

Katalytische Druckhydrierung des Nitrophenols bei höherer Temperatur

von

Shinzaburo Fujita

(Eingegangen am 24ten März, 1941)

(I) **Einleitung.** Nach Sabatier¹⁾ gelangt man bei der katalytischen Hydrierung von aromatischen Nitroderivate des Benzols sowie Naphthalins mit reduziertem Nickel und Wasserstoff im allgemeinen zu den entsprechenden Aminoverbindungen, wenn man die Reaktionstemperatur auf etwa 200° bis 300° reguliert. Arbeitet man jedoch die analoge Hydrierung unter hohem Wasserstoffdrucke auf,²⁾ so tritt die Reduktion bei verhältnismässig niedrigerer Temperatur sehr viel rascher auf, besonders leicht durch Anwendung von Äther sowie Alkohol als Lösungsmittel.³⁾

In vorliegender Mitteilung handelt es sich um die katalytische Druckhydrierung des isomeren Nitrophenols und des als Kontrollprobe gebrauchten Nitrobenzols mit reduziertem Nickel und Wasserstoff bei 100° durch Anwendung von absolutem Alkohol als Lösungsmittel. Der Endzweck dieser Untersuchung liegt jedoch in der Bestätigung der Reduktionsgeschwindigkeit, nämlich des Reduzierbarkeitsverhältnisses der genannten Nitroverbindung.

(II) **Probe.** (A) Nitrophenol: Die von der Firma E. Merck oder Scher. Kaulbaum gelieferten Proben wurden durch wiederholtes Umkristallisieren aus verdünntem Weingeist gereinigt. (B) Nitrobenzol: Das käufliche Präparat wurde erstens mit 5%iger Natronlauge, dann mit Wasser völlig gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und durch Destillation gereinigt.

Die physikalischen Konstanten der einzelnen Proben sind zusammen in Tabelle 1 wiedergegeben.

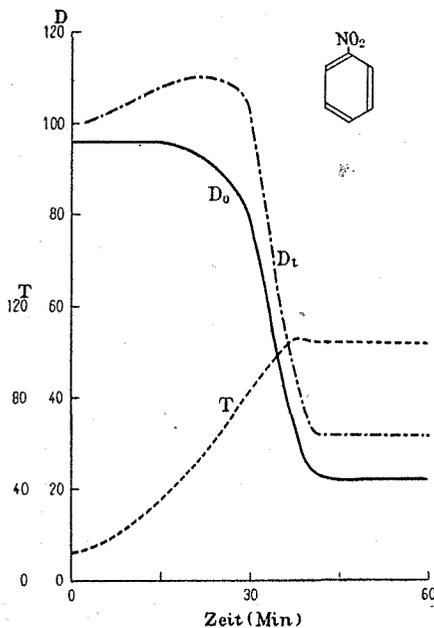
(III) **Katalytische Hydrierung.** Als Reduktionsgefäss diente ein aus Nichrom-Stahl gefertigter Schüttelautoklav von 274 ccm Inhalt. Zu jedem Versuchsansatz wurden 30 g der Probe, die in der gleichen Menge von absolutem Alkohol gelöst worden war, mit reduziertem Nickel, das man vorläufig aus 1/10 der Probe entsprechendem Nickel-

Tabelle 1

	Nitrophenol			Nitrobenzol
	o—	m—	p—	
Schmp.	45°	96°	112-113°	—
Sdp.	—	—	—	208°
d_4^{25}	—	—	—	1,1989
n_D^{25}	—	—	—	1,5495

hydroxyd durch Reduktion mit Wasserstoff bei 300° hergestellt hatte, eingeschlossen. Der Autoklav, in dem die Luft durch Wasserstoff völlig verdrängt war, wurde schliesslich mit demselben Gas bis zu einem Druck von etwa 90 Atm. gefüllt, von aussen erhitzt und zugleich die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt. Das Schütteln während der Hydrierung geschah durchschnittlich einmal pro Sekunde.

Fig. 1.



Um die Reduktionsgeschwindigkeit möglichst genau zu messen, wurde der Druck im Gefässe jede 5 Minuten mittels eines zugehörigen Manometers gemessen und daraus der absorbierte Wasserstoffdruck pro Minute ($\Delta D/\Delta Z$) bestimmt.

(A) Nitrobenzol: Von etwa 45° an beginnt die Wasserstoffaufnahme, die gegen 90° sehr lebhaft wird. Nach 30 Minuten langer Aufbewahrung bei 100° hört die Wasserstoffabsorption völlig auf. Die verbrauchte Wasserstoffmenge beträgt 3 Mol im Verhältnis zu 1 Mol der Probe (Fig. 1).

Was den Wert $\Delta D/\Delta Z$ anbelangt, so steigt er stets mit

der Zeit und der Temperaturerhöhung zugleich an, und zeigt seinen maximalen Wert (7,0) 15 Minuten nach dem Eintritt der Hydrierung. Gleichzeitig ist die Hälfte der Probe reduziert worden.

Das so gewonnene Reduktionsprodukt stellt eine braun gefärbte Lösung dar. Aus ihr erhält man durch vorsichtige fraktionierende Destillation 19,0 g (84,6 mol%) Anilin, das ausschliesslich zwischen 181–182° übergeht und bei dem $d_4^{25} = 1,0179$, $n_D^{25} = 1,5830$ war.

(B) Nitrophenol: In dem Hydrierungsversuche der drei Isomeren des Nitrophenols arbeitet man nach ganz analoger Weise wie beim Nitrobenzol (s. Fig. 2, 3 und 4). Die erhaltenen Versuchsdaten sind zusammenfassend mit denen des Nitrobenzols in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

	Nitrophenol			Nitrobenzol
	o—	m—	p—	
Anfänglicher H_2 -Druck (o°)	92	96	94	96
Temperatur bei Beginn der Hydrierung	30°	45°	35°	45°
Zeitdauer vom Hydriereintritt bis zum maximalen $\Delta D/\Delta Z$ -Wert (Min.)	7	15	30	15
$\Delta D/\Delta Z$ -Maximum	6,0	4,6	2,0	7,0
Reduktionsdauer der $\frac{1}{2}$ -Probe (Min.)	10	15	35	15
Schüttlungsdauer (Min.)	60	60	75	60
Absorbierte H_2 -Menge im Verhältnis zu 1 Mol der Probe (Mol)	3,0	3,0	3,0	3,0

Auf Grund dieser Daten (Tabelle 2) lässt sich Folgendes sagen:

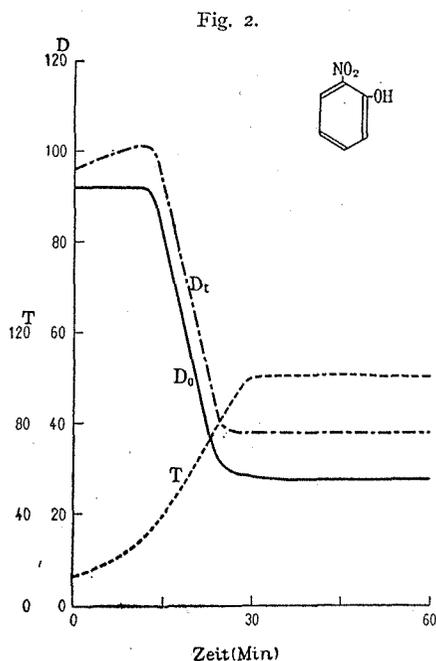
1) Unter allen Proben ist die Temperatur beim Hydrierungseintritt am niedrigsten für das o-Derivat (30°), darauf folgt das p-Derivat (35°) und dann das m-Isomer (45°).

2) Dem $\Delta D/\Delta Z$ -Maximum nach ergibt sich jedoch die Reihe o-(6,0) > m-(4,6) > p-(2,0); folglich ist die Reduktionsdauer der halben Probe, an Hand der Wasserstoffabsorptionskurve abgeschätzt, p-(35 Min.) > m-(15 Min.) > o-(10 Min.) und auch die Zeitdauer von dem Eintritt der Hydrierung an bis zur Erreichung des maximalen $\Delta D/\Delta Z$ -Wertes p-(30 Min.) > m-(15 Min.) > o-(7 Min.).

3) Überdies stimmen die Daten für das m-Derivat, mit Ausnahme des maximalen $\Delta D/\Delta Z$ -Wertes, im allgemeinen mit denselben des Nitrobenzols überein; doch weicht der Reaktionsverlauf des o- und p-Derivats von dem des m-Nitrophenols ab.

Jedes Hydriergut stellt eine dünnbraune oder braune Lösung dar. Ammoniak bildet sich daneben nicht. Aus der vom Katalysator be-

freiten Lösung wird das o- und p-Aminophenol sofort umkristallisiert, da diese Aminoverbindungen an der Luft schnell schwarzbraun werden.



Doch scheidet sich das m-Derivat wegen seiner leichten Löslichkeit in Alkohol nicht aus und ist auch an der Luft beständig. Die Lösung wird daher im Vakuum bis zur Trockenheit eingengt und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute und Schmelzpunkt der einzelnen Aminoverbindungen sind wie folgt (Tabelle 3).

(IV) Versuchsteil. Das Hydrochlorid der einzelnen Aminophenole wurde nach der Methode von Liebig⁴⁾ bestimmt. Die Resultate der Analyse ebenso wie die Schmelzpunkte des Salzes sind zusammen in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 3

Aminophenol	Schmp.	Ausbeute	
		g	mol%
o-	174-175°	18,0	76,5
m-	123°	19,1	81,0
p-	183-184°	18,2	77,0

Tabelle 4

Aminophenol	Hydrochlorid			HCl (%)	
	Schmp.	Probe (g)	AgCl (g)	gef.	ber. als C ₆ H ₇ ON · HCl
o-	209°	0,1746	0,1720	25,05	25,10
m-	229°	0,1335	0,1310	24,97	„
p-	—	0,2004	0,1963	24,92	„

Fig. 3.

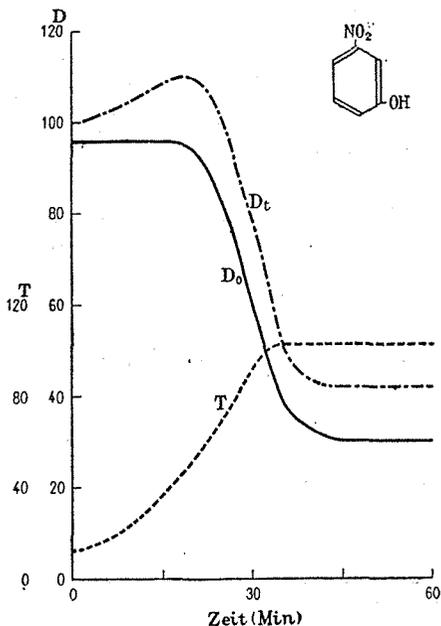
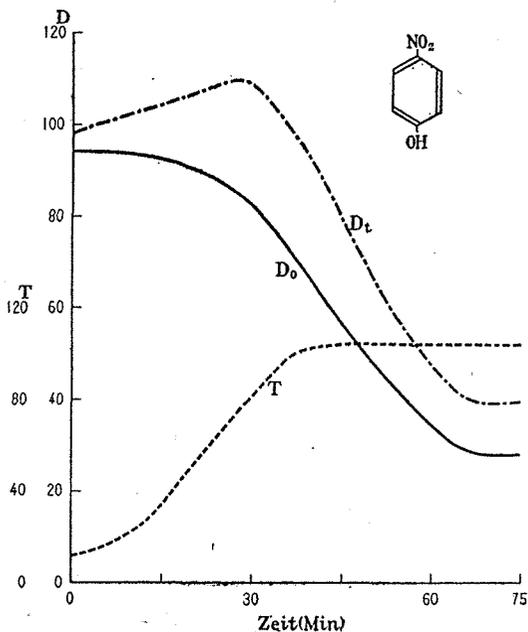


Fig. 4.



(V) Schlussfolgerung.

Aus den Versuchsdaten, die bei der katalytischen Druckhydrierung des isomeren Nitrophenols zum entsprechenden Aminoderivate in Alkohollösung mit reduziertem Nickel und Wasserstoff bei 100° erhalten werden, lassen sich die folgenden Einblicke gewinnen:

1) Die Reihenfolge der Reduktionsgeschwindigkeit, die in der Hauptsache aus dem maximalen absorbierten Druck des Wasserstoffs pro Minute ($\Delta D/\Delta Z$) bestimmt wird, ist $o-(6,0) > m-(4,6) > p-(2,0)$. Sie verhält sich also interessanterweise umgekehrt wie der Wert des Dipolmoments, dessen Reihenfolge nach Donle und

Gehrckens⁵⁾ als $o-(3,1) < m-(3,9) < p-(5,0)$ festgestellt wurde.

2) Das $\Delta D/\Delta Z$ -Maximum des isomeren Nitrophenols ist stets niedriger als das des Nitrobenzols, das unter ganz analogen Versuchsbedingungen reduziert wurde. Diesem Befunde nach ist es zweifellos denkbar, dass die Reduktion des Nitrophenols zum Aminoderivat ziemlich stark von der Hydroxylgruppe sowie auch von der Lage

abhängig ist. Der Einfluss des Hydroxyls macht sich nämlich verhältnismässig stärker gegenüber der o- sowie p-Nitroverbindung als gegenüber dem m-Derivat geltend.

3) Endlich möchte ich mit Sicherheit behaupten, dass sich auf Grund obiger Befunde eine neue Auffassung der molekularen Konstitution des Benzolkerns gewinnen lassen dürfte.

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. S. Komatsu und Herrn Prof. Dr. S. Funaoka, danke ich hier herzlich für ihre freundliche Unterstützung und Förderung bei Ausführung dieser Arbeit.

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

Literatur.

- 1) Sabatier, Senderens: Compt. rend., **133** (1901), 321; **135** (1902) 226.
Mignonac: Bull. soc. chim., **7** (1910), 154, 270, 823.
Sabatier: "La catalyse en chimie organique", 140-142 (1920).
- 2) Poma, Pellegrini: Chem. Zentr., I (1926), 496, 497.
Komatsu, Amatatsu: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., A, **13** (1930), 329.
- 3) I. G. Farbenindustrie, Akt. Ges.: Chem. Zentr., II (1927), 975.
Adkins, Connor: J. Am. Chem. Soc., **53** (1931), 1091.
Covert, Connor, Adkins: ebenda., **54** (1932), 1651.
Waldeland, Zartmann, Adkins: ebenda., **55** (1933), 4234.
- 4) Hans Meyer: "Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen", 5. Aufl., 332, Berlin (1931).
- 5) Donle, Gehrckens: Zs. physik. Chem., (B), **18** (1932), 316; cit. auch den Appendix in "Trans. Faraday Soc." (1934).