

307. Wl. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XVII. Mitteilung: Hydrogenisation aliphatischer Verbindungen mit einer Äthylenbindung in Gegenwart von Kupferoxyd.

(Eingegangen am 27. Mai 1909.)

Beim Durchleiten von Äthylen-Kohlenwasserstoffen mit Wasserstoff durch eine Röhre mit reduziertem Kupfer findet nach den Versuchen von Sabatier und Senderens¹⁾ Hydrogenisation zu Grenzkohlenwasserstoffen statt. Diese Hydrogenisation erleiden aber nur diejenigen Äthylen-Kohlenwasserstoffe, welche an der Doppelbindung den Komplex CH_2 enthalten; andere Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, wie z. B., Trimethyläthylen, β -Hexen u. dergl., binden in Gegenwart von Kupferoxyd keinen Wasserstoff. Dasselbe Verhalten bei der Hydrogenisation der Äthylendoppelbindung haben Sabatier und Senderens auch durch ihre Versuche über die Hydrogenisation der Seitenketten in cyclischen Verbindungen, in Gegenwart von reduziertem Kupfer, bestätigt.

Ogleich man zur Umwandlung der Doppelbindung in eine einfache Bindung mit Erfolg einen anderen Katalysator — Nickel oder Nickeloxyd — benutzen kann, gibt es doch einzelne Fälle, in denen die letztgenannten Katalysatoren sich nicht brauchbar erweisen. Wenn wir z. B. die Hydrogenisation der Doppelbindung einer Seitenkette in einer ungesättigten cyclischen Verbindung beabsichtigen und dabei als Katalysator Nickel oder Nickeloxyd anwenden, wird zugleich mit der Hydrogenisation der Äthylenbindung auch eine Hydrogenisation des aromatischen oder des ungesättigten cyclischen Kernes vor sich gehen, und wir erhalten schließlich das Produkt einer völligen Hydrogenisation der cyclischen Verbindung.

Von diesen Betrachtungen ausgehend, untersuchte ich in meinem Hochdruckapparat in Gegenwart von Kupferoxyd die Hydrogenisation einiger Verbindungen, welche Äthylendoppelbindungen enthalten. Kupferoxyd erwies sich dabei, wie meine Versuche zeigten (s. die folgende Mitteilung über die Hydrogenisation aromatischer Säuren), als ein besserer Katalysator, als reduziertes Kupfer, und ich erlaube mir daher, dasselbe als Katalysator bei der Hydrogenisation von Äthylendoppelbindungen bei hohen Drucken zu empfehlen.

Hydrogenisation des Äthylens.

Wenn man in den Hochdruckapparat, welcher 2—3 g reduziertes Kupfer oder besser Kupferoxyd enthält, ein Gemisch von 67.3%

¹⁾ Ann. chim. phys. [8] 4, 347 [1905].

Äthylen und 32.7% Wasserstoff bis zu einem Druck von 60 Atm. einpumpt, beobachtet man beim Erhitzen des Apparates auf 180° eine ziemlich langsame Druckverminderung. Nach etwa 6 Stunden hört die Reaktion scheinbar auf, und während der folgenden 12 Stunden ist keine Druckveränderung zu bemerken. Nach dem Erkalten betrug der Druck gegen 40 Atm., und die Analyse des im Apparat enthaltenen Gases zeigte, daß dasselbe, außer unverändertem Äthylen (das im Überschuß genommen war), aus Äthan mit einer Beimengung von Wasserstoff und vielleicht von Methan bestand. Wenn man statt des Kupferoxyds zur Hydrogenisation des Äthylens unter Druck Nickeloxyd oder reduziertes Nickel nimmt, findet trotz der möglichst niedrigen Temperatur von 130—140°, zugleich mit der Hydrogenisation des Äthylens, auch eine Spaltung eines gewissen Teiles des gebildeten Äthans zu Methan statt, so daß man schließlich immer ein Gemisch von Äthan und Methan erhält.

Unter gewöhnlichem Druck geht die Hydrogenisation des Äthylens in Gegenwart von Kupferoxyd sehr langsam vor sich, weshalb die Reaktion in dieser Form auch keine praktische Bedeutung haben kann.

Hydrogenisation des Trimethyl-äthylens, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_3$.

Zu den Versuchen wurde käufliches, vor dem Versuche frisch destilliertes Trimethyläthylen mit dem Sdp. 36—38° genommen. In den Apparat wurden 40 g des Amylens, 3 g Kupferoxyd oder reduziertes Kupfer und Wasserstoff bis zu einem Druck von gegen 100 Atm. eingeführt. Die Reaktion wurde bei 300° vollzogen und war nach 12 Stunden beendet. Das Reaktionsprodukt entfärbte nicht Kaliumpermanganat, addierte kein Brom und bestand beinahe ausschließlich aus dem Grenzkohlenwasserstoff Isopentan mit dem Sdp. 30—32°. Folglich geht die Hydrogenisation der Doppelbindung unter Druck mit Kupferoxyd oder reduziertem Kupfer als Katalysator bis zu Ende, unabhängig von der Konstitution des Äthylen-Kohlenwasserstoffs, während bei einer Hydrogenisation unter gewöhnlichem Wasserstoffdruck dies nicht der Fall ist.

Außer dem Hauptprodukt der Reaktion, dem Grenzkohlenwasserstoff, konnte ich die Bildung einer geringen Menge eines anderen Produktes bemerken, welches nach seiner Analyse und seinen andern Eigenschaften mit großer Wahrscheinlichkeit als ein tertiärer Alkohol angesehen werden kann. Nach dem Abdestillieren des Kohlenwasserstoffs bleibt im Destillierkolben immer etwas weniger als 1 g einer bei gegen 100° siedenden Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit löst sich in Wasser, entfärbt nicht Kaliumpermanganat, verbindet sich

nicht mit Brom, entwickelt mit Natrium Wasserstoff und hat den Geruch des tertiären Amylalkohols — des Dimethyl-äthyl-carbinols. Die geringe Menge des Produktes, die ich in Händen hatte, erlaubte mir nicht, dasselbe in reinem Zustande zu erhalten, doch kann man aus der Analyse, mit Berücksichtigung der andern Eigenschaften, schließen, daß wir wahrscheinlich einen Alkohol vor uns haben.

0.1750 g Subst.: 0.4692 g CO₂, 0.2150 g H₂O.

C₅H₁₂O. Ber. C 68.18, H 13.61.

Gef. » 72.12, » 13.65.

Um dieses Produkt in einer zur Untersuchung genügenden Menge zu erhalten, ist eine sehr große Zahl von Hydrogenisationsversuchen des Amylens erforderlich, die ich in nächster Zeit auszuführen auch beabsichtige. Die Bildung eines Alkohols aus Amylen bei dessen Hydrogenisation in Gegenwart von Kupferoxyd kann durch einen dabei stattfindenden Hydratationsprozeß erklärt werden, und muß unzweifelhaft von Interesse sein, obgleich einzelne angestellte Versuche einer Hydratation des Amylens, mit Tonerde als Katalysator und Wasser, bis jetzt negative Resultate gaben. Erhitzen des Amylens mit Wasser und Kupferoxyd gibt keine größere Ausbeute an tertiärem Alkohol.

Hydrogenisation der Ölsäure.

Bei der Hydrogenisation des Natriumsalzes der Ölsäure im Hochdruckapparat in Gegenwart von Kupferoxyd erhält man feste Stearinsäure mit dem Schmp. 64—67°.

Hydrogenisation des Tetrahydro-benzols, C₆H₁₀.

Das Tetrahydrobenzol wurde katalytisch aus Hexahydrophenol, durch Erhitzen des letzteren nach meinem Verfahren mit Tonerde im Hochdruckapparat erhalten¹⁾, und mit Kupferoxyd oder reduziertem Kupfer und Wasserstoff im Apparat erhitzt. Der maximale Wasserstoffdruck während des Versuches betrug 187 Atm. bei 400°, die Dauer des Versuches war 12 Stunden. Trotz der langen Versuchsdauer, des großen Druckes und der hohen Temperatur fand keine Bindung des Wasserstoffs statt, und das Reaktionsprodukt bestand aus unverändertem Tetrahydrobenzol mit dem Sdp. 80—81° und einer sehr geringen Menge (gegen 1 g) von Kondensationsprodukten.

Die angeführten Versuche zeigen, daß der Wasserstoff, in Gegenwart von Kupferoxyd als Katalysator und unter Druck, sich nur bei ungesättigten Verbindungen mit einer Doppelbindung in einer

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 1296 [1905].

aliphatischen Kette anlagern kann; von aromatischen Verbindungen, sowie auch von hydroaromatischen, mit Doppelbindungen im Kerne, wird Wasserstoff auch unter Druck in Gegenwart von Kupferoxyd als Katalysator nicht gebunden: er kann sie nicht hydrogenisieren.

St. Petersburg, 30. März/12. April 1909. Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie.

308. Wl. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XVIII. Mitteilung: Hydrogenisation des Fluorens, Acenaphthens und Retens mit Nickeloxyd.

(Eingegangen am 24. Mai 1909.)

In einer meiner vorhergehenden Arbeiten habe ich in Gemeinschaft mit W. Jakowlew und L. Rakitin¹⁾ gezeigt, daß das Naphthalin, Anthracen und Phenanthren im Hochdruckapparat in Gegenwart von Nickeloxyd eine vollständige Hydrogenisation, d. h. unter Bildung von Dekahydronaphthalin, Perhydroanthracen und Perhydrophenanthren, erleiden; den letzteren Kohlenwasserstoff gelang es uns dabei zum erstenmal in einem solchen Zustande zu erhalten, daß er nach seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften vollkommen dem Perhydrophenanthren von der Formel $C_{14}H_{24}$ entsprach.

Mit Berücksichtigung dieser Ergebnisse unternahm ich die Untersuchung der Hydrogenisation anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit mehreren, mit einander auf verschiedene Art verbundenen, aromatischen Kernen mittels Wasserstoff unter hohem Druck, denn einerseits geht die Hydrogenisation in Gegenwart von reduziertem Nickel unter gewöhnlichem Druck nicht bis zu Ende, andererseits aber ist die gewöhnliche Methode der Hydrogenisation kondensierter, aromatischer Kohlenwasserstoffe mittels Phosphor und Jod sehr umständlich und nicht immer zuverlässig. So z. B. geht die Hydrogenisation des Phenanthrens in diesem Falle nicht bis zu Ende, und es bildet sich dabei, wie die Versuche von Schmidt und Metzger²⁾, sowie von Ipatiew und Rakitin³⁾ zeigen, kein Perhydrophenanthren. Ebenso geht auch die Hydrogenisation des Fluorens nicht immer bis zu Ende, wie es die Versuche von J. Schmidt und E. Fischer zeigen⁴⁾, und wenn dabei unter gewissen Bedingungen Perhydrofluoren auch erhalten wird, enthält dasselbe Beimengungen

¹⁾ Diese Berichte **41**, 997 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 1289 [1907].

³⁾ Diese Berichte **41**, 996 [1908]. ⁴⁾ Diese Berichte **41**, 4227 [1908].