

240. Die katalytische Reduktion von Ammoniumhydrogencarbonat mit Wasserstoff

von A. Guyer, A. Bieler und E. Züger.

(18. X. 55.)

Die von den Oxyden des Kohlenstoffs ausgehende Synthese des Ammoniumformiates ist erstmals von *F. Fischer & A. v. Philippovich*¹⁾ durch Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf wässrige Ammoniaklösung bei erhöhten Drucken und Temperaturen durchgeführt worden. Die Formiatbildung erfolgte dabei wesentlich schwieriger als bei der Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf wässrige Lösungen von Alkalien oder Erdalkalien. Man versuchte daher auch, das Ammoniumformiat auf dem Weg über die Alkaliformiate durch Umsetzung derselben mit Ammoniumsalzen herzustellen; so erhielten *G. Bredig & F. Lotz*²⁾ Ammoniumformiat aus Natriumformiat und Ammoniumsulfat.

Die katalytische Reduktion von Kohlendioxyd zu Ameisensäure kann nach *M. W. Farlow & H. Adkins*³⁾ in Gegenwart von Aminen, am besten von Piperidinderivaten, durchgeführt werden. Die von uns bei der katalytischen Reduktion der Hydrogencarbonate der Alkalien⁴⁾ und Erdalkalien⁵⁾ mit Anwendung hoher Drucke erzielten Resultate legten es nahe, entsprechende Versuche auch mit dem in Ammoniumhydrogencarbonat gebundenen Kohlendioxyd auszuführen⁶⁾. Es war dabei besonders auf die Beständigkeit des Ammoniumformiates Rücksicht zu nehmen, welches nach *J. Riban*⁷⁾ leichter zersetzlich ist als Alkali- und Erdalkaliformiate.

Die ohne Anwendung von Katalysatoren durchgeführte Reduktion von Ammoniumhydrogencarbonat verlief sehr langsam und ergab, wie aus Tab. 1 hervorgeht, auch im günstigsten Temperaturgebiet von 225–250° nur eine geringe Umsetzung zu Ammoniumformiat.

Zur Durchführung der Reduktion bei niedrigeren Temperaturen, bei denen eine relative Beschleunigung der Bildung des Ammoniumformiates gegenüber seiner Zersetzung zu erwarten war, erfolgten die weiteren Untersuchungen mit Anwendung von Katalysatoren.

¹⁾ *F. Fischer & A. v. Philippovich*, Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle **6**, 366 (1921).

²⁾ *G. Bredig & F. Lotz*, Chem. Ztg. **55**, 4 (1931).

³⁾ *M. W. Farlow & H. Adkins*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2222 (1935).

⁴⁾ *A. Stalder*, Über die Reduktion von Alkalicarbonaten mit Wasserstoff, Diss. ETH., Zürich 1953.

⁵⁾ *A. Guyer, A. Bieler & E. Züger*, Helv. **38**, 1308 (1955).

⁶⁾ *E. Züger*, Über die Reduktion von Bicarbonaten der Erdalkalien und des Ammoniums mit Wasserstoff, Diss. ETH., Zürich 1955.

⁷⁾ *J. Riban*, Bull. Soc. chim. France [2] **38**, 108 (1882).

Tabelle 1.

Reduktion von Ammoniumhydrogencarbonat mit Wasserstoff bei einem CO_2 -Partialdruck von 30 at und einer Reaktionsdauer von 21 Std.

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	200	225	250	275	300
Maximaldruck (at)	350	350	345	353	360
Ammoniumformiat (% d.Th.) . .	10,4	16,6	16,0	13,6	6,6

Der Verlauf der Reduktion war stark vom Verhältnis der flüssigen zur gasförmigen Phase im Autoklaven, d. h. vom Füllungsgrad, abhängig. Ausser durch apparative Faktoren ist diese Erscheinung durch die bei verschiedenem Füllungsgrad sich ändernde Verteilung von Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser in den beiden Phasen zu erklären. Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen, Drucken und Reaktionszeiten ergaben als günstigsten Füllungsgrad übereinstimmend ein Flüssigkeitsvolumen von 25–35 % des Gesamtraumes. Der Kohlendioxyd-Partialdruck wurde mit 30 at festgesetzt, welcher Wert sich bei der Reduktion anderer Hydrogencarbonate als günstig erwiesen hatte. Mit Anwendung von *Raney*-Nickel konnte die Temperatur auf 125–175 $^{\circ}$ erniedrigt werden. Mit steigender Temperatur wurde, wie die in Tab. 2 zusammengestellten Resultate zeigen, einerseits die Erreichung der höchsten Formiat-Konzentration beschleunigt, anderseits aber auch die Formiatzersetzung begünstigt.

Tabelle 2.

Katalytische Reduktion von Ammoniumhydrogencarbonat in Anwesenheit von *Raney*-Nickel bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	125	150	175	200
Maximaldruck (at)	255	275	286	300
Reaktionsdauer (Std.)	20	20	15	3
Ammoniumformiat (% d.Th.) . .	65,2	76,8	71,3	53,9

Eine Erhöhung des Wasserstoff-Partialdruckes liess eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des Ammoniumformiates erwarten. Die Reduktion des Hydrogencarbonates zu Formiat strebte, wie aus den Zahlen in Tab. 3 hervorgeht, einem totalen Umsatz zu.

Tabelle 3.

Katalytische Reduktion von Ammoniumhydrogencarbonat bei 175 $^{\circ}$ und 15 Std. Reaktionsdauer, in Anwesenheit von *Raney*-Nickel, bei verschiedenen Wasserstoff-Partialdrucken.

Anfangsdruck (at)	100	200	300	450
Maximaldruck (at)	152	286	420	602
Ammoniumformiat (% d.Th.) . .	50,4	71,3	85,5	90,1

Die Erhöhung der Konzentration an Ammoniumhydrogencarbonat in der Lösung führt bei der Reduktion zu höher konzentrierten Ammoniumformiatlösungen. Hingegen sinkt der prozentuale Umsatz zu Ammoniumformiat, wie aus Tab. 4 ersichtlich ist, erheblich.

Tabelle 4.

Katalytische Reduktion von Ammoniumhydrogencarbonat bei 175° und 16 Std. Reaktionsdauer, in Anwesenheit von *Raney*-Nickel, bei verschiedenen NH_4HCO_3 -Konzentrationen.

Normalität der NH_4HCO_3 -Lösung	0,67	1,34	2,68	5,36
Maximaldruck (at)	274	278	279	292
Ammoniumformiat (% d.Th.) . .	89,7	85,0	64,3	39,2

Steigende Mengen von *Raney*-Nickel befördern sowohl Bildung wie Zersetzung des Ammoniumformiates. Unter Berücksichtigung beider Effekte wurde eine Menge von 3,3–5 g Nickel pro 100 cm³ Lösung als geeignet befunden. Eine Aktivierung des Nickels durch Zusatz von edleren Metallen brachte nur relativ geringe Vorteile; am wirksamsten waren noch Silber und Palladium. Etwas aktiver als diese Katalysatoren war, wie aus Tab. 5 hervorgeht, Palladium in Form von Palladiumschwarz.

Tabelle 5.

Katalytische Reduktion von Ammoniumhydrogencarbonat bei 175°, 280–290 at Maximaldruck und 15–18 Std. Reaktionsdauer bei Anwendung von aktiviertem Nickel und von Palladium.

Katalysator	<i>Raney</i> -Ni	id. + Cu	id. + Pd	id. + Ag	Pd-Schwarz
HCO_2NH_4 (% d.Th.)	71,3	71,9	72,9	75,5	87,2

Experimenteller Teil.

Allgemeines. Es wurde eine wässrige Lösung von reinem Ammoniumcarbonat verwendet, die sich als beständig erwies. Die Überführung des Carbonates in das Hydrogencarbonat erfolgte jeweils im Autoklaven durch das unter Druck zugesetzte Kohlendioxyd. Die Reduktionen wurden in einem elektrisch heizbaren, auf einer Schüttelvorrichtung montierten Autoklaven aus säurefestem Stahl mit 214 cm³ Totalvolumen ausgeführt. Der Autoklav war mit Vorrichtungen zur Messung und Regulierung von Temperatur und Druck versehen und mittels flexiblen Stahlkapillaren mit Druckbehältern für Wasserstoff und Kohlendioxyd verbunden.

Katalysatoren. *Raney*-Nickel wurde nach der Methode von *M. Delépine & A. Horeau*¹⁾ hergestellt, welche im Vergleich zu anderen gebräuchlichen Methoden einen für den vorliegenden Zweck besonders geeigneten Katalysator lieferte.

Aktivierte Katalysatoren wurden durch Behandlung von *Raney*-Nickel mit Chlorid- oder Sulfatlösungen der aktivierenden Metalle hergestellt. Je 3 g *Raney*-Nickel enthielten 0,3 g Cu, 0,06 g Pd oder 0,3 g Ag.

Palladiumschwarz wurde durch Reduktion von Palladiumchlorid mit alkalischer Natriumformiatlösung erhalten.

Analytisches. Die Bestimmung des Ammoniumformiates in den Lösungen erfolgte durch Titration mit KMnO_4 . Die Lösungen wurden vorher durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge vollständig von Ammoniak befreit und mit Salzsäure neutralisiert.

Reduktion von Ammoniumhydrogencarbonat ohne Anwendung von Katalysatoren. 50 cm³ 0,5-n. Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung wurden in den Autoklaven eingefüllt. Nach Ausspülen der Luft mit Kohlendioxyd wurde dieses bis zu einem Druck von 30 at, dann Wasserstoff bis zu einem Gesamtdruck von 190–230 at aufgepresst und der Autoklav bei Temperaturen von 200–300° 21 Std. geschüttelt.

¹⁾ *M. Delépine & A. Horeau*, Bull. Soc. chim. France [5] 4, 31 (1937).

Katalytische Reduktion von Ammoniumhydrogencarbonat mit Anwendung von *Raney-Nickel*. Zur Bestimmung des Temperatureinflusses wurden 60 cm³ 2,68-n. Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung und 3 g *Raney-Nickel* in den Autoklaven eingefüllt, Kohlendioxyd bis zu 30 at und Wasserstoff bis zu einem Gesamtdruck von 200 at aufgepresst und bei Temperaturen von 125–200° verschieden lang geschüttelt.

Zur Bestimmung des Einflusses des Wasserstoff-Partialdruckes wurden die vorstehend angegebenen Stoffmengen im Autoklaven bei einem Anfangs-Partialdruck von 30 at Kohlendioxyd und dem vorgeschriebenen Wasserstoffdruck bei 175° 15 Std. geschüttelt.

Zur Bestimmung des Einflusses der Ammoniumhydrogencarbonat-Konzentration wurden je 60 cm³ Lösung von verschiedener Konzentration mit 2 g *Raney-Nickel* im Autoklaven bei einem Kohlendioxyd-Partialdruck von 30 at und einem gesamten Anfangsdruck von 200 at bei 175° 16 Std. geschüttelt.

Reduktion von Ammoniumhydrogencarbonat mit Anwendung von aktiviertem *Raney-Nickel* und von Palladium. 60 cm³ 2,68-n. Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung wurden im Autoklaven mit 3 g aktiviertem *Raney-Nickel*, bzw. mit 0,36 g Palladiumschwarz versetzt und bei 30 at Kohlensäure-Partialdruck und 200 at gesamtem Anfangsdruck 15 Std. bei 175° geschüttelt.

Zusammenfassung.

Es wurde die Reduktion von Ammoniumhydrogencarbonat mit Wasserstoff zu Formiat in wässriger Lösung unter Kohlendioxyd-Druck ohne und mit Anwendung von Katalysatoren untersucht.

Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich.

241. Die Konfiguration des Colchicins und verwandter Verbindungen

von H. Corrodi und E. Hardegger.

(29. X. 55.)

Der in der Alkaloidchemie wenig gebräuchliche oxydative Abbau mit Ozon lässt eine umfangreiche Anwendung¹⁾ zur Konfigurationsbestimmung von Alkaloiden voraussehen. Er bewährte sich zunächst erwartungsgemäss und in verblüffend einfacher Weise in der Konfigurationsbestimmung des Colchicins (I).

Die Struktur (I bzw. Ia) des Colchicins und des Isocolchicins (II bzw. IIa) wurde erst kürzlich von G. Müller & M. L. Velluz²⁾ bewiesen, während bisher auch die umgekehrte Zuordnung der Strukturformeln, d. h. II, IIa für Colchicin und I, Ia für Isocolchicin üblich war.

Frühere Versuche zum oxydativen Abbau dienten der Konstitutionsermittlung des Colchicins (I) und lieferten keine Beweise der Konfiguration dieses Naturstoffes. So er-

¹⁾ Der Anwendungsbereich soll in einer späteren Arbeit ausführlich besprochen werden.

²⁾ Referat, 14. Kongress der IUPAC, Zürich 1955.