

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 cm^3 2 n- H_2SO_4 + 2000 cm^3 H_2O heiß in Lösung gebracht (80 °C) und nach dem Erkalten im Laufe von 15–30 min unter kräftigem Rühren in 2750 cm^3 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; 0,56 % 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 hydriert 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 D-Glucose unter Druck – ohne Erhöhung der Temperatur – zu D-Sorbit hydrieren (3,6 g Glucose in 30 cm^3 H_2O + 200 mg Pd unter 50 Atm. bei 20 °C in 48 h, H_2 -Aufnahme 1,0 Mol, Fp des Tribenzalorsbits 188 °C). Bezogen auf gleiche Mengen an Edelmetall ist für die Hydrierung von D-Glucose unter den angegebenen Bedingungen das braune PdO/BaSO_4 etwa 50mal 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 Methyljodid 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 30mal 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⁾, ließ sich im angegebenen Lösungsmittel ohne Überdruck hydrieren (20,3 g Ester + 200 cm^3 Eisessig + 7,5 cm^3 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 cm^3 80proz. Methanol (~20 °C, 1 atm). Je 0,10 g Edelmetall auf 2,3 g Cyanessigsäure-äthylester in 20 cm^3 Eisessig + 1 cm^3 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 5 1/2 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. SCHRETTMANN

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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Ag}_2$ (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 verseift; 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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Ag}_2$ 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: $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot^+\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{J}\cdot 2\text{AgJ}$. Wenn man sie mit alkalischer Kaliumcyanid-Lösung zersetzt, so läßt sich durch Ausäthern 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: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (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. dtsch. chem. Ges. 52, 409 [1919]; DRP. 252 136; 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. dtsch. chem. Ges. 74, 256 [1941].

⁵⁾ M. Bergmann u. G. Michalis, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 987 [1930].

¹⁾ R. Kuhn, H. Trischmann u. I. Löw, diese Ztschr. 67, 32 [1955].

²⁾ L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 2932 [1896].

Aceton (mit Auskreisen des entstehenden Wassers) kaum erhältlich. Umso unerwarteter ist es, daß es sich in Gegenwart von AgJ schon bei -20°C praktisch momentan und quantitativ bildet, allerdings nicht als Base, sondern in Form der genannten molekularen Verbindung. Die wesentliche Rolle, die das AgJ dabei spielt, erhellt daraus, daß ohne AgJ Phenylammoniumjodid und Aceton nicht reagieren.

Im Hinblick auf sich ergebende Möglichkeiten sei bemerkt, daß die N-haltigen Kationen sich aus den beschriebenen Silberkomplexen durch andere N-haltige Kationen in reversibler Weise verdrängen lassen.

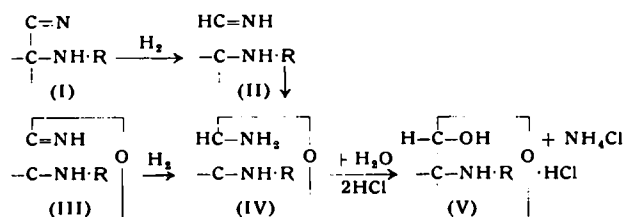
Eingeg. am 5. Oktober 1955 [Z 249]

Synthese von Aminosukern durch Halbhhydrierung von Amino-nitrilen

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN
und Dr. W. KIRSCHENLOHR

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

Durch Umsetzung mit NH_3 und anschließende Addition von HCN gelangte E. Fischer¹ von der D-Arabinose zu Lösungen eines Amino-nitrils, das er durch konz. HCl verseifen und in ein Lactonchlorhydrat verwandeln konnte, welches sich mit Na-amalgam in schwefelsaurer Lösung zu D-Glucosamin reduzieren ließ. Sehr viel leichter lassen sich Aminosucker erhalten, wenn man die entsprechenden Aminonitrile (I bzw. III) in verd. Salzsäure katalytisch hydriert, wobei nur 1 Mol H_2 aufgenommen wird. Entweder wird die Stufe des Imins (II) durch γ - bzw. δ -ständige OH-Gruppen zu einem cyclischen Glykosylamin (IV) abgefangen; oder das Aminonitril ist selbst schon cyclisch gebaut² (III) und kann nur in IV übergehen, das durch die verd. Säure unter Abspaltung von NH_4Cl das Aminosuckerchlorhydrat (V) liefert. Auf alle Fälle kommt die H_2 -Aufnahme bei 1 Mol zum Stillstand:



An Stelle von NH_3 ($\text{R}=\text{H}$) verwenden wir auch Benzylamin ($\text{R}=\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$). Dann werden 2 Mole H_2 verbraucht, nämlich eines für die Halbhhydrierung der Nitril-Gruppe, das andere zur Abspaltung von Toluol.

Das neue Verfahren verläuft leichter und schneller sowie mit viel höheren Ausbeuten als dasjenige von E. Fischer und zeichnet sich diesem gegenüber ferner dadurch aus, daß es auch auf Disaccharide anwendbar ist, da es die Anwendung von konz. Salzsäure vermeidet.

L-Glucosamin-hydrochlorid aus L-Arabinose: Man erhitzt 5 g L-Arabinose mit 12 cm³ absol. Alkohol und 5 cm³ Benzylamin 5–10 min, wobei alles in Lösung geht, und gibt nach dem Erkalten 2,5 cm³ wasserfreie Blausäure zu. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung rechteckiger Blättchen (7,8 g, 88 % d.Th.) vom Fp $130-132^{\circ}\text{C}$. Man löst das N-Benzyl-L-glucosaminsäurenitril $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$ (Ber. C: 58,63; H: 6,81; N: 10,52. Gef. C: 58,69; H: 6,96; N: 10,37) in 150 cm³ 0,5 n Salzsäure und hydriert mit 0,8 g PdO, wobei nach 50–60 min 2,0 Mol H_2 aufgenommen sind (Endwert). Beim Einengen kristallisieren sofort 3,5–3,8 g (55 bis 60 % d.Th.) reines L-Glucosamin-hydrochlorid aus ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{HCl}$; Ber. C: 33,42; H: 6,54; N: 6,50. Gef. C: 33,39; H: 6,50; N: 6,65). $[\alpha]_D^{25} = -97^{\circ}$ ($t=0$) $\rightarrow -70,3^{\circ}$ ($c=1,0$ in Wasser). Der R_F -Wert ist mit dem von D-Glucosaminhydrochlorid identisch. Weitere Substanz kann aus der Mutterlauge nach Abtrennung des bei der Reaktion gebildeten Ammoniumchlorids erhalten werden.

In entsprechender Weise ließen sich D-Xylose, D-Lyxose, 3- β -D-Galaktosido-D-arabinose, D-Glucose und D-Galaktose in die um 1 C-Atom reicheren 2-Desoxy-2-aminozucker verwandeln. Dabei erwies es sich mehrfach als zweckmäßig die Synthese der Aminonitrile zweistufig vorzunehmen (erst Umsetzung mit NH_3 bzw. Benzylamin, dann Addition von HCN), d. h. die 1-Desoxy-1-amino- bzw. 1-Desoxy-1-benzylamino-aldosen zu isolieren, um den von Zucker zu Zucker verschiedenen Bedingungen der N-Glykosidbildung³ Rechnung zu tragen.

Eingeg. am 5. Oktober 1955 [Z 250]

¹ E. Fischer u. H. Leuchs, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3787 [1902]; 36, 27 [1903].

² Vgl. M. L. Wolfson, A. Thompson u. I. R. Hooper, J. Amer. chem. Soc. 68, 2343 [1946].

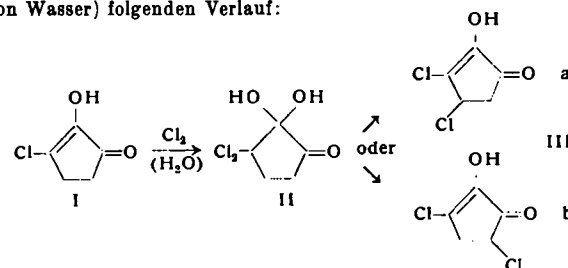
³ R. Kuhn u. L. Birkofer, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 621 [1938].

Chlorierung des 3-Chlor-cyclopentandions-(1,2)

Von Dr.-Ing. H.-W. WANZLICK und W. SUCROW

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg

Im Rahmen einer größeren Arbeit¹ wurde die Chlorierung des 3-Chlor-cyclopentandions-(1,2) studiert. Diese Verbindung liegt in der Enolform I vor². Die Chlorierung nimmt (in Gegenwart von Wasser) folgenden Verlauf:



Man erhält unter geeigneten Bedingungen zunächst das Dichloridionhydrat II³, das sich reversibel zum gelben Diketon entwässern läßt. Mit o-Phenylendiamin gelangt man leicht zum Chinoxalin-Derivat. Der Abbau mit alkalischem Wasserstoffperoxyd führt – offenbar über das unbeständige Cyclopentantrion-(1,2,3)⁴ – zu Bernsteinsäure. Dieser Befund ist für die Struktur von II beweisend.

II verwandelt sich leicht in ein Enol. Am Ergebnis des Permanganat-Abbaus – man erhält Monochlor-bernsteinsäure – erkennt man, daß dieses Enol nicht mehr die gem. Cl_2 -Gruppe enthält⁵, sondern die Struktur IIIa oder b besitzen muß. Die Enolisierung von II ist also mit der Wanderung eines Chloratoms verbunden.

Die weitere Strukturaufklärung von III und das Studium der II-Umlagerung sind im Gange. Die Ergebnisse sollen an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht werden.

Eingegangen am 23. November 1955 [Z 270]

Quellfeste Kationenaustauscher durch Vernetzung linearer Polystyrol-sulfonsäuren

Von Dr.-Ing. HANS STACH,
Lehrbeauftragter an der T. H. Aachen

Unvernetzte Polystyrole lassen sich leicht mit den üblichen starken Sulfurierungs-Mitteln, wie Oleum und Chlorsulfonsäure, in lineare Polystyrol-sulfonsäuren überführen. Da sie jedoch fast unbegrenzt quellbar sind, ist es unmöglich, sie für Wasseraufbereitungs-zwecke, in der Chromatographie und chemischen Analytik zu verwenden. Um quellfeste, bzw. nur begrenzt quellbare Styrol-sulfonsäure-Austauscher zu erhalten, sulfuriert man vernetzte Polystyrole, wie sie durch Mischpolymerisation von Monovinylbenzol mit wechselnden Mengen Divinylbenzol (2–12 % des Monomeren) oder ähnlichen Divinyl-Verbindungen entstehen.

Polymerisate aus Monovinylbenzol lassen sich auch nachträglich vernetzen, wenn sie bei oder nach der Sulfurierung durch Chlorsulfonsäure mit polymeren Aldehyden, wie z. B. Paraldehyd, Metaldehyd, Polyglyoxal und Chloralhydrat, umgesetzt werden⁶. Um Endprodukte von kugelförmiger Gestalt zu erhalten, geht man von Perlpolymerisaten des Styrols aus. Bei einem Ansatz von 1 Mol Styrol, 5–6 Mol Chlorsulfonsäure und 1 Mol Paraformaldehyd wurden durch langsames Erhitzen auf 105 bis 115 $^{\circ}\text{C}$ tiefschwarze Endprodukte glasiger Struktur in der ursprünglichen Perlform gewonnen. Bei 80–90 $^{\circ}\text{C}$ setzt plötzlich die stark exotherme Vernetzungsreaktion ein. Durch Rühren und Kühlen werden örtliche Überhitzungen vermieden, die leicht Depolymerisation und schließlich Verkohlungen zur Folge haben.

Damit die Austauscherkugeln beim Auswaschen der überschüssigen Schwefelsäure nicht aufreißen oder zerplatzen, werden sie zur langsamen Quellung vorsichtig mit feuchter Luft in einer Drehtrommel hydratisiert. Die Hauptmenge an freier Schwefelsäure neutralisiert man mit pulverförmigem Kochsalz. Durch Zugabe von verd. Sodablösung bis zur bleibenden alkalischen Reaktion werden die Schwefelsäure und das sulfurierte und vernetzte Polystyrol in die entspr. Natrium-Salze überführt. Zugleich quillt die Austauschermasse weiter aus.

Der lufttrockene Austauscher hat einen Feuchtigkeitsgehalt von ca. 40 %, die Totkapazität ist ca. 2,3 val je Liter Naßvolumen; die

¹ H.-W. Wanzlick u. G. Gollmer, Chem. Ber. 88, 281 [1955].

² G. Hesse, G. Krehbiel u. F. Rämisch, Liebigs Ann. Chem. 592, 139/140 [1955].

³ II wurde erstmalig von E. Peiler erhalten; vgl. Dissertat. T. U., Berlin 1955.

⁴ T. Reichstein u. R. Oppenauer, Helv. chim. Acta 17, 392 [1934].

⁵ Vgl. dagegen G. Kittel u. I. P. Tsukervanik, J. allg. Chem. (russ.) 20, 315–319 [1950].

⁶ DBP. ang. v. 11. 7. 1955.