

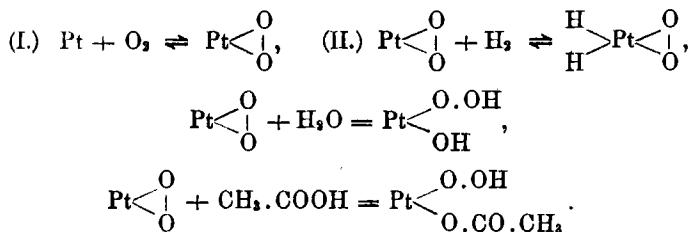
17. A. Skita: Über den Mechanismus der katalytischen Hydrierung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i/B.]

(Eingegangen am 10. September 1921.)

Richard Willstätter¹⁾ hat vor kurzem in Gemeinschaft mit E. Waldschmidt-Leitz in einer inhaltsreichen und formvollendeten Arbeit über die Abhängigkeit der katalytischen Wasserstoff-Anlagerung von der Gegenwart des Sauerstoffes berichtet.

Die Verfasser haben bei Versuchen, den Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr auf ungesättigte organische Stoffe zu übertragen, die interessante Beobachtung gemacht, daß sauerstoff-freies Platinmohr, erhalten durch 30-stündiges Schütteln mit Wasserstoff, sich zur Katalyse unfähig erwies, daß der Katalysator jedoch nach dem Schütteln mit Luft regeneriert wurde, so daß damit z. B. die Hydrierung des Pyrrols ausgeführt werden konnte. Damit waren Beobachtungen, die R. Willstätter früher in Gemeinschaft mit D. Jaquet²⁾ über die Reaktivierung des Platin durch den Sauerstoff bei der Hydrierung der Anhydride der Phthalsäure, Naphthalsäure und Maleinsäure gemacht hatte, wertvoll ergänzt und führten zur Annahme eines Platinsuperoxydes bzw. -oxydes als Zwischenglied der katalytischen Hydrierung nach folgendem Schema:



Diese Beobachtungen von R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz habe ich nach den folgenden zwei Gesichtspunkten einer Prüfung unterzogen:

I. Ich habe es oft vorgezogen, die für die katalytische Reduktion aliphatischer und aromatischer Stoffe verwendete kolloide Platinlösung erst während der Reaktion aus den Salzen der Platinmetalle herzustellen³⁾ und habe auch in einzelnen Fällen

¹⁾ B. 54, 113 [1921].

²⁾ B. 51, 768 [1918].

³⁾ B. 42, 1630 [1909]; 45, 3589 [1912].

feststellen können, daß diese Reaktion rascher als unter Anwendung von vorher erzeugtem kolloiden Platin verläuft^{4).}

Diese Beobachtungen standen bisher in keinem Gegensatz zu der Willstätterschen Annahme eines Platinsuperoxydes als Zwischenglied der katalytischen Reduktion, da schon der in der Luft, dem Wasser oder auch etwa im Wasserstoff enthaltene Sauerstoff, der bei den genannten Versuchen bisher nicht besonders ausgeschlossen wurde, für die Superoxyd-Bildung des Katalysators genügen konnte.

Andrerseits konnte aber auch darüber kein Zweifel sein, daß unter Voraussetzung der Richtigkeit der Willstätterschen Annahme der Versuch, eine Hydrierung unter Anwendung von Platinchlorür oder Platinchlorwasserstoffsäure unter Ausschluß des Sauerstoffes auszuführen, infolge der Unmöglichkeit einer Superoxyd-Bildung negativ verlaufen mußte.

Bei den beiden nachfolgend beschriebenen Versuchen, einerseits das Pulegon und andrerseits das *as.-p*-Xyldin zu hydrieren, war der elektrolytisch gewonnene und in Stahlflaschen komprimierte Wasserstoff vor seiner Verwendung durch alkalische Pyrogallol-Lösung und sodann über eine glühende Kupferspirale geleitet und schließlich mit alkalischer Pyrogallol-Lösung als Sperrflüssigkeit in die Absorptionsflasche eingepreßt worden.

1) 10 g Pulegon (Sdp. 232°) wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 100 ccm 1-proz. vorher ausgekochte Lösung von Gummi arabicum hinzugefügt, worauf das Absorptionsgefäß mehrmals evakuiert und sodann mit Wasserstoff gefüllt und geschüttelt wurde.

Dann wurde eine Lösung von Palladiumchlorür (0.3 g) in ausgekochtem Wasser (30 ccm) zugesetzt und nach weiterem dreimaligen Evakuieren und Füllen des Absorptionsgefäßes mit Wasserstoff unter dem Überdruck von 1 Atm. geschüttelt.

Die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff wurde dabei in 30 Min. aufgenommen; das Reaktionsprodukt, erhalten in Menge von 8 g, war ausschließlich Menthon vom Sdp. 205—206°.

Der ohne besonderen Ausschluß des Sauerstoffes durchgeführte Vergleichsversuch zeigte keine merkliche Änderung der Absorptionsgeschwindigkeit des Pulegons.

2) 50 ccm dialysierte kolloide Platin-Lösung, hergestellt durch Reduktion von Platinchlorwasserstoffsäure mit Hydrazin und Soda, enthaltend 0.25 g Platin und 1.5 g Gummi arabicum in 80 ccm ausgekochtem Wasser, wurden 30 Std. mit Wasserstoff unter dem Überdruck von 1 Atm. geschüttelt nach welchem Verfahren R. Willstätter und E. Wald-

⁴⁾ B. 48, 1688 [1915].

schmidt-Leitz¹⁾ aus dem Platinmohr sauerstoff-freies Platin erhalten haben. Dieser Versuch steht durchaus in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von M. Bodenstein²⁾, wonach die Verbrennung von Knallgas an der Platinoberfläche sehr rasch erfolgt.

Diese kolloide Platin-Lösung wurde zu einer Auflösung von 10 g *as.-p-Xyridin* (Sdp. 213°), 17 ccm frisch destilliertem Eisessig und 20 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt, welch letztere durch Einleiten von Salzsäuregas in ausgekochtes Wasser hergestellt wurde. In diese 3 Stdn. mit Wasserstoff geschüttelte Lösung wurde sodann Platinchlorwasserstoffsäure, enthaltend 1 g Platin, gelöst in 20 ccm ausgekochtem Wasser, hinzugegeben, worauf die Hydrierung bei einem Überdruck von 3 Atm. ausgeführt wurde. Sie zeigte eine Wasserstoff-Aufnahme von 61 in 3½ Stdn., worauf die Absorption zum Stillstand gelangte. Die theoretische Wasserstoff-Aufnahme berechnet sich mit 5.6 l. Aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit wurde ein stark basisch riechendes Öl mit Wasserdampf übergetrieben, das nach seiner Isolierung den Sdp. 146—147° zeigte. Bei der Analyse erwies sich das in Menge von 7.5 g erhaltene Reaktionsprodukt als das erwartete 1-Amino-2,5-dimethyl-cyclohexan.

0.1880 g Sbst.: 0.5225 g CO₂, 0.2277 g H₂O. — 0.2520 g Sbst.: 24.8 ccm N (18°, 739 mm).

C₈H₁₇N (127). Ber. C 75.6, H 18.4, N 11.03.

Gef. » 75.8, » 18.5, » 11.20.

Der Vergleichsversuch ohne besonderen Ausschluß des Sauerstoffes zeigte keine merkliche Änderung der Geschwindigkeit der Wasserstoff-Absorption des *as.-p-Xyridins*.

Die beiden Hydrierungen unter Ausschluß von Sauerstoff und unter Entwicklung der kolloiden Platin-Lösung aus den Platin-Salzen zeigen, daß für das Zustandekommen einer katalytischen Hydrierung die Zufuhr von Sauerstoff von außen nicht erforderlich ist:

Die Bildung eines Superoxydes als Katalysator ist in diesen Fällen nicht anzunehmen, und das Entstehen von Platinoxyden und -hydroxyden könnte demnach nur noch durch Umsetzung der Platinverbindungen in wässriger Lösung erklärt werden.

II. Wäre der Platin-Katalysator ein Superoxyd, so müßte sein Sauerstoff aus Jodkalium Jod frei machen und eine Hydrierung unter Zusatz von Jodkalium müßte daher, falls die Annahme eines Platin-superoxyd-Katalysators zu Recht bestände, unter allen Umständen negativ verlaufen, weil ja der Sauerstoff des Superoxydes durch das Jodkalium dabei

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Ph. Ch. 46, 725 [1903].

verbraucht und der Katalysator dadurch wirkungslos gemacht würde.

Aus dieser Überlegung wurden folgende Versuche angestellt: 1) 0.05 g Jod, gelöst in 96-proz. Alkohol (30 ccm), wurden mit 100 ccm kolloider Platin-Lösung, die wie vorher beschrieben hergestellt wurde und 0.1 g Platin enthielt, 2 Stdn. mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Jodstärke- und Schwefelkohlenstoff-Reaktion war negativ, dagegen positiv die Reaktion mit Silbernitrat. Es war also alles Jod in Jodwasserstoff übergegangen, indem selbst das antikatalytisch wirkende Jod¹⁾ durch den kräftig wirkenden Katalysator reduziert wurde, was in Gegenwart von Platinschwamm nur bei höherer Temperatur bisher erreicht wurde.

2) 25 ccm kolloider Platin-Lösung, enthaltend 0.125 g Platin, wurden mit 100 ccm Wasser versetzt, in welchem 0.1 g Jodkalium aufgelöst war. Sodann wurde mit Essigsäure schwach sauer gemacht und mit Wasserstoff geschüttelt. Schwefelkohlenstoff blieb beim Ausschütteln farblos und Jodstärke wurde nicht gebläut. Auch nach 2-stündigem Schütteln dieser Lösung mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck konnte kein Jod nachgewiesen werden.

Zu dieser Lösung wurden nun 5 g Phenol (Sdp. 182°) hinzugegeben und sodann mit Wasserstoff unter Erwärmen auf 40° geschüttelt. Unter dem Überdruck von 3 Atm. wurde in 2 Stdn. die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen, worauf das gebildete Cyclohexanol vom Sdp. 160° aus der alkalischen Lösung mit Wasserdampf abdestilliert wurde.

Es war also zweifellos, daß hier trotz der Anwesenheit des Jodkaliums die Phenol-Hydrierung glatt durchgeführt werden konnte, und es war daher nur mehr die Frage zu prüfen, ob und wie eine solche Hydrierung auch unter andern Umständen vor sich geht.

3) Es wurden daher 10 g Phenol (Sdp. 182°) oder 10 g *as.-p-Xylenol* (Schmp. 74.5°), das aus dem vorher erwähnten *as.-p-Xylydin* durch Versetzen mit salpetriger Säure hergestellt war, mit einer kolloiden Platin-Lösung (0.4 g Platin) versetzt, die noch 30 ccm Eisessig, 10 ccm Platinchlorwasserstoffsäure (0.3 g Platin) 50 ccm 10-proz. Lösung von Gummi arabicum und 20 ccm konz. Salzsäure enthielt. Es zeigte sich, daß unter diesen Umständen schon bei Zimmertemperatur beim Schütteln mit Wasserstoff nach 40 Min. die theoretische Menge absorbiert war. Unter Verwendung von Phenol wurden 7–8 g Cyclohexanol vom Sdp. 160° erhalten, und unter Verwendung von *as.-m-Xylenol* entstand ein neuer Alkohol vom Sdp. 179°, dessen Analyse der Formel des erwarteten 1-Oxy-2,5-dimethyl-cyclohexans entsprach.

0.1735 g Sbst.: 0.4769 g CO₂, 0.1958 g H₂O.

C₈H₁₆O (128). Ber. C 75.0, H 12.5.

Gef. » 74.9, » 12.6.

¹⁾ Vergl. M. Bodenstein loc. cit.

4) Diese beiden unter 3) angestellten Versuche, welche auch unter Zugabe von 0.1 g Chlornatrium keine wesentliche Geschwindigkeitsänderung in der Aufnahme des Wasserstoffs ergaben, zeigten unter Zusatz von 0.1 g Jodkalium bei Zimmertemperatur selbst nach 10-stündigem Schütteln keine Wasserstoff-Absorption.

5) Als jedoch die Versuche 3) bei Zusatz von 0.1 g Jodkalium vorher auf 50° erwärmt wurden, setzte die Wasserstoff-Absorption sofort wieder ein. Es dauerte die Absorption allerdings etwa 8-mal so lange wie bei Abwesenheit von Jodkalium und nahm bis zur völligen Absättigung beim Phenol 6 Stdn. und beim *as.-p-Xylenol* 8 Stdn. in Anspruch.

Während die negativen Erfolge der Phenol-Hydrierung bei Anwesenheit von Jodkalium bei Zimmertemperatur es zweifelhaft lassen, ob man es hier mit einer Inaktivierung eines Platin-superoxydes oder mit einer Katalysator-Vergiftung zu tun hat, entscheiden die Versuche der Phenol-Hydrierung in der Wärme, in welcher eine völlige Absättigung durchgeführt werden konnte, dafür, daß bei der Hydrierung mit kolloidem Platin in der Wärme kein Platin-superoxyd Träger der Hydrierung sein kann, und daß in diesem Falle eine partielle Vergiftung des Katalysators durch Jodkalium vorliegt.

Es bleibt aber noch die Frage zu prüfen, ob auch bei Hydrierungen bei gewöhnlicher Temperatur Superoxyde als Überträger nicht in Frage kommen, ob in letzterem Falle nicht andere Sauerstoff-Verbindungen, z. B. kolloide Hydroxydulate, wie sie z. B. W. Pauli¹⁾ annimmt, vorhanden sind; oder ob der schon früher geäußerten Ansicht, daß die katalytische Hydrierung unter Bildung von Doppelverbindungen²⁾ zwischen dem Katalysator und den ungesättigten Substanzen erfolgt, Rechnung zu tragen ist. Dafür würde wohl die Isolierung einer derartigen Doppelbindung sprechen³⁾.

Meinen Mitarbeitern Hrn. Dr. Hans Häuber und Ludwig Winterhalder danke ich für ihre eifrige Unterstützung bei diesen Versuchen.

Ferner danke ich der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam, die mir für die Platinbeschaffung aus dem van't Hoff-Fonds einen namhaften Betrag zur Verfügung gestellt hatte, auch an dieser Stelle herzlich für die Förderung, welche sie damit meinen Platin-Katalysen zuteil werden ließ.

¹⁾ Kolloidztschr. 1921, Heft 2. ²⁾ B. 48, 1961 [1915].

³⁾ A. Skita u. W. A. Meyer, B. 45, 3580 [1912].