

Reduktion

Teil I

bearbeitet von

A. W. FRAHM · J. LEHMANN
Bonn Bonn

W. MEISE · H. MUTH · P. PACHALY · E. REIMANN
Bonn Stuttgart Bonn München

H.J. RIMEK · M. SAUERBIER · P. TINAPP
Bonn Tübingen/Mannheim Bonn

F. ZYMALKOWSKI
Bonn

mit 128 Tabellen
und 10 Abbildungen

Literatur berücksichtigt bis 1979.

1 Houben-Weyl, Bd. IV/1c

Inhalt

Reduktion	13
A. Katalytische Hydrierung	14
Allgemeines (bearbeitet von F. ZYMALKOWSKI)	15
1. Heterogen katalysierte Hydrierungen	16
α) Hydrierungskatalysatoren	16
α_1) Metall- und Misch-Katalysatoren	18
α_2) Oxid- und Sulfid-Katalysatoren	26
α_3) Katalysatorgifte	26
β) Steuerung des Hydrierverlaufs	28
β_1) Einfluß von Art und Menge des Katalysators	28
β_2) Einfluß der Temperatur	29
β_3) Einfluß des Drucks	30
β_4) Einfluß des Lösungsmittels	31
β_5) Einfluß der Reaktionsführung bei Flüssigphasen-Hydrierungen	32
γ) Durchführung der Reaktion	33
γ_1) in flüssiger Phase	33
$\gamma\gamma_1$) bei Normaldruck	33
$\gamma\gamma_2$) bei niederen Drucken	38
$\gamma\gamma_3$) bei hohen Drucken	39
$\gamma\gamma_4$) Aufarbeitung	42
γ_2) in der Gasphase	42
γ_3) auf Chromatographierpapier	43
γ_4) auf Dünnschichtplatten	44
2. Homogen katalysierte Hydrierungen	45
α) Katalysatoren, Anwendungsbreite	45
β) Durchführung	50
β_1) Hydrierungen mit Tricarbonyl-chrom-Solvens-Komplexen	50
β_2) mit Kobalt-Katalysatoren	50
$\beta\beta_1$) mit Kalium-pentacyano-kobaltat(II)	50
$\beta\beta_2$) mit Octacarbonyl-dikobalt (Herstellung)	55
β_3) mit Tris-[triphenylphosphin]-ruthenium(II)-dichlorid	56
β_4) mit Rhodium-Katalysatoren	57
$\beta\beta_1$) mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodium(I)-chlorid (Wilkinson-Katalysator)	57
$\beta\beta_2$) mit chiralen Rhodium-Komplexen	60
$\beta\beta_3$) mit Rhodium-Borhydrid-Komplexen	60
β_5) mit Iridium-Katalysatoren	62
$\beta\beta_1$) mit Hexachloro-iridium(IV)-säure/Trimethylphosphit (Henbest-Katalysator)	62
$\beta\beta_2$) mit Bis-[triphenylphosphin]-carbonyl-chloro-iridium (Vaska-Katalysator)	63
β_6) mit Hexachloroplatin(IV)-säure/Zinn(II)-chlorid und verwandten Systemen	64
β_7) mit Bis- $[\pi$ -cyclopentadienyl]-dicarbonyl-titan	65
β_8) mit löslichen Ziegler-Katalysatoren	66
3. Katalytische Transfer-Hydrierungen	67
α) Katalysatoren	68
β) Wasserstoff-Donatoren	68
γ) Einfluß von Temperatur und Lösungsmittel	69
δ) Anwendungsbereich	70
δ_1) Transferhydrierungen	70
$\delta\delta_1$) von Alkinen	70
$\delta\delta_2$) von Nitrilen	70
$\delta\delta_3$) von Alkenen	70
$\delta\delta_4$) von Carbonyl-Verbindungen	70

δ_2) Transfer-Hydrogenolysen	73
$\delta\delta_1$) von Nitrilen	73
$\delta\delta_2$) von Halogen-Verbindungen	73
$\delta\delta_3$) von Alkoholen, Äthern und Estern	73
$\delta\delta_4$) von Aminen	75
$\delta\delta_5$) von Nitro-Verbindungen	76
4. Stereochemie	76
α) Partielle Hydrierung von Alkinen	77
β) Hydrierung von Alkenen	80
β_1) von aliphatischen di-tert.-Alkenen	80
β_2) von Cycloalkenen	82
$\beta\beta_1$) Einfluß des Katalysators	82
$\beta\beta_2$) Einfluß des Lösungsmittels	84
$\beta\beta_3$) Einfluß von Substituenten	85
γ) Hydrierung cyclischer Ketone und Ketonoxime	89
δ) Hydrierung mehrfach substituierter Aromaten	92
ϵ) Asymmetrische Induktion durch Nachbargruppen	97
ζ) Hydrierungen mit asymmetrischen Katalysatoren	99
η) Hydrogenolysen an optisch aktiven Zentren (Retention, Racemisierung, Inversion)	100
5. Katalytische Deuterierungen und Tritijierungen	102
I. Hydrierung am Kohlenstoff-Atom	105
a) ohne Spaltung der C–C- bzw. C–Y-Bindung	105
1. am sp -Kohlenstoff-Atom	105
α) von Alkinen (bearbeitet von H.-J. RIMEK)	105
α_1) vollständige Hydrierung	106
α_2) partielle Hydrierung	107
α_3) selektive Hydrierung in Gegenwart anderer hydrierbarer Gruppen	109
α_4) Stereospezifität	110
β) von Nitrilen (bearbeitet von P. TINAPP)	111
β_1) zu Aldehyden	111
β_2) zu Aminen	118
$\beta\beta_1$) zu prim. Aminen	119
$\beta\beta_2$) zu sek. bzw. tert. Aminen	125
$\beta\beta_3$) selektive Hydrierung unter Erhalt anderer funktioneller Gruppen	127
i_1) der Halogen-Funktion	127
i_2) der Amino-Gruppe	128
i_3) der Hydroxy-Gruppe	133
i_4) der Alkoxy(Aryloxy)-Gruppe	133
i_5) der O- und N-Benzyl-Gruppe	134
i_6) der Oxo-Gruppe	135
i_7) der Alkoxy-carbonyl- bzw. Aminocarbonyl-Gruppe	137
i_8) einer weiteren Cyan-Gruppe	137
i_9) der C=C-Gruppe	138
i_{10}) der Aryl- bzw. Heteroaryl-Gruppe	142
β_3) zu Alkoholen	144
γ) von Allenen bzw. Kumulenen (bearbeitet von H.-J. RIMEK)	144
2. am sp^2 -Kohlenstoff-Atom	145
α) der C=C-Doppelbindung	145
α_1) von Alkenen, Cycloalkenen bzw. teilhydrierten Heteroaromaten (bearbeitet von H.-J. RIMEK)	145
$\alpha\alpha_1$) Allgemeines	145
$\alpha\alpha_2$) Hydrierung von Monoenen	146
$\alpha\alpha_3$) selektive Hydrierung einzelner C=C-Doppelbindungen in Di- und Polyenen	149
$\alpha\alpha_4$) selektive Hydrierung der C=C-Doppelbindung unter Erhalt anderer funktioneller Gruppen	155
i_1) der Halogen-Gruppe	155
i_2) der Amino-Gruppe	156
i_3) der Nitro-Gruppe	157

i ₄) der Hydroxy-, Alkoxy(Aryloxy)- bzw. Acyloxy-Gruppe	158
i ₅) der Carbonyl-Gruppe	161
i ₆) der Carboxy-Gruppe	167
i ₇) der Cyan-Gruppe	168
α ₂) von Aromaten (bearbeitet von H.-J. RIMEK)	168
αα ₁) Allgemeines	168
αα ₂) Totalhydrierung mindestens eines aromatischen Ringes	169
i ₁) von Benzolen bzw. Alkyl-benzolen	169
i ₂) von kondensierten Aromaten	170
αα ₃) Selektive Hydrierung in Gegenwart anderer reaktiver Gruppen	171
i ₁) der Amino-Gruppe	171
ii ₁) unter Erhalt der C–N-Bindung	171
ii ₂) unter Spaltung der C–N-Bindung	176
i ₂) der Hydroxy-Gruppe bzw. ihrer Derivate	176
ii ₁) von (α-Hydroxy-alkyl)-aromaten	176
ii ₂) von Phenolen	177
iii ₁) unter Erhalt der Hydroxy-Gruppe	177
iii ₂) unter Aufbau einer Carbonyl-Gruppe	182
ii ₃) von Phenol-äthern	184
i ₃) der Carbonyl-Gruppe in Acyl-aromaten	185
ii ₁) unter Erhalt der Carbonyl-Funktion	185
ii ₂) unter gleichzeitiger Reduktion der C = O-Doppelbindung	186
i ₄) der Carboxy-Gruppe und deren Derivate	187
i ₅) der C = C-Doppelbindung in Seitenketten	188
i ₆) der Aryl- bzw. Heteroaryl-Gruppe	188
β) an der C = Y-Doppelbindung	189
β ₁) am C = O-System	189
ββ ₁) von Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivaten	189
ββ ₂) von Carbonyl-Verbindungen (bearbeitet von P. TINAPP)	189
i ₁) Allgemeines	189
ii ₁) Aliphatische Aldehyde, Zucker oder zuckerähnliche Verbindungen	190
ii ₂) Alkanone bzw. Cycloalkanone	192
ii ₃) Formyl- bzw. Acyl-aromaten	200
ii ₄) Amino-aldehyde bzw. -ketone (Mannichbasen)	206
i ₂) Selektive Hydrierung der Carbonyl-Gruppe unter Erhalt anderer hydrierbarer Gruppen	207
ii ₁) der Halogen-Funktion	207
ii ₂) der Nitro-Gruppe	212
ii ₃) der Benzylamino- bzw. Benzyl-Gruppe	212
ii ₄) der Oxo-Gruppe in Polycarbonyl-Verbindungen	212
ii ₅) der Cyan-Gruppe	215
ii ₆) der C = C-Doppelbindung	218
ii ₇) der Aryl- und Heteroaryl-Gruppe	224
β ₂) am C = N-System (bearbeitet von W. MEISE)	225
ββ ₁) der Imino-Gruppe	225
i ₁) von N-substituierten Aldaminen	225
i ₂) von N-unsubstituierten Ketaminen	231
i ₃) von N-substituierten Ketaminen	232
i ₄) von cyclischen Iminen	233
i ₅) von Immonium-Salzen	235
i ₆) Selektive Hydrierung	236
ββ ₂) der Hydrazone-Gruppe	240
i ₁) von Hydrazonen	240
ii ₁) unsubstituierte Hydrazone	240
ii ₂) Alkyl(Aryl)- und Dialkyl(Diaryl, Alkyl-aryl)-hydrazone	242
ii ₃) Acyl-hydrazone	244
i ₂) von Azinen	248
ββ ₃) der Oximino-Gruppe	250
i ₁) von Aldoximen	251
i ₂) von Ketoximen	251
i ₃) von O-Alkyl- bzw. O-Acyl-oximen	252
i ₄) von Nitronen	253

γ) von N-Heteroaromaten (bearbeitet von W. MEISE)	254
γ ₁) von Pyridin und kondensierten Systemen mit Pyridin-Ring	256
γγ ₁) Pyridin	256
i ₁) Katalysatoren	256
i ₂) Substituenten-Einfluß	258
i ₃) Partielle Hydrierung	263
i ₄) Selektive Hydrierung	265
γγ ₂) Chinolin, Isochinolin	271
i ₁) unsubstituiert	271
i ₂) Substituenten-Einfluß	274
i ₃) Partielle Hydrierung	280
i ₄) Selektive Hydrierung	280
γγ ₃) Acridin (Benzo-[b]-chinolin)	282
γγ ₄) Phenanthridin (Benzo-[c]-chinolin)	284
γγ ₅) Weitere Benzo-chinoline und Benzo-isochinoline	285
γγ ₆) Naphthyridine (Pyrido-pyridine)	286
γγ ₇) Phenanthroline (Pyrido-chinoline)	287
γ ₂) von Pyrrol und kondensierten Systemen mit Pyrrol-Ring	288
γγ ₁) Pyrrol	289
γγ ₂) Indol	294
γγ ₃) Carbazol	297
γγ ₄) Carboline	297
γ ₃) von Chinolizin, Indolizin, Pyrrolizin	301
γ ₄) von Ringen mit benachbarten Stickstoff-Atomen	306
γγ ₁) Azole (Pyrazol, Triazol und kondensierte Systeme)	306
γγ ₂) Azine (Pyridazin, Triazine und kondensierte Systeme)	307
γ ₅) von Ringen mit Amidin- bzw. Imidoester-Struktur	311
γγ ₁) Imidazol, Benzimidazol, 1,3-Oxazol	311
γγ ₂) Pyrimidin, Chinazolin	314
γγ ₃) Purin	320
γ ₆) von Pyrazinen und kondensierten Systemen mit Pyrazin-Ring	321
γγ ₁) Pyrazin	321
γγ ₂) Chinoxalin	324
γγ ₃) Phenazin	328
γγ ₄) Pteridin	328
δ) von O- und S-Heteroaromaten (bearbeitet von P. PACHALY)	331
δ ₁) von Furanen	331
δδ ₁) Allgemeines	331
δδ ₂) von einfachen und substituierten Furanen	332
i ₁) Allgemeines	332
i ₂) selektive Hydrierung	342
δδ ₃) von kondensierten Furanen	342
δ ₂) von Pyranen	346
δδ ₁) Allgemeines	346
δδ ₂) von einfachen und substituierten Pyranen	346
i ₁) zu Tetrahydropyranen	347
i ₂) partielle und selektive Hydrierungen	352
δδ ₃) von Benzopyran- (Chroman-) Derivaten	352
i ₁) Allgemeines	352
i ₂) selektive Hydrierung	358
δ ₃) von Thiophenen und Thiopyranen	358
b) unter Spaltung der C–Y- bzw. C–C-Einfachbindung (bearbeitet von E. REIMANN)	364
1. der C–Y-Bindung	364
α) der C-Hal-Bindung	364
α ₁) Dehalogenierungsbedingungen	365
α ₂) der C _{Alkyl} -Hal-Bindung	365
α ₃) der C _{Aryl} -Hal-Bindung	368
α ₄) Selektive Halogen-Hydrogenolysen	368

$\alpha\alpha_1$) von Halogen-olefinen	368
$\alpha\alpha_2$) von Halogen-carbonyl-Verbindungen	368
$\alpha\alpha_3$) von Halogen-oximen	369
$\alpha\alpha_4$) von Halogen-nitrilen	369
$\alpha\alpha_5$) von Polyhalogen-Verbindungen	369
$\alpha\alpha_6$) von Acylchloriden (Rosenmund-Reduktion)	370
β) der C-O-Bindung	370
β_1) der C- _{Alkyl} -O-Bindung	370
$\beta\beta_1$) in Alkanolen und deren Derivaten	374
i ₁) Alkanole	374
i ₂) 2-Oxo-2-phenyl-äthylester (Phenacylester)	374
i ₃) Oxirane	374
$\beta\beta_2$) in Allylalkoholen und deren Derivaten	377
$\beta\beta_3$) in Benzylalkoholen und deren Derivaten	379
i ₁) Benzylalkohole	379
i ₂) Benzylester	381
ii ₁) Carbonsäure-benzylester	381
ii ₂) Carbamidsäure-benzylester	383
ii ₃) Phosphorsäure-benzylester	384
i ₃) Benzyläther	385
β_2) der C- _{vinyl} -O-Bindung	387
$\beta\beta_1$) in En-olen und deren Derivaten	387
$\beta\beta_2$) in Furanen	389
β_3) der C- _{aryl} -O-Bindung	390
γ) der C-S-Bindung	392
δ) der C-N-Bindung	393
δ_1) der C- _{alkyl} -N-Bindung	393
$\delta\delta_1$) von Alkylaminen und deren Derivaten	393
i ₁) Aziridine	393
i ₂) Aminale	398
i ₃) 2-Oxo-2-phenyl-äthylammonium-Verbindungen (quartäre Phenacylamine)	400
i ₄) Mannichbasen	400
$\delta\delta_2$) von Allylaminen	400
$\delta\delta_3$) von Benzylaminen	400
δ_2) der Acyl-N-Bindung	404
2. der C-C-Einfachbindung	404
α) Cyclopropan-Derivate	404
β) Cyclobutan-Derivate	410
c) unter Aufbau von C-C- bzw. C-Y-Bindungen (bearbeitet von A. W. FRAHM)	411
1. Hydrierende Aminierung	411
α) von Aldehyden	412
α_1) mit Ammoniak	412
$\alpha\alpha_1$) zu primären Aminen	412
$\alpha\alpha_2$) zu sekundären Aminen	414
$\alpha\alpha_3$) zu tertiären Aminen	416
α_2) mit primären Aminen	416
$\alpha\alpha_1$) zu sekundären Aminen	416
$\alpha\alpha_2$) zu tertiären Aminen	422
α_3) mit sekundären Aminen	423
α_4) Hydrierende Amimierung von Ozoniden	424
β) Hydrierende Aminierung von Ketonen	427
β_1) mit Ammoniak	427
$\beta\beta_1$) zu primären Aminen	427
i ₁) Allgemeines	427
i ₂) Selektivität	436
$\beta\beta_2$) zu sekundären Aminen	440
β_2) mit primären Aminen	440
$\beta\beta_1$) zu sekundären Aminen	440
$\beta\beta_2$) zu tertiären Aminen	453
β_3) mit sekundären Aminen	456

2. Hydrierende Ringschlußreaktionen	457
α) unter C–C-Bindungsknüpfung	457
β) unter C–O- und C–S-Bindungsknüpfung	458
γ) unter C–N-Bindungsknüpfung	461
γ_1) zu Aziridinen	462
γ_2) zu fünfgliedrigen N-Heterocyclen	462
$\gamma\gamma_1$) Pyrrolidine	462
$\gamma\gamma_2$) kondensierte Pyrrolidine	463
$\gamma\gamma_3$) Indole, Carbazole	464
$\gamma\gamma_4$) 2-Pyrrolidone	466
$\gamma\gamma_5$) Imidazole	467
γ_3) zu sechsgliedrigen N-Heterocyclen	471
$\gamma\gamma_1$) Piperidine	471
$\gamma\gamma_2$) Kondensierte Piperidine	473
$\gamma\gamma_3$) Piperazine, Phenazine, 1,3-Diazine	475
$\gamma\gamma_4$) 2-Piperidone	477
γ_4) zu siebengliedrigen N-Heterocyclen usw.	480
II. Hydrierungen am Hetero-Hetero-System (bearbeitet von J. LEHMANN)	482
a) Hydrogenolyse der O,O-Bindung (Hydroperoxide, Peroxide, Ozonide)	482
b) Hydrogenolyse der S-Hetero-Bindung	486
1. der S-S-Bindung in Disulfanen	486
2. der S–N-, S–O- und S–Cl-Bindung (sulfonimine, Sulfonsäure-Derivate, Sulfone, Sulfoxide)	488
c) Hydrierung der N,O-Bindung	490
1. in Nitro-Verbindungen	490
α) aliphatische	490
α_1) Nebenreaktionen	490
α_2) Partielle Hydrierungen	496
α_3) Selektivität bei der Hydrierung polyfunktioneller aliphatischer Nitro-Verbindungen	497
$\alpha\alpha_1$) Nitro-alkene	497
$\alpha\alpha_2$) Selektivität in Gegenwart anderer funktioneller Gruppen	506
β) aromatische	506
β_1) Katalysatoren, Inhibitoren, Promotoren und Lösungsmittel	507
β_2) Hydrierungen mit gebundenem Wasserstoff (Transfer-Hydrierung)	510
β_3) Selektivität bei der Hydrierung polyfunktioneller Nitro-aromaten	511
$\beta\beta_1$) Polynitro-aromaten	512
$\beta\beta_2$) Nitro-aromaten mit olefinischen Doppelbindungen	513
$\beta\beta_3$) Halogenhaltige Nitro-aromaten	520
$\beta\beta_4$) Aldehyde und Ketone mit aromatischer Nitro-Gruppe	526
$\beta\beta_5$) Aromatische Nitro-nitrile	527
$\beta\beta_6$) Nitro-aromaten mit hydrogenolysierbaren Gruppen	531
$\beta\beta_7$) Carbonsäuren, Carbonsäure-Derivate und Sulfonsäuren mit aromatischer Nitro-Gruppe	533
γ) Hydrierung heteroaromatischer Nitro-Verbindungen	533
2. Hydrierung anderer Verbindungen mit N,O-Bindung	537
α) Oxime	537
α_1) α -Hydroximino-ketone	541
α_2) Selektivität bei der Hydrierung polyfunktioneller Oxime	549
α_3) Hydrogenolyse von 1,2-Oxazol- bzw. 1,2-Oxazin-Derivaten	549
β) Nitroso-Verbindungen	549
γ) Nitrone, Hydroxylamine, N-Nitroso-, Azoxy-Verbindungen, O-Alkyl-oxime, nitro-N-oxide und vicinale Halogen-nitro-Verbindungen	549
d) Hydrierung der N,N-Bindung	550
1. N,N-Doppelbindungssysteme	550
α) Diazo-Verbindungen	550
β) Azo-Verbindungen	551
γ) Azide	553
2. N,N-Einfachbindungssysteme	556
3. Hydrogenolyse von N,N-Bindungen in Heteroarenen	559

B. Reduktion mit anorganischen Reduktionsmitteln	563
I. Nichtmetalle als Reduktionsmittel (bearbeitet von H. MUTH u. M. SÄUERBIER)	563
a) Halogenide, Halogenwasserstoffsäuren und Pseudohalogenide	563
1. Reduktionen am C-Atom unter Erhalt des Kohlenstoff-Gerüsts	563
α) der C-Hal-Bindung	563
β) der C-O-Bindung	564
γ) der C-N-Bindung	565
2. Reduktionen am Heteroatom	565
α) am Sauerstoff-Atom	565
β) am Schwefel- bzw. Selen-Atom	566
γ) am Stickstoff-Atom	567
b) mit Schwefel-Verbindungen	568
1. Reduktionen am Kohlenstoff-Atom	568
α) unter Erhalt des Kohlenstoffgerüsts	568
α_1) von Pyridinen	568
α_2) der C-Hal-Bindung	570
α_3) der C-O-Bindung	571
$\alpha\alpha_1$) von Carbonyl-Verbindungen	571
i_1) zu Alkoholen bzw. Hydrochinonen	571
i_2) zur Methylene-Gruppe	572
$\alpha\alpha_2$) von Äthern	573
α_4) der C-S-Bindung	573
α_5) der C-N-Bindung	573
β) unter Veränderung des Kohlenstoffgerüsts	574
2. am Heteroatom	574
α) am Sauerstoff-Atom	574
β) am Schwefel-Atom	575
γ) am Stickstoff-Atom	575
γ_1) in Nitro-Verbindungen	575
γ_2) in Nitroso-Verbindungen	576
γ_3) in Hydroxylaminen	577
γ_4) in Aziden	577
γ_5) in Azo-Verbindungen	578
γ_6) in Diazo- und Diazonium-Verbindungen	578
γ_7) in Tetrazolium-Salzen	579
δ) am Arsen-Atom	579
ϵ) am Antimon- bzw. Wismut-Atom	579
c) mit Stickstoff-Verbindungen	580
1. am Kohlenstoff-Atom	580
α) unter Erhalt des Kohlenstoffgerüsts	580
α_1) von C-C-Mehrfachbindungen	580
α_2) der C-Hal-Bindung	584
α_3) von C-O-Bindungen	585
$\alpha\alpha_1$) von Carbonyl-Verbindungen	585
i_1) zu Hydroxy-Gruppen	585
i_2) zu Methylene-Gruppen	586
i_3) zu Alkenen	586
$\alpha\alpha_2$) von Alkoholen zu Alkanen	586
α_4) der C-N-Bindung	586
$\alpha\alpha_1$) von Nitrilen	589
$\alpha\alpha_2$) von Iminen, Hydrazone bzw. Oximen, von Hydrazinen und Aminen	589
α_5) der C-Hg-Bindungen	590
β) unter Veränderung des Kohlenstoffgerüsts	590
β_1) Umlagerungen	590
β_2) C-C-Kettenverlängerung	591
β_3) Reduktive Spaltung	592

2. am Heteroatom	592
α) am Schwefel-Atom	592
β) am Selen-Atom	593
γ) am Stickstoff-Atom	593
γ_1) in Salpetersäureestern	593
γ_2) in Nitro-Verbindungen	593
γ_3) in Nitroso-Verbindungen bzw. N-Oxiden	594
γ_4) in Hydroxylaminen, Hydrazonen, Aziden usw.	596
δ) am Arsen- bzw. Wismut-Atom	597
d) mit Phosphor-Verbindungen	597
1. am Kohlenstoff-Atom	597
α) unter Erhalt des Kohlenstoffgerüsts	597
α_1) von C-C-Mehrfachbindungen	597
α_2) der C-Hal-Bindung	598
α_3) von C-O-Bindungen	599
$\alpha\alpha_1$) von Carbonsäure-Derivaten	599
$\alpha\alpha_2$) von Carbonyl-Verbindungen	599
$\alpha\alpha_3$) von Alkoholen, Phenolen und Oxiranen	601
α_4) von C-S-Bindungen	601
α_5) von C-N-Bindungen	602
β) unter Veränderung des Kohlenstoffgerüsts	602
2. am Heteroatom	602
α) am Sauerstoff-Atom	602
β) am Schwefel-Atom	602
β_1) in Sulfonsäure-Derivaten	602
β_2) in Sulfoxiden bzw. Sulfinen	603
γ) am Stickstoff-Atom	605
γ_1) in Nitro-Verbindungen	605
$\gamma\gamma_1$) zu Aminen	605
$\gamma\gamma_2$) zu Nitrilen	605
$\gamma\gamma_3$) zu Azoxy-Verbindungen	606
$\gamma\gamma_4$) unter Ringschluß	606
i ₁) unter N-N-Verknüpfung	606
i ₂) unter N-O-Verknüpfung	606
i ₃) unter C-N-Verknüpfung	611
γ_2) in Nitroso-Verbindungen	611
γ_3) in Nitronen (N-Oxiden)	611
γ_4) in Hydroxylaminen	612
δ) am Arsen- bzw. Antimon-Atom	612
e) mit Arsen- und Arsen-Verbindungen	613
II. Metalle als Reduktionsmittel (bearbeitet von H. MUTH u. M. SAUERBIER)	613
a) mit Alkalimetallen	613
1. Reduktion am Kohlenstoff-Atom	614
α) unter Erhalt des Kohlenstoffgerüsts	614
α_1) der C-C-Mehrfachbindung	614
$\alpha\alpha_1$) in Alkinen	614
$\alpha\alpha_2$) in Alkenen	615
i ₁) mit isolierten Doppelbindungen	615
i ₂) mit konjugierten bzw. kumulierten Doppelbindungen	618
i ₃) in Enonen und α,β -ungesättigten Carbonsäuren	621
ii ₁) Reduktion durch Metall in protonenfreien Lösungsmitteln	621
ii ₂) Reduktion durch Kalium/Graphit	622
i ₄) in En-thionen	622
$\alpha\alpha_3$) in Aromaten	628
i ₁) normale Reduktion	628
i ₂) reduktive Aminierung von Naphthalinen	638
$\alpha\alpha_4$) in Heteroaromaten	638
α_2) der C-Cl-Bindung	642
α_3) der C-O-Bindungen	645

$\alpha\alpha_1$) der Carboxy-Funktion	645
i ₁) in Carbonsäuren	645
i ₂) in Carbonsäureestern	646
i ₃) in Carbonsäure-amiden	646
$\alpha\alpha_2$) der Carbonyl-Funktion	646
i ₁) zu Alkoholen	646
ii ₁) aliphatische und cycloaliphatische Ketone	647
ii ₂) Enone und Dienone	649
ii ₃) Aryl-aldehyde und Aryl-ketone	649
ii ₄) Diketone	651
i ₂) zu Alkanen	651
$\alpha\alpha_3$) der Hydroxy-Funktion	654
$\alpha\alpha_4$) der Äther-Funktion	657
i ₁) in offenkettigen Äthern	657
ii ₁) Dialkyläther	657
ii ₂) Alkyl-aryl-äther	658
ii ₃) Vinyläther	660
i ₂) in cyclischen Äthern	660
ii ₁) Oxirane, Oxetane	660
ii ₂) 1,3-Dioxolane (1,3-Dioxane)	663
ii ₃) Furane, Pyrane, 1,4-Dioxine und 1,4-Oxathiine	664
α_4) der C-S-Bindung	664
$\alpha\alpha_1$) in Sulfonsäuren	664
$\alpha\alpha_2$) in Sulfonen, Sulfoxiden, Sulfonamiden	664
$\alpha\alpha_3$) in Sulfiden (Thioäther), Disulfanen, Polysulfanen	665
$\alpha\alpha_4$) in Thiophenen	667
$\alpha\alpha_5$) in 1,3-Dithiolen, 1,3-Oxathiolen bzw. 1,3-Azathiolen	667
α_5) der C-N-Bindungen	669
$\alpha\alpha_1$) in Nitrilen	669
$\alpha\alpha_2$) von C=N-Doppelbindungen	669
i ₁) in Iminoäthern und Amidinen	669
i ₂) in Oximen, Iminen und Hydroxamsäure-chloriden	669
i ₃) in Azinen, Hydrazone und Diazo-Verbindungen	670
$\alpha\alpha_3$) der C-N-Einfachbindung	671
i ₁) in Carbonsäure-amiden	671
i ₂) in Isonitrilen	672
i ₃) in Aminen, N-Heterocyclen und Hydrazinen	672
i ₄) in quartären Ammoniumsalzen	674
α_6) der C-P-Bindungen	675
α_7) der C-Hg-Bindungen	675
β) unter Veränderung des Kohlenstoffgerüsts	676
β_1) Umlagerung	676
β_2) C-C-Verknüpfung	676
$\beta\beta_1$) Reduktion von C=C-Doppelbindungen	676
$\beta\beta_2$) Reduktion von Halogen-Verbindungen	677
i ₁) Alkylhalogenide	677
i ₂) Carbonsäure-halogenide	680
$\beta\beta_3$) Reduktion von C-O-Bindungen	681
i ₁) Ester	681
i ₂) Carbonyl-Verbindungen	681
$\beta\beta_4$) Stickstoff-Verbindungen	682
β_3) unter C-C-Spaltung	683
$\beta\beta_1$) von Nitrilen	683
$\beta\beta_2$) bei Alkenen bzw. Cycloalkanen	683
$\beta\beta_2$) bei Sauerstoff-Verbindungen	685
2. Reduktionen am Heteroatom	686
α) am Sauerstoff-Atom	686
β) am Schwefel-Atom	686
β_1) in Sulfonsäure-Derivaten	686
β_2) in Disulfanen bzw. Polysulfanen	687

γ) am Selen-Atom	687
δ) am Stickstoff-Atom	688
δ_1) in Nitro-Verbindungen	688
δ_2) in Nitroso-Verbindungen bzw. N-Oxiden	688
δ_3) in Oximen bzw. Hydrazonen	689
δ_4) in Hydroxylaminen bzw. Hydrazinen	690
δ_5) in Aziden, Azoxy-, Azo- und Diazonium-Verbindungen	690
δ_6) in Triazolen	690
ϵ) am Phosphor-, Arsen- bzw. Antimon-Atom	691
ζ) am Germanium-Atom	691
b) mit Erdalkalimetallen	691
1. am Kohlenstoff-Atom	692
α) unter Erhalt des Kohlenstoffgerüsts	692
α_1) der C-C-Mehrfachbindung	692
$\alpha\alpha_1$) in Alkinen	692
$\alpha\alpha_2$) in Alkenen	692
$\alpha\alpha_3$) in Aromaten bzw. Heteroaromaten	692
α_2) der C-Cl-Bindung	693
α_3) der C-O-Bindung	694
$\alpha\alpha_1$) in Carbonyl-Verbindungen	694
$\alpha\alpha_2$) in Alkoholen	694
α_4) der C-N-Bindung	694
β) unter Veränderung des Kohlenstoffgerüsts (C-C-Neuknüpfung)	695
β_1) bei Carbonyl-Verbindungen	695
β_2) bei Alkoholen	695
2. am Heteroatom	695
α) am Schwefel-Atom	695
β) am Stickstoff-Atom	696
c) mit Aluminium	696
1. am Kohlenstoff-Atom	696
α) unter Erhalt des Kohlenstoffgerüsts	696
α_1) der C=C-Doppelbindungen	696
α_2) der C-Cl-Bindung	699
α_3) der C-O-Bindungen	699
$\alpha\alpha_1$) in Carbonyl-Verbindungen	699
i_1) zur Hydroxy-Gruppe	699
i_2) zu Methyl- bzw. Methylene-Gruppen	701
$\alpha\alpha_2$) in Äthern	702
α_4) der C-S-Bindungen	702
α_5) der C-N-Bindungen	704
$\alpha\alpha_1$) der C=N-Doppelbindungen	704
$\alpha\alpha_2$) unter Hydrogenolyse der C-N-Bindung	704
β) unter Veränderung des Kohlenstoffgerüsts	704
β_1) C-C-Neuknüpfung	704
β_2) C-C-Spaltung	705
2. am Heteroatom	705
α) am Schwefel-Atom	705
β) am Stickstoff-Atom	705
β_1) in Nitro-Verbindungen	705
β_2) in Nitroso-Verbindungen	706
β_3) in Hydroxylaminen	706
β_4) in Aziden, Azinen, Diazonium-, Azo- und Hydrazo-Verbindungen	706
d) mit Silizium	706
e) mit Zinn	707
f) mit Kupfer	707

g) mit Zink	709
1. am Kohlenstoff-Atom	709
α) unter Erhalt des Kohlenstoffgerüsts	709
α_1) in C-C-Mehrfachbindungen	709
$\alpha\alpha_1$) von Alkinen	709
$\alpha\alpha_2$) von Alkenen	709
i ₁) En-one und analoge Verbindungen	710
i ₂) En-dione und analoge Verbindungen	712
i ₃) Di-enone	713
α_2) der C-Cl-Bindung	714
$\alpha\alpha_1$) unter Ersatz des Halogens durch Wasserstoff oder Deuterium	715
$\alpha\alpha_2$) unter Eliminierung und/oder Substitution des Halogen-Atoms	718
α_3) von C-O-Bindungen	718
$\alpha\alpha_1$) in Carbonyl-Verbindungen	718
i ₁) zur Hydroxy-Gruppe	718
ii ₁) von Arylketonen und Aryl-aldehyden	718
ii ₂) von Diketonen bzw. Dien-onen	719
i ₂) zu Methyl- oder Methylen-Gruppen (Clemmensen Reduktion)	721
ii ₁) von Aldehyden und Ketonen	721
ii ₂) von En-onen	721
ii ₃) von Arylketonen	722
ii ₄) von Diketonen	723
i ₃) zu Alkenen	724
$\alpha\alpha_2$) von Alkoholen, Äthern und Estern	724
i ₁) von Alkoholen und Äthern	724
i ₂) von Estern	726
α_4) der C-S-Bindung	727
α_5) der C-N-Bindung	728
$\alpha\alpha_1$) Reduktion der C,N-Dreifach- und Doppelbindungen	728
$\alpha\alpha_2$) Reduktive Spaltung der C-N-Bindung	730
α_6) der C-P-Bindung	731
β) unter Veränderung des Kohlenstoffgerüsts	731
β_1) Umlagerungen	731
β_2) C-C-Verknüpfungen	732
$\beta\beta_1$) durch Reduktion von C=C-Doppelbindungen bzw. organischen Kationen	732
$\beta\beta_2$) durch Reduktion von Halogen-Verbindungen	733
$\beta\beta_3$) durch Reduktion von Sauerstoff- bzw. Schwefel-Verbindungen	734
β_3) Reduktive Spaltung	735
2. am Heteroatom	735
α) am Sauerstoff-, Schwefel- bzw. Selen-Atom	735
β) am Stickstoff-Atom	736
β_1) in Nitro-Verbindungen	736
β_2) in Nitroso-Verbindungen bzw. N-Oxiden	737
β_3) in anderen Stickstoff-Verbindungen	739
γ) am Arsen- bzw. Antimon-Atom	739
h) mit Quecksilber	740
i) mit Titan	740
k) mit Eisen	741
III. Metallhydride bzw. komplexe Hydride als Reduktionsmittel (bearbeitet von A. HAJOS) .. (Bd. VI/1 d)	
IV. Metallsalze als Reduktionsmittel (bearbeitet von H. MUTH u. M. SAUERBIER) .. (Bd. VI/1 d)	
V. Metallcarbonyle als Reduktionsmittel (bearbeitet von H. MUTH u. M. SAUERBIER) .. (Bd. VI/1 d)	
C. Reduktion mit organischen Reduktionsmitteln (bearbeitet von H. MUTH u. M. SAUERBIER) .. (Bd. VI/1 d)	
D. Elektrotechnische Reduktion (bearbeitet von J. BRACHT) .. (Bd. IV/1 d)	
E. Biochemische Reduktion (bearbeitet von K.-P. HARTTER) .. (Bd. IV/1 d)	
F. Bibliographie .. (Bd. IV/1 d)	

Reduktion

Reduktionen, die als Aufnahme von Elektronen (Verminderung der Oxidationszahl) definiert sind, verlaufen im Bereich der organischen Chemie formal und ohne Beachtung der Mechanismen zumeist als:

- a) Addition von Wasserstoff an Mehrfachbindungen
z.B.: $C=C$ -, $C=C$ -, $C=O$ -, $C=N$ -, $N=N$ -Bindungen
- b) Hydrogenolytische und reduktive Spaltungen von Einfachbindungen
z.B.: $C-Hal$, $C-O$, $C-N$, $N-N$, $N-O$
- c) Reduktive Dimerisierungen unter Addition von Wasserstoff
z.B.: $C=O \rightarrow -C(OH)-C(OH)-$
 $C=C \rightarrow -CH-C-C-CH-$
- d) Desoxygenierungen z.B.: von Aminoxyden

Oftmals beobachtet man auch Kombinationen dieser Reaktionstypen z. B. bei der Reduktion der Nitro- zur Amino-Gruppe. Schließlich können im Verlauf von Reduktionen, vor- oder nachgeschaltet, Kondensationsreaktionen ablaufen, was vor allem für Cyclisierungen von Interesse ist.

Der Begriff der Reduktion (s.o.) ist prinzipiell schwierig auf organische Moleküle anwendbar, da hier keine Ionen sondern homöopolare Bindungen vorliegen, in denen die Elektronendichteverteilung nicht unbedingt symmetrisch ist. Verschiebungen der Maxima dieser Dichteverteilung, die sich beispielsweise mit Hilfe von Elektronegativitätswerten veranschaulichen lassen, würden also „ein bißchen“ Reduktion (oder Oxidation) bedeuten, z. B. die Überführung von Alkylchloriden in Thiole oder Dialkylsulfane. Eine solche Betrachtung ist aber allgemein unüblich bzw. üblich nur dann, wenn sich das Vorzeichen der Oxidationszahl umkehrt, wie es bei der Herstellung metall-organischer Verbindungen aus Alkylhalogeniden der Fall ist.

Auch die Verwendung von Formalladungszahlen ist keineswegs problemlos. Hiernach haben in einem Alkan die mittleren C-Atome andere Werte als die endständigen und solche, von denen Verzweigungen ausgehen. Ähnliches gilt beispielsweise beim Vergleich primärer mit sekundären und tertiären Alkoholen oder von Aldehyden und Ketonen.

Es erweist sich vielmehr als zweckmäßig, das Molekül als Ganzes zu betrachten. Reduktionen lassen sich durchführen:

- a) als katalytische Hydrierung (einschließlich der Transferhydrierung)
- b) mit Elektronendonatoren (1- oder 2-Elektronenübertragung, auch durch elektrochemische Reduktion) und anschließende Protonierung
- c) durch Übertragung von H-Atomen (gegebenenfalls photochemisch)
- d) durch Übertragung von Hydrid-Ionen

Im folgenden erfolgt die Einteilung nach der Arbeitsmethodik und dem verwendeten Reduktionsmittel (s. Inhaltsverzeichnis, S. 2 ff.) und erst dann nach der zu reduzierenden Gruppe. Nicht behandelt werden intramolekulare Redox-Reduktionen. Weiterhin Reaktionen, bei denen unter gleichzeitiger C-C-Bindungsknüpfung ein Partner reduziert, der andere oxidiert wird (z. B. Aldol-Typ-Reaktionen, metall-organische Synthesen, Friedel-Crafts-Reaktionen) sowie Dimerisierungen vom Typ der Wurtz-Synthese.

Photochemische Reduktionen wurden bereits in Bd. IV/5b, S. 1436–1465 (zur Photopinakolisierung s. Bd. VI/1a2, S. 1498–1511) besprochen.

A. Katalytische Hydrierung

Da in diesem Handbuch bereits an anderer Stelle auf allgemeine Gesichtspunkte der katalytischen Reaktionen eingegangen wurde, wobei auch die katalytische Hydrierung berücksichtigt bzw. die Herstellung von Katalysatoren sowie Hydrierapparaturen ausführlich besprochen worden sind, wird im folgenden Abschnitt „Allgemeines zur katalytischen Hydrierung“ lediglich die Entwicklung seit ~1955 berücksichtigt.

Allgemeine Abhandlungen und Herstellung bestimmter Katalysatoren befinden sich in folgenden Bänden:

- Bd. IV/2: Methoden zur Herstellung von Katalysatoren und Mischkatalysatoren (1955)
S. 143–152: Trägermaterialien
S. 163–191: Hydrierungskatalysatoren
Ausführung heterogener katalytischer Reaktionen (1955)
S. 248–260: allgemeine Gesichtspunkte bei der Durchführung
S. 261–275: Apparaturen zur Durchführung
S. 283–332: Hydrierung mit molekularem Wasserstoff
- Bd. I/2: Arbeiten unter Überdruck (1959); S. 443–552
- Bd. V/1a: Herstellung von Alkanen und Cycloalkanen (1970)
S. 12–20: Herstellung von Katalysatoren
- Bd. V/1b: Herstellung von Olefinen (1972)
S. 594: Nickel-Kupfer-Katalysator
S. 595: Raney-Eisen
S. 602: Pd/CuCO₃ bzw. Mg-silikat
- Bd. V/1c: Herstellung von Dienen (1970)
S. 470: Lindlar-Katalysator
- Bd. VII/1: Herstellung von Aldehyden (1954)
S. 289: Pd/BaSO₄
- Bd. X/1: Herstellung von Aminen durch katalytische Reduktion (1957)
S. 343–360: Allgemeines
S. 398: aktiviertes Eisen
S. 684: Ru(IV)-oxid/Tierkohle

Ferner wird in den speziellen Abschnitten der katalytischen Hydrierung bei der Besprechung der einzelnen Stoffklassen auf die entsprechenden Abhandlungen an anderen Stellen ds. Handb. verwiesen.

a) Allgemeines

bearbeitet von

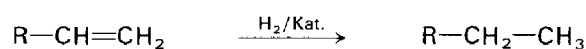
Prof. DR. FELIX ZYMALKOWSKI

Pharmazeutisches Institut
der Universität Bonn

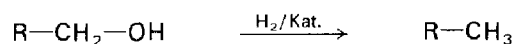
Katalytische Hydrierungen sind Reaktionen, bei denen molekularer Wasserstoff durch Katalysatoren aktiviert und auf reduzierbare Substrate übertragen wird. Wo Ausgangsstoffe ebenso gut chemisch reduziert wie katalytisch hydriert werden können, entstehen nach beiden Methoden häufig dieselben Endprodukte. In einigen Fällen jedoch, speziell bei partiellen und selektiven Reduktionsprozessen, ergänzen sich beide Verfahren auf wertvolle Weise.

Reaktionen mit katalytisch erregtem Wasserstoff können in verschiedener Weise ablaufen:

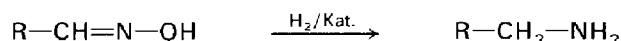
- ① als Hydrierungen, d.h. Reaktionen, bei denen π -Bindungen „abgesättigt“ werden; z.B.



- ② als Hydrogenolysen, d.h. Reaktionen, bei denen σ -Bindungen gespalten werden; z.B.:



- ③ als neben- bzw. nacheinander erfolgende Hydrierung und Hydrogenolyse; z.B.:



- ④ als hydrierender Aufbau von σ -Bindungen; z.B.:



Als Katalysatoren werden vorzugsweise die Übergangsmetalle der 8. Gruppe des Periodensystems verwendet, in der Technik Metalloxide, insbesondere gemischte Metalloxide (z.B. Kupferchromit) und Sulfiden. Neben diesen heterogenen Katalysatoren gewinnen homogene Katalysatoren, z.B. der Wilkinson-Katalysator $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$ (vgl. S. 57) an Bedeutung, die zwar wesentlich inaktiver als die entsprechenden Heterogen-Katalysatoren sind, jedoch partielle und selektive Hydrierungen erlauben, die sonst nicht gelingen. Besonders interessant sind hier asymmetrische Hydrierungen in Gegenwart von chiralen Komplexen als Katalysatoren.

Bei Transfer-Hydrierungen werden anstelle von molekularem Wasserstoff Wasserstoffdonatoren z. B. Cyclohexen, Tetralin oder cyclische Monoterpene eingesetzt. Häufig werden bei dieser apparativ einfacheren Arbeitsweise bessere Ausbeuten erzielt.

Auch durch die Zersetzung von Hydrazin mit katalytischen Mengen eines Platinmetalls oder Raney-Nickel gelingen manche Hydrierungen besonders schnell und bequem (vgl. S. 69, 580ff.).

Zum Mechanismus von katalytischen Hydrierungen und analogen Reaktionen vgl. Lit.¹⁻²⁷

1. Heterogen katalysierte Hydrierungen

α) Hydrierungskatalysatoren²⁸

Als Hydrierungskatalysatoren sind vor allem die Platinmetalle und Nickel (auch als Mischkatalysatoren) im Gebrauch, ferner eignen sich Kobalt, Eisen und auch Kupfer. Weiterhin können Metalloxide (Rheniumoxid) und gemischte Metalloxide (Kupferchromit) sowie Sulfide (Kobalt-, Molybdän-, Nickelsulfid) verwendet werden.

Wichtigste Kriterien für einen Katalysator sind Aktivität und Selektivität, wobei oftmals bei hoher Aktivität nur geringe Selektivität beobachtet wird und umgekehrt. Weiterhin ist Unempfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften erwünscht; andererseits kann u. U. durch

¹ G. H. TWIGG, Discuss. Faraday Soc. **8**, 152 (1950).

² C. KEMBALL, Adv. Catalysis **11**, 223 (1959).

³ J. TURKEVICH, F. BONNER, D. O. SCHISSLER u. A. P. IRSA, Discuss. Faraday Soc. **8**, 352 (1950).

⁴ J. TURKEVICH, D. O. SCHISSLER u. A. P. IRSA, J. physic. Colloid Chem. **55**, 1078 (1951).

⁵ A. FARKAS u. L. FARKAS, Trans. Faraday Soc. **33**, 827, 837, 678 (1939).

⁶ I. HORIUTI u. M. POLANYI, Trans. Faraday Soc. **30**, 1164 (1934).

⁷ I. HORIUTI, G. OGDEN u. M. POLANYI, Trans. Faraday Soc. **30**, 663 (1934).

⁸ K. SCHRAGE u. R. L. BURWELL, Am. Soc. **88**, 4549, 4555 (1966).

⁹ R. J. HARPER u. C. KEMBALL, Proc. 3rd. int. Congr. Catalysis, Amsterdam 1965, S. 1145.

¹⁰ F. G. GAULT, J. J. ROONEY u. C. KEMBALL, J. Catalysis **1**, 255 (1962).

¹¹ J. L. GARNETT u. W. A. SOLLICH-BAUMGARTNER, J. Catalysis **2**, 350 (1963).

¹² J. J. ROONEY, J. Catalysis **2**, 53 (1963).

¹³ R. H. GRIFFITH u. J. D. F. MARSH, *Contact Catalysis*, University Press, Oxford 1957.

¹⁴ S. Z. ROGINSKII, *Adsorption und Katalyse an inhomogenen Oberflächen*, Akademie Verlag, Berlin 1958.

¹⁵ J. E. GERMAIN, *Catalyse hétérogène*, Dunod, Paris 1959.

¹⁶ J. H. DE BOER, *The Mechanisms of Heterogeneous Catalysis*, Elsevier, Amsterdam 1960.

¹⁷ G. C. BOND, *Catalysis by Metals*, Academic Press, London. New York 1962.

¹⁸ P. G. ASHMORE, *Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions*, Butterworths, London 1963.

¹⁹ P. M. GUNDRY, *Heterogeneous Catalysis*, Van Nostrand, London 1963.

²⁰ J. M. THOMAS u. W. J. THOMAS, *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, London · New York 1967.

²¹ O. V. KRYLOV, *Catalysis by Nonmetals, Rules for Catalysts Selection*, Academic Press, London · New York 1970.

²² *Advances in Catalysis and Related Subjects*, Herausgeber: anfänglich W. G. FRANKENBURG, V. I. KOMAREWSKY u. E. K. RIDEAL, später D. D. ELEY, H. PINES u. P. B. WEISZ; Academic Press, London · New York, seit 1948.

²³ *Catalysis*, P. H. EMMETT, Reinhold Publishing Corporation, New York, seit 1954.

²⁴ *Proceedings of the International Congress on Catalysis*, Philadelphia, Pennsylvania 1956; erschienen als Bd. 9 von *Advances in Catalysis* (1957).

²⁵ *Actes du Deuxième Congrès International de Catalyse*, Paris 1960; Editions Technique, Paris 1961.

²⁶ *Proceedings of the Third International Congress on Catalysis*, Amsterdam 1964; North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1965.

²⁷ *Papers of the Fourth International Congress on Catalysis*, Moskau 1968.

²⁸ J. FALBE u. U. HASSERODT, *Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive*, S. 7 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1978.

gezielte Vergiftung die Selektivität erhöht werden, wofür Rosenmund- und Lindlar-Katalysatoren die wohl bekanntesten Beispiele sind. Bei technischen Hydrierungen ist schließlich die Lebensdauer eines Katalysators für seinen Einsatz entscheidend.

Die Aktivität ist eine Funktion der Oberfläche, und der Katalysator muß daher in möglichst fein verteilter Form eingesetzt werden. Mechanisch erzeugte Metallpulver-Katalysatoren sind für Hydrierungen in flüssiger Phase unzureichend.

Geeignete Anwendungsformen sind vor allem Träger- und Skelett-Katalysatoren sowie durch Reduktion aus Metallsalzen anfallende Metallpulver („Schwarz-Katalysatoren“). Die früher häufig verwendeten kolloidal verteilten Edelmetallkatalysatoren sind nur sehr umständlich herzustellen; sie verlieren zudem rasch ihre Aktivität, da sie selbst bei Stabilisierung z. B. mit Gummi arabicum¹ oder Polyvinylalkohol² vor allem bei der Reaktion coagulieren.

Bei Trägerkatalysatoren wird das Metall, gegebenenfalls als Oxid oder Hydroxid, auf einem katalytisch inaktiven Träger mit möglichst großer Oberfläche (z. B. Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgel, Erdalkalimetallsulfat oder -carbonat, Asbest oder Seide) niedergeschlagen. Gelegentlich werden katalytisch aktives Metall und Träger gleichzeitig ausgefällt. Die Aktivität von Trägerkatalysatoren ist abhängig von der Größe der Oberfläche und der Teilchen, weiterhin auch der Porengröße und -verteilung des Trägers, die den An- und Abtransport von Reaktanden bzw. Produkten beeinflussen. Zudem wird durch elektronische Wechselwirkungen zwischen Metall und Träger u. U. die Aktivität variiert. Gelegentlich treten Substanzverluste durch Adsorption am Träger auf.

Skelettkatalysatoren werden dadurch erhalten, daß man ein katalytisch aktives Metall mit einem inaktiven Metall legiert (Lagerform) und letzteres kurz vor der Hydrierung aus der fein gepulverten Legierung selektiv herauslöst. Die verbreitetsten Katalysatoren dieser Art sind die Raney-Katalysatoren (Raney-Nickel, Raney-Kobalt, Raney-Eisen, Raney-Kupfer), die aus den entsprechenden Aluminium-Legierungen durch Behandeln mit Natronlauge erhalten werden³. Vorschriftsmäßig hergestelltes Raney-Nickel enthält noch 10–15% Aluminium, das möglicherweise als Träger fungiert. Die Nickel-Oberfläche ist groß und von der Herstellung her adsorptiv mit Wasserstoff beladen (25–380 ml H₂/g Nickel, in Abhängigkeit von Aktivitätsstufe und Aufbewahrungszeit)^{4,5}. Es wird auch diskutiert, daß der Wasserstoff anstelle von Metall-Atomen in das Gitter eingebaut ist⁶.

Schwarzkatalysatoren erhält man durch Reduktion von Metall-Salz-Lösungen, beispielsweise mit elektropositiveren Metallen, Formaldehyd oder einfach Wasserstoff.

Die Herstellung von metallischen Mischkatalysatoren erfolgt durch gemeinsames Ausfällen auf einem Träger oder aus gemischten Metalloxiden, die nach Adams erhalten werden. Derartig gewonnene Mischkatalysatoren besitzen häufig Eigenschaften, die die Komponenten für sich allein nicht zeigen^{7,8}. Demgegenüber verhalten sich Katalysatoren, die durch Vorhydrierung mechanisch erzeugter Gemische von Metalloxiden erhalten werden, wie Gemische der Komponenten.

¹ A. SKITA, B. 45, 3584 (1912).

C. PAAL u. C. AMBERGER, B. 37, 124 (1904).

² L. D. RAMPINO u. F. F. NORD, Am. Soc. 63, 2745 (1941).

³ Wäßrige Suspensionen z. B. von Raney-Nickel, wie sie im Handel angeboten werden und überall Verwendung finden, sind zwar für viele präparative Zwecke ausreichend, haben aber je nach Art und Dauer der Lagerung recht unterschiedliche Hydrieraktivitäten.

⁴ L. K. FREIDLIN u. N. I. ZIMINOVA, Doklady Akad. SSSR 74, 955 (1950); C. A. 45, 1836 (1951).

⁵ D. V. SOKOLSKII u. S. T. BEZVERKHOVA, Doklady Akad. SSSR 94, 493 (1954); C. A. 49, 10029 (1955).

⁶ R. J. KOKES u. P. H. EMMETT, Am. Soc. 81, 5032 (1959).

⁷ US. P. 3 055 840 (1962), Engelhard Industries, Erf.: J. H. KOCH, jr.

US. P. 3 177 258 (1965), Engelhard Industries, Erf.: P. N. RYLANDER u. J. H. KOCH Jr.; C. A. 62, 14434 (1965).

⁸ S. NISHIMURA, Bull. Chem. Soc. Japan 34, 32 (1961).

Bei Hydrierungen in strömenden Systemen, vor allem also in der Gasphase, ist der Strömungswiderstand des im allgemeinen fest angeordneten Katalysators zu berücksichtigen. Man verwendet deshalb dazu vorzugsweise Trägerkatalysatoren, bei denen der Katalysator auf geformtem, formbeständigen Träger aufgezogen ist, sowie auch geformten Katalysator selbst.

Einen Überblick über die am häufigsten verwendeten Metall-Katalysatoren gibt Tab. 1, über Oxid- und Sulfid-Katalysatoren Tab. 4 (S. 27).

Alle diese Katalysatoren sind in zahlreichen Varianten im Handel; z. B. in der Bundesrepublik Deutschland bei der BASF, Ludwigshafen; Degussa, Hanau; Doduco, Sinsheim/Elsenz; Heraeus, Hanau; Hoechst-Ruhrchemie, Oberhausen; Houdry-Hüls, Marl; Kali-Chemie Engelhard, Hannover; Strem-Chemicals-Ventron, Karlsruhe.

Bei Edelmetall-Katalysatoren sind von bestimmten Mindestmengen an Trägersubstanz und Metall-Konzentration frei wählbar. Gebrauchte Katalysatoren werden häufig in firmeneigenen Scheideanstalten aufgearbeitet; zurückgewonnene Edelmetalle werden gutgeschrieben.

α_1) Metall- und Misch-Katalysatoren

Tab. 1: Metall-Katalysatoren und Mischkatalysatoren und deren Anwendungsbereiche

Metalle	Anwendungsformen	Druck [bar]	Temperatur [°C]	empfohlen für
a) Metalle Platin	Pt-Schwarz, Pt/C, Pt/Al ₂ O ₃ , PtO ₂	1–5	20–70	aromatische Nitro-Verbindungen aromatische u. heteroaromatische Systeme Carbonyl-Verbindungen alle Mehrfachbindungen reduktive Aminierungen Hydrogenolyse von Cyclopropanen, Phenyl-O-, Vinyl-O-, Allyl-O-Gruppen und Hydrazinen.
Palladium	Pd-Schwarz, Pd/C, Pd/Al ₂ O ₃ , Pd/SiO ₂ , Pd/CaCO ₃ , Pd/BaSO ₄ Lindlar-Katalysator, Rosenmund-Katalysator Pd-Seidenfibroin, Pd(OH) ₂ /BaSO ₄	1–5	20–70	aromatische Nitro-Verbindungen Azomethine Nitrile C,C-Mehrfachbindungen aromatische Ketone reduktive Aminierungen partielle und selektive Hydrierungen (arom. u. heteroarom. Systeme nur bei höheren Drucken und Temp.) alle C,O-, C, N-, C-Halogen-, N,O-, O,O- und S,S-Hydrogenolysen <i>Lindlar</i> -Katalysator für partielle Hydrierung von Alkinen und Hydrogenolyse von Allylperoxiden zu Allylalkoholen <i>Rosenmund</i> -Katalysator für Hydrierung von Carbonsäurechloriden zu Aldehyden
Rhodium	Rh/C, Rh/Al ₂ O ₃	1–3	20	aromatische u. heteroaromatische Systeme spez. Phenoläther Nitrile

Tab. 1 (1. Forts.)

Metalle	Anwendungsformen	Druck [bar]	Temperatur [°C]	empfohlen für
Ruthenium	Ru/C, Ru/SiO ₂	60–70 1	70–100 20	Phenole Phenoläther Aminophenole aromatische u. hetero- aromatische Systeme aliphatische Carbonyl-Ver- bindungen spez. Zucker
Nickel	Ni/SiO ₂ , Raney-Nickel W ₁ -W ₈ , Urushibara- Nickel	1–200	20–220	alle hydrierbaren Gruppen speziell aromatische u. heteroaromatische Systeme reduktive Aminierungen vielfach Alkine partiell Hydrogenolyse von Cyclo- propanen, Aryl- und Al- kylhalogeniden, C-S-, N-N- und N-O-Bindungen
Kobalt	Co/SiO ₂ , Co/Al ₂ O ₃ , Raney-Kobalt	90–200	60–150	Mono- u. Dinitrile Carbonyl-Verbindungen Oxime redukt. Aminierung von Car- bonyl-Verbindungen
Eisen	Fe, Fe-haltige Mischkatalysatoren, Raney-Eisen	10–200	350–530	Fischer-Tropsch-, Haber-Bosch-, Methanol-Syn- these u. a. technische Verfahren Alkine
Rhenium	Re-Schwarz, Raney- Rhenium	200	150–250	Hydrierung unsubstituierter, unverzweigter Fettsäuren u. ihrer Amide zu primären Alkoholen bzw. Aminen, sonst ohne Bedeutung
Kupfer	Cu/SiO ₂ , Raney- Kupfer	5	180	partielle Hydrierung stark unge- sättigter fetter Öle, sonst ohne Bedeutung
b) Mischkatalysatoren				
Platin, Rhodium	PtO ₂ /Rh ₂ O ₃ (Pt:Rh = 1:3)	1–5	20–70	aromatische u. hetero- aromatische Systeme bei geringer Tendenz zu Hydro- genolysen trotz gesteigerter Aktivität (z. B. Acetophenon → <i>1-Cyclohexyl-äthanol</i> ; Furfurylalkohol → <i>Tetrahydrofurfurylalkohol</i> etc.)
Palladium + 2. Platinmetall	Pt (Rh, Ru, Os, Ir) /Pd/C (Pt-Metall: Pd = 2:98)	1–3	20–70	alle mit Pd durchführbaren Hydrierungen u. Hydrogen- olysen bei erhöhter Substrat- und Reaktionsspezifität in Abhängig- keit vom beigemischten Metall, kein erkennbares Schema
Platin, Nickel	platinisiertes Raney-Nickel (~ 2% Pt)	1	20	Ketone, Oxime, hetero- aromatische Systeme unter milden Bedingungen

Platin-Katalysatoren:

Platin-Katalysatoren reagieren bereits bei 20° und Atmosphärendruck mit fast allen hydrierbaren Gruppen und sind daher für partielle und selektive Hydrierungen selten geeignet. Nicht angegriffen werden Carbonsäuren, Ester und Amide.

Platin-Schwarz wird i. a. durch Reduktion von Hexachloroplatin(IV)-säure mit Formaldehyd in Kalilauge oder durch Hydrierung in Wasser oder Eisessig bei 20° und niedrigem Druck hergestellt (vgl. ds. Handb., Bd. IV/2, S. 165). Die Reduktion mit Natriumborant gibt einen Katalysator, der gegenüber Alkenen doppelt so aktiv ist wie Platin(IV)oxid nach Adams¹; mit Tribenzyl-silan wird ein noch aktiveres Präparat² erhalten. Durch Reduktion in Gegenwart von Kohle, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid usw. entstehen entsprechende Träger-Katalysatoren.

Platin-Kohle dient meist für Flüssigphasen-Hydrierungen, Platin auf Aluminiumoxid oder Kieselgur für Reaktionen in der Gasphase.

Platin(IV)-oxid wird durch Zusammenschmelzen von Hexachloroplatin(IV)-säure oder ihrem Ammoniumsalz mit Natriumnitrat hergestellt (vgl. ds. Handb., Bd. IV/2, S. 165). Unvermeidliche Verunreinigungen mit basischen Natrium-Verbindungen beeinträchtigen die Aktivität. Daher gelingen Hydrierungen mit Platin(IV)-oxid am besten in saurem Milieu.

Promotoren:

Hydrierungen mit Platin werden durch Säuren beschleunigt. Aldehyde, Ketone und Alkene werden leichter hydriert, wenn man dem Reaktionsgemisch vor der Hydrierung des Platin(IV)-oxids zum Metall Zinn(II)-, Mangan(II)-, Cer(IV)-, Eisen(III)-chlorid oder Eisen(II)-sulfat zusetzt³. Die Hydrierung von Dimedon mit Platin-Schwarz oder auch Platin-Kohle wird durch etwas Hexachloroplatin(IV)-säure erheblich aktiviert⁴.

Palladium-Katalysatoren:

Palladium-Schwarz und Palladiumoxid bzw. -hydroxid, als solche oder auf Trägern niedergeschlagen, werden ebenso hergestellt wie die entsprechenden Katalysatoren der Platin-Reihe. Es sind die besten Katalysatoren für die Hydrierung von C-C-Mehrfachbindungen und für die meisten Hydrogenolysen. Auch Nitrile, Azomethine und viele andere Gruppen werden unter milden Bedingungen glatt hydriert, bei höheren Drucken auch Phenole, Phenoläther und andere aromatische Systeme. Da kein anderes Metall so modulationsfähig ist wie Palladium, benutzt man es besonders gern für partielle und selektive Hydrierungen. Über asymmetrische Hydrierungen mit Palladium/Seidenfibroin vgl. S. 99.

Promotoren:

Zusätze eines zweiten Platinmetalls können die Wirkung von Palladium modifizieren oder verstärken^{5, 6}. Hydrogenolysen, bei denen Säuren entstehen, gelingen besonders gut in stark basischem Milieu^{7, 8}. Hydrogenolysen von Alkoholen zu Alkanen verlaufen am schnellsten in Eisessig unter Zusatz von Schwefel- oder Perchlorsäure (unter „veresternden Bedingungen“)^{9, 10}.

Rhodium-Katalysatoren:

Rhodium-Katalysatoren eignen sich besser als alle anderen zur Hydrierung von Aromaten und Heteroaromaten unter Normalbedingungen zu den gesättigten Ringsystemen; Hydrogenolysen werden nur in relativ geringem Ausmaß beobachtet. Oft kann in neutralem oder auch basischem Milieu gearbeitet werden, während Platin Aromaten unter milden Bedingungen meist nur in saurem Milieu hydriert. Der Nishimura-Katalysator hat sein Aktivitätsmaximum wie reines Platin im sauren Milieu (z. B. Eisessig), ist aber bei Ringhydrierungen deutlich aktiver. Spuren von Lithium-Ionen erhöhen die Selektivität und hemmen z. B. unerwünschte Hydrogenolysen aromatischer Äther oder Amine (vgl. S. 173)¹¹.

Ruthenium-Katalysatoren:

Ruthenium-Katalysatoren eignen sich wie Rhodium und Platin zur Hydrierung aromatischer Systeme. Obgleich härtere Bedingungen erforderlich sind, finden Hydrogenolysen von Amino- oder Hydroxy-Gruppen nur

¹ H. C. BROWN u. C. A. BROWN, *Am. Soc.* **84**, 1494 (1962).

² R. W. BOTT, C. EABORN, E. R. A. PEELING u. D. E. WEBSTER, *Pr. chem. Soc.* **1962**, 337.

³ E. B. MAXTED u. S. AKHTAR, *Soc.* **1959**, 3130.

⁴ A. L. LIBERMANN u. B. A. KAZANSKII, *Bull. Akad. Sci. USSR, Classe sci. chim.* **1946**, 77; *C. A.* **42**, 5861 (1948).

⁵ J. R. VAUGHAN JR., J. KRAPCHO u. J. P. ENGLISH, *Am. Soc.* **71**, 1885 (1949).

⁶ J. G. YOUNG u. W. H. HARTUNG, *J. Org. Chem.* **18**, 1659 (1953).

⁷ F. ZYMALKOWSKI, Th. SCHUSTER u. H. SCHERER, *Ar.* **302**, 273 (1969).

⁸ H. MÖHRLE u. F. SPECKS, *Ar.* **308**, 25 (1975).

⁹ K. W. ROSENBLIND u. E. KARG, *B.* **75**, 1850 (1942).

¹⁰ K. KINDLER et al., *Ar.* **270**, 353, 410 (1932); *B.* **68**, 2241 (1935); **74**, 315 (1941); *A.* **554**, 9 (1943).

¹¹ S. NISHIMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 240 (1971).