

## 1. W. Ipatiew und N. Kljukwin: Die Pyrogenisation des Naphthalins unter der gemeinschaftlichen Wirkung der Oxyde von Aluminium und Nickel.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Artillerie-Akademie, Leningrad.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1924.)

Die früheren Arbeiten des einen von uns<sup>1)</sup> über die Hydrogenisation des Naphthalins unter Druck in Gegenwart von Nickeloxyd haben gezeigt, daß diese Reaktion bei 200—300° mit sehr guter Ausbeute zu dem Tetrahydro-naphthalin führt, welches dann bei weiterer Hydrogenisation vollständig in das Dekahydro-naphthalin übergeht. Bei den Untersuchungen von Ipatiew und Matow<sup>2)</sup> hat sich andererseits ein ganz besonderer Einfluß der gemeinschaftlichen Wirkung von Katalysatoren auf den Verlauf der Hydrogenisation gezeigt, wobei sich die Möglichkeit ergab, die Reaktions-temperatur beinahe auf die Hälfte herabzusetzen. So gelingt es z. B., unter Anwendung von Nickel- + Aluminiumoxyd bei Temperaturen gegen 200° den Campher, sowie das Borneol und Fenchen in Camphan und Fenchan umzuwandeln, wobei die Reaktion vollständig bis zu Ende geht.

In der allerletzten Zeit sind nun Arbeiten von Pfaff und Brunck<sup>3)</sup>, sowie von Zelinsky und Komarewsky<sup>4)</sup> erschienen, in welchen zu der Erzielung einer energischeren Hydrogenisation ebenfalls die gemischten Katalysatoren aus Nickel- und Aluminiumoxyd verwendet werden, ohne daß jedoch unsere Untersuchungen über den Einfluß der gemeinsamen Wirkung dieser Katalysatoren irgendeine Erwähnung gefunden haben. Die von diesen Autoren erhaltenen Resultate bestätigen vollständig die zuerst von uns gezogene Folgerung hinsichtlich der Hydrogenisations-Erleichterung durch gleichzeitige Wirkung mehrerer Katalysatoren.

Wenn die Temperatur dagegen über 400° gesteigert wird, so findet eine Spaltung der schon gebildeten hydrierten Produkte statt, und es wird eine bedeutende Menge aromatischer Kohlenwasserstoffe, d. h. Benzol-Kohlenwasserstoffe, gebildet. Gleichzeitig entstehen dabei, wenn auch in sehr kleiner Menge, Gase, und zwar besteht das nach der Reaktion verbleibende Gas hauptsächlich aus Wasserstoff. Das Reaktionsprodukt enthält ca. 30% Benzol-Kohlenwasserstoffe und 20% Naphthalin, während der Rest Tetrahydro-naphthalin ist. Die Reaktion verläuft so, daß die Spaltung des Tetrahydro-naphthalins im Momente seiner Bildung erfolgt, wobei der hydrierte Naphthalinkern in verschiedenen Richtungen unter Bildung mono- und disubstituierter Benzole gespalten werden kann.

<sup>1)</sup> B. 40, 1287 [1907].

<sup>2)</sup> B. 45, 3205 [1912].

<sup>3)</sup> B. 56, 2463 [1923].

<sup>4)</sup> B. 57, 667 [1924].

**Beschreibung der Versuche.**

In den Hochdruckapparat wurden 40–60 g Naphthalin und 3 g Katalysator aus gleichen Teilen Nickel- und Aluminiumoxyd eingebracht; dann wurde der Wasserstoff bis zu 100 Atm. Druck eingepumpt. Die Reaktion ging bei 450–480° während 25–30 Stdn. vor sich. Nach der Abkühlung des Apparates fiel der Druck im Mittel bis auf 60 Atm. herab.

Bei einer ganzen Reihe von Versuchen wurde die Analyse des restierenden Gases ausgeführt; einige hierbei erhaltene Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nummer der Versuche	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	O	CO	H	CH <sub>4</sub>	N
1	1.6	—	0.8	—	88.8	3.2	5.8
2	1.2	—	0.4	—	90.0	4.8	3.6
3	0.8	—	0.8	—	91.6	1.2	5.6
4	0.8	—	0.8	—	87.6	4.4	7.9
5	—	—	0.8	0.4	91.2	1.8	6.1

Wie man aus der Tabelle ersieht, bestehen die Gase hauptsächlich aus Wasserstoff mit einem kleinen Gehalt von Methan, während ungesättigte Kohlenwasserstoffe vollständig fehlen. Das Reaktionsprodukt ist eine braune, leicht opaleszierende Flüssigkeit, aus welcher sich bei längerem Stehen Naphthalin ausscheidet.

Nach dem Trocknen wurde die Flüssigkeit einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei aus 1000 g Produkt folgende Fraktionen erhalten wurden:

Temperatur-Intervall der Fraktionen	Spez. Gewicht	Refraktionskoeffizient (15°)	Gewicht der Fraktionen g
1. 45—80	0.8214	1.4643	15
2. 80—85	0.8551	1.4846	15
3. 85—105	0.8580	1.4870	15
4. 105—115	0.8579	1.4881	30
5. 115—130	0.8613	1.490	45
6. 130—140	0.8678	1.4942	} 37
7. 140—145	0.8641	1.4958	
8. 145—150	0.8763	1.4967	
9. 150—155	0.8873	1.4991	} 27
10. 155—160	0.8878	1.5010	
11. 160—165	0.8998	1.5026	
12. 165—170	0.9001	1.5051	
13. 170—180	0.9091	1.5100	11
14. 180—191	0.9488	1.5232	34
15. 191—195	0.9617	1.5330	118
16. 195—199	0.9848	1.538	42
17. 199—201	0.9848	1.510	247
18. 201—203	0.9890	1.5400	101
19. 203—205	0.9890	1.5470	136

Alle so erhaltenen Fraktionen lassen sich leicht sulfurieren und werden auch sehr energisch nitriert. Die Fraktion 80–85° ergab bei der Nitrierung Nitro-benzol (Sdp. 208°) und Dinitro-benzol (Schmp. 87°); sie ist also nichts anderes als Benzol.

Die Fraktion 105—115<sup>0</sup> wurde nochmals fraktioniert; aus dem Produkt vom Sdp. 109—112<sup>0</sup> resultierte bei der Behandlung mit Salpetersäure eine Nitroverbindung vom Sdp. 218—240<sup>0</sup>, welche ihrerseits bei der wiederholten Nitrierung das Trinitro-toluol vom Schmp. 79<sup>0</sup> lieferte. Bei der Oxydation dieser Fraktion nach dem Verfahren von Kaminsky mittels Chromsäure-Mischung in Gegenwart von Chlorwasserstoff unter gewöhnlichem Druck wurde Benzoesäure erhalten. Diese Fraktion bestand also hauptsächlich aus Toluol.

Aus den Fraktionen 130—140<sup>0</sup> und 140—145<sup>0</sup> wurde durch fraktionierte Destillation wieder ein Anteil abgetrennt, welcher aber bei der Nitrierung nur flüssige Produkte ergab. Bei der Oxydation dieser letzteren Fraktion mit Chromgemisch (+ HCl) wurde *o*-Phthalsäure erhalten, was auf das Vorhandensein von *o*-Xylol in dieser Fraktion hinweist.

Die Fraktion 170—180<sup>0</sup> ergab die folgenden Analyseresultate:

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 89.50, H 10.49. Gef. C 89.97, H 10.03.  
C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 90.90, H 9.09.

Nach diesen Analysenresultaten, sowie nach ihren Eigenschaften besteht die Fraktion 170—180<sup>0</sup> fast vollständig aus Benzol-Kohlenwasserstoffen.

Die Fraktionen 180—191<sup>0</sup> und 191—195<sup>0</sup> wurden der wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen und daraus die Fraktionen 178—186<sup>0</sup> und 186—194<sup>0</sup> mit folgenden Analysenresultaten abgetrennt:

Sdp. 178—186<sup>0</sup>. C 90.01, H 9.86. — Sdp. 186—194<sup>0</sup>. C 90.16, H 9.67.

Diese Analysen zeigen, daß auch diese Fraktionen hauptsächlich aus Benzol-Kohlenwasserstoffen bestehen. Aus den weiteren Fraktionen 16, 17 und 18 wurde nach wiederholter fraktionierter Destillation ein Anteil vom Sdp. 196—201<sup>0</sup> erhalten, während in dem Destillationsrückstande Naphthalin zurückblieb.

Die Analyse dieser Fraktion ergab:

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 90.90, H 9.09. Gef. C 90.34, H 9.12.

In dieser Fraktion ist also schon eine bedeutende Menge Tetrahydro-naphthalin enthalten. Die Fraktion 19 mit dem Sdp. 203—205<sup>0</sup> stellte dann reines Tetrahydro-naphthalin vom spez. Gew. 0.9865 dar.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 90.90, H 9.09. Gef. C 90.60, H 8.90.

Bei der weiteren Hydrogenisation der Fraktion 196—201<sup>0</sup> in Gegenwart von Nickeloxyd bei 200<sup>0</sup> unter Druck wurde reines Dekahydro-naphthalin mit dem Sdp. 183—187<sup>0</sup>, dem spez. Gew. 0.8777 und dem  $n = 1.4757$  erhalten.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 86.95, H 13.05. Gef. C 86.88, H 13.11.

Die Hydrogenisation bei 400<sup>0</sup> unter Druck in Gegenwart von Aluminium- und Nickeloxyd hat mithin die Spaltung eines bedeutenden Teiles des Tetrahydro-naphthalins unter Bildung von Benzol-Kohlenwasserstoffen zur Folge,