

5. C. Kelber: Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur.

[Mitteilung aus dem Laboratorium von Krämer & Flammer, Heilbronn.]

(Eingegangen am 26. November 1915.)

Unter Verwendung von Platin oder Palladium nach den Verfahren von Paal, Paal-Skita und Willstätter lassen sich Hydrogenisationen bei Zimmertemperatur und unter Atmosphärendruck ohne Schwierigkeiten ausführen. Ersetzt man diese Edelmetalle durch unedle, so scheinen hohe Drucke, hohe Temperaturen¹⁾ oder bei tiefen Temperaturen reduzierte Katalysatoren²⁾ unbedingt notwendig.

In Folgendem möchte ich zeigen, daß bei geeigneter Herstellung des katalytischen Materials sich auch bei hohen Temperaturen reduzierte unedle Metalle hervorragend zur Hydrogenisation von mehrfachen Bindungen bei Zimmertemperatur und ohne Überdruck eignen.

Die katalytische Wirkung von Nickelmetallen, die bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert worden sind, ist eine ganz minimale, bringt man jedoch die zu erhitzende Substanz (am einfachsten basische Carbonate) vorher auf einen geeigneten Träger, so ist die katalytische Kraft eine hervorragende und übertrifft meist die Wirkung der bei tiefen Temperaturen ohne Verwendung eines Trägers hergestellten Metalle. Als Träger eignen sich Infusorienerde, Florida-Bleicherde und die unter verschiedenen Namen im Handel befindlichen Hydrosilicate des Aluminiums und Magnesiums. Auch verschiedene Kohlen, z. B. Blutkohle, die Entfärbungskohlen aus der Blutlaugensalz-Fabrikation, Lindenholzkohle usw. lassen sich gut als Träger verwenden.

Die Hydrogenisation kann in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung ausgeführt werden, rein alkoholische Lösungen lassen die Wasserstoffaufnahme langsamer erfolgen.

Die Hydrogenisationen in Benzol, Aceton, Äther und Essigäther verlaufen ebenfalls wesentlich langsamer als in wäßriger Lösung. Durch Zugabe geringer Mengen Wasser wird aber, insbesondere bei Äther und Essigäther, die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme stark erhöht. Mit Eisessig als Lösungsmittel werden mit dem bei 310° reduzierten Nickel rasche Wasserstoffadditionen erzielt.

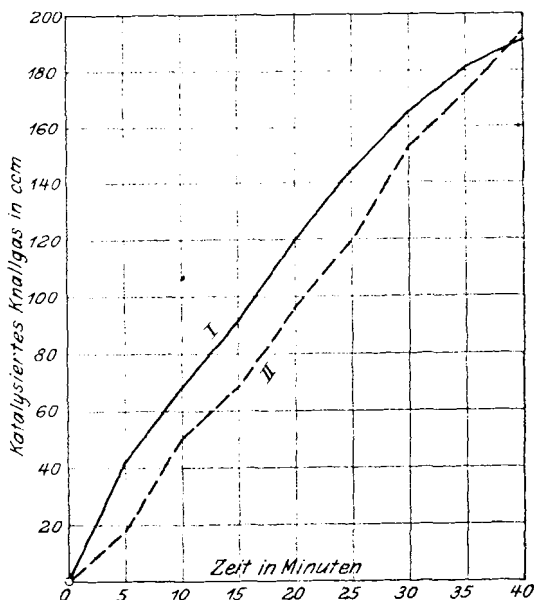
Chloroform eignet sich als Lösungsmittel für diese Hydrogenisationen nicht, eine Aufnahme von Wasserstoff findet unter den üblichen

¹⁾ Vergl. Ipatiew, B. und *h.*

²⁾ C. r. **158**, 1351—1353 [1913]; **159**, 190—192, 326—329 [1914]. Bl. [4] **15**, 554—564 [1913]. Z. a. Ch. **28**, 365 [1915].

Bedingungen nur langsam statt; diese Wahrnehmung deckt sich mit Versuchen, die A. Schwarz¹⁾ auf Veranlassung von C. Paal ausführte, und die eine Herabsetzung der katalytischen Fähigkeit von kolloidem Platin durch die Gegenwart von Chloroform zeigten.

Kurve A.



Kurve I. 0.5 g Ni auf 4.5 g Träger bei 450° reduziert.

Kurve II. 0.2 g Palladiumkolloid (= 0.0344 g Palladium).

Um einen ungefähren Vergleich der Wirkungsweise der reduzierten unedlen Metalle mit der des kolloiden Palladiums zu gewinnen, ist die Knallgas-Katalyse ausgeführt worden, deren Verlauf vorstehende Kurve wiedergibt. Als Palladiumkolloid wurde das von C. Kelber und A. Schwarz²⁾ beschriebene Produkt herangezogen. Dieses Präparat ist den Palladiumpräparaten von C. Paal in der Wirkung ungefähr gleich; die von der Firma Kalle hergestellten Palladiumpräparate sind wirksamer. Die Kurve zeigt ein im Wasserstoffstrom bei 450° reduziertes, auf einem anorganischen Träger befindliches basisches Nickelcarbonat, das eine starke katalytische Wirkung entfaltet, die zuerst die des Palladiumkolloids übertrifft, dann langsam abnimmt und schließlich von der des kolloiden Palladiums erreicht und überholt wird.

¹⁾ A. Schwarz, Inauguraldissertation Erlangen 1912.

²⁾ B. 45, 1946 [1912].

Ein analoger Versuch mit Nickel, aus basischem Nickelcarbonat bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert, welches auf keinem Träger niedergeschlagen wurde, gibt ein negatives Resultat, ebenso erweist sich ein bei 310° reduziertes Nickel ohne Träger als wenig wirksam. Während die Fähigkeit, Knallgas rasch zu katalysieren, nur dem bei 450° im Wasserstoffstrom reduzierten, auf

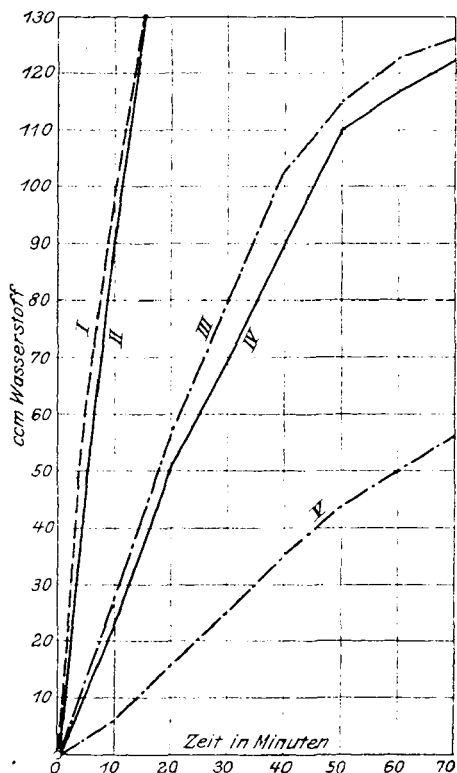
Träger befindlichen Nickel zukommt, gelingt es, mit dem bei 450° aus basischem Carbonat reduzierten Nickel eine Anlagerung von Wasserstoff an mehrfache Bindungen (wäßrig-alkoholische Zimtsäurelösung) zu erzielen (Kurve V).

Wesentlich günstiger verläuft diese Anlagerung mit Nickel, reduziert aus basischem Nickelcarbonat bei 310°, wie nebenstehende Kurve II zeigt.

Vergleicht man Kurve I und Kurve V (bei beiden Versuchen kamen die gleichen Mengen Nickel zur Anwendung), so ergibt sich hier eine enorme Überlegenheit des auf Träger befindlichen Nickels, auch durch Verwendung der sechsfachen Menge Nickel erreicht die Wir-

kungsfähigkeit des bei 450° reduzierten, trägerfreien Nickels noch nicht annähernd die des auf Träger befindlichen Katalysators; die verbrauchte Zeit zur Erreichung des gleichen katalytischen Effektes ist noch die fünffache (Kurve III). Das bei 310° erhaltene Nickel wirkt bei Anwendung der sechsfachen Menge wie das bei 450° auf Träger

Kurve B.



Wasserstoffanlagerung an Zimtsäure 0.75 g,
gelöst in 50% C₂H₅OH

- Kurve I. 0.5 g Ni auf 4.5 g Träger bei 450° reduziert.
 Kurve II. 3.0 g Ni bei 310° reduziert.
 Kurve III. 3.0 g Ni bei 450° reduziert.
 Kurve IV. 0.5 g Ni bei 310° reduziert.
 Kurve V. 0.5 g Ni bei 450° reduziert.

befindliche, reduzierte Nickel, bei Verwendung der gleichen Menge Metall ist bei dem bei 310° reduzierten Nickel die fünffache Zeit nötig, um dasselbe Resultat zu erhalten.

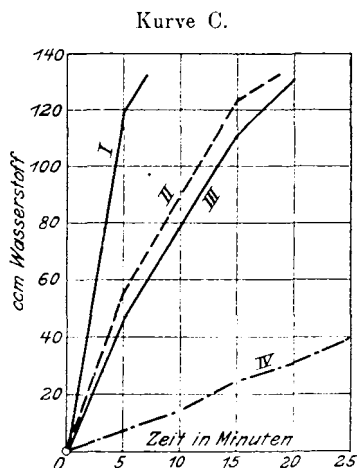
Nimmt man an Stelle der wäßrig-alkoholischen Zimtsäurelösung eine wäßrige Lösung von zimtsaurem Natrium, so zeigt, bei Gegenwart derselben Menge Nickel, das bei 310° reduzierte Metall die gleiche Wirkung wie das auf Träger befindliche, bei 450° erhaltene. Kurve I veranschaulicht den Effekt einer größeren, bei 310° gewonnenen Menge Nickel. Das bei 450° hergestellte Nickel (trägerfrei) ist auch hier fast inaktiv (Kurve IV).

Außer der Hydrogenisation der Zimtsäure in verschiedenen Lösungsmitteln mit den auf verschiedenartige Weise hergestellten Katalysatoren, wurden noch andere Substanzen mit mehrfachen Bindungen zur Prüfung der katalytischen Wirkung herangezogen.

So ließ sich phenylpropion-saures Natrium in wäßriger Lösung von dem bei 310° hergestellten Nickel, sowie von dem bei 450° auf Träger reduzierten, rasch in das Salz der Hydrozimtsäure überführen, auch chlorwasserstoffsäures Chinin gab mit diesen beiden Katalysatoren unter schneller Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff das Hydroprodukt.

Zur Hydrierung in Eisessig wurde Diphenyl-diacetylen herangezogen, das ich schon früher in Gemeinschaft mit A. Schwarz¹⁾ mit eisessig-löslichem kolloiden Palladium reduziert habe. Die Hydrogenisation führte, unter Verwendung des bei 310° reduzierten Nickels, glatt zum α,δ -Diphenyl-butan.

Auch die Anlagerung von Wasserstoff an fettsäure Salze läßt sich mit den Nickel-Katalysatoren glatt durchführen, so wird z. B. cottonöl-fettsaures Natrium bei Gegenwart des bei 310° reduzierten Nickels,



Wasserstoffanlagerung an zimtsaures Natrium (gelöst in Wasser).

Kurve I. 3.0 g Ni bei 310° reduziert.

Kurve II. 0.5 g Ni auf 4.5 g Träger bei 450° reduziert.

Kurve III. 0.5 g Ni bei 310° reduziert.

Kurve IV. 0.5 g Ni bei 450° reduziert.

¹⁾ B. 45, 1949 [1912].

sowie des auf Träger befindlichen Katalysators in wäßriger Lösung bei wenig erhöhter Temperatur (diese ist nötig, um ein Festwerden der entstehenden stearinsäuren Natriumlösung zu verhindern) in das gesättigte fettsäure Salz übergeführt.

An Stelle des Nickels läßt sich bei allen Hydrogenisationen mit befriedigendem Erfolg Kobalt verwenden, die Wasserstoffanlagerung verläuft damit etwas langsamer.

Die Versuche werden fortgesetzt, insbesondere soll die Wirkung der oben erwähnten Katalysatoren auf partielle und totale Hydrogenisationen von Körpern mit dreifachen Bindungen (z. B. Acetylen) geprüft werden; auch die Lähmungserscheinungen bei Gegenwart von Kontaktgiften sollen Gegenstand weiterer Versuche sein.

Experimenteller Teil.

Die Herstellung der zu den folgenden Versuchen gebrauchten Katalysatoren geschah durch Erhitzen der auf Träger niedergeschlagenen oder trägerfreien, basischen Metallcarbonate im Wasserstoffstrom bei den jeweils angegebenen Temperaturen, Erkaltenlassen im Wasserstoffstrom und halbstündiges Überleiten von Kohlendioxyd. Die fertigen Katalysatoren wurden manchmal sofort zu Versuchen herangezogen, im übrigen geschah ihre Aufbewahrung in verschlossenen Glasstopfen-Gläsern, irgend eine Füllung dieser Gläser mit indifferenten Gasen fand nicht statt. Die Hydrogenisationen wurden in Schüttelenten ausgeführt.

A) Versuche in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung.

I. Nickel bei 310° im Wasserstoffstrom reduziert.

a) Zimtsäure in 50-proz. Alkohol (0.75 g Zimtsäure in 50 ccm Lösungsmittel), 0.5 g Nickel.

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	65
Verbr. H in ccm:	15	28	40	51	61	71.5	81	90.7	101.5	110.5	122	131

Ber. 113.6. Gef. 117.

Eine wesentliche Verringerung der Wasserstoffaufnahme gegen Ende der Reduktion ist nicht wahrzunehmen. Schmelzpunkt des Reduktionsproduktes 47.1°.

b) Zimtsäure in 50-proz. Alkohol (0.75 g Zimtsäure in 50 ccm Lösungsmittel), 3.0 g Nickel.

Zeit in Minuten:	5	10	15	20
Verbr. Wasserstoff in ccm:	50	93.7	131	148

Ber. 113.6. Gef. 130.

Die Reduktion geht rasch und ist bereits in 20 Minuten beendet, das isolierte Reduktionsprodukt hatte den Schmp. 47.2° der Hydrozimtsäure.

c) Zimtsaures Natrium (0.75 g Zimtsäure) in 50 ccm Wasser, 0.5 g Nickel.

Zeit in Minuten:	5	10	15	20
Verbr. Wasserstoff in ccm:	48	81	111	130.5
Ber. 113.6. Gef. 116.6.				

Der Vergleich mit Versuch a) zeigt die Verzögerung der Wasserstoffaufnahme durch das Vorhandensein von Alkohol, jedoch wird auch in Versuch a) eine völlige Reduktion der ungesättigten Verbindung bewirkt.

d) Zimtsaures Natrium (0.75 g Zimtsäure) in 50 ccm Wasser, 3.0 g Nickel.

Zeit in Minuten:	5	10	15
Verbr. Wasserstoff in ccm:	118.5	150	151.1
Ber. 113.6. Gef. 135.2.			

Die Wasserstoffaufnahme geht hier enorm rasch, die gebrauchten Mengen Wasserstoff übertreffen die berechneten um ca. 20 ccm (ber. 113.6, gef. 135.2), dies läßt sich auf die Aufnahmefähigkeit dieses sehr aktiven Nickels für Wasserstoff zurückführen.

e) Phenyl-propionsaures Natrium (= 1 g Phenyl-propionsäure) in 50 ccm Wasser, 3.0 g Nickel.

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	25
Verbr. Wasserstoff in ccm:	81	160.5	245	330	352.5
Ber. 306.4. Gef. 314.5.					

Das durch Ansäuern mit Schwefelsäure isolierte Reduktionsprodukt hatte einen Schmp. 47.1°, war also reine Hydrozimtsäure.

f) Chinin, chlorwasserstoffsäures (0.75 g) in 50 ccm Wasser, 3.0 g Nickel.

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	25
Verbr. Wasserstoff in ccm:	37	44.7	46.7	48.7	49.4
Ber. 42.36. Gef. 44.39.					

Die vom Nickel abfiltrierte Lösung wurde mit Ammoniak versetzt, das gefällte Hydroprodukt getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Der Schmp. 171.9° war der des Dihydrochinins.

II. Nickel auf anorganischem Träger (10-proz. Nickel) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Die Herstellung dieses Katalysators geschah durch Fällung einer Nickelsulfat-Lösung mit Natriumcarbonat in Gegenwart von »Floridin« (Florida-Bleicherde der Owl Commercial Co.), Entfernen der wasserlöslichen Substanzen durch Waschen mit Wasser, Trocknen und Reduzieren im Wasserstoffstrom bei 450° ca. 2 Stunden, darauf Überleiten von Kohlendioxyd während 20—30 Minuten.

a) Zimtsäure in 50-proz. Alkohol (0.75 g Zimtsäure in 50 g Lösungsmittel), 5.0 g 10-proz. Katalysator.

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	25
Verbr. Wasserstoff in ccm:	60.5	97	142	147.5	148
Ber. 113.6. Gef. 132.1.					

Die Reduktion ist praktisch in 15 Minuten beendet, sie zeigt die Überlegenheit des auf Träger befindlichen Nickels gegenüber dem trägerfreien bei 310° reduzierten (siehe Ia).

b) Zimtsaures Natrium (0.75 g Zimtsäure) in 50 ccm Wasser, 5.0 g 10-proz. Katalysator.

Zeit in Minuten:	5	10	15	20
Verbr. Wasserstoff in ccm:	55	91.5	127	136.5
Ber. 113.6. Gef. 121.8.				

Während das bei 310° reduzierte Nickel in wäßriger Lösung eine bedeutend erhöhte Katalysationskraft gegenüber der wäßrig-alkoholischen besitzt, verlaufen beim Träger-Nickel diese beiden Prozesse mit annähernd gleicher Geschwindigkeit.

c) Phenyl-propionsaures Natrium (= 1 g Phenyl-propionsäure) in 50 ccm Wasser, 5.0 g 10-proz. Katalysator.

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	25	30	35
Verbr. Wasserstoff in ccm:	76	130	177	230	284	324	334.5
Schmp. des Reduktionsproduktes 47.1°. Ber. 306.4. Gef. 300.6.							

d) Chinin, chlorwasserstoffsäures (0.75 g) in 50 ccm Wasser, 5.0 g 10-proz. Katalysator.

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	25
Verbr. Wasserstoff in ccm:	39	49.5	52.5	53.5	54.3
Ber. 42.36. Gef. 48.0.					

Das mit Ammoniak gefällte, aus Benzol umkrystallisierte Reduktionsprodukt schmolz bei 171.9°.

III. Nickel bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

a) Zimtsäure in 50-proz. Alkohol (0.75 g Zimtsäure in 50 ccm Lösungsmittel), 3.0 g Nickel.

Zeit in Minuten:	5	10	20	30	40	50	60	70	75
Verbr. H in ccm:	14	28	57	78.5	102	115.5	123.1	126.1	131
Ber. 113.6. Gef. 117.									

Die zur Reduktion gebrauchte Menge Wasserstoff ist bei Versuch a) etwas mehr als die theoretisch erforderliche, und die Mehrabnahme entspricht dem Volumen Wasserstoff, das 3.0 g des Katalysators aufzunehmen vermögen. Bei den Präparaten I und II waren die verbrauchten Wasserstoffmengen stets wesentlich höher als die Theorie.

b) Zimtsaures Natrium (0.75 g Zimtsäure) in 50 ccm Wasser, 0.5 g Nickel.

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	130
Verbr. H in ccm:	9.5	19	26.5	35.5	51	68.7	81.7	93.2	109.7	120.2	125.3

Ber. 113.6. Gef. 113.3.

Das zur Hydrierung verwendete Nickel wurde mit Wasser im Wasserstoff geschüttelt, bis Volumkonstanz eingetreten war, der erhaltene Wert ist deshalb theoretisch genau.

c) Zimtsaures Natrium (0.75 g Zimtsäure) in 50 ccm Wasser, 3.0 g Nickel.

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	25
Verbr. Wasserstoff in ccm:	39	74.6	103.6	120.6	125.6

Ber. 113.6. Gef. 113.9.

Auch hier wurde das Nickel mit Wasser im Wasserstoffstrom vorher behandelt.

IV. Kobalt bei 340° im Wasserstoffstrom reduziert.

a) Zimtsaures Natrium (0.75 g Zimtsäure) in 50 ccm Wasser, 3.0 g Co.

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	25
Verbr. Wasserstoff in ccm:	45.2	97.6	129.6	134.1	135.1

Ber. 113.6. Gef. 121.0.

Das isolierte Reduktionsprodukt schmolz bei 47°.

b) Chinin, chlorwasserstoffsäures (0.75 g) in 50 ccm Wasser, 3.0 g Co.

Zeit in Minuten:	5	15	20	30	40	50	60
Verbr. Wasserstoff in ccm:	21.5	30.6	33.8	38.9	43.6	46.3	50

Ber. 42.36. Gef. 44.7.

B) Versuche in alkoholischer oder Eisessig-Lösung.

I. Nickel bei 310° im Wasserstoffstrom reduziert.

a) Zimtsäure in Eisessig (0.75 g Zimtsäure in 20 ccm), 3.0 g Nickel.

Zeit in Minuten:	5	10	15
Verbr. Wasserstoff in ccm:	79	114	118.7

Ber. 113.6. Gef. 106.

Die mit Eisessig erhaltenen Werte sind meist etwas kleiner als die Theorie erfordert, da durch die Einwirkung des Eisessigs auf Nickel eine geringe Wasserstoff-Entwicklung stattfindet.

b) Diphenyl-diacetylen in Eisessig (0.2 g in 20 ccm), 3.0 g Nickel.

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	25
Verbr. Wasserstoff in ccm:	76	94	103.4	104	104.4

Ber. 90.0. Gef. 92.1.

Das Filtrat von Nickel wird mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Reduktionsprodukt aus Alkohol umgelöst. Schmp. 52°.

II. Nickel auf anorganischem Träger (10-proz. Nickel) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zimtsäure in 96-proz. Alkohol (0.75 g Zimtsäure in 50 ccm), 5.0 g 10-proz. Katalysator.

Zeit in Minuten:	5	10	20	30	50	70	90	110
Verbr. Wasserstoff in ccm:	12	22.5	41.5	59	89.5	116.5	130.9	138.5
Ber. 113.6. Gef. 124.0.								

6. Wilhelm Strecker und Charlotte Grossmann: Über Phosphin-sulfide und Phosphin-selenide.

(Eingegangen am 29. November 1915.)

Phosphinsulfide entstehen durch Addition von Schwefel an Phosphine. So berichten Cahours und Hofmann¹⁾, daß Trimethyl- und Triäthylphosphin sehr leicht Schwefel anlagern, und Michaelis und v. Soden²⁾ haben beobachtet, daß Triphenylphosphin Schwefel schon addiert, wenn die Lösungen in Schwefelkohlenstoff mit einander vermischt werden.

Auch Phosphine, die neben dem organischen Rest noch ein oder zwei Halogenatome enthalten, geben Anlagerungsprodukte mit Schwefel, wie Michaelis und Köhler³⁾ beim Phosphenylchlorid gezeigt haben, das Schwefel zuerst nur auflöst, ihn aber dann beim Erwärmen unter heftigem Aufkochen addiert.

Verschiedentlich hat auch das Phosphorthiochlorid als Ausgangsmaterial zur Darstellung von substituierten Phosphinsulfiden gedient. So erwies sich die Synthese nach Friedel-Crafts als sehr vorteilhaft zur Gewinnung von Toluol- und Xylol-dichlor-phosphinsulfid, $\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ und $\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)\text{Cl}_2$, aus Phosphorthiochlorid und Toluol bzw. Xylol⁴⁾.

Ferner gelang es, die drei Chloratome des Phosphorthiochlorids ganz oder teilweise gegen organische Reste auszutauschen, wenn das Chlor durch Wasserstoff oder Natrium gebunden wurde, und so erhielten Chevrier⁵⁾ und später Pistschimuka⁶⁾ durch Umsetzung mit Alkohol Reaktionsprodukte, in denen das Chlor völlig oder teilweise durch Äthoxygruppen ersetzt war.

¹⁾ A. 104, 29 [1857]. ²⁾ A. 229, 307 [1885]. ³⁾ B. 9, 1053 [1876].

⁴⁾ Michaelis, A. 293, 200 [1896]. ⁵⁾ C. r. 68, 294.

⁶⁾ J. pr. [2] 84, 746 [1911].