

Mitteilung aus dem Laboratorium der Bundeslehr- und Versuchsanstalt
für chemische Industrie Wien XVII

Über die katalytische Reduktion von Säurechloriden in der Dampfphase unter gewöhnlichem Druck

Von Norbert Fröschl† und Christo G. Danoff

(Eingegangen am 29. September 1935)

Auf Grund früherer, im hiesigen Laboratorium angestellter Versuche über die katalytische Reduktion von Säurechloriden in der flüssigen Phase¹⁾ lag es wohl nahe, diese Reaktion auch in der Dampfphase zu studieren, zumal die Versuche Sabatiers²⁾, Alkohole und Kohlenwasserstoffe in der Dampfphase zu hydrieren, zu befriedigenden Ergebnissen geführt haben.

Voraussetzung für das Gelingen der Reduktion von Säurechloriden ist die absolute Reinheit der Ausgangsstoffe, da die geringste Menge von Phosphor- oder Schwefelverbindungen eine unkontrollierbare Veränderung der Katalysatorwirkung bewirkt. Die verwendeten Säurechloride wurden deshalb sorgfältig gereinigt, bis die Phosphor- oder Schwefelprobe negativ ausfiel.

Wir hydrierten zunächst Chloride von einbasischen aliphatischen Säuren (Buttersäure, Isovaleriansäure), ferner das Chlorid der zweibasischen Bernsteinsäure, endlich die Chloride einiger aromatischer, einbasischer Säuren (Benzoessäure, Phenyl-essigsäure, o-Methoxysalicylsäure). Von der Bearbeitung höhermolekularer Säurechloride mußte abgesehen werden, da sich diese beim Destillieren unter Normaldruck zersetzen.

¹⁾ Monatsh. Chem. 59, 256 (1932), bzw. Sitzber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, Abt. IIb, 140. Bd., 684—702 (1931).

²⁾ Sabatier u. Murat, A. ch. (9) 4, 258 (1915).

Zunächst versuchten wir Nickel als Katalysator zu verwenden, jedoch fanden wir die Beobachtung Sabatiers¹⁾, daß Halogene die Wirkung des Nickels ertöten, vollständig bestätigt. Wir gingen dann zu Palladium auf Asbestträger über; der Gehalt der Kontaksubstanz an Palladium schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 1,3 und 5,6% und richtete sich nach dem Chlorgehalt des Säurechlorides.

Als Ergebnisse unserer Versuche konnten wir feststellen: Die Reduktion von Säurechloriddämpfen in Mischung mit Wasserstoff erfolgte am Palladiumkontakt in allen Versuchen fast quantitativ, wenn gewisse, empirisch zu ermittelnde Bedingungen eingehalten werden. Die Temperatur, auf der man den Katalysator hält, richtet sich zunächst nach der Siedetemperatur des Säurechlorides, die im Wasserstoffstrom bekanntlich weit tiefer ist, unterschreitet aber zweckmäßig nicht 180° und geht vorteilhaft auch nicht über 280—300° hinaus, da sonst schon weitgehende thermische Zersetzungen der Säurechloride auftreten können.

Die Absiedegeschwindigkeit des Säurechlorides wurde so eingestellt, daß pro Grammäquivalent des Säurechloriddampfes beträchtlich mehr als ein Grammolekül Wasserstoff das Rohr mit durchströmte. Eine größere Wasserstoffmenge schadet höchstens dann, wenn die Durchgangsgeschwindigkeit zu groß wird, ändert aber sonst die Verhältnisse in keiner Weise; die Endstufe der Reaktion ist bei den Säurechloriden infolge der Beeinflussung des Katalysators durch den abgespaltenen Chlorwasserstoff festgelegt, eine Beobachtung, die auch schon bei der Reduktion in flüssiger Phase gemacht wurde. Eine spezifische partielle Vergiftung des Katalysators mit Schwefelverbindungen wurde zwar versucht, aber infolge der auch bei weitgehend herabgesetzten Vergiftermengen eintretenden totalen Lähmung des Kontaktes aufgegeben, zumal wir uns auf Grund früherer Versuche von einer derartigen Maßnahme keine besondere Beeinflussung der Reaktion versprechen konnten²⁾.

Wir erhielten dabei in 3 Fällen bei einbasischen Säurechloriden (Butyryl-, Isovaleryl- und Benzoylchlorid) direkt und

¹⁾ Die Katalyse in d. org. Chemie, Leipzig 1927, S. 28.

²⁾ Monatsh. Chem. 59, 256 (1932).

ausschließlich den Aldehyd ohne Spuren einer weiteren Reduktionsstufe fassen zu können. Wenn bei Butyrylchlorid daneben noch 3-Methylalhepten entsteht, so ist dies infolge der leichten Selbstkondensation des Butyraldehydes bei Gegenwart von Chlorwasserstoff nicht unerwartet. Phenyllessigsäurechlorid und o-Methoxysalicylsäurechlorid verhalten sich merkwürdigerweise ganz anders wie die obengenannten, hier geht die Reduktion bis zum Kohlenwasserstoff, bei ersterem läßt sich noch als Zwischenstufe der Alkohol, aber in keinem Falle der Aldehyd feststellen. Bernsteinsäurechlorid gibt nur Butyrolakton wie in der flüssigen Phase.

Wegen der guten Ausbeute und bedeutend kürzeren Reaktionsdauer halten wir diese Methode der Reduktion bei unzersetzt verdampfbarren Säurechloriden für überlegen der Reduktion in gelöstem Zustand.

Zu unseren Versuchen wurde Elektrolyt-Wasserstoff verwendet, der mit Permanganat und Kalilauge vorgereinigt war. Schwefelsäure muß als Waschflüssigkeit vermieden werden, da der Wasserstoffstrom Schwefelsäurenebel mitreißt, die den Katalysator vergiften können.

Bei unseren Versuchen hat sich folgende Apparatur bewährt: der Wasserstoff gelangt von der Bombe in zwei mit Permanganatlösung und Kalilauge beschickte Waschflaschen, passiert sodann einen größeren, mit Chlorcalcium gefüllten Trockenturm und 2 Chlorcalciumröhren und tritt durch einen Glashahn in das Reaktionsgefäß ein. Der Hahn soll ein eventuelles Zurücksteigen der Flüssigkeit verhindern. Das Reaktionsgefäß ist ein Fraktionierkolben, der mit einem bis zum Boden führenden Einleitungsrohr, einem Tropftrichter, einem Thermometer und einem Abzugsrohr versehen ist. Durch den Tropftrichter wird das Säurechlorid eingebracht und mittels eines Ölbad es erhitzt. Das Gemisch von Säurechloriddämpfen und Wasserstoff tritt nun in das mit dem Katalysator beschickte Rohr ein, das in einem im Sinne der Strömungsrichtung abwärts geneigten Verbrennungssofen ruht. In der Mitte des Ofens befindet sich ein Thermometer. Das Reaktionsrohr mündet in einen steil gestellten Kühler, an den sich ein Kolben anschließt, in dem die Hauptmenge des Destillates sich sammelt. Von diesem Kolben ziehen die Dämpfe durch

einen zweiten Kühler in eine zweite Vorlage, die mit einer Kältemischung gekühlt ist, um leicht flüchtige Verbindungen zu kondensieren, und von hier durch ein mit Chlorcalcium gefülltes U-Rohr in eine Woulfesche Flasche, wo sie unter mit Methylorange gefärbtem Wasser austreten. Am zweiten Tubus der Woulfeschen Flasche ist eine Bürette mit gestellter Lauge angebracht, so daß die jeweils abgespaltene Salzsäuremenge bestimmt werden kann.

Zur Herstellung des Palladiumkatalysators werden 20 g gut gewaschener Goochasbest mit einer Lösung von 1 g Palladiumchlorür in 400 ccm Wasser vermischt, hierauf mit 0,5 g 40-prozent. Formaldehydlösung versetzt und mit Kalilauge schwach alkalisiert. Man erhitzt zum Sieden, filtriert und wäscht mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion, trocknet im Trockenschrank und endlich im Exsiccator über festem Ätzkali. Der für jede Reduktion frisch bereitete, trockene Katalysator wird im Rohr im Wasserstoffstrom auf 180—200° erhitzt und dann erkalten gelassen. Nach Unterbrechung der Wasserstoffzufuhr öffnet man die Ausgangsseite und entfernt mit Filtrierpapier das entstandene Wasser. Der Palladiumgehalt der nach dieser Vorschrift hergestellten Kontaktmasse beträgt 2,5—2,8%. Sofort nach der völligen Trocknung des Katalysators wird mit der Reaktion begonnen. Natürlich lassen sich auf gleiche Weise auch palladiumreichere Katalysatoren herstellen.

Um den Katalysator zu regenerieren, schlämmt man ihn in Königswasser auf, erhitzt, filtriert, verdampft das Filtrat zur Trockne und nimmt mit verdünnter Salzsäure auf. Die so erhaltene Palladiumchlorürlösung wird, wie oben angegeben, reduziert und weiter verarbeitet, nicht aber ohne daß man sich von ihrem Palladiumgehalt analytisch überzeugt hat.

Versuche

1. Reduktion des n-Buttersäurechlorides.

Das Buttersäurechlorid, dargestellt nach Brühl¹⁾, wurde durch Fraktionieren so gereinigt, daß eine mit Salpetersäure zerstörte Probe keine Phosphorsäurereaktion mehr zeigte.

¹⁾ Ann. Chem. 203, 19 (1880).

Dann wurde es in die Apparatur eingebracht und langsam auf 35° erwärmt. Wegen des hohen Chlorgehaltes wurde ein an Palladium reicherer Katalysator verwendet. Es wurden 2 Versuche durchgeführt:

1. Angewendet: 8 g Chlorid, 10 g Katalysator (5,6% Palladium), rascher Wasserstoffstrom, Temperatur im Reaktionsraum 190—200°. Nach 15 Minuten wird die Chlorwasserstoffabspaltung merklich und hört nach 2½ Stunden auf. Die abgespaltene Säuremenge wurde in Intervallen von 15 zu 15 Minuten bestimmt, um den Reaktionsverlauf zu kontrollieren. Schließlich abgespaltene Salzsäuremenge 98,6% der theoretischen.

2. Angewendet: 10 g Chlorid, 10 g Katalysator (wie oben), langsamerer Wasserstoffstrom, sonst gleiche Bedingungen. Reaktionsdauer 3 Stunden. Schließlich abgespaltene Salzsäuremenge 98,7% der theoretischen.

Die bei beiden Versuchen erhaltenen, bräunlichen Destillate wurden fraktioniert destilliert, wobei sich leicht zwei Stoffe trennen ließen. Der leichter flüchtige siedete konstant bei 75°, gab mit Schiff'schem Aldehydreagens eine blaue, nach einigen Tagen in Violett übergehende Färbung und erwies sich durch die Analyse als Butyraldehyd.

2,325 mg Subst.: 5,680 mg CO₂, 2,220 mg H₂O.

C₄H₈O Ber. C 66,67 H 11,11 Gef. C 66,63 H 10,70.

Der zweite, höher siedende Anteil zeigte eine Siedelinie von 145—155°, war chlorfrei, zeigte stark reduzierende Eigenschaften und wurde als 3-Methylalhepten erkannt.

4,782 mg Subst.: 13,257 mg CO₂, 5,000 mg H₂O.

C₈H₁₄O Ber. C 76,19 H 11,11 Gef. C 75,60 H 11,70.

2. Reduktion des Isovalerylchlorides.

Das nach Brühl¹⁾ dargestellte und sorgfältig gereinigte Chlorid wurde im Wasserstoffstrom auf 65° erwärmt, die Kontaktmasse auf 190—200° erhitzt. Verwendet wurden 12 g Chlorid und 10 g Katalysator (4,0% Palladium); nach 5-stündiger Dauer konnte kein Entweichen von Chlorwasserstoff mehr

¹⁾ Ann. Chem. 203, 24 (1880).

beobachtet werden. Die Gesamtmenge des abgespaltenen Salzsäuregases betrug nahezu 95%.

Das Reaktionsprodukt war eine gelbliche Flüssigkeit, die sich als einheitlich erwies, nach der Destillation farblos wurde und den Sdp. 92° zeigte.

1,925 mg Subst.: 4,940 mg CO₂, 2,020 mg H₂O.

C₅H₁₀O Ber. C 69,77 H 11,64 Gef. C 69,99 H 11,77.

Es entstand also fast quantitativ Isovaleraldehyd.

3. Reduktion des Bernsteinsäurechlorides

Das nach Möller¹⁾ dargestellte und gereinigte Chlorid (10 g) wurde im Wasserstoffstrom auf 150° erhitzt, der Katalysator (10 g, Palladiumgehalt 2,5%) bei einer Temperatur von 220° gehalten. Nach 4½ Stunden war die Reaktion beendet, die Menge des abgespaltenen Chlorwasserstoffes betrug 91,4% der theoretischen.

Das Reaktionsprodukt, eine rotbraune Flüssigkeit, nahm man in Äther auf, schüttelte zur Beseitigung von Chlorwasserstoff mit festem Natriumbikarbonat, und fraktionierte im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Als Hauptanteil ergab sich eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 83° (10 mm Druck), die sich als γ -Butyrolacton erwies.

2,029 mg Subst.: 4,170 mg CO₂, 1,405 mg H₂O.

C₄H₆O₂ Ber. C 55,81 H 7,03 Gef. C 56,05 H 7,74.

Die Ausbeute an Reinprodukt betrug 3 g, das ist etwa 54% d. Th.

4. Reduktion von Benzoylchlorid

Zur Verwendung gelangten 50 g Benzoylchlorid (Schering-Kahlbaum) und 10 g Katalysator (2,5% Palladium). Das Chlorid wurde auf 170°, die Kontaktmasse auf 200—220° erhitzt. Die Reaktion ging nach 4¼ Stunden zu Ende, die umgesetzte Säurechloridmenge betrug 97,7%. Die in den Vorlagen befindliche Aldehydmenge wog 33 g gegen 37,7 g der theoretischen Menge, woraus sich eine Ausbeute von etwa 87% ergibt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 22, 208 (1880).

In einem zweiten Versuch kamen 20 g des Chlorides und 10 g des gleichen Katalysators zur Verwendung. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie im früheren Versuch, das Benzoylchlorid wurde aber bei der Hydrierung nur auf 165—168° erwärmt. Versuchsdauer $3\frac{1}{4}$ Stunden, Menge des abgespaltenen Chlorwasserstoffes 98% der theoretischen. In der Vorlage fanden sich 13,5 g Benzaldehyd, das sind 89,5% d. Th.

Das Reaktionsprodukt erwies sich in beiden Fällen als einheitlich; es lag ausschließlich Benzaldehyd vor, der durch seinen Sdp. 178—179° und sein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 156° identifiziert wurde. Von einer Elementaranalyse konnte abgesehen werden.

5. Reduktion des Phenylelessigsäurechlorides

Es wurden 2 Versuche durchgeführt. Beim ersten verwendete man 10 g frisch destilliertes Phenylelessigsäurechlorid (Schering-Kahlbaum) und 10 g Katalysator (1,3% Palladiumgehalt). Das Säurechlorid wurde auf 165—175°, die Kontaktmasse auf 200—210° erhitzt. Die Reaktion ging nach 3-stündigem Durchleiten von Wasserstoff zu Ende, die abgespaltene Salzsäure entsprach 88% der theoretischen Menge. Beim zweiten Versuch kamen 20 g Säurechlorid und 10 g Katalysator zur Verwendung, die Reaktion wurde diesmal bei etwas höherer Temperatur vorgenommen, das Säurechlorid auf 175 bis 180°, die Kontaktmasse auf 220—230° erhitzt. Nach $4\frac{1}{2}$ Stunden hörte die Chlorwasserstoffentwicklung auf, die abgespaltene Salzsäuremenge entsprach 97,5% der theoretischen Menge.

Das in Äther aufgenommene, mit Wasser unter Zusatz von Natriumbikarbonat gewaschene und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete Reaktionsprodukt wurde im Vakuum fraktioniert, wobei sich 2 Substanzen isolieren ließen.

Die leichter flüchtige siedete bei 25° (unter 21 mm Druck) und erwies sich als Äthylbenzol.

1,715 mg Subst.: 5,680 mg CO₂, 1,410 mg H₂O.

C₈H₁₀ Ber. C 90,66 H 9,44 Gef. C 90,33 H 9,20.

Die schwerer flüchtige Substanz zeigte den Sdp. 93° (bei 21 mm Druck) und konnte durch den Geruch und die Analyse als Phenyläthylalkohol erkannt werden.

2,894 mg Subst.: 8,433 mg CO₂, 2,408 mg H₂O.

C₉H₁₀O Ber. C 78,68 H 8,20 Gef. C 79,46 H 9,31.

Die etwas zu hohen Werte haben darin ihren Grund, daß die Fraktionierung nicht weit genug getrieben werden konnte und die Substanz noch etwas Äthylbenzol enthielt.

6. Reduktion des o-Methyläthersalicylsäurechlorides

o-Methyläthersalicylsäurechlorid¹⁾, dargestellt nach Pinow und Müller aus Methyläthersalicylsäure²⁾ und Phosphorpentachlorid wurden in einer Menge von 8 g auf 220° erwärmt, der Katalysator (10 g mit 2,5% Palladiumgehalt) zeigte während der Hydrierung eine Temperatur von 280°. Nach 3-stündigem Durchleiten des Wasserstoffes war die Reaktion zu Ende, die Menge des abgespaltenen Chlorwasserstoffes betrug 99% der berechneten.

Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum fraktioniert, als Hauptbestandteil ergab sich eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 48° (bei 20 mm Druck), die als 2-Methoxy-1-methylbenzol identifiziert werden konnte.

1,989 mg Subst.: 5,713 mg CO₂, 1,422 mg H₂O.

C₉H₁₀O Ber. C 78,69 H 8,20 Gef. C 78,34 H 8,00.

¹⁾ Ber. 28, 158 (1895).

²⁾ Ann. Chem. 340, 210 (1904).