

Katalytische Druckhydrierung der Phenole bei höherer Temperatur

(III) Hydrierung des isomeren Aminophenols

von

Shinzaburo Fujita

(Eingegangen am 24ten März, 1941)

In den früheren Mitteilungen¹⁾ über die katalytische Überdruckhydrierung des Benzols und seines Abkömmlings mit reduziertem Nickel und Wasserstoff habe ich die bemerkenswerte Tatsache festgestellt, dass das Anilin—ein Aminoderivat des Benzols—unvergleichlich schwerer als das Benzol selbst reduzierbar ist und auch neben der Bildung der normalen Hexahydroverbindung, dem Cyclohexylamin, zum Teil durch katalytische Desaminierung in Dicyclohexylamin umgewandelt wird. Im Gegensatz zur Aminogruppe wird einerseits die analoge Hydrierung des Benzolkerns durch das an demselben Kerne substituierte Hydroxylradikal stark befördert und andererseits die in meta-Stellung befindliche Hydroxylgruppe sehr leicht katalytisch eliminiert. Daher lässt sich interessanterweise voraussagen, auf welche Weise die katalytische Hydrierung des isomeren Aminophenols, welches als ein Amino- und auch Hydroxyderivat des Benzols betrachtet werden kann, verläuft.

In den Versuchen dieser Abhandlung habe ich mich mit der analogen katalytischen Druckhydrierung des isomeren Aminophenols beschäftigt. Die gebrauchte Probe wird im voraus durch katalytische Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung hergestellt.²⁾ Daneben hydriert man Phenol und Anilin als Kontrollprobe in analoger Weise. Vor jedem Versuch werden alle Proben durch Destillation (Phenol und Anilin) sowie Umkristallisation aus Weingeist (o- und p-Aminophenol) oder aus Wasser (m-Isomer) gereinigt. Die physikalischen Konstanten der einzelnen Substanzen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

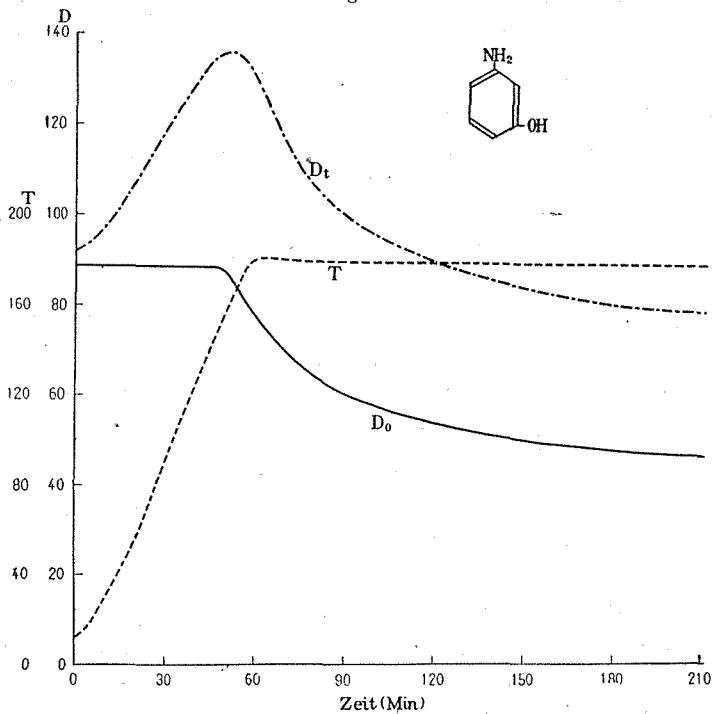
Die Hydrierung wird immer mit je 20 g der Probe, die zum gleichen Gewichtsteile in absolutem Alkohol gelöst wird, nach ein und demselben Verfahren ausgeführt, wie dies bereits in der ersten Mitteilung dieser Versuchsreihe beschrieben wurde.

Tabelle 1

	Aminophenol			Anilin	Phenol
	o-	m-	p-		
Sdp.	—	—	—	180-181°	180-181°
Schmp.	175°	123°	184-185° (Unter Zers.)	—	—
d_4^{25}	—	—	—	1,0197	—
n_D^{25}	—	—	—	1,5832	—

In Figur 1-5 ist der Reaktionsverlauf in den einzelnen Fällen aufgezeigt und in Tabelle 2 sind die Versuchsansätze und einige der gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst.

Fig. 1

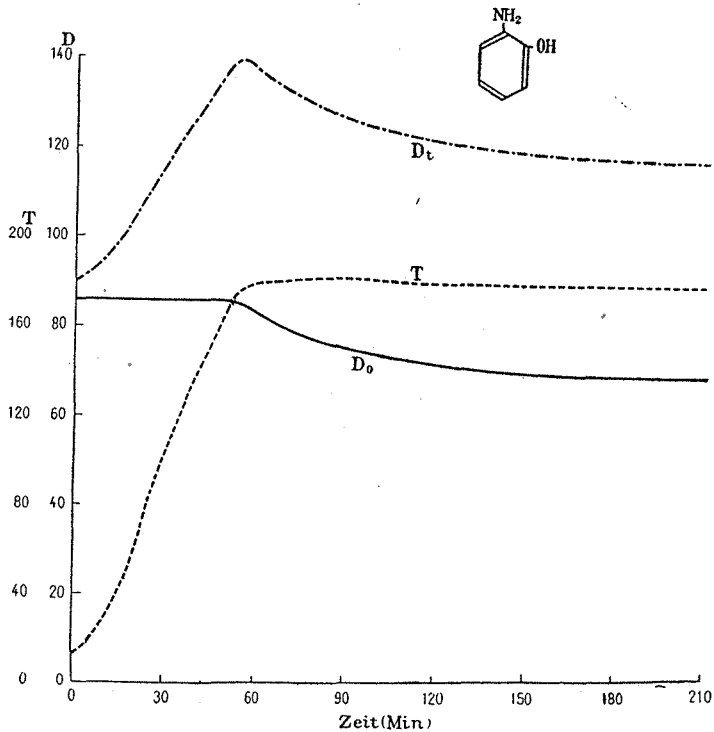


Jedes Hydriergut wird durch geeignete Aufarbeitung (s. Übersichtstabelle 5) in einzelne Hydrierungskomponenten geteilt, wobei man aus dem des m-Aminophenols merkwürdigerweise Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, m-Aminophenol, Cyclohexanol, m-Aminocyclohexanol und daneben eine ziemlich grosse Menge Ammoniak erhält.

Tabelle 2

	Aminophenol			Anilin	Phenol
	o-	m-	p-		
Probe (g)	20	20	20	20	21
Katalysator als Nickelhydroxyd (g)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Anfänglicher H ₂ -Druck (σ°)	86	88	88	86	89
Temperatur bei Beginn der Hydrierung	170°	140°	140°	170°	100°
ΔD/ΔZ-Maximum	0,27	0,80	0,80	0,33	2,30
Hydrierdauer der ½-Probe (Min.)	—	30	45	—	15
Erschütterungsdauer des Autoklavs (Min.)	210	210	210	210	105
Reaktionstemperatur	180°	180°	180°	180°	180°
Absorbierte H ₂ -Menge im Verhältnis zur 1 Mol-Probe (Mol)	1,4	2,8	2,8	1,1	3,0

Fig. 2

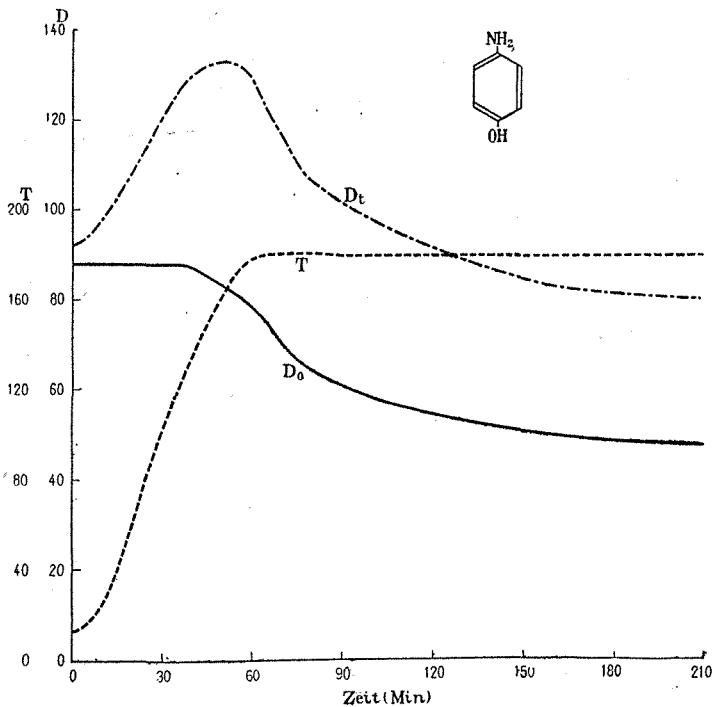


Das des o- sowie p-Isomers besteht aber ausschliesslich aus der entsprechenden Hexahydroverbindung und einer kleinen Menge Ammoniak. In Tabelle 3 habe ich die prozentuale und in Tabelle 4 die molare Ausbeute an Hydriergut in den einzelnen Fällen zusammengestellt.

Tabelle 3

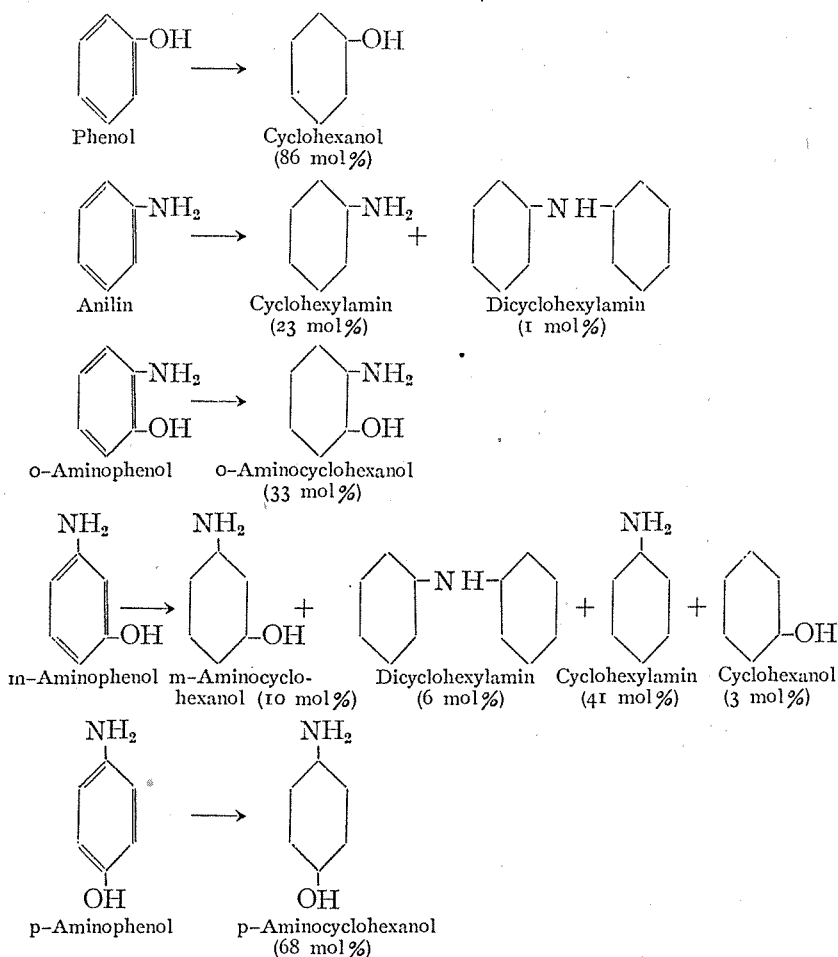
	Aminophenol			Anilin	Phenol
	o-	m-	p-		
Cyclohexanol	—	2,5	—	—	95,0
Cyclohexylamin	—	37,0	—	24,5	—
Dicyclohexylamin	—	9,5	—	2,5	—
Aminocyclohexanol	35,0	10,0	72,0	—	—
Unreduzierte Probe	25,0	12,5	5,0	58,0	—
Ammoniak	+	††	+	††	—

Fig. 3



Wie aus obigen Versuchsergebnissen ersichtlich ist, wird die aus dem $\Delta D/\Delta Z$ -Maximum bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit des isomeren Aminophenols durch die gegenseitige Lage der Amino- und Hydroxylgruppe stark beeinflusst. Die Reaktionsgeschwindigkeit des o-Isomers ist nämlich sehr viel kleiner als die des anderen Isomers. Der ebenfalls grosse Unterschied, der in bezug auf die Hydrierungsgeschwindigkeit und absorbierte Wasserstoffmenge zwischen dem Anilin und der meta- sowie para-Verbindung besteht, lässt sich wahrscheinlich auf das Vorhandensein der am Wasserstoff des Anilinmoleküls substituierten Hydroxylgruppe zurückführen. Zusammenfassend kann man auch auf Grund der Hydrierkurven behaupten, dass die kataly-

Tabelle 4



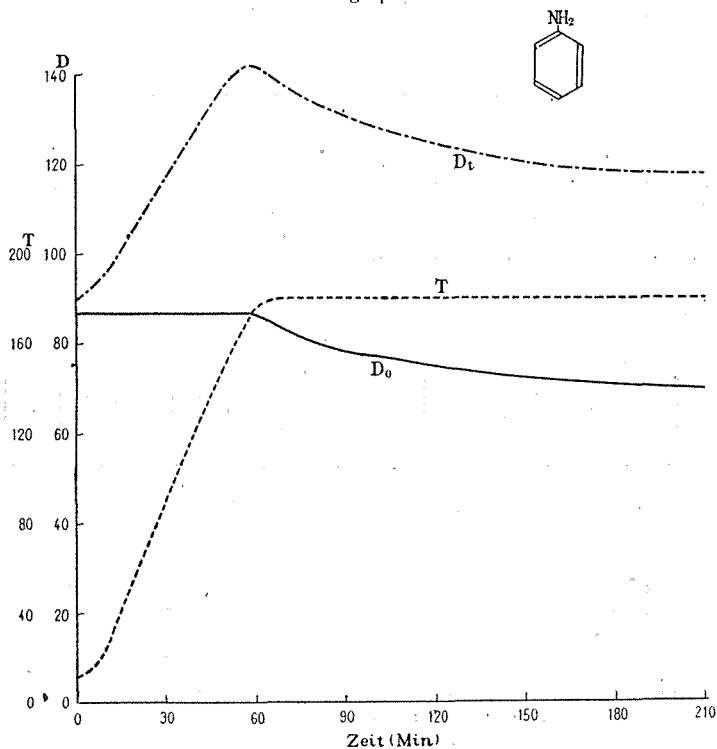
tische Druckhydrierung des Aminophenols unter den genannten Versuchsbedingungen als die eines Phenolderivats zu betrachten ist; und zwar sind das o-Isomer dem Anilin und das m- und p-Derivat dem Phenol ähnlich. Aus den Hydrierungsprodukten lässt sich jedoch andererseits ebenfalls schliessen, dass die reduktive Reduktion des m-Isomers in analoger Weise wie die des Anilins verläuft. Durch katalytische Desaminierung und Deshydroxylierung ergeben sich nämlich ziemlich grosse Mengen Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin und Ammoniak.

Wie aus der molaren Ausbeute der Hydrierungskomponente des m-Aminophenols ersichtlich ist, wird die Deshydroxylierung—verglichen mit der des m-Diphenols (Resorcin)—vermutlich durch das vorhandene Aminoradikal im positiven Sinne beeinflusst; und die Mengenverhältnisse zwischen Deshydroxylierung und Desaminierung sind etwa $(41+6):(3+6)=5:1$. Daher ist anzunehmen, dass die Bindungskraft zwischen $\rightarrow\text{C}-\text{OH}$ schwächer als $\rightarrow\text{C}-\text{NH}_2$ unter den genannten Versuchsbedingungen ist.

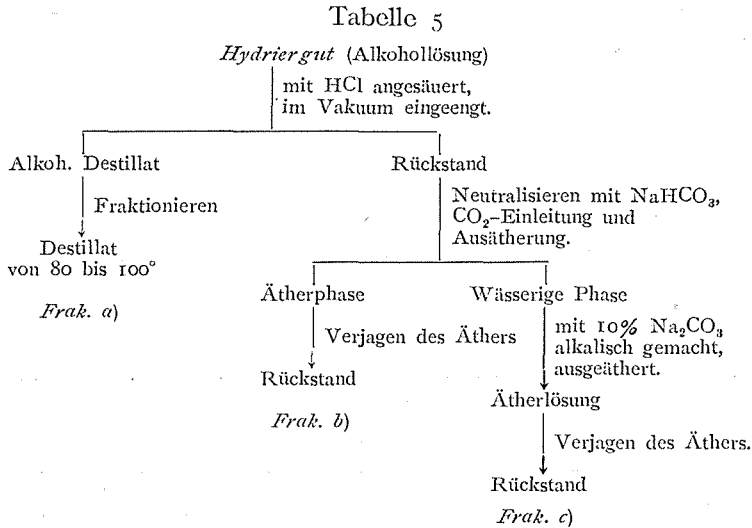
Versuchsteil

A) m-Aminophenol: Dünne rotbraune Lösung, die stark nach

Fig. 4



Ammoniak riecht. Unter Berücksichtigung der Eigenschaft, dass das cyclische Amin sich leicht mit Kohlensäure einem in Äther schwer löslichen Salze verbindet, arbeitet man das gewonnene Hydriergut in erster Linie nach dem in Übersichtstabelle 5 gegebenen Schema auf und erhält 3 Fraktionen a), b) und c).*



Frak. a): Durch vorsichtige Rektifizierung des alkoholischen Destillats erhält man zunächst den Alkohol bis 80° und dann ein mit ölgiger Flüssigkeit vermengtes Destillat bis 100°. Die letztere Fraktion wird mit Calciumchlorid gesättigt und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach Verjagen des Lösungsmittels bleibt eine ölige Masse zurück, die durch Destillation als Cyclohexanol erwiesen wird.

Aus der Fraktion b) erhält man durch fraktionierte Destillation im Vakuum Dicyclohexylamin und unverändert bleibendes m-Aminophenol.

Die Fraktion c) ergibt Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin und m-Aminocyclohexanol;³⁾ und zwar werden die beiden erstgenannten Amine durch Destillation erhalten. Der Rückstand wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Tierkohle entfärbt, im Vakuum bis zum Trocknen eingeengt und dann mit absolutem Alkohol extrahiert. Beim Verdampfen des Weingeists bleibt eine dünnbraune Masse zurück, die sehr hygroskopisch ist und keinen bestimmten Schmelzpunkt aufweist. Sie

* Das Hydriergut des anderen Isomers und auch des Anilins wird ganz in der gleichen Weise aufgearbeitet.

wird aber mittels Salzsäurebestimmung nach der Methode von Liebig⁴⁾ als das Hydrochlorid des m-Aminocyclohexanols erwiesen.

Ausbeute, physikalische Eigenschaften und Analysenwerte der einzelnen Stoffe finden sich in Tabelle 6 und 7 zusammengestellt.

Tabelle 6

Frak.	Substanz	Sdp.	Schmp.	d_4^{25}	n_D^{25}	Ausbeute	
						g	%
a)	Cyclohexanol	159-160°	—	0,9447	1,4631	0,5	2,5
b)	1. Dicyclohexylamin	100-150°/50mm	—	0,9183	1,4883	1,5	7,5
	2. m-Aminophenol	170-175°/17mm ⁷⁾	118°	—	—	2,5	12,5
c)	1. Cyclohexylamin	130-140°	—	0,8643	1,4548	7,4	37,0
	2. Dicyclohexylamin	245-250°	—	—	1,4870	0,4	2,0
	3. m-Aminocyclohexanol	—	—	—	—	2,0	10,0

Tabelle 7

Salzsäurebestimmung des Hydrochlorids

Hydrochlorid des	Schmp.	Probe (g)	AgCl (g)	HCl (%)	
				gef.	ber.
Cyclohexylamins	204-205°	0,1624	0,1713	26,85	26,94
Dicyclohexylamins	—	{ 0,1180	0,0772	16,65	16,78
	—	{ 0,0854	0,0560	16,69	„
m-Aminocyclohexanols	—	0,1740	0,1622	23,70	24,10
m-Aminophenols	226-228°	0,1087	0,1081	25,35	25,10

B) o-Aminophenol: Dünngelbbraune Lösung, nach Ammoniak riechend. Mittels des ganz gleichen bereits beim m-Derivat beschriebenen Verfahrens gewinnt man aus der Fraktion b) in Tabelle 5 o-Aminophenol (Ausbeute 5 g, 25%; Schmp. 173-175°; Schmp. des Hydrochlorids 207°) und aus der Fraktion c) o-Aminocyclohexanol (Ausbeute 7,0 g, 35%; Sdp. 255-265°; Schmp. 160-163°; Schmp. des Hydrochlorids 200-202).⁵⁾

Salzsäurebestimmung des Hydrochlorids nach Liebig.

o-Aminophenol: 0,1517 g Substanz geben 0,1491 g AgCl

gef. HCl=25,00%

ber. HCl=25,10% (als C₆H₇ON. HCl)

o-Aminocyclohexanol:

0,1528 g Substanz liefern 0,1435 g AgCl
 0,1446 " " " 0,1365 " "
 gef. HCl=23,90; 24,00%
 ber. HCl=24,10% (als C₆H₁₃ON. HCl)

C) p-Aminophenol: Das Hydriergut stellt eine fast farblose Lösung dar. Die Ammoniakbildung findet in verhältnismässig geringerem Masse statt als die des m-sowie o-Derivats. Aus der Fraktion b) wird die unreduzierte Probe gewonnen (Ausbeute 1,0 g, 5%; Schmp. 180-183°). Aus der Fraktion c) wird p-Aminocyclohexanol in analoger Weise wie beim m-Isomer in Gestalt seines Hydrochlorids isoliert. Dieses Salz ist aschfarben und stark hygroskopisch. Bei der freien Base beträgt die Ausbeute 14,3 g (72%).

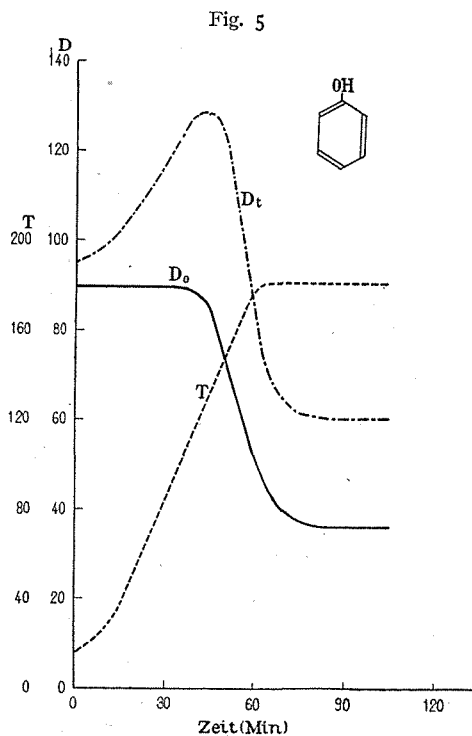
Hydrochlorid:

0,1483 g Substanz lieferten 0,1416 g AgCl
 0,3420 g Substanz lieferten 0,3215 g AgCl
 gef. HCl=24,30; 23,90%
 ber. HCl=24,10% (als C₆H₁₃ON. HCl)

Doppelsalz mit Platinhydrochlorid:⁶⁾

0,1494 g Substanz gaben 0,0447 g Pt.
 gef. Pt=29,90%
 ber. Pt=30,47% (als 2C₆H₁₃ON. 2HCl. PtCl₄)

D) Anilin: Eine schwach rotbraun gefärbte Lösung, stark nach Ammoniak riechend. Aus der Fraktion b) erhält man Dicyclohexylamin (Ausbeute 0,5 g, 2,5%; Sdp. 130-135°/50mm; $d_4^{25}=0,9204$;



430 *Katalytische Druckhydrierung der Phenole bei höherer Temperatur*

$n_D^{25} = 1,4889$) und Anilin (Ausbeute 11,6 g, 58% ; Sdp. 179-185°; $d_4^{25} = 1,0180$; $n_D^{25} = 1,5791$). Die Fraktion c) ergibt 4,9 g (24,5%) Cyclohexylamin (Sdp. 130-140°; $d_4^{25} = 0,8620$; $n_D^{25} = 1,4561$).

Der Salzsäuregehalt des genannten Cycloaminhydrochlorids wird mittels der folgenden Ergebnisse bestimmt.

Cyclohexylaminhydrochlorid :

0,1000 g Substanz gibt 0,1046 g AgCl
gef. HCl = 26,61 %
ber. HCl = 26,95 % (als $C_6H_{13}N \cdot HCl$)

Dicyclohexylaminhydrochlorid :

0,0896 g Substanz lieferten 0,0578 g AgCl
gef. HCl = 16,42 %
ber. HCl = 16,78 % (als $C_{12}H_{23}N \cdot HCl$)

E) Phenol: Eine wasserhelle Lösung. Durch vorsichtige Destillation erhält man Cyclohexanol (Ausbeute 19 g, 95% ; Sdp. 160-161°; $d_4^{25} = 0,9448$; $n_D^{25} = 1,4626$; MR = 29,11, $\Delta = -0,12$). Die Ferrichloridreaktion der erhaltenen Probe fiel negativ aus.

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. S. Komatsu und Herrn Prof. Dr. S. Funaoka, welche durch sachkundige Bemerkungen und Ratschläge das Werk gefördert haben, sage ich auch hier meinen herzlichsten Dank.

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

Literatur.

- 1) Fujita: Diese Memoiren. S. 5, 11.
- 2) Fujita: ebenda., S. 37.
- 3) Sabatier, Senderens: Compt. rend., **138** (1904), 457.
Wallach: Ann., **343** (1905), 46.
Ipatieff: Ber., **41** (1908), 991.
- 4) Hans Meyer: "Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen" 5. Aufl. **133**, Berlin (1931).
- 5) Brunel: Compt. rend., **137** (1903), 199.
- 6) Noyes, Ballard: Ber., **27** (1894), 1450.