

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 Arbeiten¹⁾ 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

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2090 [1909].

ganz andere Resultate, denn es erwies sich, daß dabei auch die Doppelbindung im Kerne hydrogenisiert wird.

Die Tatsache, daß ein und derselbe Katalysator — Kupferoxyd — je nach dem Material der Röhren, in denen die Reaktion vor sich geht, eine verschiedene Wirkung auf den Gang der Hydrogenisation der Doppelbindung im Kerne hydroaromatischer Verbindungen ausübt, veranlaßte mich, eine Reihe systematischer Versuche anzustellen, um mich von dem Vorhandensein eines derartigen Einflusses zu überzeugen.

Zunächst stellte ich mir die Aufgabe, zu konstatieren, ob in der Tat die Hydrogenisation der Doppelbindung in Äthylen-Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Kupferoxyd in eisernen und in kupfernen Röhren verschieden verläuft. Zu diesem Zwecke wurden mehrere Versuche zur Hydrogenisation von Amylen (Trimethyl-äthylen) unter verschiedenen Bedingungen angestellt. Früher hatte ich schon gezeigt, daß das Amylen in einem Apparate mit einem eisernen Rohr in Gegenwart von Kupferoxyd bei 300° während 12 Stunden vollständig zu Isopentan, welches keine Spur eines Äthylen-Kohlenwasserstoffes enthält, hydrogenisiert wird¹⁾. Wenn man in ein eisernes Rohr kein Kupferoxyd einführt, findet auch bei der hohen Temperatur von 330° und einem hohen Wasserstoffdruck nicht die geringste Hydrogenisation des Amylens statt, und nur ein geringer Teil des Amylens erleidet eine Polymerisation. Wenn man statt des eisernen Rohres ein kupfernes anwendet und dieses mit Kupferoxyd oder mit reduziertem Kupfer beschickt, findet zwar eine Hydrogenisation statt, die Reaktion geht aber trotz der höheren Temperatur, als im eisernen Rohr, nicht bis zu Ende. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Katalysator	P in Atm.	P max	P am Schluß	T	Zeit in Stunden	Reaktionsprodukt
Kupfernes Rohr	Cu	110	222	80	320°	16	66 % ungesättigt 33 » gesättigt
» »	CuO	110	165	70	320°	16	66 % ungesättigt 33 » gesättigt
» »	Cu	120	195	70	340°	28	60 % ungesättigt 40 » gesättigt

¹⁾ Diese Berichte 42, 2090 [1909].

Der Kohlenwasserstoff, den man bei der Hydrogenisation in dem kupfernen Rohr erhält, besteht aus einem Gemisch von Pentan und Amylen und siedet bei 35–38°; er entfärbt Kaliumpermanganatlösung und addiert energisch Brom. Um die Menge des unverändert gebliebenen Äthylen-Kohlenwasserstoffes zu bestimmen, habe ich zu 10 g des erhaltenen Kohlenwasserstoffes unter starker Abkühlung tropfenweise Brom bis zum Auftreten einer rötlichen Färbung zugegeben. Statt der theoretischen 23 g Brom wurden dabei 15 g Brom verbraucht, was einen Gehalt von ungefähr 66% Amylen entspricht. Die etwa 3 g des unveränderten Kohlenwasserstoffes siedeten bei 29–31°, bewirkten keine Entfärbung der Kaliumpermanganatlösung und bestanden folglich aus Isopentan.

In dem letzten, in der Tabelle angeführten Versuche war der Wasserstoffdruck im Apparat am Ende der Reaktion während der letzten 18 Stunden bei einer Temperatur von 340° konstant geblieben, woraus man schließen muß, daß die Reaktion einen Gleichgewichtszustand erreicht hatte, nach der Gleichung



diese Reaktion ist folglich in Gegenwart von reduziertem Kupfer oder Kupferoxyd als Katalysator eine umkehrbare. Wir haben hier einen ähnlichen Fall vor uns, wie bei der Hydrogenisation von Zimtsäure mit reduzierten Kupfer¹⁾, wobei die Anlagerung des Wasserstoffes an die Zimtsäure sich ebenfalls als eine umkehrbare Reaktion erwies.

Darauf wurden Versuche über die Hydrogenisation von Tetrahydro-benzol und Methyl-cyclohexen in eisernen und kupfernen Röhren angestellt.

Hydrogenisation des Tetrahydro-benzols. 30 g Tetrahydro-benzol wurden im eisernen Apparat unter einem Wasserstoffdruck von 125 Atm. mit 3 g Kupferoxyd auf 330° während 12 Stunden erhitzt, wobei reinstes Hexahydro-benzol erhalten wurde, welches bei 80–80.5° siedete und mit dem Nitrierungsgemisch keine Reaktion gab.

0.1673 g Sbst.: 0.5244 g CO₂, 0.2114 g H₂O.

C₆H₁₂. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.48, » 14.04.

Beim Erhitzen von 22 g Tetrahydro-benzol im eisernen Apparat unter einem Wasserstoffdruck von 120 Atm. mit 4 g reduziertem Kupfer auf 330° während 21 Stunden wurde ebenfalls Hexahydro-benzol erhalten, das mit dem Nitrierungsgemisch nicht reagierte und bei 80–80.5° siedete.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2099 [1909].

Hydrogenisation des Methyl-tetrahydrobenzols.

20 g des Kohlenwasserstoffes wurden im eisernen Apparat mit 3 g Kupferoxyd unter einem Wasserstoffdruck von 125 Atm. 7 Stunden auf 330° erhitzt. Der dabei erhaltene Kohlenwasserstoff erwies sich als Hexahydro-toluol, reagierte nicht mit dem Nitrierungsgemisch, siedete bei 93—98° und hatte das spez. Gew. $D_{20} = 0.7748$.

0.1610 g Sbst.: 0.5068 g CO₂, 0.2046 g H₂O. — 0.1513 g Sbst.: 0.4823 g CO₂, 0.1946 g H₂O.

C₇H₁₄. Ber. C 85.71, H 14.29.
Gef. » 85.85, 85.82, » 14.12, 14.11.

Hydrogenisation des Octahydro-naphthalins. Octahydro-naphthalin mit dem Sdp. 188—190° wurde aus Dekahydro-β-naphthol durch Dehydratation mittels Tonerde dargestellt. 15 g des Kohlenwasserstoffes wurden im eisernen Apparat mit 3 g reduziertem Kupfer 18 Stunden auf 360° bei einem Anfangsdruck des Wasserstoffs von 110 Atm. erhitzt. Das Reaktionsprodukt war eine Flüssigkeit, welche zwischen 80° und 196° siedete und durch fraktionierte Destillation in zwei Fraktionen: I. 80—83°, und II. 185—190°, geteilt wurde.

Die Analyse der Fraktion I zeigte, daß dieselbe aus Hexahydro-benzol bestand.

0.1602 g Sbst.: 0.5024 g CO₂, 0.2070 g H₂O.

C₆H₁₂. Ber. C 85.71, H 14.29.
Gef. » 85.53, » 13.36.

Die Fraktion II bestand nach der Analyse aus Dekahydro-naphthalin.

0.16947 g Sbst.: 0.5414 g CO₂, 0.2070 g H₂O.

C₁₀H₁₈. Ber. C 86.90, H 13.20.
Gef. » 87.16, » 12.91.

Auf diese Weise findet bei der Hydrogenisation des Tetrahydro-naphthalins zum Teil eine Sprengung des Naphthalinkernes, unter Bildung von Hexahydro-benzol, statt.

Diese Versuche erweisen, daß die Anlagerung von Wasserstoff an eine Doppelbindung im Kerne in Gegenwart von Kupferoxyd ganz ebenso stattfinden kann, wie an eine Äthylenbindung in einer aliphatischen Kette, aber nur unter der Bedingung, daß man diese katalytische Reaktion in einem Hochdruckapparat mit einem eisernen Rohr vornimmt. Wenn man aber statt eines eisernen Apparates zur Hydrogenisation der genannten cyclischen Kohlenwasserstoffe einen Apparat aus Phosphorbronze anwendet, erhält man ganz andere Resultate. Die Ergebnisse der entsprechenden Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr. der Vers.		Katalysator	P in Atm.	P max.	P am Schluß	T°	Zeit in Stdn.	D ₉₀	Reaktionsprodukt
1	Tetrahydrobenzol 21 g	Cu 3 g	98	164	84	340—350	19	—	Sdp. 82—84°, starke Wirkung des Nitrierungsgemischs
2	Tetrahydrobenzol 25 g	»	108	200	95	350—360	21	0.7900	»
3	Tetrahydrobenzol 25 g	»	108	170	87	350	60	—	Starke Wirkung des Nitrierungsgemischs
4	Tetrahydrobenzol 25 g	Cu	108	168	87	350	53	—	»
5	Methylcyclohexen 20 g	»	101	200	90	353	10	0.7958	Starke Wirkung des Nitrierungsgemischs
6	Tetrahydrobenzol 30 g	Cu + Fe	110	192	90	350	20	—	Sdp. 80—81°, reines Hexahydrobenzol

Wie die angeführte Tabelle zeigt, geht die Hydrogenisation in einem kupfernen Rohe nicht bis zu Ende, und das Nitrierungsgemisch wirkt auf das Reaktionsprodukt stark ein. Bringt man aber, in das kupferne Rohr außer reduziertem Kupfer noch Eisenspäne, so geht die Hydrogenisation bis zu Ende, und man erhält ein Hexahydrobenzol, welches keine Spur von ungesättigten Kohlenwasserstoffen enthält.

Um zu zeigen, wie weit die Hydrogenisation in einem kupfernen Rohe geht, will ich die Analysen der Ausgangsprodukte und der Endprodukte der Reaktion anführen.

Versuch 1. Ausgangsmaterial, Tetrahydrobenzol C_6H_{10} : C 87.85, H 12.20.
 Reaktionsprodukt. 0.1892 g Sbst.: 0.6334 g CO_2 , 0.2314 g H_2O .
 Gef. C 87.16, H 12.97.

Versuch 2. Ausgangsmaterial, Tetrahydrobenzol C_6H_{10} : C 87.45, H 12.20.
 Reaktionsprodukt. 0.1696 g Sbst.: 0.5372 g CO_2 , 0.2078 g H_2O .
 C_6H_{12} . Ber. C 85.71, H 14.29.
 Gef. » 86.38, » 13.61.

Versuch 5. Ausgangsmaterial, Methyl-cyclohexen C_7H_{12} : C 87.30, H 12.20.
 Reaktionsprodukt. 0.1764 g Sbst.: 0.5598 g CO_2 , 0.2080 g H_2O .
 C_7H_{14} . Ber. C 85.71, H 14.29.
 Gef. » 86.58, » 13.10.

Aus diesen Analysen kann man schließen, daß eine bedeutende Menge des entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffes Wasserstoff nicht addiert, ungeachtet dessen, daß die Temperatur bei den Versuchen auf 20—30° höher gehalten wurde, als bei der Hydrogeni-

sation derselben Kohlenwasserstoffe im eisernen Rohr, in welchem die Reaktion außerdem viel rascher vor sich geht.

Weitere Hydrogenisationsversuche wurden mit Octahydro-naphthalin, Pinen und Carven angestellt und gaben folgende Resultate.

	Katalysator	P in Atm.	P max	P am Schluß	T	Zeit in Stunden	D	Reaktionsprodukt
Octahydro-naphthalin 15 g	Cu	109	163	107	348°	20	0.9003	Sdp. 188—190°; das Nitrierungsgemisch wirkt stark: Isomerisation
Pinen	»	92	153	69	285°	28	0.8219	Sdp. 167—180°; Reaktion geht nicht zu Ende; Verharzung
Carven	»	108	181	—	290°	28	0.8332	Sdp. 170—176°; Reaktion geht nicht zu Ende; Verharzung

Octahydro-naphthalin erleidet in einem kupfernen Rohr beinahe gar keine Hydrogenisation, wie aus der Analyse des Reaktionsproduktes zu sehen ist.

0.1876 g Subst.: 0.6054 g CO₂, 0.2036 g H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 88.01, » 12.00.

Pinen und Carven werden ebenfalls nicht bis zu Ende hydrogenisiert, d. h. sie addieren weniger, als eine Molekel Wasserstoff.

0.1649 g Subst. des hydrierten Pinen gaben 0.5296 g CO₂, 0.1864 g H₂O.

C₁₀H₁₈. Ber. C 86.95, H 13.05.

C₁₀H₁₆. Ber. » 88.23, » 11.77.

Gef. » 87.62, » 12.56.

0.1797 g des hydrierten Carvens gaben 0.5710 g CO₂, 0.1986 g H₂O.

Gef. C 87.54, H 12.44.

Alle mitgeteilten Versuche führen zu dem Ergebnisse, daß die kupfernen Wandungen des Rohres einen nachteiligen Einfluß auf die Aktivität des reduzierten Kupfers als Katalysator ausüben, indem nicht nur die Geschwindigkeit der Reaktion, sondern auch ihr Grenzwert verringert werden; in einzelnen Fällen findet überhaupt keine Hydrogenisation der Doppelbindung statt, trotzdem die Temperatur höher genommen wurde, als bei den Hydrogenisationen in einem eisernen Rohr. Diese beobachtete Verringerung der Aktivität des Katalysators kann entweder durch dessen Vergiftung erklärt werden, wie es auch früher angenommen wurde, oder man könnte auch zu-

geben, daß ein Katalysator seine volle Aktivität nur in Gegenwart eines zweiten Stoffes — in unserem Falle in Gegenwart von Eisen — erlangen kann, und dann haben wir eine besondere Art konjugierter katalytischer Wirkungen vor uns, welche bis jetzt noch nicht untersucht worden waren. Die Arbeit wird fortgesetzt.

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

519. A. Skita und H. Ritter: Reduktions-Katalysen¹⁾. III.

[Aus dem Chem.-techn. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Vor kurzem¹⁾ ist gezeigt worden, daß sich Hydrogenisationen unter dem katalytischen Einfluß des Palladiums sehr einfach und bei Zimmertemperatur ausführen lassen, indem man den Wasserstoff in die wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung der zu reduzierenden Substanz einpreßt, die noch kleine Mengen Palladiumchlorür und Gummi arabicum — letzteres als Schutzkolloid — aufgelöst enthält. Das reduzierte Palladium wird hierbei in hydrosolische bzw. organosolische Lösung genommen, und die pechschwarze Lösung hat die Eigenschaft, bis zur Absättigung der zu reduzierenden Substanz in der Regel rapide Wasserstoff zu absorbieren.

Bei diesen Reduktionen hat sich herausgestellt, daß die Wasserstoffaufnahme durch die zu reduzierende Substanz nicht nur um so rascher erfolgt, sondern auch um so vollständiger verläuft, je größer der Druck des Wasserstoffs ist, mit dem die Reduktionslösung in Berührung ist, ähnlich wie auch W. Ipatiew²⁾ mit Drucksteigerungen weitergehende Reduktionen erzielte, als dies bei der Reduktion nach Sabatier möglich war. So konnte in einigen Fällen bei einigen ungesättigten Ketonen und Aldehyden erst dann eine quantitative Aufhebung der Doppelbindung erreicht werden, als der Wasserstoff-Überdruck von $\frac{1}{4}$ auf 1 Atmosphäre erhöht wurde, z. B. beim Isophoron und beim Cyclocitral³⁾.

Von Keton-Reduktionen dieser Art darf noch die des *d*-Pulegons Interesse beanspruchen, da dieses wesentlich in *d*-Menthon überführt werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 3938 [1908]; **42**, 1627 [1909].

²⁾ Vergl. z. B. diese Berichte **40**, 1276 [1907].

³⁾ Diese Berichte **42**, 1627 [1909].