

Tabelle 6.

Versuchs-Nr.	Substanz	T ^o	T	p	p	Reaktionsprodukte	Analyse %	Lösung	Rohr
			Std.	Anfang	Ende				
1.	NiCl ₂ 1/5-n.	230	24	100	100	krystall. Nickel	—	grün	Glas
2.	NiCl ₂ 1/5 n.	235	19	100	98	krystall. Nickel	—	»	Quarz
3.	NiCl ₂ 1/5-n.	240	62	100	98	krystall. Nickel	—	»	»
4.	Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ 1/5-n.	120	22	100	100	Nickeloxydulhydrat	—	»	»
5.	Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ 1/5-n.	168	44	100	92	metall. Nickel	99.92	farblos	»

Die angeführten Versuche weisen auf einen bedeutenden Unterschied der Einwirkung des Wasserstoffs auf die Kupfer- und Nickel-salze ein und derselben Säuren hin; eine Ähnlichkeit in der untersuchten Reaktion beobachtet man nur für die Chloride; für beide Metalle stellt die Einwirkung des Wasserstoffs hier eine umkehrbare Reaktion dar.

459. Wl. Ipatiew und G. Balatschinsky: Katalytische Reaktionen bei hohen Drucken und Temperaturen. XXIII. Hydrogenisation von Aceton in Gegenwart von Kupferoxyd und Zinkstaub.

(Eingegangen am 8. November 1911.)

Wie die Versuche¹⁾ gezeigt haben, rufen Eisen wie auch Nickel-oxyd umkehrbare katalytische Reaktionen bei Alkoholen hervor, indem sie aus ihnen Aldehyde und Ketone entstehen lassen und diese wieder zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren. Von Interesse war es, aufzuklären, ob auch andere Katalysatoren, die zur Reduktion dienen, eine umkehrbare katalytische Reaktion hervorrufen können. Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung von Kupferoxyd und Zinkstaub auf Aceton im Ipatiewschen Apparat für hohe Drucke mit Eisenrohr untersucht. Obgleich zur Aufklärung der katalytischen Wirkung des Kupferoxyds und des Zinkstaubs es besser wäre, ein Rohr aus Phosphorbronze zu nehmen, so wurde, da die

¹⁾ W. Ipatiew, B. 40, 1270 [1907].

Versuche¹⁾ gezeigt hatten, daß kupferne Wände des Rohres einen schädlichen Einfluß auf die Katalysatorentätigkeit ausüben können, ein Eisenrohr genommen. Da aber das Eisen selbst als Katalysator erscheint und bei 400° fähig ist, Aldehyde und Ketone zu hydrogenisieren, so wurde, um die Frage, ob nicht Aceton in einem Eisenrohr bei 280–300° sich hydrogenisieren würde, aufzuklären, folgender Kontrollversuch angestellt: Aceton wurde im Apparat mit Wasserstoff bei 300° während 30 Stunden erwärmt; die Untersuchung ergab, daß das Aceton beinahe unverändert bleibt; es bilden sich nur geringe Mengen Kondensationsprodukte.

Kupferoxyd. In den Apparat wurden 40 g Aceton, 3 g Kupferoxyd gebracht und 100–120 Atm. Wasserstoff eingepreßt; das Erwärmen wurde während 30 Stunden bei 280–300° bis zur Beendigung der Druckverminderung durchgeführt.

Die Destillation und die übliche Untersuchung der erhaltenen Produkte zeigte, daß die Hauptmasse, die zwischen 80–83° überging, Isopropylalkohol darstellt, dessen Menge gegen 65 % betrug. Im Reaktionsprodukt findet sich stets etwas Aceton vor, auch dann, wenn man die Hydrogenisation sehr lange andauern ließ. Ferner waren noch Kondensationsprodukte ungesättigten Charakters vorhanden. Somit ruft das Kupferoxyd umkehrbare katalytische Reaktionen hervor: Oxydation und Reduktion.

Zinkstaub. In den Apparat wurden ebenso 40 g Aceton und 5 g Zinkstaub gebracht und 130 Atm. Wasserstoff hineingepreßt und das Ganze während etwa 20–23 Stunden auf 290–300° erwärmt.

Eine bedeutende Druckverminderung im Apparat wies darauf hin, daß eine Hydrogenisation vonstatten gegangen war, und die Destillation zeigte, daß das Hauptprodukt der Reaktion Isopropylalkohol (Sdp. 80–83°) ist, dessen Menge etwa 50 % beträgt.

Zur Bestimmung der Menge des übrig gebliebenen Acetons wurden die ersten Fraktionen der Produkte mit Alkalibisulfit bearbeitet und aus der Menge der gebildeten krystallinischen Verbindung geschlossen, daß gegen 25 % Aceton übrig geblieben waren. Kondensationsprodukte werden in Gegenwart von Zinkstaub in bedeutend größerer Menge erhalten, als beim Kupferoxyd.

Um zu zeigen, daß Zinkstaub ebenso ein Katalysator ist, welcher umkehrbare katalytische Reaktionen hervorruft, wurde im Apparat für hohe Drucke, in welchen Wasserstoff nur bis 40 Atm. gepreßt war, d. h. bis zu dem Drucke, welcher bei der Reduktion des Acetons unter den oben beschriebenen Bedingungen bleibt, Isopropylalkohol

¹⁾ B. 43, 3388 [1911].

mit Zinkstaub bei 300° erwärmt. Die Steigerung des Druckes während des Versuches zeugt von einer Zersetzung des Isopropylalkohols, und die Untersuchung des erhaltenen Produktes ergab, daß in ihm Aceton enthalten war. Es ist also bei Gegenwart von Zinkstaub ebenso wie in Anwesenheit von Kupferoxyd die Reaktion:



umkehrbar.

460. Wl. Ipatiew und G. Balatschinsky:
Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.
XXIV. Hydrogenisation der Terpene.

(Eingegangen am 8. November 1911.)

Zur Aufklärung der Frage über die Reihenfolge der Hydrogenisation solcher Terpenketone, welche doppelte Bindungen besitzen, und der Temperatur, bei welcher eine Addition von Wasserstoff an die Doppelbindung und an die Carbonyl-Gruppe eintritt, wurden Hydrogenisations-Versuche in Gegenwart von Nickeloxyd mit Carvon, Pulegon und Menthon unternommen.

Hydrogenisation des Carvons. Zu den Versuchen wurde Carvon von Kahlbaum, welches nach der Destillation die Eigenschaften besaß:

Sdp. 228–230°. $d_{20} = 0.9596$. $n_D = 1.4922$. $[\alpha]_D = -35.05^\circ$,
 verwendet.

In den Ipatiewschen Apparat für hohe Drucke wurden 40 bzw. 35 g Keton, 3.5 g Nickeloxyd gebracht und Wasserstoff eingepreßt; der Apparat wurde im elektrischen Ofen erhitzt. Die Versuche sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Menge	P Anfang	P Ende	T°	t Stunden
1	40	120	—	280	20
2	35	130	62	240	17
3	35	130	50	280	21
4	35	130	70	220	25
5	35	120	47	220	47
6	35	120	85	280	43

Das Produkt aus den Versuchen 1 und 3 destillierte beinahe ganz zwischen 218–222° und stellte ein dickes, farbloses Öl von