-O-Katalysator wurden bei 250° hydriert. Bei einem Druck von 106 atü war die Reaktion in 7 h beendet, bei 214 atü in 1 h und bei 333 atü in 15 min. So wurde also durch eine Steigerung des Drucks auf das Doppelte und Dreifache eine Zunahme der Hydriergeschwindigkeit auf das Siebenfache und Einundzwanzigfache erreicht. Ähnlich war bei der Hydrierung von 100 g Aceton mit 1 g Cu-Cr-O-Katalysator die Reduktion nach 30 min zu 17% bei 35 atü, zu 60% bei 148 atü und zu 95% bei 212 atü vor sich gegangen. Nach 1 h waren die entsprechenden Zahlen 22, 92 und 100% bei den drei verschiedenen Drucken.

Die Hydrierung von Pivalinsäureäthylester, β,β'-Dimethyl-glutarsäureäthylester, Bernsteinsäureäthylester und Campher-säureäthylester zu den entsprechenden Alkoholen ergab schlechte Ausbeuten bei der Anwendung von Drucken unter 200 atü.

In manchen Fällen läßt sich der störende Einfluß zu niedrigen Wasserstoffdrucks durch Anwendung größerer Mengen Katalysator oder höherer Temperaturen ausgleichen. Es bleibt jedoch wünschenswert, in einem modern eingerichteten Laboratorium eine Vorrichtung zur Erzeugung von höher komprimiertem Wasserstoff, als ihn die Bomben liefern, zur Verfügung zu haben, zumal solche Einrichtungen heute auch in Deutschland

*) Beitrag 14 dieser Reihe, Kästner, „Das Borfluorid als Katalysator bei chemischen Reaktionen“, diese Zeitschr. 54, 273, 296 [1941].

†) Vgl. den Beitrag XIII dieser Reihe: R. Schröter, „Hydrierungen mit Raney-Katalysatoren“, diese Zeitschr. 54, 229, 252 [1941].

‡) Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper-Chromium-Oxide and Nickel-Katalysts. University of Wisconsin Press, Madison 1937.

§) D. R. P. 573 604 v. 19./11. 23. (I. G. Farbenindustrie A.-G.); D. R. P. 629244 v. 31./8. 28 und D. R. P. 607792 v. 5./9. 28 (Dtsch. Hydrierwerke A.-G.).

**) H. Adkins u. R. Connor J. Amer. chem. Soc. 53, 1091 [1931].

†) W. Schrauth, O. Schenck u. K. Stickdorn, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1314 [1931]; W. Normann, diese Zeitschr. 44, 714 [1931]; O. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2051 [1931].

*) Im folgenden Cu-Cr-O abgekürzt.

**) R. Connor, K. Folker u. H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 53, 2012 [1931].

†) Ebenda 54, 1145 [1932].

von namhaften Firmen in geeigneter Größe zu tragbaren Preisen angeboten werden.

Die Temperatur, bei der die Hydrierung mit annehmbarer Geschwindigkeit verläuft, wird bei Verwendung von Cu-Cr-O-Katalysatoren stets über 100° liegen, eine obere Grenze ist schwer anzugeben, doch bietet es im allgemeinen keinen Vorteil, über 280° hinauszugehen.

Die Aktivität der Cu-Cr-O-Katalysatoren ist von der gleichen Größenordnung wie die von Palladium, Platin und guten Nickelkontakte. H. Adkins²⁾ gibt ein Dosierungsschema für die Hydrierung von Mengen von 50—100 g Substanz unter Laboratoriumsbedingungen:

Es wurden verwendet (in Gew.-% des zu hydrierenden Materials):

Für Aldehyde und Ketone: 2—4 Gew.-%.

Für einfache Ester: 3—5 Gew.-%; für Malonate, Succinate: 5—10 Gew.-%.

Für Amide: 10—15 Gew.-%.

Für andere Reduktionsvorgänge: 5—10 Gew.-%.

Wenn auch in vielen Fällen die richtige Dosierung erst ausprobiert werden muß, so gibt diese Übersicht doch einen genügenden Anhalt für erste Versuche. Hingewiesen sei hier noch ausdrücklich darauf, daß die Hydrierungsgeschwindigkeit auch bei konstantem Verhältnis Katalysator:Hydriergut keineswegs unabhängig von der Katalysatormenge ist, was namentlich bei der Vergrößerung der Ansätze zu beachten ist. Wenn auch darüber keine genauen Zahlen vorliegen, so kann man doch sagen, daß, wenn für 50 g Substanz 2,5 g Katalysator genügen, für 500 g Substanz 10—12 g Katalysator völlig ausreichend sind.

Die Cu-Cr-O-Katalysatoren sind an sich ziemlich giftfest, jedenfalls in weit höherem Maße als Edelmetall- und Nickalkatalysatoren. Dennoch kann durch einen Gehalt des Hydrierguts an organischen Halogen- und Schwefelverbindungen die Hydrierung gebremst oder völlig zum Stillstand gebracht werden. In solchen Fällen kann der Einfluß der Verunreinigungen manchmal verringert oder aufgehoben werden durch Anwendung einer relativ größeren Menge an Katalysator. Die Hydrierung durch Erhöhung von Druck oder Temperatur erzwingen zu wollen, ist hingegen in diesem Falle meist ein vergebliches Bemühen. Eine ausgezeichnete Reinigungsmethode zur Befreiung der Substanz von Halogen- und Schwefelpuren in hartnäckigen Fällen besteht darin, daß man sie unter Wasserdampfdruck bei etwa 100° mit 5—10 Gew.-% Cu-Cr-O belandet.

Lösungsmittel sind keineswegs immer nötig oder gar erwünscht. In Fällen, wo es sich um die Hydrierung fester hochschmelzender Stoffe handelt, sowie zur Verhinderung unerwünschter Nebenreaktionen, zur besseren Dispersion des Katalysators und zur Vermeidung der Bildung zweier unmischbarer Flüssigkeiten ist ihre Anwendung von Nutzen. H. Adkins empfiehlt als Lösungsmittel für Hydrierungen mit Cu-Cr-O namentlich Äthylalkohol, Dioxan, Äther und Methylcyclohexan.

Äthanol ist für eine große Anzahl von Verbindungen ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, namentlich bei Temperaturen von 100—200°. Seine kritische Temperatur liegt bei 242°; als Lösungsmittel ist es aber praktischerweise nicht über 200° anzuwenden, da sonst die Meßgenauigkeit leidet. Äthanol ist bis mindestens 270° völlig beständig gegen Cu-Cr-O und Wasserstoff. Infolge seiner Mischbarkeit mit Wasser führt dessen Entstehung während der Hydrierung nicht zu einer Bildung von Phasen.

Trotz seiner sonstigen Vorteile ist die Verwendung von Äthylalkohol nicht immer angebracht; so kann er nicht zur Hydrierung von Amiden angewandt werden, da diese bei 150° bis 200° leicht Alkoholyse erleiden: R—CONH₂ + C₂H₅OH → R—CO₂C₂H₅ + NH₃. Ebenfalls bei der Reduktion von Estern können Umsetzungsvorgänge störend sein, insbesondere bei der Aufarbeitung die Trennung der einzelnen Fraktionen erschweren. Auch 1,3-Diketone können einer Alkoholyse bei 150—250° unterliegen gemäß: R—CO—CH₂—COR + C₂H₅OH → R—CO₂C₂H₅ + CH₃—CO—R. β-Keto-ester sind hingegen unter diesen Bedingungen beständig.

Ferner kann Äthanol nicht benutzt werden, wenn das Reaktionsgemisch ein primäres oder sekundäres Amin enthält, da hierbei unerwünschte Alkylierungen eintreten können.

Dioxan ist eines der brauchbarsten Lösungsmittel für die Hydrierung mit Cu-Cr-O. Es läßt sich bis zu Temperaturen von 275° verwenden, besitzt ein vorzügliches Lösungsvermögen für eine große Reihe von Substanzen und ist mit Wasser misch-

bar. Viele Hydrierungen verlaufen in Dioxan schneller als in jedem anderen Lösungsmittel. Sein Hauptnachteil liegt in der Schwierigkeit der Abtrennung von Reaktionsprodukten, die unter 150° sieden.

Äther ist ein brauchbares Lösungsmittel, dessen Hauptnachteil in seiner niedrigen kritischen Temperatur (192°) liegt, so daß es nicht befriedigend oberhalb von 175° zu brauchen ist.

Methylcyclohexan bleibt auch unter den energischsten Hydrierbedingungen flüssig und ist chemisch absolut beständig. Diese Eigenschaften machen es zu einem wertvollen Lösungsmittel. Seine Nachteile liegen in seinem vergleichsweise geringen Lösungsvermögen und in seiner Unmischbarkeit mit Wasser, die gelegentlich zur Verklumpung und Inaktivierung des Katalysators durch bei der Reduktion gebildetes Wasser führen kann.

II. Darstellung der Katalysatoren³⁾.

Nach den Feststellungen von Adkins vermag jede Methode einen brauchbaren Katalysator zu liefern, die Kupfer(II)-oxyd in Verbindung mit einer stabilisierenden Substanz, wie Chromoxyd, erzeugt, so z. B. schon die rein mechanische innige Vermischung von Kupferoxyd und Chromoxyd sowie die thermische Behandlung solcher Gemische^{2,10)}. Für Laboratoriumszwecke, insbesondere für das Arbeiten in Rühr- oder Schüttelautoklaven hat sich die Darstellung durch thermische Zersetzung von Kupfer-Ammonium-Chromat als beste Methode erwiesen, da sie einen sehr fein verteilten Kontakt liefert, der leicht in der Reaktionsmischung suspendiert.

Durch Zusatz von Barium, Calcium oder Magnesium wird der Katalysator nach den Beobachtungen von Adkins und Mitarbeitern^{7,10)} weiter gegen den Übergang in die rote inaktive Form stabilisiert.

Im folgenden werden zwei bewährte Vorschriften für die Darstellung des Katalysators gegeben:

1. Cu-Cr-O nach Adkins^{2, 4, 11)}

900 cm³ einer 80° heißen Lösung, die 260 g kristallwasserhaltiges Kupfernitrat (Cu(NO₃)₂ + 3H₂O) und 31 g Bariumnitrat enthält, werden in 900 cm³ einer 25° warmen Lösung eingegossen, die 151 g Ammoniumbichromat und 225 cm³ 28%iges Ammoniak enthält. Der entstandene Niederschlag wird abgenutscht, der Filterkuchen mit einem Spatel abgepreßt und so trocken wie möglich gesaugt. Das Produkt wird im Trockenschrank bei 75—80° 12 h getrocknet und dann gepulvert. Die thermische Zersetzung wird in drei Portionen vorgenommen in einer großen Porzellanschale (15 cm Dmr.) durch Erhitzen über freier Flamme. Man führt die Zersetzung unter ständigem Rühren mit einem Stahlspatel durch und reguliert die Flamme so, daß die Gasentwicklung nicht zu heftig wird. Die Zersetzung soll bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen. Man erreicht dies am besten, wenn man nur die eine Seite der Porzellanschale erhitzt und die Intensität des Rührens verstärkt, sobald die Zersetzung beginnt, sich durch die ganze Masse zu verbreiten. Während des Vorgangs schlägt die Farbe des Pulvers von orange nach braun und schließlich nach schwarz um. Wenn die Masse einheitlich schwarz geworden ist und die Gasentwicklung nachläßt, wird das Pulver erkalten gelassen. Man vereinigt die drei Portionen wieder und behandelt sie 30 min unter Rühren mit 600 cm³ 10%iger Essigsäure, saugt ab und wäscht 6 mal mit je 100 cm³ Wasser. Nach 12ständigem Trocknen bei 125° wird der Katalysator gepulvert. Die Ausbeute beträgt 170 g.

2. Cu-Cr-O nach W. Lazier und H. Arnold¹²⁾.

Eine Mischung von 26 g (0,1 Mol) Bariumnitrat p. A. und 800 cm³ destilliertem Wasser wird auf 70° erwärmt. Nachdem alles gelöst ist, fügt man 218 g (0,9 Mol) kristallwasserhaltiges Kupfernitrat p. A. (Cu(NO₃)₂ + 3H₂O) zu und röhrt die Mischung bei 70°, bis klare Lösung eingetreten ist. Bariumnitrat ist wenig löslich in kaltem Wasser und noch weniger in Kupfernitratlösung. Es ist deshalb notwendig, die Lösung in der angegebenen Reihenfolge und in der Wärme vorzunehmen.

Eine Lösung von Ammoniumchromat wird hergestellt durch Lösen von 126 g (0,5 Mol) Ammoniumbichromat p. A. in 600 cm³ destilliertem Wasser und Zugabe von 150 cm³ 28%igem wäßrigen Ammoniak (d = 0,9). Die so frisch bereitete warme Ammoniumchromatlösung kann sofort oder auch nach Abkühlen auf Zimmertemperatur benutzt werden. Da sie aber übersättigt ist, scheidet sie bei etwas längerem Stehen in der Kälte Kristalle aus.

In die warme Lösung der Nitrate wird nun unter Umrühren mit der Hand die Ammoniumchromatlösung in dünnem Strahl eingegossen. Man röhrt noch einige Minuten nach und saugt dann den rotbraunen Niederschlag von Kupfer-Bariumchromat auf einer 16 cm-Nutsche ab, preßt ab und trocknet bei 110°. Der trockne Niederschlag wird in eine bedeckte Nickelschale (etwa 6 cm tief,

²⁾ Vgl. a. Du Pont, Amer. Pat. 2089433 (Chem. Ztbl. 1938 I, 673); Amer. Pat. 2129507 (Chem. Ztbl. 1939 I, 1217).

¹⁰⁾ R. Connor, K. Folkers u. H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 54, 1138 [1932].

¹¹⁾ Vgl. a. Org. Syntheses 19, 33 Note 11 [1939].

¹²⁾ Ebenda 19, 31 [1939]; vgl. a. W. Lazier, Amer. Pat. 1746782, 1146783 und 1964000.

19 cm lang und 10 cm breit) oder in eine oder zwei kleine Porzellschalen, die mit Uhrgläsern zugedeckt werden, gebracht und in einem Muffelofen 1 h auf 350—450° erhitzt. Die Zersetzung des Kupfer-Ammoniumchromats ist eine exotherme Reaktion, die von einer lebhaften Gasentwicklung begleitet ist. Daher sollen die Schalen nicht zu sehr gefüllt werden, um beträchtliche mechanische Verluste zu vermeiden. Aus demselben Grunde ist es nicht ratsam, den getrockneten Niederschlag vorher zu pulvern, da die grobstückige Struktur das Versprühen verhindert. Nach beendigter Zersetzung sollen etwa 160 g eines schwartzblauen bröckligen Pulvers hinterbleiben, das man im Mörser zerkleinert, bis alle harten Klumpen zerrieben sind. Der so erhaltene rohe Katalysator, der noch überschüssiges Kupferoxyd enthält, eignet sich in diesem Zustand gut zur Dehydrierung von Alkoholen und auch für weniger schwierige Hydrierungen, wie z. B. die Reduktion von Nitrogruppen. Zur Aktivierung wird das Kupferoxyd durch eine Säureextraktion entfernt. Man behandelt das Pulver in einem 2-l-Becherglas mit 1200 cm³ 10%iger Essigsäure. Nach 10 min Röhren läßt man absitzen und gießt von der verbrauchten Säurelösung zwei Drittel oder mehr ab, die durch 1200 cm³ frische 10%ige Essigsäure ersetzt werden. Die Extraktion wird in gleicher Weise wiederholt und der Rückstand durch Dekantation viermal mit je 1200 cm³ destilliertem Wasser gewaschen. Längeres Waschen ist nicht ratsam, da dann der Katalysator dazu neigt, kolloidal in Lösung zu gehen. Man nutzt schließlich ab, trocknet bei 110° und zerreibt das fertige Produkt nochmals zu einem feinen schwarzen Pulver. Ausbeute: 130—140 g. Der Katalysator ist gegen Luft und Feuchtigkeit völlig unempfindlich.

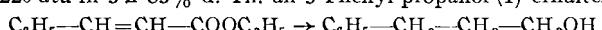
Der Zusatz von Bariumnitrat, der auch die Schwefelfestigkeit des Kontaktes erhöht, kann unterbleiben. In diesem Falle wendet man 242 g Kupfernitrat an und verfährt im übrigen wie angegeben.

III. Hydrierung funktioneller Gruppen.

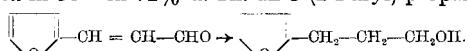
1. Reduktion der C=C-Doppelbindung, aromatischer und heterocyclischer Ringsysteme.

Wie schon eingangs erwähnt, eignet sich der Cu-Cr-O-Katalysator weniger zur Reduktion olefinischer Doppelbindungen, da er höhere Temperaturen (100—175°) dafür benötigt als ein Nickelkatalysator. In speziellen Fällen wird man den Cu-Cr-O-Kontakt jedoch auch hierfür vorteilhaft gebrauchen können; so wenn z. B. gleichzeitig eine Carbonyl- bzw. Carbäthoxygruppe im Molekül reduziert werden soll, wird man beide Reaktionen vorteilhaft gleichzeitig mit demselben Kontakt durchführen. Ebenso ist der Gebrauch von Cu-Cr-O zu empfehlen, wenn ein im Molekül gleichzeitig vorhandener Benzol- oder Furanring nicht mithydiert werden soll (s. a. den Abschnitt IV, Selektive Hydrierung).

Aus 70 g Zimtsäureäthylester wurden mit 6 g Katalysator bei 250° und 220 atü in 3 h 83% d. Th. an 3-Phenyl-propanol-(1) erhalten¹³⁾.



90 g β-Furyl-acrolein lieferten mit 15 g Katalysator bei 175° und 100—200 atü in 96 min 72% d. Th. an 3-(2-Furyl)-propanol-(1)¹⁴⁾.



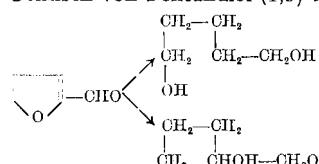
Die Acetylenbindung läßt sich anscheinend mit Cu-Cr-O glatt partiell bis zur Äthylenstufe hydrieren. Aus Butin-(2)-diol-(1,4) entsteht Buten-(2)-diol-(1,4)¹⁵⁾.

Der Benzolring wird, abgesehen von einigen Spezialfällen¹⁶⁾, nicht von Cu-Cr-O hydriert.

Phenanthen wird bei 130° und 150—200 atü mit 88% Ausbeute zu 9,10-Dihydro-phenanthen hydriert, bei 220° geht die Hydrierung weiter bis zum 1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydro-phenanthren^{17,18)}. Analog gibt Anthracen nahezu quantitativ 9,10-Dihydroanthracen¹⁹⁾. Naphthalin wird erst bei etwa 200° und dann nur bis zum Tetrahydronaphthalin¹⁹⁾ reduziert.

Der Furanring wird bei Temperaturen unterhalb 160° ebenfalls nicht angegriffen, bei höherer Temperatur tritt Ring sprengung ein.

Aus Furfurol und Furfurylalkohol entsteht bei Temperaturen oberhalb 170° ein Gemisch von Pentandiol-(1,5) und Pentandiol-(1,2),



80 g Furfurylalkohol ergaben mit 3 g Katalysator bei 175° und

¹³⁾ H. Adkins u. K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1095 [1931].

¹⁴⁾ H. E. Burdick u. H. Adkins, ebenda **56**, 438 [1934].

¹⁵⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Franz. Pat. 857914 (Chem. Ztbl. **1941** I, 2320).

¹⁶⁾ A. Connor u. H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4678 [1932]; F. Signaigo u. H. Adkins, ebenda **58**, 709 [1936].

¹⁷⁾ A. Burger u. E. Mosettig, ebenda **57**, 2731 [1935]; **58**, 1857 [1936].

¹⁸⁾ J. Durland u. H. Adkins, ebenda **59**, 135 [1937]; **60**, 1501 [1938].

¹⁹⁾ H. Adkins u. W. Reid, ebenda **63**, 741 [1941].

100—150 atü in 11½ h 70% d. Th. an einem Gemisch von Pentandiol-(1,2) und Pentandiol-(1,5).

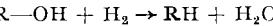
Der Pyridinring wird nach den wenigen bisher vorliegenden Untersuchungen offenbar leichter als der Benzolring hydriert. Pyridin selbst liefert mit Cu-Cr-O bei 220° und 100 bis 150 atü nur 50% d. Th. an Piperidin⁴⁾; das Verfahren ist also in diesem Falle ohne Interesse, da man mit Katalysatoren auf Nickelbasis wesentlich bessere Ergebnisse erzielt. Hingegen wird Chinolin bei 190° und 100—150 atü unter Anwendung von 10 Gew.-% Katalysator mit einer Ausbeute von 97% in Py-Tetrahydrochinolin übergeführt⁴⁾.

Der Pyrrolring wird von allen bisher genannten Ring-systemen am schwierigsten hydriert. Mit Cu-Cr-O entsteht aus Pyrrol oberhalb 200° in einer Ausbeute von etwa 50% Pyrrolidin. Substituierte Pyrrole liefern ähnliche Resultate²⁰⁾, in allen Fällen erzielt man wohl mit Nickelkontakte bei tieferen Temperaturen günstigere Ausbeuten.

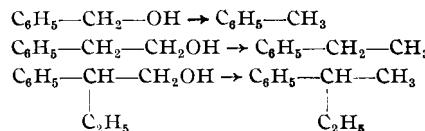
Anhangsweise soll hier noch erwähnt werden, daß die Hydrierung von Methanol-Lignin in Dioxanlösung mit Cu-Cr-O bei 260° und 220 atü neben 28% Methanol 44% eines Gemisches von 4-n-Propyl-cyclohexanol-(1), 4-n-Propyl-cyclohexandiol-(1,2) und 3-(4-Hydroxy-cyclohexyl)-propanol-(1) lieferte²¹⁾. Mit Soda-Lignin wurden andere, vorwiegend höhermolekulare Produkte erhalten²²⁾.

2. Ersatz der Alkohol-, Carbonyl- und Carboxylgruppe durch Wasserstoff.

Die Hydroxylgruppe in primären und sekundären Alkoholen und Phenolen ist so widerstandsfähig gegen Reduktion, daß die Reaktion

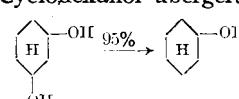


bei Temperaturen unterhalb 250° nur in Ausnahmefällen beobachtet wird. Solche Fälle kommen vor, wenn R einen Phenylkern in Nachbarschaft zur Alkoholgruppe enthält; beispielsweise geht Benzylalkohol leicht in Toluol, aber auch β-Phenyl-äthylalkohol oberhalb 200° in Äthylbenzol über, ebenso β-Phenyl-butanol-(1) in 2-Phenyl-butanol.

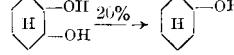


Ähnlich kann die alkoholische Hydroxylgruppe durch die Nachbarschaft eines Furan- oder Pyrrolkerns aktiviert werden. Diese Reaktionen wirken störend bei der Reduktion der Carboxylgruppe zur primären Alkoholgruppe (s. III, 4), da sich in den genannten Fällen die Elimination der Alkoholgruppen bei gleicher oder sogar tieferer Temperatur abspielt als ihre Bildung aus der Carboxylgruppe.

In 1,2- und namentlich in 1,3-Glykolen wird eine der beiden Hydroxylgruppen bei Temperaturen über 200° leicht gegen Wasserstoff ausgetauscht. Diese Verhältnisse werden durch das Verhalten der dreistellungsisomeren Cyclohexandiole gegen Cu-Cr-O gut veranschaulicht²³⁾. Während das 1,4-Iso-mere absolut stabil ist, wird 1,3-Cyclohexan-diol bei 200° in 3 h zu 95% in Cyclohexanol übergeführt.



Das 1,2-Cyclohexan-diol ist etwas beständiger gegen Hydrierung: Bei 250° werden in 6 h nur 20% zu Cyclohexanol reduziert:



Propandiol-1,3 liefert bei 250° in 72 min 94% d. Th. an primärem Propylalkohol, ebenso entsteht aus Glycerin 85% d. Th. an Propylenglykol, während 1,3-Butylen-glykol ein Gemisch von 56% d. Th. Butanol-(2) und 32% Butanol-(1) ergibt¹⁴⁾.

Die Spaltung von Äthern oder Acetalen ist über Cu-Cr-O-Katalysatoren bisher nicht beobachtet worden, wenn man nicht den unter III, 1 erwähnten Fall der Aufspaltung des Furanringes dazu rechnen will.

Da, wie im folgenden Abschnitt näher dargetan wird, Aldehyde und Ketone generell durch Cu-Cr-O unter milderer

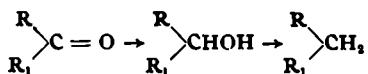
²⁰⁾ F. Signaigo u. H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **58**, 709 [1936]; J. Rainey u. H. Adkins, ebenda **61**, 1104 [1939].

²¹⁾ E. Harris, J. D'Janni u. H. Adkins, ebenda **60**, 1467 [1938] (vgl. a. Amer. Pat. 2146655).

²²⁾ H. Adkins, R. Frank u. E. Bloom, ebenda **63**, 543 [1941].

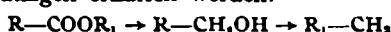
²³⁾ R. Connor u. H. Adkins, ebenda **54**, 4678 [1932].

Bedingungen zu den entsprechenden primären oder sekundären Alkoholen reduziert werden, als für den Ersatz der OH-Gruppe durch H₂ notwendig sind, kann in entsprechender Weise auch eine Reduktion von Carbonylgruppen zu Methylengruppen eintreten:

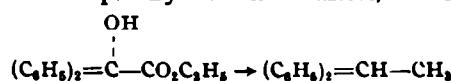


Benzophenon lieferte bei 175° mit 100—150 atü 97% d. Th. an Diphenylmethan, analog entsteht aus Benzoin 1,2-Diphenyl-äthan in gleicher Ausbeute²¹.

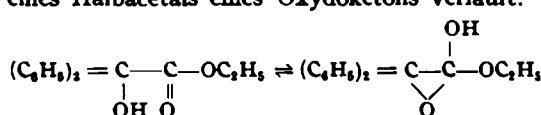
Ebenso können in einem Arbeitsgang, wenn die erläuterten konstitutionellen Voraussetzungen gegeben sind, aus Carbonsäuren bzw. ihren Estern die entsprechenden sauerstofffreien Verbindungen erhalten werden.



Benzoesäureäthylester liefert quantitativ Toluol²², aus Phthalsäurediäthylester entstehen bei 250° und 170 atü mit 25% Katalysator in 2—3 h 84% d. Th. an o-Xylool²³). Benzilsäureäthylester wird auffälligerweise schon unter sehr milden Bedingungen (175°) mit 93% der theoret. Ausbeute bis zum asymmetrischen Diphenyläthan reduziert, was H. Adkins²⁴)



zu der Annahme führt, daß die Hydrierung über die tautomere Form eines Halbacetals eines Oxydoketons verläuft.



Indessen läßt sich, wie später gefunden wurde, durch Arbeiten bei noch niedrigerer Temperatur (125°) und durch Verdünnen mit Alkohol das normale Reaktionsprodukt 1,1-Diphenyl-1,2-dioxy-äthan erhalten²⁴).

3. Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen.

Die Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen wird durch Cu-Cr-O schon bei 125—150° und Drucken von etwa 100 atü mit großer Leichtigkeit zur Alkoholgruppe reduziert. Die Ausbeuten an Alkoholen sind in den meisten Fällen quantitativ.

Für diese Reaktion ist der Cu-Cr-O-Katalysator den Nickelkontakten unbedingt vorzuziehen, da hierbei die Gefahr unerwünschter Nebenreaktionen fast vollkommen wegfällt. Aldehydo- und Ketoalkohole werden ebenso wie Ketsäureester glatt zu den entsprechenden Glykolen bzw. Oxysäureestern hydriert. Sind gleichzeitig olefinische Doppelbindungen vorhanden, so werden sie mithydiert, eine selektive Hydrierung gelingt unter diesen Bedingungen nicht.

Dazu folgende Beispiele:

100 g Aceton werden mit 1 g Cu-Cr-O bei 150° und 100—150 atü in 10 min völlig hydriert. Als einziges Reaktionsprodukt entstand in quantitativer Ausbeute Isopropylalkohol²⁵).

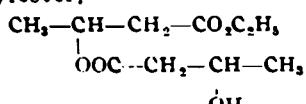
200 g Pinakolin mit 5 g Cu-Cr-O bei 150° und 100—150 atü, 78 min hydriert, liefern quantitativ 2,2-Dimethyl-butanol-(3)²⁶.

77 g Furfurol werden mit 2 g Cu-Cr-O in 5 min bei 150° und 100 atü zu Furfurylalkohol hydriert. Ausbeute: 97%.

76 g Campher ($[\alpha]_D + 46,5^\circ$) werden mit 6 g Cu-Cr-O in 1 h bei 120° und 150—200 atü quantitativ zu optisch aktivem α -Isoborneol ($[\alpha]_D - 22^\circ$) hydriert²⁷.

18 g Glucose werden mit 1 g Cu-Cr-O in 60 cm³ 95%igem Äthylalkohol hydriert. Bei 160° und 170 atü ist die Hydrierung in 4 h beendet. Die Ausbeute an Sorbit beträgt 97% d. Th.²⁸.

50 g Acetessigester in äthylalkoholischer Lösung mit 1 g Cu-Cr-O lieferten bei 150° und 100—150 atü in 3 h 97% d. Th. an β -Oxy-buttersäure-äthylester. Hydriert man ohne Verdünnung, so erhält man nur 77% der theoretischen Ausbeute an β -Oxy-buttersäureester, daneben entstehen 16% β -(β -Oxy-butyryloxy)-buttersäureäthylester.



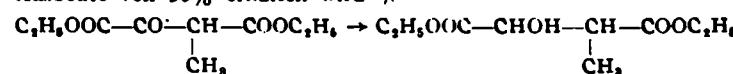
und 7% Dehydracetsäure. Ersteres Produkt verdankt seine Entstehung einer Umesterungsreaktion, die durch Äthanol zurückgedrängt wird.

202 g Oxalopropionsäurediäthylester werden mit 15 g Cu-Cr-O in 300 cm³ Äthanol bei 200° und 200—300 atü in 14 h zu

²¹ H. Adkins, B. Wofcik u. L. Covert, J. Amer. chem. Soc. 55, 1662 [1933].

²² E. Bowden u. H. Adkins, ebenda 56, 680 [1934].

α -Oxy- β -methyl-bernsteinsäureester hydriert, der in einer Ausbeute von 90% erhalten wird²⁹.



50 g Mesityloxyd werden mit 2 g Cu-Cr-O bei 175° und 100—150 atü 7 h hydriert, wobei man in 97%iger Ausbeute Methylisobutylcarbinol erhält.

4. Reduktion der Carboxylgruppe.

Während für alle bisher beschriebenen Reduktionen sich neben dem Cu-Cr-O-Katalysator mit ähnlichem oder gleichem Effekt auch Nickelkontakte verwenden lassen, ist die Reduktion von Carbonsäuren — zweckmäßig in Form ihrer Ester — zu den entsprechenden Alkoholen eine spezifische Leistung der Cu-Cr-O-Kontakte. Sowohl was die Ausbeuten anbetrifft als auch in bezug auf die Leichtigkeit und Bequemlichkeit der Ausführung kann dieses neue Verfahren erfolgreich mit der älteren Methode von Bouveault-Blanc — Reduktion der Ester mit Natrium und Alkohol — in Wettbewerb treten, die dem Organiker bisher ausschließlich für diese Reaktion zur Verfügung stand. Nur in einem Falle ist die Bouveaultsche Methode überlegen, wenn es sich um die Reduktion von ungesättigten Säuren unter vollkommen Erhaltung der Doppelbindung handelt. Bekanntlich wird die Doppelbindung, sofern sie nicht in Konjugation zu einer Carboxyl- oder Carbonylgruppe steht, durch Natrium und Alkohol nicht angegriffen. Über die Bemühungen, durch Variation des Adkinsschen Katalysators ebenfalls eine Schonung der Doppelbindung zu erreichen, vgl. den Abschnitt über selektive Hydrierung.

Die Reduktion der Carbonsäuren mit Cu-Cr-O verlangt im allgemeinen hohe Wasserstoffdrücke und hohe Temperaturen, meistens 200—300 atü und 200—250°.

Ester von Monocarbonsäuren reagieren fast immer glatt und liefern sehr gute Ausbeuten an primärem Alkohol. Dicarbonsäuren reagieren genau so glatt von der Bernsteinäure an aufwärts. Abgesehen vom Fall der Oxalsäure, der aus mangelndem praktischen Interesse bisher nicht genau untersucht worden ist, bietet die Reduktion der Malonsäure und ihrer Homologen sowie gewisser arylsubstituierter Säuren Schwierigkeiten, die weiter unten noch besprochen werden sollen.

Die vielseitige Anwendbarkeit des Verfahrens zeigt die folgende Tabelle. Gearbeitet wurde mit Cu-Cr-O bei 250° und 200—300 atü Wasserstoffdruck.

Reduktion von Carbonsäuren zu primären Alkoholen.

Substanz in g	Reak- tions- dauer in h	Menge Katal. in g	Reaktionsprodukt	Ausbeute in % d. Th.
35 Valeriansäureäthylester	5	5	prim. α -Amylalkohol	94
35 Capronsäurebutylester	0,6	5	prim. n -Hexylalkohol	95
42 Caprysäurediäthylester	6	6	prim. n -Octylalkohol	94
228 Laurinsäureäthylester	4	15	Dodekanol-(1)	97
164 Myristinsäureäthylester	2	5	Tetradekanol-(1)	98
130 Stearinäureäthylester	3	7	Oktadekanol-(1)	95
15 α -Methyl-buttersäureäthylester	1,8	3	2-Methyl-butanol-(1)	97
230 Trimethylenglykoseäthylester	8	20	tert. Butylcarbinol	88
30 Milchsäureäthylester	3,5	5	1,2-Propylen glykol	90
75 Zitronensäureäthylester	3	6	3-Phenyl-propanol-(1)	93
870 Bernsteinäureäthylester	1,5	30	Tetramethylen glykol	74
110 α -Methyl-bernsteinsäure-äthylester	0,7	16	Butyrolacton	16
38 Glutarsäurediäthylester	1,8	7	2-Methyl-butandiol-(1,4)	72
500 Adipinsäurediäthylester	9	20	Pentandiol-(1,5)	95
200 Dodekan-dicarbonsäure-(1,12)-diäthylester	4	15	Hexan-diol-(1,6)	95
			Tetradekandiol-(1,14)	95

Im Anschluß an die Tabelle soll die Darstellung von Hexamethylen glykol aus Adipinsäureester nach Org. Syntheses 19, 48²⁷), ausführlich beschrieben werden. Die Arbeitsweise kann sinngemäß auch für die Darstellung anderer Ester benutzt werden.

Hexamethylen glykol.

In einem Hochdruckautoklaven von mindestens 400 cm³ Inhalt werden 252 g (1,25 Mol) Adipinsäurediäthylester und 20 g Kupferchromoxyd-Katalysator²⁸) eingefüllt, der Autoklav verschlossen, in einer geeigneten Schüttelvorrichtung befestigt²⁹) und Wasserstoff

²⁸ B. Wofcik u. H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 55, 4939 [1933].

²⁹ N. W. A. Lazier, J. Hill u. W. Amend, geprüft durch R. Shriner u. J. Kaplan.

³⁰ Mit oder ohne Zusatz von Barium nach einem der oben beschriebenen Verfahren hergestellt.

³¹ An sich ist ebenso gut ein Hochdruckrührautoklav brauchbar. Vf. empfiehlt aber organische Laboratorien, die nur gelegentlich Hochdruckhydrierungen ausführen, die Anschaffung von Schüttelautoklaven oder rotierenden Autoklaven. Rührautoklav "V" werden, wenn sie nicht ständig sachmäthig gepflegt werden, bald an den Stopfbüchsen und gehen so Austritt zu andauerndem Verlust.

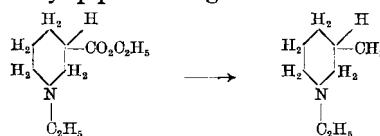
aufgepreßt. Der zulässige Druck richtet sich nach der Leistungsfähigkeit des Autoklaven, wobei zu berücksichtigen ist, daß der Maximaldruck infolge der hohen Temperatur, die vor Einsetzen der Reduktion erreicht werden muß, etwa 1,8mal größer ist als in der Kälte. Bei einem Höchstarbeitsdruck des Autoklaven von etwa 350 atü soll der Anfangsdruck nicht mehr als 140 atü betragen, ist der Autoklav mit 650–700 atü belastbar, so kann man kalt bis 200 atü gehen.

Nun wird die Schüttelvorrichtung in Betrieb gesetzt und so schnell wie möglich auf 255° geheizt. Bei dieser Temperatur wird gehalten, bis während 1 h das Manometer keine Druckabnahme mehr anzeigt. Die Hydrierung ist so je nach der Aktivität des Katalysators, dem Druck und der Reinheit des Ausgangsmaterials in 6–12 h beendet. Sofern nicht ein sehr hoher Anfangsdruck angewandt wird oder der Autoklav 2 l und mehr Inhalt hat, ist es notwendig, Wasserstoff während der Reaktion nachzupressen, so daß der Druck nicht unter 100 atü sinkt.

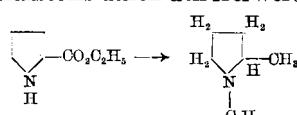
Nach Beendigung der Reaktion läßt man erkalten, bläst den Druck ab und bringt den Inhalt des Autoklaven unter viermaligem Nachspülen mit je 25 cm³ 96%igem Alkohol in ein 600-cm³-Becherglas. Der Katalysator wird abgenutscht oder besser abzentrifugiert und viermal mit je 25 cm³ 96%igem Alkohol ausgewaschen³⁰). Zum Filtrat gibt man 50 cm³ einer 40%igen Natronlauge und kocht das Ganze 2 h unter Rückfluß. Dann gibt man das Reaktionsprodukt in einen 1-l-Destillierkolben und destilliert den Alkohol bis zu einer Dampftemperatur von 95° ab. Den noch heißen Rückstand überführt man in einen kontinuierlichen Flüssigkeitsextraktor und spült den Destillierkolben mit 50 cm³ Wasser nach. Man extrahiert die Flüssigkeit nun erschöpfend mit Äther oder Benzol, was je nach dem Wirkungsgrad des Apparats 24–50 h dauert. Das Lösungsmittel wird dann abdestilliert und nach Entfernung von Alkohol und Wasser das Glykol aus einem 250-cm³-Claisen-Kolben im Vakuum destilliert. Kp.₄ 143–144°. Fp. 41–42°. Die Ausbeute beträgt 125–132 g, entsprechend 85–90% d. Th.

Die Reduktion der Carboxylgruppe zur prim. Alkoholgruppe gelingt im allgemeinen nicht, wenn in α-Stellung zur Carboxylgruppe sich ein Phenyl-, Pyridyl-(Piperidyl-) oder Pyrrylkern befindet. In diesen Fällen schreitet die Reduktion weiter unter Elimination des Sauerstoffs bis zur Methylgruppe. Einige Beispiele für diesen Reaktionsablauf sind bereits im Abschnitt 2 genannt.

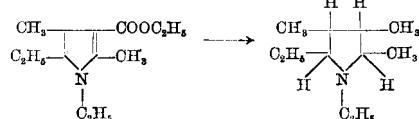
Hier soll noch angefügt werden, daß N-Äthyl-nipecotinsäureäthylester unter den Standardbedingungen 99% d. Th. an 1-Äthyl-3-methyl-piperidin ergab.



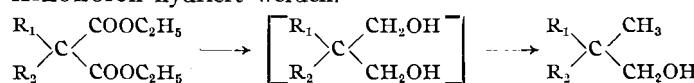
Von den zahlreichen untersuchten Pyrrolcarbonsäureestern^{20,31)} seien genannt 2-Carbäthoxy-pyrrol, das 90% d. Th. an 1-Äthyl-2-methyl-pyrrolidin liefert. Es tritt also gleichzeitig noch Hydrierung des Pyrrolrings und Alkylierung des Stickstoffs durch den frei werdenden Alkohol ein.



3-Carbäthoxy-2,4-dimethyl-1,5-diäthyl-pyrrol liefert 88% an 1,5-Diäthyl-2,3,4-trimethylpyrrolidin.



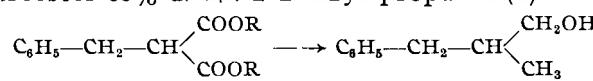
Ebenfalls nimmt die Reaktion bei der Malonsäure und ihren Homologen einen abnormalen Verlauf²³⁾. Aus Malonsäuren müßten regulär 1,3-Glykole entstehen, von denen wir im Abschnitt 2 bereits gesehen haben, daß sie unter den angewandten energischen Bedingungen weiter zu primären Alkoholen hydriert werden.



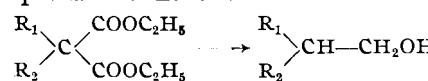
³⁰⁾ Bei den ersten Versuchen sollte man sich durch Bestimmung der Versifenzahl im rohen Hydrierungsprodukt davon überzeugen, daß der Katalysator aktiv ist und Druck und Temperatur richtig gewählt wurden. Wenn das Rohprodukt bereits sehr rein ist, kann man das Glykol direkt durch fraktionierte Destillation isolieren. Eine einfachere Methode als die oben beschriebene zur Reinigung des rohen noch esterhaltigen Hexamethenglykols geben R. Burks u. H. Adkins (J. Amer. chem. Soc. **62**, 3300 [1940]) an: 30 g rohes Glykol mit einem Estergehalt von etwa 1% werden in 50 cm³ Wasser gelöst und 4mal mit je 50 cm³ Benzol ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wird dann an einer geeigneten Kolonne im Vakuum fraktioniert, wobei 93% des eingesetzten Rohprodukts völlig rein gewonnen werden.

³¹⁾ F. Signaigo u. H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1122 [1936].

Aus Malonsäurediäthylester erhält man so Propylalkohol (neben Propionsäureäthylester), aus Benzylmalonsäureester 68% d. Th. 2-Benzyl-propanol-(1).

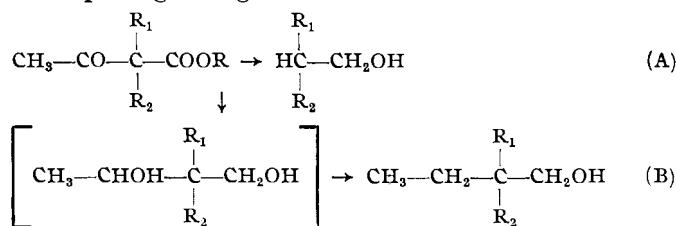


Daneben beobachtet man bei substituierten Malonestern noch eine weitere Nebenreaktion. Es bilden sich unter Elimination einer Carboxyl- bzw. Carbäthoxygruppe die entsprechenden primären Alkohole.



So entstehen aus Dimethylmalonsäureester 88% d. Th. an Isobutylalkohol (R₁ und R₂ = CH₃).

Oxy- und Ketoester lassen sich im allgemeinen glatt zu den entsprechenden Glykolen reduzieren, wenn diese Gruppen nicht in β-Stellung stehen, da in diesem Falle wiederum nicht beständige 1,3-Glykole entstehen müßten. Daneben kann noch eine andere Reaktion bei der Hydrierung substituierter β-Ketoester auftreten, die der bekannten Säurespaltung analog ist.



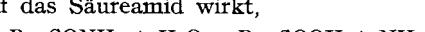
Ob und in welchem Umfang die Reaktion nach Richtung (A) oder nach (B) hin verläuft, hängt weitgehend von der Art der Substituenten ab; das darüber bisher zusammengetragene Material erlaubt noch nicht, allgemein gültige Regeln aufzustellen^{23, 26)}.

5. Reduktion von Säureamiden zu Aminen.

Die Hydrierung von Säureamiden zu Aminen bedarf der energischsten Bedingungen. Im allgemeinen muß die Reaktion bei 200–300 atü und 250–265° in Gegenwart von mindestens 15 Gew.-% Cu-Cr-O (ber. auf Säureamid) ausgeführt werden. Gemäß der Gleichung



entsteht Wasser, das bei der hohen Temperatur wiederum verseifend auf das Säureamid wirkt,



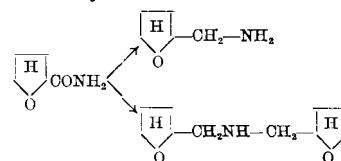
Die so freigesetzte Säure schädigt die Aktivität des Katalysators. Diese Nebenreaktion vermeidet man am besten durch Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel (etwa 350–400 cm³ je Mol Säureamid) und dadurch, daß man die Reaktion so schnell wie irgend möglich ablaufen läßt. Gute Ausbeuten an Aminen werden nur erzielt, wenn die Hydrierung von etwa 0,5–0,2 Mol in höchstens 1 h beendet ist.

Die Ausbeute an Aminen insgesamt ist in den meisten Fällen befriedigend, nur besteht das Produkt bei der Hydrierung eines unsubstituierten Säureamids stets aus einem Gemisch von primären und sekundären Aminen, in welchem häufig das letztere, meist unerwünschte Produkt überwiegt. Beim Arbeiten mit zweifach substituierten Säureamiden, wo diese Nebenreaktionen nicht möglich sind, entsteht als alleiniges Produkt das tert. Amin in vorzüglicher Ausbeute³²⁾.

Laurinsäureamid lieferte unter den oben genannten Bedingungen ein Gemisch von annähernd gleichen Teilen n-Dodecylamin und n-Didodecylamin mit einer Gesamtausbeute von 97% d. Th.

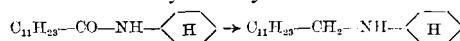
Aus Heptylsäureamid wurden 39% d. Th. an n-Heptylamin und 58% d. Th. an Di-n-heptylamin erhalten.

Aus Tetrahydrobrenzschorleimsäureamid entstanden 60% d. Th. Tetrahydrofurfurylamin und 33% d. Th. Di-tetrahydrofurfurylamin.

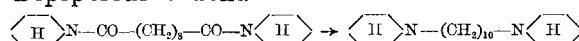


³²⁾ B. Wojciech u. H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2419 [1936].

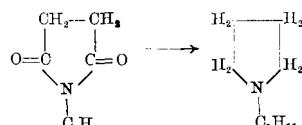
N-Cyclohexyl-laurinsäureamid ergab neben 62% d. Th. an Cyclohexyl-dodecylamin, Didodecylamin, Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin.



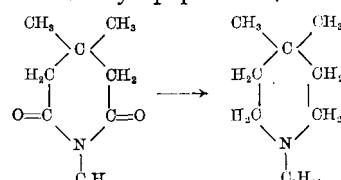
Sebacinsäure-di-piperidid lieferte in 94%iger Ausbeute 1,10-Dipiperidino-dekan



Auch cyclische Amide (Lactame) und Imide lassen sich so reduzieren, N-Amyl-succinimid liefert 88% d. Th. an N-Amyl-pyrrolidin.

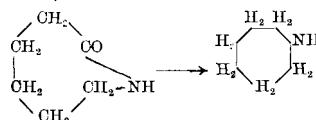


N-Amyl-β,β-dimethyl-glutarimid z. B. gibt 67% d. Th. an 1-Amyl-4,4-dimethyl-piperidin,



daneben 7% 4,4-Dimethyl-piperidin und 11% unverändertes Ausgangsmaterial.

Die Hydrierung von ε-Caprolactam führt in der Hauptsache zu Hexamethylenimin, daneben entsteht Hexamethylenediamin³³⁾.



Oxy-amine können aus Oxy- bzw. Ketocarbonsäureamiden glatt dargestellt werden, sofern nicht das Hydroxyl in β-Stellung zur Carbonamidgruppe steht. In diesem Falle wird es durch Wasserstoff ersetzt³⁴⁾.

6. Hydrierung anderer stickstoffhaltiger Verbindungen.

Die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen scheint sich auch mit Cu-Cr-O-Katalysatoren ziemlich glatt durchführen zu lassen; ihre Verwendung bietet aber gegenüber Nickelkontakte keinen Vorteil.

75 g Nitrobenzol und 3 g Cu-Cr-O lieferten bei 175° und 100—150 atü in 42 min Anilin in 98%iger Ausbeute.

Analog entstand aus m-Dinitro-benzol m-Phenylenediamin in 70%iger Ausbeute^{4).}

Die gleichen Reduktionen lassen sich mit Nickelkontakte schon bei etwa 100° durchführen.

Für die Reduktion anderer stickstoffhaltiger Verbindungen, wie Nitrile, Oxime, Imine, zur Aminstufe ist Cu-Cr-O im Vergleich mit Nickel- und Edelmetallkontakten nicht brauchbar.

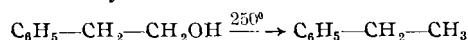
IV. Selektive Hydrierung.

Wenn von auswählender Hydrierung im Rahmen dieses Aufsatzes die Rede ist, so sollen darunter im wesentlichen nur die Aufgaben verstanden werden, die sich mit Cu-Cr-O allein durch Variation von Reaktionszeit, Temperatur, Druck, Konzentration und Lösungsmittel lösen lassen.

Die Änderung der Reaktionszeit ist ein oft brauchbares Mittel, um selektive Hydrierung zu erreichen. Z. B. wird Phenylessigsäureäthylester bei 250° zu β-Phenyl-äthylalkohol reduziert.



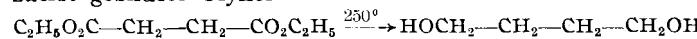
Bei 250° geht aber der β-Phenyl-äthylalkohol schon seinerseits in Äthylbenzol über.



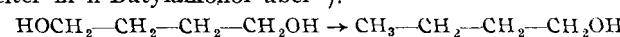
Die optimale Ausbeute an β-Phenyl-äthylalkohol wird nur erhalten, wenn die Reaktion unterbrochen wird, ehe aller Ester hydriert worden ist²⁴⁾.

Analog muß die Hydrierung rechtzeitig abgebrochen werden, wenn man eine gute Ausbeute an Tetramethylen-

glykol aus Bernsteinsäureester erhalten will, denn das zuerst gebildete Glykol

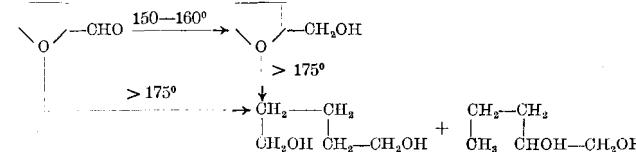


geht unter denselben Bedingungen, wenn auch langsam, weiter in n-Butylalkohol über²⁶⁾.

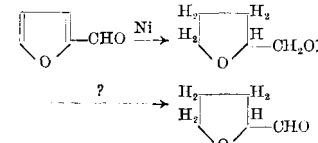


Die Höhe der Reaktionstemperatur kann u. U. ebenfalls auf den Reaktionsablauf lenkend einwirken. Ein gutes Beispiel hierfür ist die Hydrierung des Furfurols.

Bei 150—160° wird quantitativ Furfurylalkohol gebildet; wird die Hydrierung von Furfurol (oder Furfurylalkohol) bei Temperaturen oberhalb 175° durchgeführt, so entstehen nur Pentandiol-(1,2) und -(1,5).

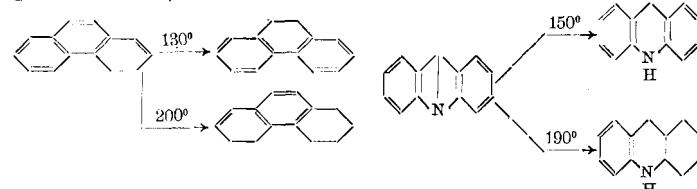


Es sei hier noch erwähnt, daß von den weiteren möglichen Varianten sich die Reduktion zu Tetrahydrofurfuralkohol nur



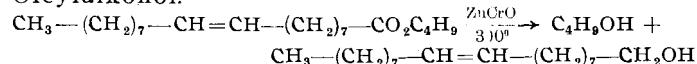
mit Nickelkontakte durchführen läßt, während für die direkte Überführung von Furfurol in Tetrahydrofurfural noch kein Katalysator bekanntgeworden ist.

Gleichfalls temperaturabhängig ist die selektive Hydrierung verschiedener Ringsysteme. Phenanthren liefert bei 130° 9,10-Dihydro-phenanthren, bei 200° 1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydro-phenanthren¹⁸⁾. Acridin gibt bei 150° 90% 9,10-Dihydro-acridin, während bei 190° mit 70%iger Ausbeute asymm. Oktahydroacridin gebildet wird³⁵⁾.



Daß die Reduktion einer Carboxylgruppe unter gleichzeitiger Erhaltung der Doppelbindung auch auf katalytischem Wege möglich ist, hat Adkins am Beispiel der Ölsäure gezeigt³⁶⁾. Allerdings muß hierbei der Cu-Cr-O-Katalysator durch einen gegenüber der Doppelbindung weniger aktiven Zink-Chromoxyd-Kontakt³⁷⁾ ersetzt werden. Dieser verlangt anderseits wieder eine Temperatur von 290—300°.

Im günstigsten Falle erhielt man aus 60 g Ölsäurebutylester und 50 g Zink-Chromoxyd in 11 h 65% d. Th. an Oleylalkohol.



In gleicher Weise ergab die Hydrierung von 50 g Eruca-säurebutylester mit 26 g Zink-Chromoxyd in 6½ h 68% Dokosen-(13)-ol-(1).

Die letzten beiden hier betrachteten Reaktionen lassen sich nicht mit Cu-Cr-O durchführen, sie gehören also, streng genommen, nicht mehr in den Rahmen dieser Arbeit, allein sie weisen darauf hin, daß ja das eigentliche Problem der selektiven Hydrierung in der Hochzüchtung von spezifisch wirksamen Kontaktten besteht. Solche Kontakte pflegen aber dann in der Regel fast wie ein Ferment auf das „Substrat“ eingestellt zu sein und versagen oft schon bei nahe verwandten Verbindungen.

Das Ideal für den präparativ im Laboratorium tätigen Organiker wären spezifisch auf funktionelle Gruppen eingestellte Hydrierungskatalysatoren. Die auf dem Gebiet der Oxydation organischer Verbindungen in dieser Hinsicht erzielten Fortschritte lassen erhoffen, daß wir uns diesem Ziele im Laufe der Zeit noch mehr nähern werden.

Einheit 28 August 1941 [A. 73.]

³⁵⁾ H. Adkins u. H. Coonradt, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1563 [1941].

³⁶⁾ J. Sauer u. H. Adkins, ebenda **59**, 1 [1937]; vgl. a. S. Komori, Chem. Abstr. **35**, 17584 [1941].

³⁷⁾ Die Darstellung erfolgte völlig analog der oben beschriebenen von Kupferchromoxyd.

²³⁾ E. I. du Pont de Nemours & Co., Franz Pat. 860398 v. 30.9.40.

²⁴⁾ J. D'Janni u. H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1675 [1939].