

CCA-653

541.128.13:546.137-33

Notiz

## Über katalytische Hydrierung von Perchlorsäure

*Lj. Butula und I. Butula*

*Pharmazeutisch-Biochemische Fakultät der Universität Zagreb und  
Forschungsabteilung der Pharmazeutisch-Chemischen Werke PLIVA Zagreb,  
Kroatien, Jugoslawien*

Eingegangen am 7. December 1970

Zur Aktivierung der mit Platinmetalle katalysierten Hydrierungen wird manchmal Perchlorsäure eingesetzt. Jetzt wurde gefunden dass sie selbst unter bestimmten Bedingungen an Palladium oder Rhodium nicht aber an Platin zu Salzsäure hydriert werden kann.

Perchlorsäure wird wie auch andere starke Säuren, zur Aktivierung der mit Platinmetallen katalysierten Hydrierungen verwendet<sup>1</sup>. Es wird angenommen, daß die starken Säuren dabei an der Bildung von Zwischenprodukten mit dem Substrat oder (und) mit dem Katalysator beteiligt sind<sup>2</sup>.

Im Rahmen unserer Experimentalarbeiten über Hydrierungen in Gegenwart von Perchlorsäure wurde manchmal ein höherer Wasserstoffverbrauch als der Theorie entsprach festgestellt. Dies geschah bei einigen Hydrierungen von Benzimidazolen zu 4,5,6,7-Tetrahydro-benzimidazolen<sup>3</sup>, sowie beim Hydrieren von Phthalimiden zu Phthalimidinen<sup>4</sup>, da hier vorteilhaft mit mehr als äquimolaren Mengen an starken Säuren hydriert wird. Nun wurde bei näheren Untersuchungen festgestellt, daß Perchlorsäure selbst unter bestimmten Bedingungen zu Salzsäure, gemäß Gleichung:



hydriert wird. Gall und Manchot<sup>5</sup> konnten Natrium-perchlorat an Platin-Mohr nicht hydrieren, Kalium-perchlorat wurde an Raney-Nickel unter Anwendung hoher Drucke und Temperaturen hydriert<sup>6</sup>.

Wie unsere Versuche zeigen (Tabelle I), ist die Hydrierung von der Art des verwendeten Katalysators sowie von der Temperatur und dem Lösungsmittel abhängig.

An Platin, Palladium bzw. Rhodium in Wasser findet keine Hydrierung statt. An Palladium wie auch an Rhodium in Eisessig ist die Hydrierungsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur vernachlässigbar klein, steigt aber wesentlich mit der Erhöhung der Temperatur, sodaß die Hydrierungen in relativ kurzer Zeit beendet sind.

Das bedeutet, daß Hydrierungen in Gegenwart von Perchlorsäure unter üblichen Bedingungen (Raumtemperatur und Normaldruck) normal verlaufen, während bei höherer Temperatur mit einer Reduktion der Perchlorsäure unter einem Mehrverbrauch von Wasserstoff gerechnet werden muß.

TABELLE I

Hydrierung von 10 mMol  $\text{HClO}_4$  (als 70-proz. Säure eingesetzt) an  $\text{PtO}_2$ , 5-proz.  $\text{Pd/BaSO}_4$  und 10-proz. Rh/Kohle Katalysator während 20 Std. bei Normaldruck

Ver- such	Katalysator		Lösungsmittel	Temp. °C	$\text{H}_2$ -Auf- nahme ml
	Art	g			
1	$\text{PtO}_2$	0,15	Wasser	60	keine
2		0,15	Eisessig	60	"
3	$\text{Pd/BaSO}_4$	1,0	Wasser	60	"
4	"	1,0	Eisessig	20	"
5	"	1,0	"	60	930
6	Rh/Kohle	1,0	Wasser	20	keine
7	"	1,0	Eisessig	60	925

Nach Bestimmung der Chlor-Ionen-Menge in dem Hydriergemisch kann dann eine Korrektur des Wasserstoffverbrauches vorgenommen werden. Aktivierungsbetrachtungen der Hydrierungskinetik werden dadurch erleichtert.

## LITERATUR

1. F. Zymalkowski, *Katalytische Hydrierungen im Organischchemischen Laboratorium*, Enke-Verlag, Stuttgart, 1965, S. 109.
2. K. Kindler, H.-G. Helling und E. Sussner, *Ann. Chem.* **605** (1957) 200.
3. I. Butula, (für Rhein-Chemie Rheinau, Mannheim) *Deutsche Offenlegungsschrift* 1, 913.184; cf. *C. A.* **72** (1970) 111472 m.
4. I. Butula, Lj. Butula und D. Kolbach, in Vorbereitung.
5. H. Gall und W. Manchot, *Ber.* **58** (1925) 482.
6. J. Aubry, *Bull. Soc. Chim. France* (5) **5** (1938) 1333.

## IZVOD

## Katalitičko hidriranje perklorne kiseline

Lj. Butula i I. Butula

Za aktiviranje katalitičkih hidriranja na platinskim metalima upotrebljava se pored ostalih jakih kiselina i perklorna kiselina. Sada je nađeno da se perklorna kiselina pod određenim uvjetima može na katalizatorima paladija ili rodija, ali ne i platine, hidrirati u solnu kiselinu.

FARMACEUTSKO-BIOKEMIJSKI FAKULTET  
SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

I

ISTRAŽIVAČKI INSTITUT

•PLIVA«, TVORNICA FARMACEUTSKIH I KEMIJSKIH  
PROIZVODA  
ZAGREB

Primljeno 7. prosinca 1970.