

Braunes Palladiumoxydhydrat-bariumsulfat für katalytische Hydrierungen

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN und cand. chem. H. J. HAAS
Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie

Darstellung: 5,00 g PdCl_2 werden mit 250 cm³ 2 n- H_2SO_4 + 2000 cm³ H_2O heiß in Lösung gebracht (80 °C) und nach dem Erkalten im Laufe von 15–30 min unter kräftigem Rühren in 2750 cm³ 0,2 n $\text{Ba}(\text{OH})_2$ eingetropft. Man zentrifugiert die hellbraune Fällung ab und wäscht mit 3–4 l H_2O . Ausbeute 62 g (über P_2O_5 getrocknet).

Zusammensetzung: Der Katalysator enthält 5,0 % Pd und 4,9 bis 5,1 % H_2O , die auch bei tagelangem Trocknen über P_2O_5 nicht abgegeben werden. Glüht man im CO_2 -Strom, so wird neben 6 Molen H_2O auch O_2 abgegeben (gef. 0,57 % O_2 im Dumas-Azotometer, was 0,79 Atome O auf 1 Atom Pd bedeutet). Da die Darstellung nicht unter Luftausschluß geschieht, ist etwas BaCO_3 vorhanden (gef. 0,61; 0,51; 0,52 % CO_2). Abgekürzt bezeichnen wir den braunen Katalysator als PdO/BaSO_4 .

Eigenschaften: Im Gegensatz zum grauschwarzen Pd-BaSO_4 , wie man es durch Reduktion von PdCl_2 mit Wasserstoff oder mit Formaldehyd¹⁾ oder auch käuflich²⁾ erhält, gibt der braune Katalysator schon an kalte n-HCl alles Pd ab. Die grauschwarzen Präparate geben selbst an kochende konz. HCl kein Metall ab. So verhält sich auch der braune Katalysator, wenn er verbraucht ist. Zur Regenerierung muß man Königswasser verwenden.

Die hellbraune Farbe (Milchkaffee) vertieft sich beim gelinden Glühen im Sauerstoff-Strom (gerösteter Kaffee), wobei die Löslichkeit in n-HCl verloren geht; in konz. HCl ist das Pd solcher Präparate noch löslich. Sobald man mit H_2 reduziert, geht die Löslichkeit in konz. HCl verloren. Eisessig, auch heißer, löst das Metall aus dem hellbraunen Katalysator nicht und ist als Lösungsmittel für Hydrierungen geeignet. Will man unter Zusatz einer Mineralsäure hydrieren, so hydriere man den Kontakt, ehe man die Säure zugibt.

Hydrierungsgeschwindigkeiten: Zu den wertvollen Eigenschaften des braunen Palladiumoxydhydrat-bariumsulfats gehört die hohe Geschwindigkeit, mit der es reduzierende Zucker und deren Osazone zu hydrieren gestattet. Man kann damit β -Glucose unter Druck – ohne Erhöhung der Temperatur – zu α -Sorbit hydrieren (3,6 g Glucose in 30 cm³ H_2O + 200 mg Pd unter 50 Atm. bei 20 °C in 48 h, H_2 -Aufnahme 1,0 Mol, Fp des Tribenzalsorbite 188 °C). Bezogen auf gleiche Mengen an Edelmetall ist für die Hydrierung von β -Glucose unter den angegebenen Bedingungen das braune PdO/BaSO_4 etwa 50 mal wirksamer als PtO_2 . Auch bei Ribose, Lactose, Lacto-N-tetraose u. a. ist die präparative Hydrierung (1 Mol H_2) bei Temperaturen möglich, die weit unterhalb der sonst erforderlichen liegen, und ohne daß glykosidische Bindungen gespalten werden. Dieses Verfahren ergänzt die Methylierungsmethode mit Methyl-jodid und Silberoxyd in Dimethylformamid³⁾, die für nicht reduzierende Zucker und Glykoside angegeben wurde, weil nunmehr die genannte, mit geringen Substanzmengen in 1 Schritt praktisch quantitativ verlaufende Methylierungsmethode auch auf reduzierende und auf alkali-labile Zucker anwendbar wird, dadurch, daß man zunächst katalytisch hydriert.

Bei Osazonen ist weder Temperatur- noch Druckerhöhung nötig. Die H_2 -Aufnahme (3,0 Mole) verläuft bei 20 °C gut 30 mal rascher als mit grauschwarzem Pd-BaSO_4 oder mit Pd-Kohle (Pt-Katalysatoren sind für diesen Zweck noch schlechter). Auch Cyanessigester, der unter 40 atm mit viel PtO_2 hydriert worden war⁴⁾, lief sich im angegebenen Lösungsmittel ohne Überdruck hydrieren (20,3 g Ester + 200 cm³ Eisessig + 7,5 cm³ konz. H_2SO_4 + 0,8 g Pd, 1 atm, 22 °C, lieferten 16,0 g reinen β -Alaninester).

Je 0,15 g Edelmetall auf 5 g Zimtsäure in 30 cm³ 80 proz. Methanol (20 °C, 1 atm). Je 0,10 g Edelmetall auf 2,3 g Cyanessigsäure-äthylester in 20 cm³ Eisessig + 1 cm³ konz. H_2SO_4 (20 °C, 1 atm).

Cystin, das sich mit Pd-Mohr in n-HCl gut hydrieren lässt⁵⁾, nahm in salzsaurer Lösung (mit vorhydriertem Kontakt) überhaupt keinen H_2 auf. Dies zeigt, daß es auch Fälle gibt, in denen andere Pd-Katalysatoren viel wirksamer sind. In n-NaOH ge-

löstes Cystin nahm mit dem doppelten des Gewichts an braunem PdO/BaSO_4 bei 20 °C (1 atm) in 5½ h genau 1 Mol H_2 auf und lieferte reines Cystein-chlorhydrat.

| Katalysator | Halbwertszeit der H_2 -Aufnahme | |
|--|--|----------------|
| | Zimtsäure | Cyanessigester |
| PdO/BaSO_4 , 20 °C gefällt, 20 °C getrocknet | 9 min | 10 min |
| PdO/BaSO_4 , 70 °C gefällt, 100 °C getrocknet | 8 min | 10 min |
| PdO/BaSO_4 , 70 °C gefällt, 800 °C getrocknet | 13 min | 18 min |
| PdO/SrSO_4 , 70 °C gefällt, 20 °C getrocknet | 9 min | 25 min*) |
| Pd/BaSO_4 (Heraeus) | 41 min | 90 min*) |
| PdO (Heraeus) | 40 min | 350 min*) |
| PtO_2 (Heraeus) | 32 min | 1320 min*) |

*) Bedeutet starkes Nachlassen der H_2 -Aufnahme in der zweiten Hälfte der Hydrierung.

Die für Zimtsäure angegebenen Hydrierungsgeschwindigkeiten zeigen, daß der leicht darstellbare Kontakt im Laboratorium auch in solchen Fällen Vorteile bietet, in denen die katalytische Hydrierung an sich keinerlei Schwierigkeiten verursacht.

Eingeg. am 20. Oktober 1955 (Z 259)

Molekulare Verbindungen von Ammoniumjodiden mit Silberjodid

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN
und Apotheker cand. chem. H. SCHRETMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie

Führt man Methylierungen mit Methyljodid und Silberoxyd in Dimethylformamid¹⁾ durch, dann bildet sich als Bodenkörper neben gelbem Silberjodid noch eine spezifisch leichtere, schön kristallisierte, weiße Silber-Verbindung. Diese läßt sich aus Dimethylformamid leicht umkristallisieren. Sie hat die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}\text{J}_3\text{Ag}_2$ (Ber. C: 7,14; H: 1,79; N: 2,09; J: 56,78; Ag: 32,17. Gef. C: 6,90; H: 1,47; N: 1,91; J: 56,83; Ag: 32,32). Dieselbe Substanz wird erhalten, wenn man Silberjodid mit Tetramethylammoniumjodid in Dimethylformamid kocht. Auf Zusatz von 1 Tropfen Wasser geht das gelbe Silberjodid in Lösung. Beim Erkalten der farblosen Lösung scheidet sich die Verbindung, der auf Grund dieser Darstellungsweise die Zusammensetzung $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}\cdot 2\text{AgJ}$ zukommt, in weißen Nadeln ab. Es handelt sich um Silberjodid, in dem jedes dritte Ag^+ durch ein $+\text{N}(\text{CH}_3)_4$ ersetzt ist. Im Methylierungsansatz wird also durch das Silberoxyd unter Mitwirkung des bei der Reaktion entstehenden Wassers Dimethylformamid versetzt; das gebildete Dimethylamin liefert mit dem im Überschuß vorhandenen Methyljodid Tetramethylammoniumjodid, das sich mit dem gleichzeitig entstehenden Silberjodid im molaren Verhältnis 1:2 vereinigt. Dies alles spielt sich bei ~ 20 °C ab.

Durch Anwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel konnten wir viele weitere Ammoniumjodide entspr. mit Silberjodid zu farblosen molekularen Verbindungen vereinigen. Dabei hat sich gezeigt, daß durch die Wechselwirkung mit dem Silberjodid die Ammoniumjodide eine unerwartet hohe chemische Reaktionsfähigkeit erlangen, und daß es möglich ist in Form der Silberjodid-Verbindungen Substanzen darzustellen, die in freier Form bisher noch nicht gewonnen werden konnten. Phenylammoniumjodid (Anilin-jodhydrat) löst in Dimethylformamid leicht AgJ . Gibt man zu der farblosen Lösung bei -20 °C Aceton, so fallen sofort weiße Nadeln der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}\text{J}_3\text{Ag}_2$ aus (Ber. C: 14,79%; H: 1,66%; N: 1,92%; J: 52,11%; Ag: 29,53%. Gef. C: 14,91%; H: 1,65%; N: 1,90%; J: 52,23%; Ag: 29,66%). Die stabile Substanz kann als molekulare Verbindung des noch unbekannten und voraussichtlich in freiem Zustand kaum darstellbaren Acetonanil-jodhydrats mit Silberjodid aufgefaßt werden: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+ + \text{NH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2] \text{J} \cdot 2\text{AgJ}$. Wenn man sie mit alkalischer Kaliumcyanid-Lösung zersetzt, so läßt sich durch Ausfällen praktisch quantitativ eine Base $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ vom Kp 80–81 °C, 13 mm Hg gewinnen (Ber. C: 81,14; H: 8,33; N: 10,54. Gef. C: 80,75%; H: 8,37%; N: 10,70%). Sie zerfällt unter der Einwirkung von verd. Säure in 1 Mol Anilin + 1 Mol Aceton und stellt demgemäß das wahre Acetonanil dar: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (ber. Aceton 43,58%, gef. 38,15%). Unter dem Namen Acetonanil hat lange Zeit eine Verbindung figuriert, die später als ein Trimethyl-dihydrochinolin erkannt wurde. Das wahre Acetonanil²⁾ ist auch durch langdauerndes Kochen von Anilin in viel

1) E. Schmidt, Ber. dtsc. chem. Ges. 52, 409 [1919]; D.R.P. 252136; Houben-Weyl, Verlag Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 3. Aufl. 1925. II, 500.
2) Degussa Hanau, und W. C. Heraeus GmbH. Hanau.

3) R. Kuhn, H. Trischmann u. I. Löw, diese Ztschr. 67, 32 [1955].
4) F. Weygand, Ber. dtsc. chem. Ges. 74, 256 [1941].
5) M. Bergmann u. G. Michalis, Ber. dtsc. chem. Ges. 63, 987 [1930].

1) R. Kuhn, H. Trischmann u. I. Löw, diese Ztschr. 67, 32 [1955].
2) L. Claisen, Ber. dtsc. chem. Ges. 29, 2932 [1896].

