

Reduktion und Hydrierung mit dem System Kohlenwasserstoff/Kohlenstoff

Neue synthetische Methoden (70)

Von Toni Dockner*

Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

Für die Synthese organischer Verbindungen ist die Reduktion ein unverzichtbarer Reaktionstyp, der auch in industriellen Prozessen breit angewendet wird. Dort dient meistens preisgünstiger Wasserstoff als Reduktionsmittel, denn starke Reduktionsmittel wie Alkalimetalle und Hydride können im technischen Maßstab aus Sicherheits- und Wirtschaftlichkeitsgründen nur sehr begrenzt eingesetzt werden. Sehr preisgünstige und sicher zu handhabende Reduktionsmittel mit hohem Potential sind Kohlenwasserstoffe in Anwesenheit von Kohlenstoff. Bei Hydrierungen von Verbindungen mit beispielsweise CC-, CO- oder NO-Doppelbindungen können anstelle von molekularem Wasserstoff und wertvoller Metallkatalysatoren Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoff verwendet werden. Darüber hinaus lassen sich mit diesem System Reduktionen durchführen, für die man bisher starke Reduktionsmittel wie Zink, Zinn, Alkalimetalle und Hydride benötigte. Als preisgünstige Wasserstoffquelle sind insbesondere Raffinerieprodukte wie Vakuumgasöl, Heizöl S oder Vakuumrückstandsöl geeignet. Die Kohlenwasserstoffe werden zu ungesättigten Systemen und letztendlich zu Kohlenstoff dehydriert.

1. Einleitung

Alkane^[**] gelten unter den Standardbedingungen der Organischen Chemie als inert. Die CC- und CH-Bindungen können erst oberhalb 400°C – meist unselektiv – gelöst werden. Dies ist bei den industriellen Prozessen der Petrochemie der Fall, z.B. beim Steamcracken, Reformieren oder Hydrocracken.

Es gibt neuerdings zahlreiche Arbeiten, die sich mit der „CH-Aktivierung“ befassen. So kann man z.B. Kohlenwasserstoffe unter Spaltung der CH-Bindung in energiereiche Metallkomplexe einbauen^[1].

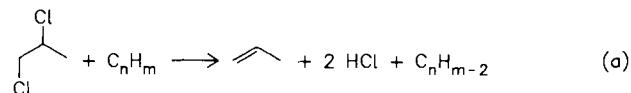
Laily Bin Din et al.^[2] berichteten 1978 über die Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen zu Anilinen mit flüssigem Paraffin bei 360–390°C. Okamoto et al.^[3] fanden bereits 1966, daß bei der durch Aktivkohle katalysierten Pyrolyse von 1,2-Dichlorethan bei 300–400°C in Anwesenheit von Toluol, Benzol und n-Hexan überwiegend Ethylen anstatt des erwarteten Vinylchlorids gebildet wird. Überraschenderweise blieb nach diesen beiden Publikationen eine intensive Beschäftigung mit Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel aus. Deshalb konnte auch die generelle Anwendbarkeit des Reduktionssystems Kohlenwasserstoff/Kohlenstoff nicht erkannt werden.

In folgenden soll von einer neuartigen, breiten Nutzung von Kohlenwasserstoffen für Reduktion und Hydrierung in der Organischen Chemie berichtet werden.

2. Reduktion von Halogenverbindungen

Bei Versuchen, 1,2-Dichlorpropan in hochsiedendem Vakuumrückstandsöl bei 350°C zu Allylchlorid und HCl

zu spalten, fanden wir überraschenderweise, daß die Spaltung mit hohen Ausbeuten nach Gleichung (a) zu Propen und Chlorwasserstoff verläuft^[4] [vgl. auch Gl. (m)].



	Ruß-Anteil [%]	Umsatz [%]	Selekt. [%]
Vakuumrückstandsöl	23	78	90
Technisches Weißöl	0	<3	—
Techn. Weißöl – Aktivkohle	25	78	90

Beim Einsatz anderer Mineralölspezies wie Technischem Weißöl^[*] stellten wir praktisch keine Reaktion fest. Setzt man dem Weißöl jedoch Aktivkohle zu, so erhält man die Werte von Vakuumrückstandsöl, das 23% Russ enthält. Vakuumrückstandsöl, bestehend aus paraffinischen, aromatischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen, dient als H-Quelle. Aus den Kohlenwasserstoffen bildet sich Kohlenstoff.

Die Homologen und auch die Bromderivate werden mit ähnlich guten Ausbeuten gespalten wie Dichlorpropan (Tabelle 1). Aus 1,1,2-Trichlorethan wurde Vinylchlorid bei praktisch quantitativer Umsatz mit 70% Ausbeute erhalten. Allylchlorid wird wie Dichlorpropan in Propen umgewandelt. Tabelle 1 läßt noch eine weitere Folgerung zu: Je höher der Halogenierungsgrad, desto höher ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Chlorverbindungen reagieren schneller als Bromverbindungen; d.h. die Stärke des Elektronenentzuges beeinflußt die Reaktionsgeschwindigkeit.

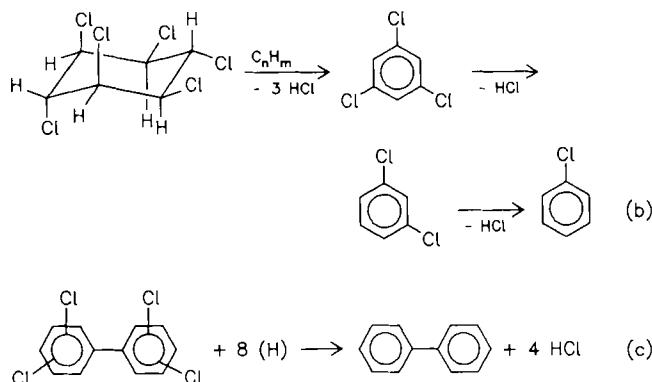
[*] Gemisch hochsiedender aliphatischer und cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe.

[**] Alkan = Paraffin von lateinisch *parum affinis* = zu wenig reaktionsfähig.

Tabelle 1. Reduktive Dehalogenierung mit Vakuumrückstandsöl bei 350°C.

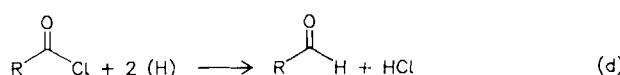
Halogenverbindung	Produkt	Umsatz [%]	Selekt. [%]
1,2-Dichlorpropan	Propen	78	90
1,2-Dibrompropan	Propen	60	60
1,2-Dichlorbutan	1-Buten	90	80
1,2-Dibrombutan	1-Buten	85	50
1,1,2-Trichlorethan	Vinylchlorid	98	70
Allylchlorid	Propen	50	75

Höher chlorierte Kohlenwasserstoffe können stufenweise bis zu den halogenfreien Verbindungen gespalten werden. Hexachlorcyclohexan (Lindan) reagiert bereits bei 200°C unter heftiger HCl-Abspaltung und wird bei 250°C bis zu Monochlorbenzol reduktiv dechloriert [Gl. (b)]. Letzteres kann bei 350°C in Benzol umgewandelt werden. Perchlorierte Biphenyle (PCB) werden nach Reaktion (c) in Biphenyl überführt; als Reduktionssystem dient in beiden Fällen Vakuumrückstandsöl.



Aromatische Säurechloride werden bei 350°C im System Technisches Weißöl/Aktivkohle nach Gleichung (d) reduziert. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, entstehen dabei Aldehyde oder Lactone. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß eine COCl-Gruppe von Terephthaloylchlorid bis zur Methylgruppe reduziert wird.

Tabelle 2. Reduktion von Säurechloriden mit Technischem Weißöl und Aktivkohle bei 350°C.



Säurechlorid	Produkt	Umsatz [%]	Selekt. [%]
<chem>C=C1CCCC(Cl)C1Cl</chem>	<chem>C=CC1CCCCC1</chem>	80	50
<chem>O=C(Cl)c1ccc(cc1)C(=O)Cl</chem>	<chem>O=C(c1ccc(cc1)C(=O)Cl)C</chem>	70	80
<chem>O=C(Cl)c1ccc(cc1)C(=O)Cl</chem>	<chem>O=C1C(Cl)=CC(=O)C1</chem>	70	40

3. Hydrierung von CC-Doppelbindungen

Die CC-Doppelbindung α,β -ungesättigter Aldehyde kann selektiv mit teils sehr guten Ausbeuten hydriert werden^[5] [Gl. (e)]. Tabelle 3 zeigt Beispiele.

Tabelle 3. Selektive Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden mit Technischem Weißöl und Aktivkohle bei 350°C.

$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} + 2 (\text{H})$	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$		(e)
<chem>CC=CC1=CC=CC=C1C=O</chem>	<chem>CC=CC1=CC=CC=C1C=O</chem>	88	50
<chem>CC=CC(=O)C=O</chem>	<chem>CC=CC(=O)C=O</chem>	30	90
<chem>CC=CC(=O)C(=O)C=O</chem>	<chem>CC=CC(=O)C(=O)C=O</chem>	56	85
<chem>CC=CC1=CC=CSC=C1C=O</chem>	<chem>CC=CC1=CC=CSC=C1C=O</chem>	52	20

Durch Erhöhung des Druckes und damit der Löslichkeit oder Verweilzeit gelingt es, Ethen, Propen und auch Arene zu hydrieren. Bei partiell, nicht optimiertem Umsatz sind die Ausbeuten bei den stabilen Kohlenwasserstoffen sehr hoch. Ein Beispiel ist Reaktion (f) in Tabelle 4.

Tabelle 4. Hydrierung von Olefinen und Arenen mit Technischem Weißöl und Aktivkohle (Carboraffin P®) bei 350–400°C und 5–35 bar.

Olefin oder Aren	Produkt	Umsatz [%]	Selekt. [%]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	(f) 43	95
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	37	90
<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	6	90
<chem>c1ccsc1</chem>	<chem>c1ccsc1</chem>	50	20

Beim Wasserstofftransfer in Anwesenheit von Kohlenstoff handelt es sich um eine Redoxreaktion, deren Gleichgewicht vom Reduktionspotential des H-Donors und vom Oxidationspotential des H-Acceptors abhängt. So kann man z. B. Naphthalin mit dem Kohlenwasserstoffgemisch Technisches Weißöl und Aktivkohle zu Tetralin hydrieren. Tetralin lässt sich jedoch als H-Quelle für die Reduktion von Dichlorpropan zu Propen einsetzen; dabei entsteht Naphthalin.

Das hohe Reduktionspotential des Systems Kohlenwasserstoff/Kohlenstoff kommt in den Reaktionen zum Ausdruck, die in den Abschnitten 4 bis 7 zusammengestellt sind.

4. Reduktion von Carbonylverbindungen

C=O-Funktionen werden zu Methylengruppen reduziert. Diese bemerkenswerte Reaktion findet bei 350°C unter Normaldruck statt [siehe Reaktion (g)]. Tabelle 5 enthält zwei Beispiele.

Tabelle 5. Reduktion von Carbonylverbindungen mit Technischem Weißöl und 10% Aktivkohle bei 350°C.

Carbonylverbindung	Produkt	Umsatz [%]	Selekt. [%]
		5	>95
		(g) 26	>88

5. Reduktion von Schwefelverbindungen

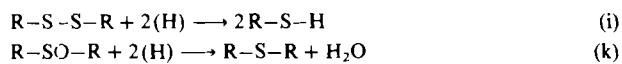
Der folgenden Reaktion (h) – der Reduktion von Sulfonsäuren oder Sulfonsäure-Derivaten zu Thiolen oder Thiophenolen - kommt möglicherweise praktische Bedeutung zu, insbesondere in der aromatischen Reihe (siehe Tabelle 6). Aromatische Sulfonsäure-Derivate sind bekanntlich leicht durch Sulfonierungsreaktionen zugänglich.

Tabelle 6. Reduktion von Sulfonsäuren und Derivaten mit Technischem Weißöl und Aktivkohle bei 350°C. Die Ausbeute bezieht sich auf eingesetzten Ausgangsstoff (vgl. Tabelle 8).

$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{X} + 6(\text{H}) \rightarrow R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HX}$ (h)					
R	X	Ausb. [%]	R	X	Ausb. [%]
H	OH	78	CH ₃	OCH ₃	48
H	Cl	64	CH ₃	Cl	80

Durch Reduktion mit dem System Kohlenwasserstoff/Kohlenstoff lassen sich diese Umsetzungen technisch einfach und mit guten bis sehr guten Ausbeuten durchführen, ohne daß umweltbelastende salz- oder schwefelhaltige Abwässer anfallen. Bemerkenswert ist auch, daß nicht nur die aktivierte Derivate der Sulfonsäuren, sondern auch die Sulfonsäuren selbst reduziert werden.

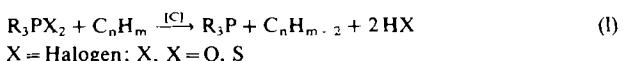
Thiole und Thiophenole kann man auch aus den Disulfiden erhalten, wenn man sie mit Technischem Weißöl und Aktivkohle bei 350°C und Verweilzeiten im Sekundenbereich behandelt [Reaktion (i)]. Analog gewinnt man Sulfide aus Sulfoxiden nach Reaktion (k). Bei R=Phenyl betragen die Ausbeuten 99 bzw. 66%.



6. Reduktion von Phosphorverbindungen

Auch Phosphanoxide, -sulfide und -dihalogenide lassen sich mit Technischem Weißöl und Aktivkohle in Phos-

phane umwandeln^[e] [Gl. (l)]. So erhielten wir bei der Reduktion von Triphenylphosphanoxid mit einer Selektivität von 68% Triphenylphosphan. Triphenylphosphandichlorid wurde praktisch quantitativ zu Triphenylphosphan reduziert.



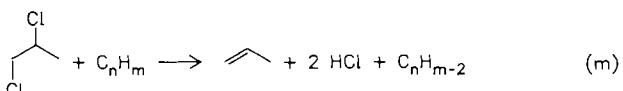
Die Bildung des Kohlenstoffs aus dem gesättigten Kohlenwasserstoff verläuft, wie in Gleichung (l) angedeutet, über ein- oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

7. Reduktion in der Gasphase

Die hier vorgestellten und andere Reduktionsreaktionen können grundsätzlich auch in der Gasphase durchgeführt werden. Die Substrate werden dabei mit flüchtigen Kohlenwasserstoffen wie Propan, Propen, Cyclohexan, Leichtbenzin etc. bei 300–400°C über ein Aktivkohlebett geführt.

1,2-Dichlorpropan wurde, wie in Tabelle 7 gezeigt, mit mehreren gesättigten Kohlenwasserstoffen bei 400°C an Contarbon BA® nach Gleichung (m) reduziert [vgl. auch Gl. (a)].

Tabelle 7. Reduktion von 1,2-Dichlorpropan nach Gleichung (m) (siehe Text).



C_nH_m	Umsatz [%]	Selekt. [%]
Methan	98	56
Ethan	98	74
Isobutan	98	88
Cyclohexan	98	91

8. Typische Arbeitsvorschriften

Beispiel 1: Reduktion von 1,2-Dichlorpropan nach Gleichung (a)

Abbildung 1 zeigt die verwendete Apparatur. Durch den 2-L-Rührkolben (3), gefüllt mit 1.2 kg Vakuumrückstandsöl, wurden bei 350°C stündlich 40 mL 1,2-Dichlorpropan (1) und 8 L Stickstoff (2) geleitet. Um die Reaktionstemperatur halten zu können, wurde nicht umgesetztes Dichlorpropan zusammen mit Leichtsiedern durch Kondensation im Kolben (4) bei 90°C aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Pro Stunde fielen 12.75 g Kondensat (5) mit 80 Gew.-% Dichlorpropan an. Daraus errechnet sich ein Umsatz von 78%. Die gasförmigen Reaktionsprodukte leitet man zur Entfernung der Salzsäure durch die Waschkolonne (6). Man erhält stündlich 15 L Abgas (7) mit 43 Vol.-% Propen. Dies entspricht einer Ausbeute von 90%, bezogen auf den Umsatz. Stündlich fielen in der Waschkolonne 217 g wäßrige Salzsäure mit 10.5 Gew.-% HCl an. Dies entspricht 76% des im durchgesetzten Dichlorpropan enthaltenen Chlors.

Beispiel 2: Umsetzung von Benzaldehyd zu Toluol nach Reaktion (g)

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer, Einleitungsrohr und Destillationsaufsatz wurden 225 g Technisches Weißöl und 25 g Aktivkohlepulver auf 350°C erhitzt. Stündlich wurden 10.5 g Benzaldehyd mit ca. 5 L Stick-

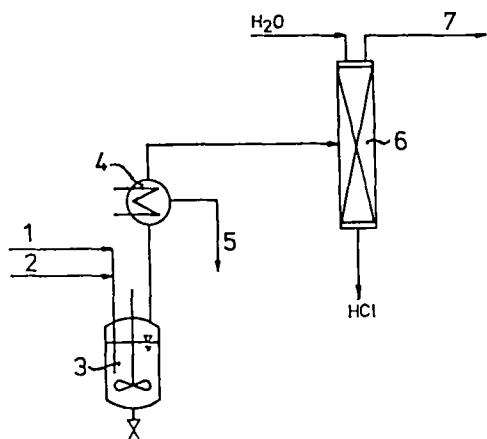


Abb. 1. Apparatur zur Reduktion von 1,2-Dichlorpropan nach Gleichung (a). 1 bis 7 siehe Text.

stoff zudosiert. Nach 3 h erhielt man 33.7 g Kondensat, das laut gaschromatographischer Analyse des Destillates 18.6% Toluol und 69.3% Benzaldehyd enthielt. Der Umsatz betrug demnach 25.8%, die Selektivität 88.6%. Bei gleicher Versuchsdurchführung, jedoch ohne Aktivkohlezusatz, fand keine Umsetzung statt.

Beispiel 3: Reduktion von aromatischen Sulfonsäuren und Sulfonsäure-Derivaten sowie Diphenyldisulfid nach den Reaktionen (h) und (i)

450 g Technisches Weißöl und 50 g Aktivkohle (Carboraffin P[®]) wurden auf 350°C erhitzt und stündlich mit 0.3 Mol des in Tabelle 8 angegebenen Ausgangsstoffes zusammen mit 30 L Stickstoff versetzt. Dabei wurde der Ausgangsstoff unter Rühren auf das Weißöl/Kohle-Gemisch getropft; die den Reaktionskolben verlassenden Dämpfe wurden kondensiert. Feste Ausgangsstoffe wurden zuvor bei 90 oder 140°C aufgeschmolzen. Die nach 4 h im Kondensat anfallenden Produktmengen und Ausbeuten sind Tabelle 8 zu entnehmen. Im Fall von *p*-Toluolsulfonsäurechlorid als Ausgangsstoff (Beispiel 1) wurde das Kondensat weiter aufgearbeitet, indem man es mit 20proz. wäßriger Natronlauge behandelte, die wäßrige Phase ansäuerte und mit Dichlormethan extrahierte.

Tabelle 8. Reduktion von Sulfonsäure-Derivaten und Diphenyldisulfid (siehe Text). R' = *p*-Tolyl, R = Phenyl (vgl. Tabelle 6).

Nr.	Ausgangsstoff	Menge [g h ⁻¹]	Produkt	Menge [g] [a]	Ausb. [%] [b]
1	R'-SO ₂ Cl	57	R'-SH	131.4	88.3
2	R'-SO ₂ H · H ₂ O	57	R'-SH	124.0	83.3
3	R'-SO ₂ CH ₃	56	R'-SH	91.4	61.2
4	R-SO ₂ Cl	53	R-SH	106.8	80.8
5	R-SO ₃ H	48	R-SH	117.1	87.6
6	R-S-S-R	66	R-SH	263.2	98.8

[a] Die Menge des nach 4 h anfallenden Produkts wurde in den Beispielen 2 bis 6 durch gaschromatographische Analyse ermittelt. [b] Bezo gen auf eingesetzten Ausgangsstoff.

Beispiel 4: Reduktion von Triphenylphosphinoxid nach Gleichung (l)

In einem Rührkolben wurden 250 g Technisches Weißöl und 25 g pulverisierte Aktivkohle vorgelegt und auf 350°C erhitzt. In dieses Reaktionsmedium wurden 27.8 g Triphenylphosphinoxid gegeben und gleichzeitig ein schwacher Stickstoffstrom (5 L/h⁻¹) durchgeleitet. Das sich bildende Reaktionswasser wurde kontinuierlich abdestilliert. Nach 6 h war die Umsetzung beendet, und es hatten sich 0.8 g H₂O in der Vorlage angesammelt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und fünfmal mit je 100 mL Essigextraktiert. Nach dem Abdampfen der Essigsäure erhielt man 28.7 g kristallinen Rückstand, der 13.3 g unumgesetztes Triphenylphosphinoxid, 9.2 g Triphenylphosphan und 6.2 g Essigsäure enthielt. Der Umsatz betrug 52% bei einer Selektivität von 68%.

Beispiel 5: Reduktion von 1,2-Dichlorpropan in der Gasphase nach Gleichung (m)

Abbildung 2 zeigt die verwendete Apparatur. Der Festbettöfen (4) (Länge 500 mm, Durchmesser 25 mm) wird mit 70 g Aktivkohle (Contarbon BA[®], spezial, Körnung 4 mm) gefüllt. In diesen Ofen werden ständig über den Verdampfer (3) 15 mL 1,2-Dichlorpropan (1) mit 15 L Isobutan (2) bei 350°C vorverdampft und bei 400°C über den Festbettöfen geleitet. Die Reaktionsgase, die den Reaktor verlassen, werden in die Waschkolonne (5) geleitet und von HCl befreit. Pro Stunde fallen 410 g wäßrige Salzsäure mit 2.66 Gew.-% HCl an. Dies entspricht einem Umsatz von 98%. Man erhält pro Stunde 17.6 L Abgas (6) mit 16.85 Vol.-% Propen und 0.1 Vol.-% Propan neben kleineren Mengen Methan, Ethan, Ethen und Buten. Dies entspricht einer Ausbeute von 88.2% Propen, bezogen auf den Umsatz.

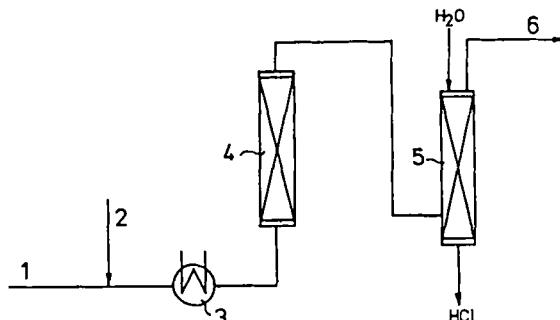


Abb. 2. Apparatur zur Reduktion von 1,2-Dichlorpropan nach Gleichung (m) in der Gasphase. 1 bis 6 siehe Text.

9. Ausblick

Die heutige Rohstoffbasis für die Chemie sind Erdöl und Erdgas, die überwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen. Zum Aufbau von Verbindungen müssen Erdölfractionen durch Cracken in Alkene und Alkine oder durch Reformieren in Kohlenmonoxid und Wasserstoff zerlegt werden. Gesättigte Kohlenwasserstoffe direkt zu funktionalisieren bleibt ein hochrangiges Forschungsziel. Mit der Spaltung der CH-Bindung durch Einbau in energiereiche Metallkomplexe ist man auf dem richtigen Wege, doch läßt sich diese Methode erst dann in der Technik anwenden, wenn die Metalle nur in katalytischen Mengen eingesetzt oder vollständig und einfach recycelt werden können.

Die Aktivierung durch Kohlenstoff und der Einsatz von Kohlenwasserstoffen als starke Reduktionsmittel eröffnen nicht nur neue präparative Möglichkeiten, bei denen der Wasserstoff aus fossilen Quellen direkt genutzt werden kann, sondern auch interessante Perspektiven im Hinblick auf Radikalreaktionen.

Nicht zuletzt kann diskutiert werden, ob die kohlenstoffkatalysierte Reduktion mit der CH-Spezies auch bei der Bildung des Erdöls – unter weitgehender Eliminierung von Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel – eine Rolle gespielt hat.

Angesichts dieser neuen Anwendungsmöglichkeiten von Kohlenwasserstoffen muß man sich einer Erkenntnis aus den Jahren der Ölkrise erinnern: Die CH-Bindung ist zum Verbrennen zu schade.

Eingegangen am 8. Februar 1988 [A 670]

- [1] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 85 (1985) 245.
- [2] Laily Bin Din, J. M. Lindley, O. Meth-Cohn, *Synthesis* 1978, 23.
- [3] K. Okamoto, N. Tanaka, K. Adachi, H. Shingu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 39 (1966) 1522.
- [4] T. Dockner, H. Krug, H. Nohe, Eur. Pat. 198 232 (1985), BASF Aktiengesellschaft.
- [5] T. Dockner, H. Krug, M. Sauerwald, Eur. Pat. 233 455 (1987), BASF Aktiengesellschaft.
- [6] T. Dockner, Eur. Pat. 207 432 (1986), BASF Aktiengesellschaft.