

Katalytische Druckhydrierung der Phenole bei höherer Temperatur

(I) Hydrierung des Benzols, Phenols und Anilins

von Shinzaburo Fujita

(Eingegangen am 24ten März, 1941)

(I) **Einleitung.** Seitdem die katalytische Druckhydrierungsmethode bei höherer Temperatur von Ipatieff eingeführt wurde, ist die Tatsache allgemein anerkannt, dass das Benzol und seine Abkömmlinge mit Hilfe von reduziertem Nickel, Kupfer sowie anderer Metalle sehr leicht katalytisch in die entsprechenden Cycloverbindungen hydriert werden können.¹⁾ Die Reduktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung des Benzolkerns wird einerseits, wie durch die eingehenden Untersuchungen von Adkins und dessen Mitarbeitern schon bestätigt worden ist,²⁾ durch die Natur der substituierten Atomgruppe in bemerkenswerter Weise beeinflusst. Andererseits sind Prof. Komatsu und seine Schüler auch der beachtenswerten Meinung, dass sich betreffs des Reduzierbarkeitsvermögens bei der analogen Druckhydrierung der isomeren Oxybenzoesäure³⁾ sowie des Kresols,⁴⁾ die jede für sich als Derivat des Phenols betrachtet werden können, mit reduziertem Nickel und Wasserstoff die Reihenfolge: meta->para->ortho- ergibt.

Aus Obigem ersieht man also, dass die Reduktionsgeschwindigkeit bei der katalytischen Druckhydrierung des Benzolkerns stark von der Beschaffenheit sowie auch der gegenseitigen Lage der Substituenten abhängig ist.

Um den Einfluss der substituierten Atomgruppe auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Benzolkerns eingehender zu untersuchen, beschäftigte ich mich in vorliegender Mitteilung zunächst mit der katalytischen Druckhydrierung des Phenols und Anilins, indem bei dem ersteren eine saure Hydroxyl- und bei dem letzteren eine alkalische Aminogruppe im Benzolmolekül substituiert wurde, durch Anwendung von reduziertem Nickel als Katalysator. Gleichzeitig habe ich das Benzol selbst für den Kontrollversuch zur analogen Hydrierung verwendet.

(II) **Probe.** Die zum Hydrierungsversuche gebrauchten Proben wurden vorher in folgender Weise behandelt:

Benzol und Phenol: Aus dem käuflichen Präparate wurde stets die in ihm befindliche schwefelhaltige Verunreinigung, wie z. B. das Thiophen, durch längeres Kochen am Rückflusskühler mit Bleioxyd beseitigt.

Anilin: Durch katalytische Druckhydrierung des Nitrobenzols hergestellt.*

Die gewonnenen Proben zeigten die in Tabelle 1 wiedergegebenen physikalischen Konstanten.

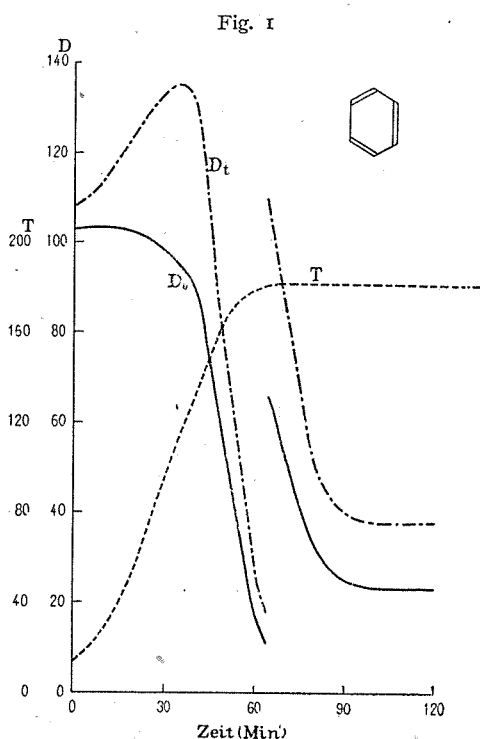
Tabelle 1

	Benzol	Phenol	Anilin
Sdp.	79.5-80.0°	180-180.8°	180.5-181°
d_4^{25}	0.8706	—	1.0185
n_D^{25}	1.4931	—	1.5827

(III) **Katalytische Hydrierung.** Etwa 40 g der Probe wurden zusammen mit reduziertem Nickel, das vorläufig durch Reduktion von 4 g Nickelhydroxyd (1/10 der Probe) in einem Wasserstoffstrom bei etwa 320° hergestellt wurde, in einem Schüttelautoklav von 274 cm Inhalt eingeschlossen und unter etwa 100 Atmosphären Wasserstoffdruck langsam auf 180° erhitzt. Um die Hydrierung unter möglichst gleichen Bedingungen durchzuführen, achtete ich besonders darauf, dass der Autoklav stets einmal pro Sek. geschüttelt wurde und dass auch die Temperatur nach 60 Minuten langer Erhitzung 180° erreichte. Zugleich wurden der Druck des Inhalts und die Temperatur des Apparates jede 15 Minuten gemessen und daraus der durchschnittlich absorbierte Wasserstoffdruck pro Minute ($\Delta D/\Delta Z$) berechnet.

(A) Benzol: Von etwa 50° an tritt die Wasserstoffabsorption ein, die gegen 140° sehr heftig wird und nach 60 Minuten langer Aufbewahrung bei 180° fast zum Stillstand gelangt. Die Reduktion der halben Probe, deren Dauer nach der Wasserstoffabsorptionskurve abgeschätzt wird, währt 40 Minuten nach dem Hydrierungseintritt; die gesamte absorbierte Wasserstoffmenge ist 2,8 Mol im Verhältnis zu 1 Mol der Probe. Der $\Delta D/\Delta Z$ -Wert, der als stündliche Reduktionsgeschwindigkeit betrachtet werden kann, nimmt mit der Zeit und der

* In bezug auf die Einzelheiten der Hydrierung, s. meine Mitteilung (dieses Memoire S. 37).



Temperaturerhöhung zu; er erreichte sein Maximum (3,67) 30 Minuten nach dem Beginn der Hydrierung, um danach langsam abzunehmen (Fig. 1 und Tabelle 2).

Das Hydriergut geht meistens zwischen 79° und 81° über und wird an Hand der physikalischen Konstanten als eine Mischung von 97% Cyclohexan und 3% unreduziertem Benzol erkannt.⁵⁾

(B) Phenol und Anilin: Diese Proben werden jede für sich in ganz analoger Weise wie Benzol mittels des in Fig. 2 und 3 aufgezeigten Reaktionsverlaufes katalytisch hydriert,

wobei die Versuchsergebnisse in Tabelle 2 wiedergegeben sind.

Tabelle 2

	Phenol	Anilin	Benzol
Probe (g)	42	42	40
Katalysator als Nickelhydroxyd (g)	4,2	4,2	4,0
Anfänglicher H ₂ -Druck bei 0°	99	91	103
Temperatur bei Eintritt der Reduktion	60°	120°	50°
Hydrierungstemperatur	180°	180°	180°
$\Delta D/\Delta Z$ -Maximum	4,00	0,60	3,67
Reduktionsdauer der $\frac{1}{2}$ -Probe (Min.)	27	—	40
Erschütterungsdauer im Autoklav (Min.)	90	150	120
Absorbierte H ₂ -Menge im Verhältnis zur 1 Mol-Probe (Mol)	2,9	0,6	2,8

Aus den in Tabelle 2 eingetragenen Zahlen kann man folgende Unterschiede zwischen den drei Proben feststellen.

1) Die Temperatur beim Hydrierungseintritt: Benzol < Phenol < Anilin.

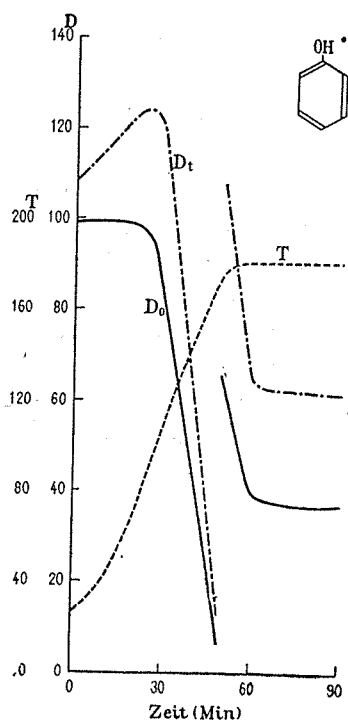
2) Das $\Delta D/\Delta Z$ -Maximum: Phenol > Benzol > Anilin.

3) Die Reduktionsdauer der $\frac{1}{2}$ -Probe: Phenol < Benzol < Anilin.

4) Absorbierte Wasserstoffmenge: Phenol > Benzol > Anilin.

Wenn die Temperatur des Hydrierungseintrittes, die Reduktionsdauer der $\frac{1}{2}$ -Probe, die absorbierte Wasserstoffmenge und insbesondere das $\Delta D/\Delta Z$ -Maximum zusammen als Merkmale zur Bestimmung der Reduzierbarkeit betrachtet werden, so ist leicht verständlich, dass die Reduktionsgeschwindigkeit der genannten Substanzen der Reihe nach: Phenol > Benzol > Anilin ist.

Fig. 2



Das Hydriergut des Phenols besteht aus Cyclohexanol (93%) und un-reduziertem Phenol (0,8%), das dagegen des Anilins interessanterweise aus Cyclohexylamin (13%), Dicyclohexylamin (2%), unverändert bleibendem Anilin (71%) und daneben aus Ammoniak.

(IV) Versuchsteil. 1) Reduktionsapparat: Als Reaktionsgefäß diente ein aus Nichrom-Stahl gefertigter und mit einem Manometer versehener Schüttelautoklav von 274 ccm Inhalt; das Gefäß wurde von aussen mit einem elektrischen Ofen erhitzt.

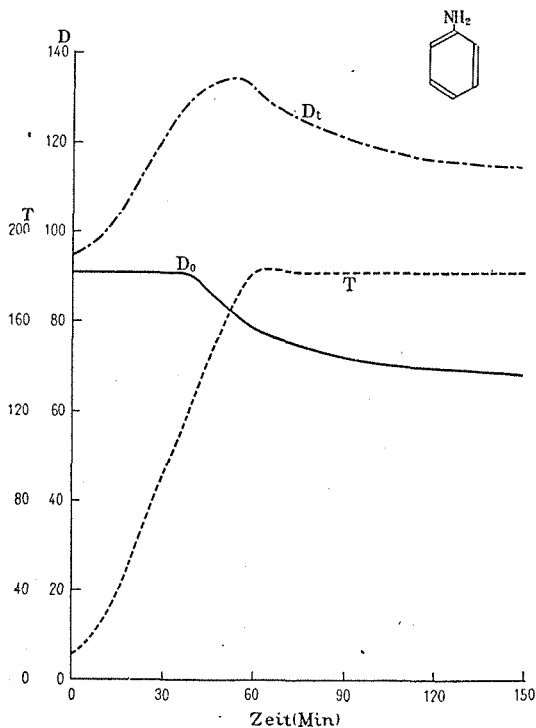
2) Katalysator: Nickelhydroxyd, aus einer 10% igen Nickelnitratlösung mit 10% iger Natronlauge ausgefällt, wurde mit Wasserstoff bei etwa 320° reduziert. Bei jedem Versuchsansatz wurde ein Zehntel der der Probe entsprechenden Menge als Nickelhydroxyd verwandt.

3) Hydrierungsprodukt: a) Benzol: Eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit (Ausbeute 38 g; $d_4^{25} = 0,7737$; $n_D^{25} = 1,4216$). Durch Destillation erhält man als Hauptfraktion (Ausbeute 36 g) eine Mischung von 97% Cyclohexan und 3% Benzol, die ausschliesslich zwischen 79° und 81° übergeht und bei der $d_4^{25} = 0,7737$ und $n_D^{25} = 1,4203$ ist.

b) Phenol: Farblose, ölige Flüssigkeit (Ausbeute 40g; $d_4^{25} =$

0,9445; $n_D^{25} = 1,4579$), die durch Behandlung mit 7%iger Natronlauge in unreduziertes Phenol (0,3 g) und Cyclohexanol (Ausbeute 37,3 g, 93%; Sdp. 159-160°; $d_4^{25} = 0,9458$; $n_D^{25} = 1,4591$; MR=28,91, $\Delta = -0,32$) geschieden wird.

Fig. 3



c) Anilin: Dünngelb gefärbte Flüssigkeit (Ausbeute 40 g; $d_4^{25} = 0,9794$; $n_D^{25} = 1,5478$), die stark nach Ammoniak riecht. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird vorsichtig mit Kohlensäure behandelt und der entstandene Bodensatz abfiltriert. Die aus dem so gewonnenen Niederschlag durch 5%ige Natronlauge frei gewordene Flüssigkeit besteht aus Cyclohexylamin und Anilin. Das ätherische Filtrat liefert nach Verjagen des Äthers Dicyclohexylamin und Anilin durch fraktionierte Destillation (Tabelle 3).

Tabelle 3

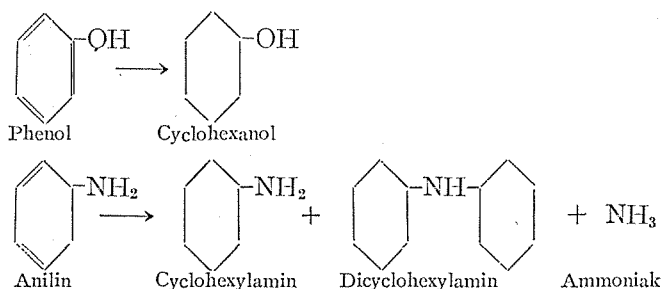
Fraktion	Sdp.	d_4^{25}	n_D^{25}	Ausbeute		Substanz
				g	%	
{ 1	130-140°	0,8591	1,4600	5,2	13	Cyclohexylamin
	140-185°	1,0175	1,5792	1,5		
{ 1	179-185°	1,0182	1,5798	26,9	71	Anilin
	2	130-140°/50mm	0,9198			

(V) **Schlussfolgerung.** Aus den Versuchsergebnissen, die bei der katalytischen Druckhydrierung der genannten drei Proben mit re-

duziertem Nickel und Wasserstoff bei 180° gewonnen werden, lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Reihenfolge der Reduktionsgeschwindigkeit, die hauptsächlich an Hand des $\Delta D/\Delta Z$ -Maximums festgestellt wurde, ist: Phenol > Benzol > Anilin. Hieraus ersieht man, dass die katalytische Druckhydrierung des Benzolkerns durch Hydroxyl beschleunigt, durch die Aminogruppe dagegen stark gehemmt wird.

2) Was das Reduktionsprodukt betrifft, so liefert das Phenol ausschliesslich Cyclohexanol, während das Anilin merkwürdigerweise eine kleine Menge Dicyclohexylamin abgibt, das aus der Desaminierung herkommen muss, ausser dem Hexahydroanilin. Also verläuft die Reduktion wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. S. Komatsu und Herrn Prof. Dr. S. Funaoka, möchte ich hier für die freundliche Unterstützung und Förderung meiner Arbeit herzlichen Dank sagen.

Aus dem Biochemischen und Anatomischen
Institut der Kaiserlichen Universität
zu Kyoto.

Literatur.

- 1) Ipatieff: Ber., **40** (1907), 1281; "Catalytic Reactions at High Pressures and Temperatures." (1936).
- Sabatier: "La catalyse en chimie organique" (1920).
- Ellis: "Hydrogenation of Organic Substances" (1930).
- Adkins: "Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper-Chromium Oxide and Nickel Catalysts" (1937).
- 2) Adkins: a. a. o.
- 3) Mitsui: J. Chem. Soc. (Japan), **54** (1933), 29.
- 4) Komatsu, Tanaka, Waida: ebenda., **54** (1933), 794.
- 5) Beilstein: "Handbuch der organischen Chemie" 4. Aufl., Bd. V, (1922), 21, 182.