

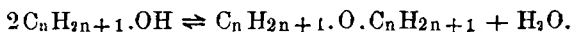
## Mitteilungen.

### 517. W. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.

#### XX. Dehydratation cyclischer Alkohole.

(Eingegangen am 12. November 1910.)

Als Katalysator für eine katalytische Dehydratation von Alkoholen hatte ich schon im Jahre 1903 Tonerde angewandt<sup>1)</sup> und dabei in einer Reihe von Versuchen gezeigt, daß man in Gegenwart von Tonerde bei einer Temperatur von 350—360° theoretische Ausbeuten an Äthylen-Kohlenwasserstoffen aus den entsprechenden aliphatischen, sowie auch cyclischen Alkoholen<sup>2)</sup> erhalten kann. Bald darauf zeigte ich<sup>3)</sup>, daß nicht jede Tonerde mit derselben Leichtigkeit die Dehydratation der Alkohole hervorruft, und daß als ein guter Katalysator nur eine gefällte Tonerde (ich habe immer mit gefällter Tonerde gearbeitet) wirken kann, welche nach einem schwachen Glühen noch die Fähigkeit bewahrt, sich beim Erwärmen leicht in Alkalien und Salzsäure zu lösen. Außerdem zeigte ich, daß in Gegenwart von Tonerde aus den Alkoholen zunächst Äther gebildet werden, welche sich sodann in Wasser und Äthylen spalten, und daß die erste Phase dieser katalytischen Reaktion eine umkehrbare Reaktion ist.



Zu gleicher Zeit schlug ich als bequeme Methode zur Darstellung von Methyläther vor, Methylalkohol und Tonerde in meinem Hochdruckapparat zu erhitzen.

Sodann hatte ich Versuche über die Einwirkung von Tonerde und anderen Metalloxyden auf Säuren der Methan-Reihe angestellt<sup>4)</sup>, wobei, wie ich zeigte, Ketone gebildet werden.

Nachdem ich auf diese Weise schon vor mehreren Jahren Tonerde als Katalysator anzuwenden begonnen hatte, erschienen in den letzten Jahren (seit 1908) Arbeiten von Senderens<sup>5)</sup>, in denen er mitteilt, daß der geeignetste Dehydratationskatalysator nicht amorpher Phos-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 2016, 1990 [1903].

<sup>2)</sup> **ZK** **38** [1906]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **37**, 2990 [1904].

<sup>4)</sup> **ZK** **36** [1907]; Chemiker-Ztg. **1907**, 1017. **ZK** **40**, 514 [1908]; Chem. Zentralbl. **1908**, II, 1099.

<sup>5)</sup> Compt. rend. **144**, 381 [1907]; **146**, 125, 1211 [1908]; **148**, 227, **149**, 213 [1909].

phor (wie er früher meinte), sondern Tonerde (1908) ist, daß dieselbe unter Rotglut ausgeglüht sein muß, und daß dieselbe je nach der bei den Versuchen angewandten Temperatur die Bildung von Äthern oder von Äthylen-Kohlenwasserstoffen aus Alkohol bewirkt.

Obleich die Arbeiten von Senderens auf diese Weise alle meine Beobachtungen vollkommen bestätigten, erlaube ich mir dessenungeachtet zu bemerken, daß die Priorität der Anwendung der katalytischen Dehydratation in Gegenwart von Tonerde mir zukommt, um so mehr, da in den Arbeiten von Senderens nicht erwähnt wird, daß die Fragen, welche in seinen Untersuchungen berührt werden, in meinen oben genannten und nicht nur in russischer, sondern auch in deutscher Sprache veröffentlichten Arbeiten schon eine Antwort erhalten haben.

#### Dehydratation cyclischer Alkohole.

Zu meinen weiteren Arbeiten waren mir cyclische Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung im Kohlenstoffring erforderlich, und es gelang mir, dieselben im Hochdruckapparat mittels Tonerde aus cyclischen Polymethylenalkoholen darzustellen, welche ihrerseits durch Hydrogenisation der entsprechenden aromatischen Alkohole mittels Nickeloxyd unter hohem Druck erhalten wurden. In den Hochdruckapparat wurde bei der Zersetzung der Alkohole mittels Tonerde Wasserstoff bis zu einem Druck von 39—40 Atm. eingepumpt; die Einführung von Wasserstoff verminderte die Verharzung der Produkte.

Dihydro-benzol wurde aus Chinit erhalten, der seinerseits durch Hydrogenisation von Hydrochinon mittels Nickeloxyd dargestellt war. Beim Erhitzen von Chinit mit Tonerde (10% von der angewandten Menge Chinit) im Hochdruckapparat bei 350° während 3—4 Stunden geht die Wasserabspaltung vor sich, und man erhält eine Flüssigkeit, welche, mit Calciumchlorid getrocknet, bei der Destillation zwei Fraktionen gibt: eine bei 80—86° siedende Hauptfraktion und eine zweite, geringere, bei 161—167° siedende Fraktion.

Das Hauptprodukt der Dehydratation ist Dihydro-benzol. Mit Brom bildet es ein festes Tetrabromid und gibt mit Schwefelsäure eine violette Färbung.  $D_{20}^{20} = 0.8311^{\circ}$ .

Nach dem Siedepunkt zu urteilen, besteht das erhaltene Dihydrobenzol aus mehreren Isomeren.

Die geringe Fraktion 161—167° enthält, wie ihre Untersuchung zeigte, Tetrahydro-phenol, das sich durch Abspaltung einer Molekel Wasser aus Chinit gebildet hatte.

0.2165 g Sbst.: 0.5908 g CO<sub>2</sub>, 0.2076 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>.OH. Ber. C 73.47, H 10.2.

Gef. » 74.41, » 10.6.

Tetrahydro-benzol<sup>1)</sup> wurde mit guter Ausbeute durch Dehydratation des Hexahydro-phenols erhalten, das aus Phenol im Hochdruckapparat mit Nickeloxyd dargestellt war. In den Apparat wurden 100 g des Cyclohexanols gegen 10 g Tonerde und Wasserstoff unter einem Druck von 40 Atm. eingeführt. Der Apparat wurde 8 Stunden auf 350° erhitzt, wobei 90 g eines bei 82–84° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten wurden;  $D_{20} = 0.8021^{\circ}$ ;  $MK = 45.63$ .

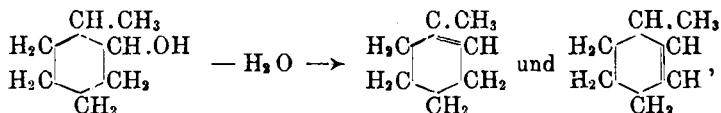
0.1938 g Sbst.: 0.6214 g  $CO_2$ , 0.2128 g  $H_2O$ .  
 $C_6H_{10}$ . Ber. C 87.80, H 12.20.  
 Gef. » 87.45, » 12.20.

Amylnitrit und Salpetersäure gaben ein krystallinisches Nitrosit mit dem Schmp. 149°

Methyl-cyclohexen wurde mit ausgezeichneter Ausbeute aus Hexahydro-*o*-kresol erhalten; letzteres läßt sich leicht und bequem durch Hydrogenisation von *o*-Kresol im Hochdruckapparat darstellen. Es genügt eine einmalige Hydrogenisation mit Nickeloxyd in meinem Apparat, damit man ein Hexahydro-kresol erhält, welches beinahe kein Keton enthält. Die Dehydratation des Hexahydro-kresols mittels Tonerde wurde unter denselben Bedingungen, wie sie beim Cyclohexanol angeführt sind, ausgeführt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff siedete nach dem Trocknen mit Calciumchlorid bei 96–110°;  $D_{20} = 0.8118^{\circ}$ ;  $MK = 53.76$ .

0.1795 g Sbst.: 0.5718 g  $CO_2$ , 0.2012 g  $H_2O$ .  
 $C_7H_{12}$ . Ber. C 87.50, H 12.50.  
 Gef. » 86.88, » 12.40.

Das erhaltene Methyl-cyclohexen besteht, nach seinem Siedepunkt und seinen anderen Eigenschaften zu urteilen, aus einem Gemisch mehrerer Isomeren. Die Bildung von Isomeren aus dem Methyl-cyclohexanol kann vor allem durch eine in mehreren Richtungen vor sich gehende Dehydratation erklärt werden:



außerdem aber auch durch eine katalytische Isomerisation der gebildeten Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Tonerde, wie ich es für das Isopropyl-äthylen<sup>2)</sup> gezeigt habe.

Das nach meiner Methode dargestellte Methyl-cyclohexen gab ein krystallinisches Nitrosit mit dem Schmp. 114–115°, bei dessen Bearbeitung

<sup>1)</sup> *ZK* 37 [1905]; Chem. Zentralbl. 1906, II, 87.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 2000 [1903].

mit Nitrosylchlorid Krystalle des entsprechenden Nitrosylchlorids ausgeschieden wurden, welche nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Benzol bei 104° schmolzen.

0.1860 g Subst.: 14.4 ccm N.

$C_7H_{12}NOCl$ . Ber. N 8.67. Gef. N 8.93.

0.2222 g Subst.: 28 ccm N.

$C_7H_{12}N_2O_4$ . Ber. N 14.94. Gef. N 14.71.

Um das erhaltene Methyl-cyclohexen auf einen möglichen Gehalt an Methyl-cyclohexan zu prüfen, habe ich es mit einer 1-prozentigen Kaliumpermanganatlösung unter den von A. Faworsky und I. Borgmann<sup>1)</sup> beschriebenen Bedingungen oxydiert. In den Oxydationsprodukten wurde kein  $\alpha$ -primär-tertiäres Glykol gefunden, woraus man schließen kann, daß das untersuchte Methyl-cyclohexen kein Methyl-cyclohexan enthält und folglich aus einem Gemisch nur der übrigen Isomeren besteht.

Einen Kohlenwasserstoff einheitlicher Struktur versuchte ich aus Methyl-cyclohexanol nach der Xanthogenat-Methode von Tschugajew<sup>2)</sup> zu erhalten. Zu dem Versuche wurde Methyl-cyclohexanol mit dem Sdp. 164.5—165° genommen; der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff zeigte nach einer zweimaligen Destillation über Natrium den Sdp. 98—106°, wobei der größte Teil bei 103—106° überging. Das entsprechende Nitrosylchlorid hatte den Schmp. 107° und das spez. Gew.  $D_{20} = 0.8058$ .

0.1662 g Subst.: 0.5311 g  $CO_2$ , 0.1902 g  $H_2O$ .

$C_7H_{12}$ . Ber. C 87.50, H 12.50.

Gef. » 87.23, » 12.71.

Octahydro-naphthalin wurde aus Dekahydro- $\beta$ -naphthol durch Erhitzen mit Tonerde im Hochdruckapparat auf 358° während 10 Stunden erhalten; auf 100 g des bei 243—248° siedenden Dekahydro- $\beta$ -naphthols (welches durch Hydrogenisation von  $\beta$ -Naphthol mit Nickeloxyd unter hohem Druck dargestellt war) wurden 6 g Tonerde genommen und Wasserstoff in den Apparat bis auf einen Druck von 40 Atmosphären eingeführt. Der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff destillierte bei 195—215°; die bei 197—199° siedende Hauptfraktion wurde darauf näher untersucht.

0.1838 g Subst.: 0.5936 g  $CO_2$ , 0.19265 g  $H_2O$ . — 0.1662 g Subst.: 0.5376 g  $CO_2$ , 0.1760 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}$ . Ber. C 88.23, H 11.76.

Gef. » 88.03, 88.23, » 11.64, 11.64.

Spez. Gew.  $D_{20} = 0.9103$ . M.-K. = 70.8.

<sup>1)</sup> Ж 39, 1218 [1907].

<sup>2)</sup> Untersuchungen im Gebiete der Terpene und Campherarten, Dissertation (russisch), 1903.

Das Nitrierungsgemisch wirkt auf den Kohlenwasserstoff stark ein, Kaliumpermanganatlösung wird momentan entfärbt; bei der Bearbeitung mit Nitrosylchlorid und mit einem Gemisch von Salpetersäure mit Amylnitrit wurden keine krystallinischen Produkte erhalten; bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung wurde ein Hydrobromid erhalten, das unter gewöhnlichem Druck unter Zersetzung siedete, unter einem Druck von 20 mm bei 95—100° destillierte. Bei der Anlagerung von Brom in alkoholisch-ätherischer Lösung wurde ein krystallinisches Dibromid erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmp. 169° hatte.

Wie aus den beschriebenen Versuchen zu ersehen ist, steht der Tonerde im Gebiete der katalytischen Dehydratation organischer Verbindungen eine ausgedehnte und weite Anwendung bevor.

An der Ausführung dieser Versuche beteiligten sich die an der Artillerie-Akademie studierenden Offiziere Drachusoff und Wisocky.

Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg, den 2./15. September 1910.

---

**518. W. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XXI. Einfluß fremder Stoffe auf die Aktivität der Katalysatoren.**

(Eingegangen am 12. November 1910.)

In einer meiner früheren Arbeiten<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß die Hydrogenisation der Äthylen-Bindung aliphatischer Verbindungen unter hohen Drucken mit Kupferoxyd als Katalysator sehr leicht vor sich geht und bei allen Olefinen mit einem beliebigen Atomkomplex an der Doppelbindung beobachtet wird; was die hydroaromatischen Verbindungen mit einer Doppelbindung im Kerne betrifft, so erwies es sich, daß Wasserstoff diese in Gegenwart von Kupferoxyd nicht hydrogenisiert. Zu dieser Folgerung über die Hydrogenisation hydroaromatischer Verbindungen war ich auf Grund meiner Versuche über die Anlagerung von Wasserstoff an Tetrahydro-benzol in Gegenwart von reduziertem Kupfer und von Kupferoxyd gekommen, welche in meinem aus Phosphorbronze hergestellten Hochdruckapparat ausgeführt waren. Als aber in einem Falle ganz zufällig statt des kupfernen Apparates ein Apparat mit einem eisernen Rohr angewandt wurde, erhielt ich

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 2090 [1909].