

Contribució a l'estudi de les unions dobles

HIDROGENACIÓ CATALÍTICA DELS DERIVATS AROMÀTICS AMB UNA UNIÓ ETILÈNICA

L'addició d'hidrogen a les unions dobles facilitada per catalisadors és coneguda des dels treballs clàssics de Sabatier i Senderens que l'efectuaren principalment per l'acció dels metalls del grup del Ferro finament dividits i a altes temperatures. Fokin (1) i Paal (2) efectuaren per primera vegada la hidrogenació a la temperatura ordinària empleant com a catalisadors el negre de Platí i el Pal·ladi col·loidal respectivament. La hidrogenació de les unions etilèniques pel negre de Platí ha estat generalisada per Willstätter i convertida en mètode clàssic per la determinació de les unions etilèniques.

La hidrogenació de l'anell del benzè a la temperatura ordinària no fou considerada possible fins que Willstätter i Hat (3) la realisaren usant com a catalisador el negre de Platí i com a solvent l'àcid acètic glacial.

Els resultats negatius anteriorment obtinguts feren suposar un paral·lisme entre la reacció de Beayer (oxidació dels derivats etilènics pel permanganat) i les hidrogenacions catalítiques a baixes temperatures. Aquesta no hidrogenació de les seves unions dobles constitueix un nou caràcter específic de l'anell del benzè.

Al començar nostres investigacions ens proposem l'estudi del mecanisme íntim d'aquesta hidrogenació catalítica. Com a preliminar hem determinat la relació entre les

(1) *Jour. Rus de Quim.* V. 38, p. 406 (1906) i V. 39 p. 608 (1907).

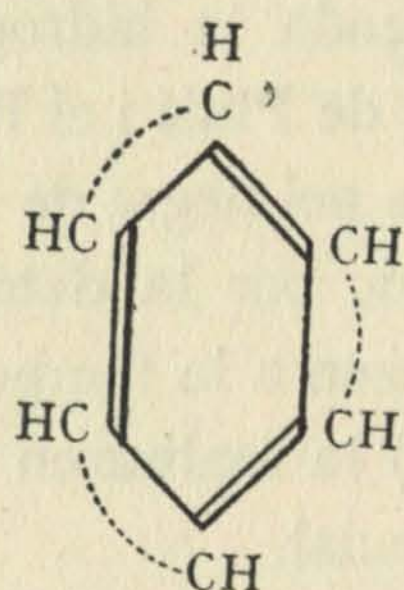
(2) *Ber.* V. 38, p. 1406 (1905) i 40 p. 2209 (1907) i altres.

(3) *Ber.* 35 p. 1464.

velocitats de reacció en fret, de les unions etilèniques i de les unions benzèniques en presència dels catalisadors fins ara usats. A aquest fi hem efectuat la hidrogenació dels derivats aromàtics amb una unió etilènica. Com a catalisadors hem empleat el negre de Platí, el negre de Pal·ladi i el Pal·ladi col·loidal; hidrogenant amb aquests catalisadors l'àcid cinàmic i l'engenol (1).

Com a resultat de la primera part de nostre treball, hem trobat que el negre de Platí catalisa sensiblement amb la mateixa velocitat la hidrogenació de les unions etilèniques i la de les unions dobles del benzèn. El Pal·ladi tant en forma de negre com en forma de col·loide catalisa amb una velocitat tal volta major que la del Platí la hidrogenació de les unions etilèniques, mentre que la hidrogenació del benzèn no la catalisa; En aquest punt no estem conformes amb els resultats obtinguts per Wieland (2) que en la seva contestació al treball de Willstätter (3) pretén que el Pal·ladi catalisa la hidrogenació del benzèn per manera anàloga al negre de Platí.

La hipòtesi admesa, generalment, per explicar el caràcter aromàtic del benzèn, això és la propietat de funcionar com a cos saturat en la major part de les reaccions amb tot i tenir manca d'hidrogen, és la de Thiele. Aquesta admet el benzèn com a un exagon amb tres unions dobles en la qual cada àtom de carboni satura la valència residual que posseeix, per ésser afegit amb un altre carboni per dues valències principals, amb la valència residual de l'àtom de carboni veí; la unió d'aquestes valències residuals fa equivalents les unions senzilles amb les dobles.



Aquesta compensació en les unions dóna a l'anell la seva estabilitat característica i fa que les unions dobles no donguin amb la mateixa facilitat les reaccions d'addició amb què les donen les unions olefíniques, per manca als seus àtoms de carboni les afinitats residuals lliures que funcionen com a centres d'atracció pels àtoms o radicals que en aquestes reaccions s'afegeixen.

(1) Si en el curs d'aquestes hidrogenacions hem entrat, en certa manera, en el camp d'investigació de Willstätter i Wieland, és que ens hi ha forçat la necessitat de fonamentar nostres treballs posteriors.

(2) Ber. 45, p. 2615.

(3) Loc. cit.

D'aquí es dedueix que per obtenir l'addició a les unions dobles del benzè deurem emprar reactius suficientment enèrgics que, fent saltar l'unió de les valències residuals, deixi lliures els centres d'atracció pels àtoms que ha de saturar la unió doble. Així s'explica que el benzè que no dóna la reacció de Beayer ni cap altra de les reaccions suaus de les unions olefíniques, addicioni tres molècules de Clor, Brom i dongui amb l'ozó un triozonit.

La diferència que hem trobat en la distinta manera de funcionar el Platí i el Pal·ladi com a catalisadors per l'addició d'hidrogen a les unions dobles l'expliquem suposant que en presència del negre de Platí la reacció és d'una energia tal que saltant la unió de les valències residuals produeix l'addició d'hidrogen a les unions dobles de l'anell; mentre que en presència del Pal·ladi tant en forma de negre com col·loidal la reacció per ésser molt més suau, no produeix l'addició més que en les unions olefíniques;

Aquesta diferència en la manera de catalisar les hidrogenacions el Platí i el Pal·ladi finament dividits l'expliquem per la distinta concentració de l'hidrogen absorbit per les partícules metàl·liques; en la superfície de la partícula del Pal·ladi la concentració de la fase hidrogen ha de ésser forçosament més petita que en la superfície del Platí per ésser el compost de l'hidrogen amb el Pal·ladi d'una relativa estabilitat i tenir una tensió d'hidrogen segurament inferior a la del compost anàleg de Platí que es podria admetre format en la superfície de la partícula metàl·lica (1). En prova d'aquesta hipòtesi tenim la forma de la curva de velocitat d'hidrogenació dels compostos aromàtics amb una unió etilènica. Aquesta curva no presenta cap inflexió en el punt corresponent a l'entrada d'una molècula d'hidrogen (com deuria correspondre per ésser la primera part de la hidrogenació la formació del compost aromàtic amb cadena saturada) quan s'emplea com a catalisador el negre de Platí; passa en canvi en aquest punt d'una velocitat notable a una infinitament petita o igual a zero quan s'emplea el Pal·ladi; aquest fet s'explica admetent que és tan grossa la concentració de la fase hidrogen en contacte del Platí que la reacció d'hidrogenació és instantània comparada amb la velocitat de les partícules de Platí que puguen a la superfície a saturar-se d'hidrogen, la velocitat del qual és la que hem amidat com a velocitat de reacció.

El fet pel qual no s'haguera aconseguit la hidrogenació de l'anell benzènic en solució etèria l'expliquem per la disminució de la tensió parcial de l'hidrogen en la seva fase gaseosa per ésser diluït amb els vapors de l'èter; la reacció es va aconseguir així que s'empleà un solvent de tensió de vapors més petita.

(1) La curva d'absorció del Pal·ladi per l'hidrogen prova segons Ostwald (*Lehrb. de alg. Ch.* II, 3, 109) la formació d'una solució sòlida; mentre que la curva del Platí (Moud, Ramsay i Shields-*Zeitsch. f. phys. Ch.* 19, 25 (1896) demostra que en aquest cas se tracta solament d'un fenomen d'absorció.

PART EXPERIMENTAL

I. — *Preparació dels catalisadors*

Negre de Platí. — Fou preparat per reducció del cloroplatinat sòdic en solució alcalina amb formaldehid, segons el mètode de Willstätter i Hat (1).

Negre de Paladi. — Per la preparació del negre de Pal·ladi vam modificar el mètode de Wieland (2) empleant per la reducció el Formiat sòdic, en comptes de l'àcid fòrmic i el llexiu en parts separades, evitant d'aquesta manera la formació de l'òxid pal·ladiós per efectuar-se tota la reducció en solució neutra.

4 grams de Clorur de pal·ladi foren dissolts en 100 c.c. d'aigua, a la solució hi afegírem el doble de la quantitat calculada de Formiat sòdic (2 mol.) dissolt en 50 c.c. d'aigua. La mescla fou escalfada durant mitja hora al bany de maría, el Pal·ladi reduït se precipita al fons del matràs i es renta per decantació fins que desapareix la reacció del clor en les aigües de loció; després se filtra a la trompa i s'asseca al dessecador de buit, tenint la precaució d'obrir el dessecador en atmòsfera de nitrogen.

Pal·ladi col·loidal. — Fou preparat pel mètode de Kelber i Schwarz (3) per reducció del clorur pal·ladiós en presència d'un col·loide protector.

II. — *Hidrogenació de l'àcid cinàmic*

Totes les hidrogenacions foren efectuades amb l'aparell de Willstätter.

Hidrogenació pel negre de Platí. — 2'5 grams d'àcid cinàmic foren dissolts en son pes d'àcid acètic cristal·lizable i a la solució s'hi afegixen 0'2 grams de negre de Platí, introduint la mescla dins la pera d'hidrogenar. Posat en marxa l'aparell s'amida en intervals regulars de temps el volum d'hidrogen absorbit. La reacció acabà a les 18 hores quan havia desaparegut un volum de 1622 c.c. d'hidrogen (amidats a 710 mm. i 20°) essent la quantitat calculada per l'absorció de quatre molècules d'hidrogen 1635 c.c. a la mateixa pressió i temperatura. La curva de velocitat de la reacció no presenta cap punt d'inflexió.

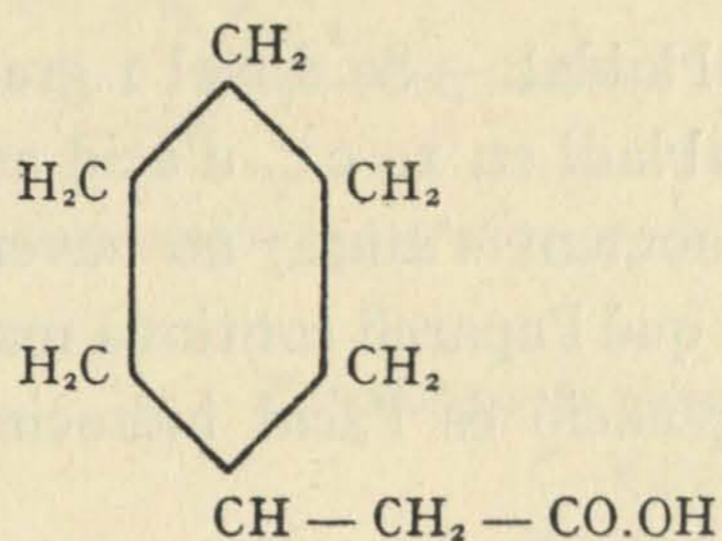
A l'acabar la hidrogenació es recollí el contingut de la pera dins un matràs, del qual se va destil·lar l'àcid acètic quantitativament al buit i a baixa temperatura. El residu

(1) Ber. 45, p. 1464.

(2) Ber. 45, p. 484.

(3) Ber. 45, p. 1946.

és un cos oleós que se solidifica en mescla frigorífica formant cristalls que's fonen a 11°6, punt de fusió que no canvia si es somet el cos a una purificació dissolent-lo en alcohol i precipitant-lo per l'èter. Tant la quantitat d'hidrogen absorbida com l'anàlisi elemental demostren que aquest cos és l'àcid descrit per Zelinsky (1). β. Hexahidrofènilpropioníc (Acid octohidrocinàmic.)



0'1430 gr. de l'àcid produeixen 0'1300 gr. de H₂O i 0'1618 de CO₂

<i>Trobat</i>	<i>Calculat per la fórmula C₉H₁₆O₂</i>
C—69'00	C—69'23
H—10'17	H—10'25

Per caracterisar l'àcid fou obtinguda la sal de plata precipitant la solució alcoòlica de la sal sòdica de l'àcid, obtinguda per neutralisació de l'àcid lliure per sosa, pel nitrat de plata. La sal precipita amorfa i no pogué ésser cristal·lisada per manca de solubilitat en tots els solvents.

0'1180 de sal produeixen 0'0482 gr. de Ag.

<i>Trobada</i>	<i>Calculada per C₉H₁₅O₂Ag</i>
Agua %—40'85	40'11 %

L'àcid presenta les solubilitats i la olor característiques dels àcids grassos de semblants nombre d'àtoms de carboni, essent aquest un cas on se comprova molt bé la influencia de l'anell del benzèn en les propietats organolèptiques dels cossos.

Hidrogenació pel negre de Pal·ladi. — 1 gram d'àcid cinàmic dissolt en 1 gram d'àcid acètic fou sotmès a la hidrogenació en presencia de 0'1 gram de negre de Pal·ladi. Als 75 minuts s'atura totalment l'absorció de l'hidrogen, en 4 hores més que continua marxant l'aparell no's nota cap disminució en el volum de l'hidrogen. L'ab-

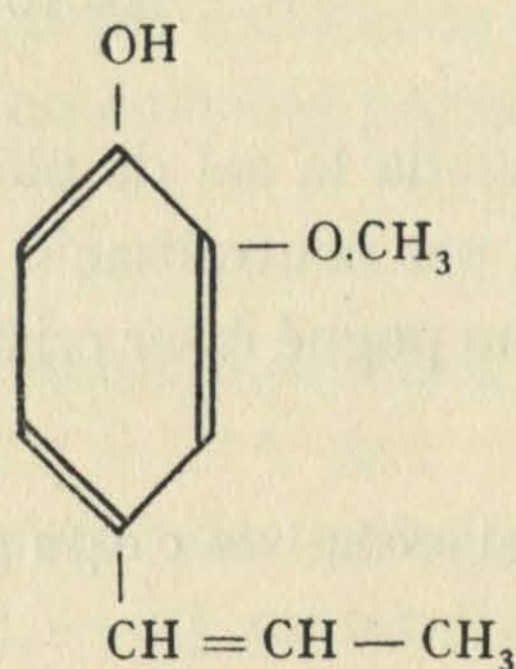
(1) Ber. 41, p. 2676.

sorció és de 150 c.c. (a 20° i 710 mm.) La curva de reacció és sensiblement recta fins al punt en què la reacció s'atura bruscament. El volum necessari d'hidrogen per la formació de l'àcid β Fenilpropiòlic (àcid hidrocinàmic) és de 169 c.c. (a 20° i 710 mm.) El producte d'hidrogenació isolat per evaporació previa de l'àcid acètic i precipitació d'alcohol a l'aigua és un cos cristal·lí que fon a 47° (L'àcid hidrocinàmic és un cos que fon a 48°).

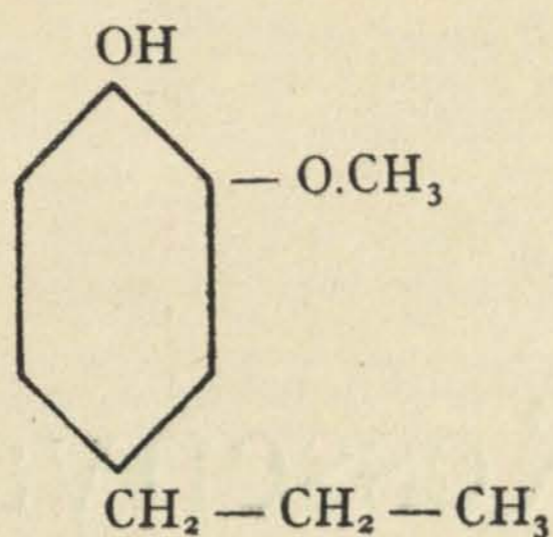
Hidrogenació pel Pal·ladi col·loidal. — Se dissol 1 gram d'àcid cinàmic en una solució de 0'1 gr. de col·loide de Pal·ladi en 10 c.c. d'àcid acètic. La hidrogenació camina durant una hora, i en aquest moment s'atura; no havent-hi hagut més absorció d'hidrogen durant altres 6 hores en què l'aparell continua marxant. Havien estat absorbits 200 c.c. i el producte d'hidrogenació és l'àcid hidrocinàmic.

III. — Hidrogenació de l'Engenol

Hidrogenació pel negre de Platí. — 2 grams d'Engenol



foren dissolts en la mateixa quantitat d'àcid acètic i sotmesos a l'hidrogenació en presència de 0'2 grams de negre de Platí. A les 30 hores s'havien absorbit 1900 c.c. d'hidrogen (20° i 710 mm.); la reacció que encara anava molt lentament fou interrompuda; el volum d'hidrogen calculat per la hidrogenació de les quatre unions dobles és de 1230 cc; (20° i 710 mm.) El producte d'hidrogenació es diluí en éter i es mesclà amb llexiu diluït de sosa per separar l'àcid acètic; la solució eteria es va assecar amb clorur de calci i es va evaporar; el residu oliós fou sotmès a la destil·lació fraccionada a 12 mm. de pressió; a 63° passa un producte encara no ben estudiat; a 125° passa amb bon rendiment un cos qui en anàlisi elemental correspon a la fórmula del 3 *propan-1-oximetil-ciclohexanol* (octohidroengenol);

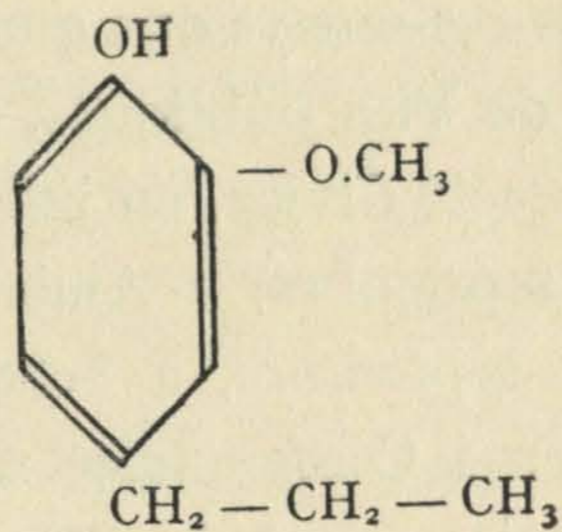


0.270 gr. de substancia produeixen 0.1301 gr. de H_2O i 0.3254 de CO_2

<i>Trobat</i>	<i>Calculat per la fórmula $C_{10}H_{20}O_2$</i>
C—69.96	C—69.76
H—11.36	H—11.62.

Aquest cos, no descrit fins ara, és un oli incristal·lizable, que's pot mesclar en totes proporcions amb àcid acètic, alcohol i èter; insoluble en l'aigua i en l'èter de petroli.

Hidrogenació pel negre de Pal·ladi. — 4 grams d'engenol dissolts en son pes de àcid acètic foren hidrogenats en presència de 0.4 grams de negre de Pal·ladi. A les 8 hores havien estat absorbits 650 c.c. d'hidrògen (20° i 710 mm.) aturant-se en aquest punt la reacció. La quantitat calculada per la formació del 2 oximetil-3-oxipropilbenzol (hidroengenol)



és de 615 cc; (20° i 710 mm.) El producte de reducció que fou isolat per destil·lació a la pressió atmosfèrica passa entre 244° i 245°. (L'hidroengenol destil·la als 240°-241° (1).

JOSEP SUREDA BLANES

Laboratori químic de la Junta per a l'Ampliació d'Estudis, Madrid.

(1) Beilstein-Haubd, d. org. Chem. II, p. 969.