

LEOPOLD HORNER, LUDWIG SCHLÄFER¹⁾
und HERMANN KÄMMERER

Versuche zum Vorgang der Wasserstoffübertragung, II²⁾

**Die hydrierende Dehalogenierung
aliphatischer Halogenverbindungen mit Raney-Nickel und Alkali**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 17. April 1959)

Die strukturelle Abhängigkeit der Hydrogenolyse von organisch gebundenem Chlor mit Raney-Nickel in Gegenwart einer zum Halogen äquivalenten Menge an Kalilauge wurde untersucht. Aus organischen Brom- und Jodverbindungen läßt sich das Halogen auch dann hydrierend entfernen, wenn die entsprechende Chlorverbindung nicht reagiert.

In der I. Mitteilung²⁾ wurde gezeigt, daß halogensubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe sowie halogenierte Aniline, Dimethylaniline, Phenole, Anisole, Naphthole, Benzoesäuren, Pyridine und Chinoline bei Raumtemperatur mit Raney-Nickel in Gegenwart äquivalenter Mengen an Basen in guter Ausbeute und stets reproduzierbar hydrierend enthalogeniert werden können. In der vorliegenden Abhandlung wird unter Beibehaltung der gleichen Versuchsmethodik der Austausch von Chlor gegen Wasserstoff von vornehmlich chlorierten, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen untersucht.

Es wurde gefunden:

1. Primäre und sekundäre Monochloralkane nehmen unter den Versuchsbedingungen praktisch keinen Wasserstoff auf. Tertiäre Monochloride unterliegen teils der Hydrogenolyse, teils der Hydrolyse.

2. Von den gesättigten Dichlorverbindungen werden *geminale* Dichloride rasch und quantitativ hydrierend enthalogeniert. *Vicinale* Dichlorverbindungen reagieren etwas langsamer aber immer noch in Ausbeuten von 90–100 %. 1.3-, 1.4- und weiter auseinander stehende Chloratome lassen sich nicht mehr hydrierend abspalten und verhalten sich wie die unter 1. besprochenen Monochloralkane. Dementsprechend werden 1.2.3- bzw. 1.2.4-Trichlor-hexan in Hexan bzw. 3-Chlor-hexan übergeführt. Auf der strukturabhängigen Selektivität der Hydrogenolysierbarkeit aufbauend, haben wir Alkane und Chloralkane chloriert und den Anteil an geminal und vicinal gebundenem Chlor bestimmt³⁾.

3. Steht das Chloratom an einer C,C-Doppel- oder Dreifachbindung, so wird unter gleichzeitiger Absättigung der Mehrfachbindung das Halogen durch Wasserstoff er-

¹⁾ Auszug aus der geplanten Dissertat. L. SCHLÄFER, Univ. Mainz.

²⁾ Als I. Mitteil. soll gelten: H. KÄMMERER, L. HORNER und H. BECK, Chem. Ber. 91, 1376 [1958] (L. H.).

³⁾ Hierüber soll später berichtet werden.

Hydrierende Enthalgengerierung organischer Halogenverbindungen in Abhängigkeit von ihrer Struktur

Halogenverbindungen	Substrat (mMole)	Kali- lauge (mMole)	Raney- nickel (g)	Methanol (ccm)	H ₂ - Auf- nahme (mMole)	Hy- drierungs- dauer (Stdn.)	Hydrierungs- produkte	iono- genes Chlor %	Hydro- lyse %	präpa- rative Ausb. %
<i>Primäre und sekundäre Monochlorverbindungen</i>										
1-Chlor-n-butan	20	20	5	70	0	2	—	2.2	2.2	—
1-Chlor-n-hexan	20	20	5	70	0.5	17	—	2.5	0	—
1-Chlor-n-dodecan	20	20	5	70	0.5	10	—	10	7.5	—
1-Chlor-n-octadecan	20	20	5	70	0.8	4	—	6.1	2.1	—
2-Chlor-n-hexan	10	10	2.5	70	0.4	12	—	9	5	—
3-Chlor-n-hexan	10	10	2.5	60	0	10	—	7.7	7.7	—
Chlor-cyclohexan	10	10	2.5	60	0.2	24	—	4	3	—
<i>Tertiäre Monochlorverbindungen</i>										
2-Chlor-2-methyl-pentan	20	20	5	70	13.4	10	2-Methyl-pentan	90	22.8	42
3-Chlor-3-methyl-pentan	20	20	5	70	0	5	—	100	100	—
<i>Geminale Dichlorverbindungen</i>										
1.1-Dichlor-n-butan	5	10	2.5	50	10	2	n-Butan	98	0	*)
3.3-Dichlor-n-pentan	5	10	2.5	50	10	1.5	n-Pentan	99.5	0	85
2.2-Dichlor-3.3-dimethyl-butan	5	10	2.5	50	10	4	3.3-Dimethyl-butan	98.5	0	75
1.1-Dichlor-cyclohexan	5	10	2.5	50	9.8	3	Cyclohexan	96.5	0	60
1.1-Dichlor-n-hexan	5	10	2.5	50	9.8	3	n-Hexan	95	0	45
1.1-Dichlor-n-heptan	5	10	2.5	50	10	3	n-Heptan	98.5	0	70
2.2-Dichlor-n-heptan	5	10	2.5	50	10	2	n-Heptan	98.7	0	68
<i>Vicinale Chlorverbindungen</i>										
1.2-Dichlor-äthan	10	20	5	70	14	2.5	Äthan	65	0	*)
1.2-Dichlor-n-butan	5	10	2.5	50	9	4	n-Butan	90	0	*)
1.2-Dichlor-isobutan	5	10	2.5	50	9.6	3	Isobutan	95	0	*)
cis-1.2-Dichlor-cyclohexan	5	10	2.5	40	7	20	Cyclohexan	70	0	60
trans-1.2-Dichlor-cyclohexan	5	10	2.5	40	9.5	20	Cyclohexan	94	0	75
1.2-Dichlor-n-hexan	5	10	2.5	50	10	12	n-Hexan	99.4	0	55
1.2-Dichlor-n-heptan	5	10	2.5	50	9.5	17	n-Heptan	92	0	50
2.3-Dichlor-n-heptan	5	10	2.5	50	9.5	45	n-Heptan	94	0	62
3.4-Dichlor-n-heptan	5	10	2.5	50	9.4	40	n-Heptan	91	0	57

Fortsetzung der Tabelle

Halogenverbindungen	Substrat (mMole)	Kalilauge (mMole)	Raney- nickel (g)	Methanol (ccm)	H ₂ - Aufnahme (mMole)	Hydrierungs- dauer (Stdh.)	Hydrierungs- produkte	ionogenes Chlor %	Hydrolyse %	präparative Ausb. %
<i>Andere Chlorverbindungen</i>										
1.3-Dichlor-n-butan	5	10	2.5	50	0.4	4	—	13	9	—
1.4-Dichlor-n-butan	10	20	5	50	0	4	—	0.9	0.9	—
1.3-Dichlor-n-hexan	10	20	5	50	1.4	6	—	0.5	0.5	—
1.3-Dichlor-cyclohexan	5	10	2.5	50	1.7	8	—	17.5	0	—
1.4-Dichlor-cyclohexan	5	10	2.5	50	0.7	6	—	7.5	0	—
1.5-Dichlor-n-hexan	5	10	2.5	50	0.1	6	—	3	2.5	—
1.6-Dichlor-n-hexan	10	20	5	50	0	7	—	2.4	2.4	—
<i>Tri- und Polychlorverbindungen</i>										
1.2.3-Trichlor-hexan	20/3	20	5	70	19.5	6	n-Hexan	96	0	75
1.2.4-Trichlor-hexan	10/3	10	2.5	50	7.5	20	3-Chlor-hexan	72.5	0	63
1.2.3-Trichlor-isobutan	10/3	10	2.5	50	10	1	Isobutan	98	0	*)
Hexachlorcyclopentadien	20/6	20	5	50	26.7	0.5	Cyclopentan	99.5	0	35
Benzotrichlorid	10/3	10	5	50	10	3	Toluol	97	0	72
Tetrachlorkohlenstoff	10	40	10	50	37	10	Methan	92	0	*)
<i>Ungesättigte Chlorverbindungen</i>										
1-Chlor-cyclohexen-(1)	10	10	2.5	50	19.7	2	Cyclohexan	99.7	1.7	92
2-Chlor-n-hepten-(1)	10	10	2.5	50	20	1	n-Heptan	99.6	0	85
3-Chlor-n-hexen-(1)	10	10	2.5	60	19.6	7.5	n-Hexan	97.8	0	77
4-Chlor-n-hexen-(2)	10	10	2.5	60	17.6	7	n-Hexan	98.5	10.5	60
4-Chlor-n-hexen-(1)	10	10	2.5	60	11.7	10	3-Chlor-hexan	62	4	35
1.2-Dichlor-äthylen	10	20	5	70	29.2	0.5	Äthan	97	0	*)
Trichloräthylen	20/3	20	5	30	25.4	2	Äthan	95	0	*)
Tetrachloräthylen	4	16	5	70	19.4	0.5	Äthan	96.5	0	*)
1.1.5-Trichlor-penten-(1)	20/3	20	5	70	26.5	1	n-Pentan	99	0	72
1-Chlor-hexin-(1)	10/3	10	1	30	9.8	0.5	n-Hexan	96	0	85
3-Chlor-hexin-(1)	10	10	2.5	50	30	1	n-Hexan	99	0	80
Benzylchlorid	20	20	5	50	20	1	Toluol	100	0	92

setzt. Dies gilt auch für Allylchlorid, 1-Chlor-propin-(2) und ihre Substitutionsprodukte. Befindet sich das Chloratom außerhalb der Allylstellung, so wird lediglich die Doppelbindung abgesättigt. 1,1-Dichlor-penten-(1) und Hexachlorcyclopentadien liefern mit Raney-Nickel und der dem Halogen äquivalenten Menge an Kalilauge die Grundkohlenwasserstoffe. Die in der I. Mitteil. behandelte Hydrogenolyse von Halogenaromaten ist ebenfalls hier einzuordnen, allerdings mit der Einschränkung, daß das aromatische System erhalten bleibt. (Als Nachtrag s. a. die substituierende Hydrogenolyse der Chlorpyridine und des Tetrachlorbrenzcatechins.)

4. Befinden sich Hydroxyl-, Amino- und Phenylgruppen in Nachbarstellung zum Chlor, so wird dieses rasch und quantitativ durch Wasserstoff ersetzt.

5. α -Ständige Alkoxyl- und Carbonylgruppen hingegen bewirken eine mehr oder minder starke Verseifung.

6. Erstaunlich ist die rasche Hydrogenolyse der Trichlormethylgruppe. Es wurden untersucht: Trichloressigsäure, Chloral-diäthylacetal, α,β,β -Tetrachlor-diäthyläther, Benzotrichlorid und Tetrachlorkohlenstoff.

7. Aus primären und sekundären Monobrom- und Monojodalkanen sowie 1,3-, 1,4- usw. Dibrom- und Dijodkohlenwasserstoffen wird im Gegensatz zu den entsprechenden Chloriden das Halogen quantitativ hydrierend entfernt.

Über den Vorgang der Wasserstoffübertragung vom Kontakt auf das Substrat ist nichts Exaktes bekannt. Der Befund, daß aus geminalen und vicinalen Dichloriden beide Chloratome entfernt und in substituierten Vinyl- und Allylchloriden gleichzeitig Doppelbindungen hydriert und das Chlor hydrogenolysiert werden, sprechen zumindest für einen Mehrzentrenprozeß. Wir sind z.Z. dabei, diesen Vorgang zu analysieren.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und den FARBERWERKEN HOECHST danken wir für ihre Hilfe. L. Schläfer dankt für ein Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die in der Tabelle erfaßten 81 Halogenverbindungen wurden im allgemeinen zweimal hydriert. Im ersten (analytischen) Ansatz wurde die Menge an aufgenommenem Wasserstoff mit der Menge an ionogenem Halogen verglichen. Der 2. Ansatz diente der präparativen Aufarbeitung.

Im *analytischen* Ansatz wurden meistens 10 mMol der Halogenverbindung mit organisch gebundenem Halogen eingesetzt und in Anwesenheit der äquiv. Menge methanol. Kalilauge mit 2,5 g Raney-Nickel bei Normaldruck und Raumtemperatur hydriert. Das Reaktionsvolumen betrug im Mittel 50 ccm. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde vom Kontakt abgesaugt und im Filtrat das ionogene Halogen titriert. Aus dem Vergleich mit der Menge an aufgenommenem Wasserstoff ergibt sich der Prozentsatz an hydrogenolysiertem Halogen. Die Differenz ergibt die Hydrolyse.

Im *präparativen* Ansatz wurden im allgemeinen 50 mMol der Halogenverbindung eingesetzt. Das Reaktionsvolumen betrug ca. 100 ccm. Nach beendeter Hydrierung wurde vom Katalysator abgesaugt, das Filtrat mit dem gleichen Vol. Wasser versetzt und auf dem Wasserbad abdestilliert. In den ersten 20 ccm des Destillats befanden sich im allgemeinen 60–70 % des Hydrierungsproduktes. Dieses wurde durch Siedepunkt und Brechungsindex identifiziert. Amine, Alkohole, Pyridin und Brenzcatechin wurden, ihren Eigenschaften entsprechend, aus dem Destillationsrückstand isoliert.

Der analytische und der präparative Ansatz unterschieden sich in der Konzentration der Reaktionslösung um den Faktor 5. Es zeigte sich gelegentlich eine unerwartet starke Abhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit von der Konzentration; z. B. benötigt die Hydrierung der Trichloressigsäure im analytischen Ansatz 1 Stde., im präparativen Ansatz 1 Tag. Über die Ursache dieses Effektes werden wir später berichten.

Leicht flüchtige oder aus Methanol schwer isolierbare Stoffe, wie Kohlenwasserstoffe und niedrig siedende Alkohole und Äther, haben wir nicht isoliert, sondern nur die Wasserstoffaufnahme mit der Menge an ionogenem Chlor verglichen.

RANDOLPH RIEMSCHNEIDER und HORST-GÜNTER KASSAHN

Acylderivate cyclischer Verbindungen, V¹⁾

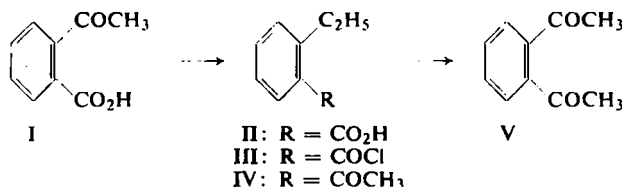
Zur Herstellung von *o*-Diacetyl-benzol und 4-Nitro-1.2-diacetyl-benzol

Aus der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem²⁾

(Eingegangen am 5. Februar 1959)

Ein verbessertes Verfahren zur Darstellung von *o*-Diacetyl-benzol, ausgehend von *o*-Acetyl-benzoesäure, wird beschrieben. 4-Nitro-1.2-diacetyl-benzol wird aus 4- oder 5-Nitro-2-äthyl-benzoesäure über 4- oder 5-Nitro-2-äthyl-acetophenon dargestellt.

Das *o*-Diacetyl-benzol (V)³⁾ stellen wir, ausgehend von Phthalsäureanhydrid und Malonsäure, zur Zeit auf dem folgenden Wege I—V dar.



Die Reduktion von I zu II erfolgt mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure oder auch — mit geringerer Ausbeute — auf katalytischem Wege. Die Ausbeuten für II, III und IV liegen über 90 % d. Th. *o*-Äthyl-acetophenon wurde auf bekanntem Weg³⁾ in *o*-Diacetylbenzol übergeführt.

Substitutionsprodukte von V lassen sich ebenfalls auf dem obengenannten Wege erhalten. Zur Herstellung des 4-Nitro-1.2-diacetyl-benzols (VII) nitrierten wir II.

¹⁾ I. und II. Mittel.: R. RIEMSCHNEIDER, Gazz. chim. ital. 77, 607 [1947]; 81, 479 [1951]; III. Mittel.: R. RIEMSCHNEIDER und C. WEYGAND, Mh. Chem. 86, 201 [1955]; 86, 680 [1955]; IV. Mittel.: R. RIEMSCHNEIDER, Dtsch. Bundes-Pat. Anm. R 21633 IVb/12o vom 5. 8. 1957.

²⁾ Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. RIEMSCHNEIDER, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³⁾ Zum Schrifttum vgl. III. Mittel. dieser Reihe¹⁾.