

Sonstige Reduktionen.

Von

O. NEUNHOEFFER, Breslau.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	771
II. Katalytische Hydrierungen mit Hydrazinhydrat als Wasserstoffdonator ..	771
III. Katalytische Hydrierungen mit CO und H ₂ O	773
IV. Katalytische Hydrierungen mit Ameisensäure als Wasserstoffdonator	775
V. Reduktionen mit Jodwasserstoffsäure als Katalysator	776
VI. Amalgamreduktionen	779

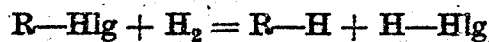
I. Einleitung.

Katalytische Reduktionen ohne Zuhilfenahme von molekularem Wasserstoff lassen sich in zwei Gruppen einteilen; erstens in solche, bei denen der Wasserstoff von einer wasserstoffliefernden Substanz auf die wasserstoffaufnehmende mit Hilfe eines Katalysators übertragen wird, der mit dem Wasserstoff keine Verbindung in molekularen Verhältnissen eingeht und zweitens in solche, bei denen der Katalysator eine Wasserstoffverbindung ist, die reduzierend wirkt und deren Dehydrierungsprodukt von einem anderen Reduktionsmittel wieder hydriert wird. Die Abtrennung der Reaktionen der ersten Gruppe gegenüber den im Kapitel intramolekulare Oxydoreduktionen besprochenen ist nicht mit völliger Eindeutigkeit durchzuführen. Im wesentlichen werden in diesem Kapitel diejenigen Reduktionen behandelt, bei denen der Wasserstoffdonator anorganischer Natur ist. Jedoch sind die Reduktionen mit Ameisensäure und einem Katalysator in dieses Kapitel aufgenommen worden, da sie in einem ursächlichen Zusammenhang mit Reduktionen stehen, die nur in diesem Kapitel Aufnahme finden konnten.

Bei Reduktionen unter dem Einfluß von Metallkatalysatoren hat es sich gezeigt, daß nur in wenigen Fällen ein Ersatz des üblicherweise verwendeten molekularen Wasserstoffs durch einen Wasserstoffdonator von Vorteil ist.

II. Katalytische Hydrierungen mit Hydrazinhydrat als Wasserstoffdonator.

M. BUSCH¹ stellte fest, daß bei der katalytischen Enthaloxygenierung organischer Substanzen nach dem Reaktionsschema:



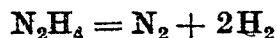
der ursprünglich von M. BUSCH und H. STÖVE² angewandte molekulare Wasserstoff mit Vorteil durch Hydrazinhydrat ersetzt werden kann. Durch die An-

¹ Z. angew. Chem. 31 I, 232 (1918); 38, 519 (1925).

² Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1063 (1916).

wendung von Hydrazin wird ein zuverlässigeres und rascheres Arbeiten des verwendeten Katalysators erzielt, der bei diesen Reaktionen gegenüber molekularem Wasserstoff bisweilen aus ungeklärten Gründen seine Wirksamkeit einbüßt. Ursprünglich wurde die katalytische Enthalogenerung mit Hydrazinhydrat nur für analytische Zwecke ausgearbeitet; später hat sie auch in präparativer Hinsicht in der Hand von M. BUSCH und W. SCHMIDT¹ zu beachtlichen Resultaten geführt. Bei der Entwicklung der Methode durch M. BUSCH und W. WEBER² haben sich aufschlußreiche Einzelheiten über das Wesen katalytischer Reduktionen ergeben.

Ebenso wie beim Arbeiten mit molekularem Wasserstoff sind auch bei der Anwendung von Hydrazinhydrat nur Palladium und Nickel als Katalysatormetalle geeignet, nicht dagegen Platin, Osmium, Ruthenium und Rhodium. Das Hydrazinhydrat soll möglichst ohne Entwicklung von Ammoniak im Sinne der Gleichung



reagieren, was sich durch die Anwesenheit von freiem Alkali in der Reaktionslösung erreichen läßt; in neutraler Lösung wird dagegen auch Ammoniak gebildet. Hierdurch werden nicht nur Wasserstoffverluste bedingt, sondern auch der Ablauf der Gesamtreaktion wird erheblich gestört.

Eine weitere nicht unwesentliche Rolle spielt das Lösungsmittel. Besonders geeignet sind Alkohole, denn sie sind in der Lage, neben dem Hydrazinhydrat die Rolle des Wasserstoffdonators zu übernehmen. Methylalkohol kann bei der katalytischen Enthalogenerung sogar als selbständiger Wasserstoffdonator verwendet werden, wobei er zu Formaldehyd dehydriert wird. Äthylalkohol allein ist schlecht anwendbar, da der aus demselben gebildete Acetaldehyd in alkalischer Lösung verharzt und den Katalysator unwirksam macht. Diese nachteilige Wirkung tritt in Gegenwart von Hydrazinhydrat nicht auf, da der Acetaldehyd, falls er nicht sofort wieder hydriert wird, als Hydrazone und Azine abgefangen wird. Unter diesen Umständen erweist sich für das analytische Arbeiten sogar der Äthylalkohol dem Methylalkohol überlegen, da er infolge seiner leichteren Dehydrierbarkeit ein energischerer Wasserstoffdonator ist als der Methylalkohol. Beim präparativen Arbeiten läßt sich durch Verwendung verschieden leicht dehydrierbarer Alkohole das Mengenverhältnis nebeneinander auftretender Reaktionsprodukte maßgeblich beeinflussen.

Als Katalysator verwendete BUSCH immer einen Palladiumträger-Katalysator von sehr niedrigem Palladiumgehalt. Die Art der Trägersubstanz ist für den Reaktionsablauf ziemlich belanglos. Da immer in alkalischer Lösung gearbeitet wird, ist die Anwendung von Calciumcarbonat besonders günstig, da hierbei die Aufarbeitung schwer löslicher Reaktionsprodukte und des gebrauchten Katalysators durch Auflösen des Carbonats in Säure sehr einfach gestaltet werden kann.

Am leichtesten gelingt bei sonst übereinstimmenden Halogenverbindungen die Ablösung des Jods, etwas träger reagieren Bromverbindungen, am trägesten Chlorverbindungen. Wegen weiterer Ergebnisse über den Einfluß bestimmter Substituenten auf die Ablösungsgeschwindigkeit des Halogens muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden.

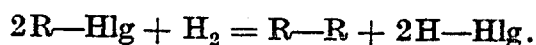
Für die Durchführung einer quantitativen Halogenbestimmung nach dieser Methode gibt BUSCH folgende Vorschrift: 0,1–0,2 g Substanz werden in einem Kochkolben von 150 ccm Inhalt in 30–50 ccm Alkohol gelöst, 10 ccm eines 10proz.

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2612 (1929).

² J. prakt. Chem. (2) 146, 1 (1936).

reinen, farblosen, alkoholischen Kalis hinzugegeben und 3 g palladiertes Calciumcarbonat (1proz.) eingetragen; dann fügt man 10 Tropfen Hydrazinhydrat hinzu und erhitzt die Flüssigkeit am Rückflußkühler auf dem Wasserbad 30 Minuten zum Sieden. Nunmehr filtriert man den Katalysator ab, wäscht ihn mit etwas Alkohol, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Halogenreaktion aus und dampft aus dem Filtrat den Alkohol zum größten Teil ab. Ist das Reduktionsprodukt der angewandten Halogenverbindung in Wasser unlöslich, so kommt es jetzt zur Abscheidung und kann entfernt werden. Die verdünnte Lösung wird mit Salpetersäure stark angesäuert und das Halogen in bekannter Weise bestimmt.

Das bemerkenswerteste Resultat bei der präparativen katalytischen Enthalogenierung ist die Tatsache, daß die Abspaltung des Halogens häufig nicht in der Weise erfolgt, daß seine Stelle von einem Wasserstoffatom besetzt wird, sondern zwei organische Reste treten nach der WURTZ-FITTINGSchen Synthese zusammen nach dem Reaktionsschema:



Man kann durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen entweder den Ersatz des Halogenatoms durch Wasserstoff oder die oben angegebene Synthese weitgehend begünstigen. Hierbei ist der Druck, des für die Reaktion disponiblen Wasserstoffs ausschlaggebend. Hohe Hydrazinkonzentration begünstigt den Ersatz des Halogens durch Wasserstoff; das gleiche wird durch die Anwendung leicht dehydrierbarer Alkohole als Lösungsmittel erreicht. In isopropylalkoholischer Lösung ist eine Kohlenstoffsynthese kaum zu erreichen, in Äthylalkohol tritt sie nur in untergeordnetem Maße auf, dagegen ist in Methylalkohol meist eine präparativ durchaus befriedigende Ausbeute zu erreichen. Temperaturerhöhung begünstigt die Synthese. Da bei Halogeniden, die in siedendem Methanol schwer löslich sind, die Reaktion unter Umständen recht langsam verläuft, empfiehlt sich ein Arbeiten im Autoklaven unter Überdruck bei höherer Temperatur.

Als Beispiel sei die Darstellung von Diphenyl gegeben: Ein Rührautoklav wird mit 10 g Brombenzol, 100 ccm 5proz. methylalkoholischer Kalilauge, 10 ccm Wasser, 1,2 g Hydrazinhydrat und 5 g Palladiumkatalysator (1proz.) beschickt. Man hält nun etwa 1 Stunde bei einer Temperatur von 135°. Beim Aufarbeiten werden 3,75 g Diphenyl = 75 % d. Th., neben wenig Terphenyl erhalten.

Das Terphenyl verdankt seine Bildung nicht einer Verunreinigung des Brombenzols. Vermutlich hat ein Phenylrest, der während der Reaktion über stark aufgelockerte Wasserstoffatome verfügt, als Wasserstoffdonator gewirkt und so Anlaß zu der weitergehenden Kondensation gegeben hat.

Bei der Verwendung von Dihalogenverbindungen, z. B. m- und p-Dibrombenzol, werden neben Diphenyl Terphenyl, Quaterphenyl und noch höhere Polymerisationsprodukte bis zum Sesdeci-phenyl gebildet. o-Substituierte aromatische Dihalogenverbindungen zeigen keine Neigung zu derartigen Synthesen.

III. Katalytische Hydrierungen mit CO und H₂O.

O. NEUNHOEFFER und W. PELZ¹ verwendeten bei katalytischen Reduktionen als wasserstoffliefernde Substanz Kohlenoxyd und Wasser bzw. n/l Salzsäure bei Zimmertemperatur. Wenn die erzielten Resultate auch keine präparative Bedeutung haben, so sind sie doch von großem Interesse für den Mechanismus katalytischer Reduktionen. Auch hier erwies sich Palladium als das einzig praktisch brauchbare Katalysatormetall. Katalysatoren, die in alka-

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 433 (1939).

lischer Lösung dargestellt waren, zeigten in manchen Fällen eine etwas andere Wirksamkeit als solche, die aus sauren Lösungen abgeschieden waren. Jedoch beschränkt sich der Unterschied auf diejenigen Fälle, in denen eine Eigenschaft des aus alkalischer Lösung gefällten Palladiums von Wichtigkeit ist, nämlich die Bildung bzw. den Zerfall der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser zu katalysieren, die dem aus saurer Lösung gefällten Palladium vollständig abgeht.

Die Hydrierung mit Kohlenoxyd kann durchaus nicht auf sämtliche mit Wasserstoff und Palladium hydrierbaren Substanzen übertragen werden. p-Nitrobenzoesäure wird, wenn auch sehr langsam, zur p-Aminobenzoesäure reduziert, beim Nitrobenzol dagegen versagt die Hydrierung mit Kohlenoxyd. Auch Cyclohexen konnte bei Anwendung von Kohlenoxyd nicht hydriert werden. Dagegen gelang es, in den Chinonen sehr geeignete Wasserstoffacceptoren für die Hydrierung mit Kohlenoxyd zu finden. Am raschesten wird Benzochinon hydriert. Es folgen dann mit abnehmender Geschwindigkeit Toluchinon, Thymochinon, Phenanthrenchinon und 2,5-Dioxychinon. Antrachinon gibt keine verwertbaren Ergebnisse mehr, während 2-Oxy-naphthochinon überhaupt nicht angegriffen wird.

Bei dem Versuch, die Hydrierungsgeschwindigkeiten bei der Anwendung von Kohlenoxyd einerseits und von Wasserstoff andererseits zu vergleichen, wurde das ganz unerwartete Ergebnis erhalten, daß Palladiumkatalysatoren nicht in der Lage sind, molekularen Wasserstoff auf Benzochinon zu übertragen. Wenn bei einem derartigen Ansatz daraufhin der Wasserstoff aus dem Versuchsgefäß abgepumpt und ohne irgendeine anderweitige Änderung durch Kohlenoxyd ersetzt wurde, konnte in jedem Fall die Hydrierung glatt zu Ende geführt werden. Aus einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff wurde daher zur Hydrierung von Chinon nur das Kohlenoxyd verbraucht.

Ebenso wie beim Benzochinon gelang es nicht, Toluchinon mit Wasserstoff und Palladiumkatalysatoren in Toluhydrochinon überzuführen. Thymochinon nahm sehr langsam und unvollständig Wasserstoff auf, besser 2,5-Dioxychinon, Anthrachinon und Phenanthrenchinon, so daß sich bei der Wasserstoffhydrierung ziemlich genau die umgekehrte Reihenfolge der Hydrierbarkeit ergibt wie bei der Kohlenoxydhydrierung.

Die Ergebnisse lassen sich unter folgendem Gesichtspunkt zusammenfassen: Die Hydrierung der Chinone betrifft ein ideal-reversibles System. Nitroverbindungen setzen sich nach CONANT¹ mit einer Reihe von reduzierten Phasen reversibler Systeme um und ergeben so ein „scheinbares“ Potential. Man kann ihnen eine Zwischenstellung zwischen ideal reversiblen und völlig irreversiblen Systemen einräumen: Die Hydrierung einfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist zweifellos völlig irreversibel.

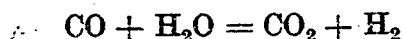
Es ist nun offensichtlich, daß die Kohlenoxydhydrierung die reversiblen Systeme bevorzugt, die Wasserstoffhydrierung dagegen die irreversiblen. Auch die Abstufung der Hydrierbarkeit bei den Chinonen könnte einer Abstufung der Reversibilität entsprechen, die bei den üblichen Meßmethoden nicht zum Ausdruck kommt.

Die Tatsache, daß die reversiblen Systeme mit Wasserstoff und Palladium nicht hydrierbar sind, läßt sich durch die Annahme erklären, daß der Wasserstoff am Katalysator aus einer inaktiven und einer aktiven Komponente besteht, die im Gleichgewicht stehen; der „aktive Wasserstoff“ soll diejenige Substanz sein, die bei der Hydrierung in irgendeiner Weise angelagert wird. Sein Druck im Katalysator muß — da eine Hydrierung nicht stattfindet — kleiner sein,

¹ J. Amer. chem. Soc. 45, 1047 (1923); 46, 1254 (1924).

als dem Hydrierungs-Dehydrierungs-Gleichgewicht des Systems Hydrochinon-Chinon entspricht. Obwohl dieser Druck nach den Berechnungen von GILLESPIE¹ außerordentlich klein ist, sind irreversible Systeme dennoch in der Lage, dem Katalysator diese kleinen Mengen aktiven Wasserstoffs zu entziehen.

Da bei der Kohlenoxydhydrierung die reversiblen Systeme angegriffen werden, muß man annehmen, daß die Konzentration des aktiven Wasserstoffs durch diejenigen Prozesse, die die Bildung des Wasserstoffs aus dem Kohlenoxyd bedingen, so hoch wird, daß der aus der Dehydrierung des Hydrochinons stammende Wasserstoffdruck überwunden wird. Die Tatsache dagegen, daß die irreversible Systeme mit Kohlenoxyd nicht hydrierbar sind, läßt sich so erklären, daß die vorgelagerten Prozesse, deren einfachster Ausdruck die Gleichung



ist, von einem gewissen Wasserstoffgehalt des Katalysators abhängig sind, der sich in Gegenwart eines irreversiblen Acceptors nicht aufrechterhalten läßt.

Die Kohlenoxydhydrierung reversibler Systeme könnte nun nicht gelingen, wenn die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen „aktivem“ Wasserstoff und molekularem Wasserstoff sehr rasch erfolgen würde. Denn dann würde die aus den vorgelagerten Prozessen stammende hohe Konzentration an aktivem Wasserstoff sich so rasch vermindern müssen, daß Hydrierungen ebensowenig wie bei der direkten Zufuhr von Wasserstoff möglich wären. Wenn aber diese Gleichgewichtseinstellung langsam verläuft, so können Hydrierungen mit molekularem Wasserstoff nicht so zustande kommen, daß der Acceptor nur „aktiven Wasserstoff“ verbraucht, der immer wieder durch Gleichgewichtseinstellung nachgeliefert werden muß; denn dies würde mit den häufig recht hohen Hydrierungsgeschwindigkeiten nicht in Einklang zu bringen sein.

Die Verfasser kommen auf Grund dieser Tatsachen zu folgender Erklärung des Ablaufs einer Hydrierung mit molekularem Wasserstoff: Der aktive Wasserstoff ist einatomig; er addiert sich als solcher, und zwar nur ein Atom an ein Molekül des Acceptors. Dieses nimmt hierdurch radikalartige Natur an. Auf dieses Radikal wirkt ein Molekül Wasserstoff in der Weise ein, daß sich ein Atom an das Radikal addiert. Das zweite Atom kann sich als „aktiver Wasserstoff“ an den Katalysator addieren, wodurch dieser in den ursprünglichen Zustand zurückversetzt wird, oder vielleicht auch durch Addition an ein Molekül des Acceptors eine selbständige Reaktionskette auslösen.

E. W. ROSENBLATT stellte fest, daß Chinon in Abwesenheit von Säuren auch mit Palladiumkatalysatoren hydrierbar ist².

In der Technik wird bisweilen das Gemisch von CO und H₂, wie es im Wasser gas vorliegt, zur katalytischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen in der Gasphase ausgenutzt. Ein genaueres Eingehen hierauf würde jedoch den Rahmen dieses Buches überschreiten.

IV. Katalytische Hydrierungen mit Ameisensäure als Wasserstoffdonator.

H. WIELAND³ ließ Kohlenoxyd unter völligem Ausschluß von Sauerstoff in Gegenwart von Wasser auf Palladiumschwarz einwirken und fand bis zu einer gewissen Sättigung des Palladiums eine Umwandlung in Kohlendioxyd und Wasserstoff. Dabei wurde als Zwischenprodukt Ameisensäure festgestellt, die

¹ J. Amer. chem. Soc. 53, 3969 (1931).

² J. Amer. chem. Soc. 62, 1092 (1940).

³ Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 679 (1912).

durch das Palladium im Kohlendioxyd und Wasserstoff zerlegt werden soll. Es lag nahe, diese Erkenntnis zu einer katalytischen Hydrierung mittels Ameisensäure auszunützen. Denn selbst für den Fall, daß Bildung und Zerfall der Ameisensäure durch eine entsprechende Wasserstoffbeladung des Katalysators zum Stillstand kommen sollte, so müßte sie doch in Gegenwart eines Wasserstoffacceptors bis zu dessen völliger Hydrierung weitergehen. Ein derartiges Verfahren ist auch tatsächlich in einer Patentschrift beschrieben¹. Als Katalysator dient hierbei nach der WIELANDSchen Vorschrift hergestelltes Palladiummoiré und ein in seiner Herstellung nicht näher bezeichnetes Kolloid. Als Wasserstoffacceptoren sind beschrieben Chininbisulfat und Zimtsäure. NEUNHOEFFER und PELZ² stellten nun fest, daß das Gelingen der Reaktion an die Verwendung eines Katalysators gebunden ist, der nach der Vorschrift von WIELAND hergestellt ist. Nitrobenzol und Ameisensäure setzen sich mit diesem in heftiger Reaktion in Anilin und CO₂ um, während ein sonst sehr aktiver Katalysator anderer Herstellung vollständig wirkungslos bleibt. Ebenso zerlegt der letztere Ameisensäure allein nicht, während der Katalysator nach WIELAND Ameisensäure langsam zersetzt, wenn diese Reaktion auch meist nach einiger Zeit zum Stillstand kommt. Der Unterschied der beiden Katalysatoren liegt darin, daß WIELAND seinen Katalysator aus alkalischer Lösung fällt, während NEUNHOEFFER und PELZ das Palladium ihres Katalysators aus saurer Lösung zur Abscheidung brachten. Es dürfte daher in dem Katalysator nach WIELAND Alkali in irgendeiner Weise sehr fest eingehaut sein, so daß man es mit einem Mischkatalysator zu tun hat, der speziell die Ameisensäurebildung und Zerlegung katalysiert.

Unter dem Einfluß von Kupferspänen³ und Kupferpulver⁴ wirkt Ameisensäure reduzierend auf Diazoniumsalze unter Ersatz der Diazoniumgruppe durch Wasserstoff. Es kann hierbei auch eine Kohlenwasserstoffsynthese stattfinden, die beim Phenyldiazoniumformiat außer Diphenyl auch Terphenyl und Quaterphenyl⁵ ergeben hat.

Auch unter dem Einfluß von Zinkchlorid kann Ameisensäure als Reduktionsmittel für organische Verbindungen wirken. E. VOTOČEK und C. KRAUZ⁶ stellten fest, daß Ameisensäure in Gegenwart von Zinkchlorid Tetramethyldiaminobenzhydrol zum Tetramethyldiamino-diphenylmethan reduziert, während H. KAUFMANN und P. PANNWITZ⁶ und A. GUYOT und A. KOVACHE⁷ fanden, daß Triphenylcarbinol und eine Anzahl seiner Substitutionsprodukte auch von Ameisensäure ohne Katalysator zu den entsprechenden Triphenylmethanen reduziert werden.

V. Reduktionen mit Jodwasserstoffsäure als Katalysator.

Jodwasserstoffsäure dient häufig als Katalysator bei der Reduktion organischer Verbindungen. Zwar können die meisten hierbei in Frage kommenden Reduktionen auch mit Jodwasserstoffsäure allein ohne Anwendung irgendeiner anderen reduzierenden Substanz durchgeführt werden, jedoch ist die Anwendung der hierzu notwendigen Mengen hochkonzentrierter Jodwasserstoffsäure meist lästig und immer sehr kostspielig; zudem kann das bei der Reaktion ausge-

¹ DRP. 267366, Friedlaender 11, 981.

² Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 433 (1939).

³ G. TORIAS: Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 1631 (1890).

⁴ O. GERNGROSS, M. DUNKEL: Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 739 (1924).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1604 (1909).

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 767 (1912).

⁷ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 154, 121 (1912); 155, 838 (1912); 156, 1324 (1913).

schiedene Jod einem weiteren Fortschreiten der Reaktion entgegenwirken. Es lag daher nahe, zur Reaktion ein weiteres Reduktionsmittel zuzusetzen, das — meist in Gegenwart von Wasser — mit dem Jod wieder Jodwasserstoff bildet. Als besonders geeignet hat sich roter Phosphor erwiesen, der mit dem Jod glatt Phosphorjodide bildet, die durch Wasser unter Bildung von Jodwasserstoff gespalten werden. Der rote Phosphor selbst zeigt eine sehr geringe Neigung, mit organischen Substanzen in unerwünschter Weise in Reaktion zu treten, während das von den Hydrolysenprodukten der Phosphorjodide nicht in jedem Fall mit Sicherheit gesagt werden kann. Allerdings ist bei den meisten dieser Reaktionen die Menge des angewendeten Jodwasserstoffs so hoch, daß derselbe nicht ausschließlich als Katalysator wirkt. Da jedoch die Reaktionen in den meisten Fällen mit einer so geringen Menge Jodwasserstoff durchgeführt werden könnten, daß derselbe wirklich als Katalysator anzusprechen wäre, sollen sie an dieser Stelle kurz behandelt werden.

Als weiteres Reduktionsmittel für das bei Reduktionen mit Jodwasserstoffsäure gebildete Jod wird *schweflige Säure* angewendet. Da jedoch viele dieser Umsetzungen mit Jodwasserstoffsäure zu ihrer Durchführung Temperaturen benötigen, die sich nur im Druckgefäß erzielen lassen, ist die Anwendung der schwefligen Säure auf wenige leicht verlaufende Reaktionen beschränkt geblieben.

Während in der Hand früherer Chemiker die Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoff ein vielseitiges und unentbehrliches Verfahren war, wird sie heute kaum mehr angewendet. Einerseits ist in vielen Fällen die katalytische Hydrierung an ihre Stelle getreten, andererseits wurden bei verschiedenen Reduktionen mit Jodwasserstoff und Phosphor unerwünschte Isomerisationen im Kohlenstoffgerüst der reduzierten Verbindungen beobachtet; jedoch besteht die Möglichkeit hierzu nicht in jedem Fall. An Hand einer Reihe von Beispielen soll die Methode weiter erläutert werden.

C. GRÄBE¹ erhielt bei der Reduktion von Benzylalkohol und Benzaldehyd Toluol; die Temperatur betrug hierbei etwa 140°. Weiterhin² reduzierte er Benzophenon zu Diphenylmethan; hierbei stellte er fest, daß der Phosphorverbrauch der Bildung von phosphoriger Säure entspricht; nebenbei bildet sich eine kleine Menge Phosphoniumjodid. Beim Acetophenon wird die Reduktion von einer Kondensation begleitet. A. KLAUS³ konnte die Homologen des Benzophenons durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor am Rückflußkühler zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduzieren. C. GRÄBE und F. TRÜMPY⁴ konnten unter denselben Versuchsbedingungen Phthalonsäure glatt zur Homophthalsäure reduzieren. Hierbei kann jedoch nach W. DIEKMANN und W. MEISER⁵ Phthalidcarbonsäure als Zwischenprodukt isoliert werden. H. VOSSWINKEL⁶ beschreibt die Reduktion des ω -Dimethylamino-p-oxyacetophenons mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zum Hordenin.

Auch in α -Oxysäuren läßt sich die Hydroxylgruppe unter dem Einfluß von Jodwasserstoffsäure und Phosphor leicht durch Wasserstoff substituieren. E. LAUTEMANN⁷ reduzierte Milchsäure zur Propionsäure. Noch leichter verläuft nach F. KLINGEMANN⁸ die Reduktion der Benzilsäure zur Diphenylelessigsäure. Hierbei kann an Stelle überschüssiger Jodwasserstoffsäure als Lösungsmittel

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 8, 1054 (1875).

² Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1623 (1874).

³ J. prakt. Chem. 45, 379 (1892); 46, 490 (1892).

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 375 (1898).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 3258 Anm. 1 (1908).

⁶ DRP. 248385, Friedlaender 11, 1009.

⁷ Liebigs Ann. Chem. 118, 217 (1860).

⁸ Liebigs Ann. Chem. 275, 84 (1893).

Eisessig verwendet werden. Die Jodwasserstoffsäure kann auch durch Jod ersetzt werden, dessen Menge so gering bemessen werden kann, daß eine katalytische Wirkung ohne weiteres ersichtlich ist.

Bildet die Oxysäure ein Lacton, so ist die Reduktion nicht so leicht durchführbar. R. FITTIG und M. RÜHLMANN¹ stellten fest, daß Valerolacton und Isocaprolacton durch Jodwasserstoff und roten Phosphor erst bei 220—250° reduziert werden unter Bildung von Valeriansäure und Iso-capronsäure. H. KILLIANI und S. KLEEMANN² konnten Glucosäure stufenweise reduzieren; beim Erhitzen am Rückflußkühler bildet sich Caprolacton, das bei höherer Temperatur im Bombenrohr in Capronsäure übergeht. Weiter reduzierte KILLIANI³ die bei der Verseifung des Fructose-cyanhydrins entstehende Carbonsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor am Rückflußkühler zum Isohepton-säurelacton, das wiederum im Bombenrohr zur Isoheptonsäure reduziert wurde.

E. FISCHER und F. TIEMANN⁴ reduzierten Glucosaminsäure bei 100° zu einer Mono-oxy-aminosäure, die von C. NEUNBERG⁵ bei 140° zur α -Amino-capronsäure reduziert wurde. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe lassen sich durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in gesättigte überführen. F. KRAFT⁶ reduzierte beispielsweise Decen zum Decan. Schwieriger und häufig nur unvollständig gelingt die Reduktion aromatischer Kohlenwasserstoffe. Unter den hierzu notwendigen energischen Versuchsbedingungen können Isomerisationen eintreten. KISOHNER⁷ beobachtet bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Benzol die Bildung von Methyl-cyclopentan.

Auch die Reduktion von Fettsäuren zu Paraffinkohlenwasserstoffen läßt sich nach E. KRAFT⁸ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor durchführen. Aromatische Sulfonsäureamide werden nach E. FISCHER⁹ zu Disulfiden und Mercaptanen reduziert.

Zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ließ A. v. BAEYER¹⁰ Phosphoniumjodid in Abwesenheit von Wasser auf aromatische Kohlenwasserstoffe einwirken. Er stellte dabei fest, daß diese Verbindung wesentlich langsamer hydrierend wirkt als das sonst angewendete Gemisch von wässriger Jodwasserstoffsäure und Phosphor, so daß sie vermutlich nicht an der Reaktion beteiligt ist. Eine sehr wesentliche Verbesserung des Verfahrens geben K. MIESCHER und J. R. BILLETER¹¹ an. Sie führen die Reduktionen in siedender Phosphorsäure geeigneter Konzentration als Lösungsmittel durch. Dadurch läßt sich der Zusatz von Jodwasserstoffsäure so weit herabsetzen, daß ihre Wirkung mit Sicherheit als katalytisch bezeichnet werden muß. Der Phosphor wird hierbei bis zur Phosphorsäure oxydiert. Viele der oben angegebenen Reduktionen ließen sich auf diese Weise mit gutem Erfolg durchführen. Infolge der einfachen Anwendung und Billigkeit können derartige Reduktionen auch in technischem Maßstab durchgeführt werden.

Wenn Reduktionen mit Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte verlaufen, läßt sich der Phosphor mit Vorteil durch schweflige Säure ersetzen. M. BODEN-

¹ Liebigs Ann. Chem. 226, 346 (1884).

² Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 1300 (1884).

³ Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 3070 (1885).

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 144 (1894).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. 85, 4014 (1902).

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 1718 (1883).

⁷ Chem. Zbl. 1897 II, 345.

⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 1689 (1882).

⁹ Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 93 (1915).

¹⁰ Liebigs Ann. Chem. 155, 266 (1870).

¹¹ Helv. chim. Acta 22, 601 (1939).

STEIN¹ beschreibt die Reduktion von Azobenzol zu Benzidin in stark salzsaurer Lösung durch SO₂ unter dem Einfluß einer geringen, katalytisch wirkenden Menge Jodwasserstoff. BART² gibt an, daß sich aromatische Arsonsäuren in schwefelsaurer Lösung durch schweflige Säure in Gegenwart einer geringen Menge Jodwasserstoffsäure zu Arsinoxyden reduzieren lassen.

VI. Amalgamreduktionen.

Bei der Verwendung von amalgamierten Metallen und Metallpaaren oder Legierungen, zu Reduktionen kann jeweils der einen Komponente eine katalytische Wirkung zugeschrieben werden. Bei der Verwendung von Alkali-amalgamen und auch bei anderen amalgamierten Metallen nutzt man die hohe Überspannung des Wasserstoffs an der Quecksilberoberfläche aus. Die negative Katalyse, die die Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs behindert, wird zur positiven Katalyse in Beziehung auf die Hydrierung eines Wasserstoffacceptors. Bei amalgamiertem Magnesium und Aluminium besteht die Wirkung des Quecksilbers außerdem in einer dauernden Freilegung der durch eine widerstandsfähige Oxydschicht geschützten Oberfläche. Ob man eine derartige mechanische Einwirkung noch als katalytisch bezeichnen kann, ist fraglich. Auch bei der Verwendung von verkupfertem Zink zu Reduktionen dürfte sich ein elektrochemischer Prozeß und die Beeinflussung der Zinkoberfläche überlagern. Ein näheres Eingehen auf Einzelbeispiele würde über den Rahmen dieses Buches hinausgehen.

¹ DRP. 172569, Friedlaender 8, 118.

² Liebigs Ann. Chem. 429, 100 (1922).