

Schülern, sondern allen Fachgenossen seit Jahrzehnten zu gut bekannt, als daß es noch weiterer Worte hierüber bedürfte.

Wir wünschen ihm von Herzen Glück und alles Gute zu seinem Geburtstag und hoffen, daß er noch lange Jahre in alter Frische und Gesundheit seine vielverzweigte und dem ganzen deutschen Chemikerstand nutzreiche Tätigkeit ausüben möge.

P. Krais.

## Beitrag zur Kenntnis der chemischen Vorgänge bei der Hydrierung der Kohle nach Bergius.

Von A. SPILKER und K. ZERBE.

Bergin-Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.

(Eingeg. 17. Juli 1926.)

Die Verflüssigung der Kohle durch Hydrierung nach dem Verfahren von Bergius hat infolge der Bedeutung, die das genannte Verfahren einmal für die Wirtschaft haben dürfte, in der Literatur oft zur Erörterung der bei der Berginisierung sich abspielenden chemischen Vorgänge geführt. Daß eine Hydrierung, das heißt also Anlagerung von Wasserstoff, stattfindet, darüber bestehen wohl nirgends mehr Zweifel, das zeigt auch einwandfrei der bei dem Vorgang starke Verbrauch an Wasserstoff; auch sind die Reaktionsprodukte wasserstoffreicher und sauerstoffärmer wie die Ausgangskohle und unterscheiden sich durch ihren gesättigten Charakter vorteilhaft von den üblichen Krack- oder Urteeren. Darüber jedoch, ob eine direkte Anlagerung von Wasserstoff an aromatische Bindung stattfindet, oder ob das Molekül zuerst zertrümmt und dann dessen Spaltstücke hydriert werden, ob also lediglich eine mit Hydrierung verbundene schonende Krackung stattfindet, darüber gehen die Meinungen noch stark auseinander.

In jüngster Zeit wurde von M. Dunkel und M. Hein<sup>1)</sup> der Vorgang bei der Verflüssigung der Kohle mit folgenden Worten gekennzeichnet: „Die Verflüssigung der Kohle nach Bergius wird in der Literatur gewöhnlich als ‚Hydrierung‘ bezeichnet. Das ist sie nach unseren Ergebnissen nicht, wir haben diesen Ausdruck auch stets vermieden. Wohl ist das Reaktionsprodukt wasserstoffreicher und sauerstoffärmer als die Ausgangskohle, Anlagerung von Wasserstoff an aromatische Bindung findet aber nicht statt. Der Berginablauf ist als ein, allerdings sehr schonend hergestellter Krackteer zu bezeichnen.“

Daß diese Behauptungen unzutreffend sind, haben unsere Untersuchungen unzweideutig erwiesen.

Auf einen ähnlichen Standpunkt stellen sich A. Kling und D. Florentin<sup>2)</sup>, die behaupten, daß unter erhöhtem Druck und bei gesteigerter Temperatur der molekulare Wasserstoff nur mit den Teilstücken der Ausgangsmoleküle in dem Augenblick in Reaktion trate, in welchem sich diese aus Primärmolekülen infolge Dissoziation und Zerfall bilden. An gleicher Stelle aber teilen sie die Beobachtung mit, daß man aus Naphthalin

unter Wasserstoffdruck bei 500° in geringer Menge Hydronaphthalin erhalte und geben damit eine direkte Anlagerung von Wasserstoff an aromatische Bindung zu.

H. I. Watermann und I. N. I. Perguin<sup>3)</sup> bezeichnen das Berginisieren als einen kombinierten Krack- und Hydrierungsprozeß, wobei einer der Vorteile des Krackprozesses, der Abbau, erhalten und reguliert wird. Die Spaltprodukte werden durch Wasserstoffaufnahme in einen weniger labilen Zustand übergeführt, während starke Verkokung und Polymerisation vermieden werden. Nach Ansicht der Genannten handelt es sich beim Berginisieren also nicht um das Sättigen bereits vorhandener ungesättigter Kohlenwasserstoffe, sondern nur die beim Kracken entstandenen Spaltstücke werden aufhydriert.

Zweck nachfolgender Untersuchung sollte es sein, die chemischen Vorgänge bei der Berginisierung zu untersuchen in erster Linie, um dadurch festzustellen, ob bei dem Prozesse eine Anlagerung von Wasserstoff an aromatische Bindung ursprünglicher Moleküle stattfindet, was nach den Ergebnissen der Untersuchung der verschiedensten Steinkohlenberginabläufe recht wahrscheinlich war.

Da der Nachweis der verschiedenen hydrierten Verbindungen aromatischer Struktur im Berginter als stichhaltiger Beweis für den Hydrierungsvorgang nicht anzusehen war, schien es erforderlich, durch Behandeln reiner, hochsiedender aromatischer Verbindungen des Steinkohlenteers nach dem Verfahren von Bergius nachzuweisen, daß und in welchem Ausmaße eine direkte Anlagerung von Wasserstoff an aromatische Bindung stattfindet. Denn nur so konnte man dem etwaigen Einspruch, daß ein großer Teil der im Berginter vorkommenden, hydrierten aromatischen Verbindungen auch im Steinkohlentieftemperaturteer vorkomme, und ihre Entstehung im Berginter ursächlich ähnlich wäre, begegnen.

Das Studium der chemischen Vorgänge bei der Berginisierung an einheitlichen Substanzen sollte des Weiteren auch dazu dienen, Wege zu finden, um die Reaktion im gewünschten Sinne zu beeinflussen und diese Ergebnisse dann auch auf Rohprodukte wie Kohle, Teer, Pech usw. auszudehnen. Zum Vergleiche haben wir jeweils von den einzelnen Verbindungen deren Hydroprodukte auch noch durch katalytische Hydrierung mit Nickel hergestellt.

Wie die nachfolgenden Untersuchungen einwandfrei zeigen, findet bei der Berginisierung auch eine Anlagerung von Wasserstoff an aromatische Bindung in erheblichem Maße statt. Beim Anthrazen z. B. geht dieselbe so leicht und weit, daß man die Berginisierung als einfachsten Weg zur Überführung von Anthracen in seine Hydroverbindungen bezeichnen kann, da diese ohne Katalysatoren arbeitende Methode eine für katalytische Hydrierung erforderliche sorgfältige Vorreinigung des Anthracens unnötig macht. Aus den Versuchen geht ferner hervor, daß die Reaktion nur bei einer für die betreffende Verbindung unter dem obwaltenden Druck bestimmte Temperatur, bei der der Verband des Moleküls sich lockert, und die King und Florentin sehr treffend als „Grenztemperatur“ (seul de température) bezeichnen, vor sich geht. Erreicht man diesen Temperaturpunkt nicht, so tritt keine oder eine

<sup>1)</sup> Naturwissenschaften 13, 1021 [1925].

<sup>2)</sup> C. r. 182, 389, 526 [1926].

<sup>3)</sup> C. 1925, II, 2301.

nur geringe Reaktion ein, überschreitet man die Temperatur wesentlich, so erhält man weniger Hydroprodukte des ursprünglichen Moleküls, dafür mehr mit Wasserstoff abgesättigte, flüssige oder gasförmige Spaltstücke. Durch Erhöhung des Druckes kann man in manchen Fällen die Anlagerungsreaktion beschleunigen. Lange Seitenketten und solche ungesättigten Charakters werden an ihrer schwächsten Stelle wahrscheinlich bereits vor Lockerung der aromatischen Molekularstruktur abgetrennt und teilen das erwähnte Schicksal der Spaltstücke. Diese, auf Grund zahlreicher Versuche auch mit Rohprodukten wie Teeren und Pech bestätigte Theorie für die Reaktionsvorgänge bei der Berginisierung stimmt nur insofern mit den Mitteilungen von King und Florentin überein, als sie bestätigt, daß die das Molekül lockende Grenztemperatur erreicht werden muß. Dann aber tritt im Gegensatz zu den Angaben der Obengenannten nicht ein volliger Zerfall und Dissoziation des Ausgangsmoleküls ein, sondern neben dem teilweisen, je nach der Höhe der Temperatur stärkeren oder schwächeren Zerfall, geht in erheblichem Maße eine Anlagerung von Wasserstoff an die gelockerte aromatische Bindung einher. Verwendet man bei der Berginisierung geeignete, nicht hydrierend wirkende Katalysatoren, die lediglich den Zweck haben, die Grenztemperatur herabzusetzen, so werden nach unseren, nachfolgend beschriebenen Versuchen, z. B. beim Naphthalin bei Anwendung von Aluminiumchlorid als Katalysator, als Reaktionsprodukte nicht vorwiegend Benzol und seine Homologen, also Spaltprodukte des Naphthalins erhalten, wie King und Florentin angaben, sondern die weitaus größere Menge machen hydrierte Naphthaline aus. Es wird also durch den Katalysator die Reaktion in beiden Richtungen beschleunigt, so daß sich auch hierin unsere Theorie bestätigt.

Die Tatsache, daß bereits bei der Berginisierung von reinen Verbindungen des Steinkohlenteeres Anlagerung von Wasserstoff an die aromatische Bindung stattfindet, läßt den Schluß zu, daß diese Reaktion noch leichter bei der Berginisierung von Steinkohle eintritt, da hierbei diese Verbindungen gleich bei ihrem Freiwerden aus der Kohle in einem Zustand von der Hydrierungsreaktion gefaßt werden, in dem der Molekülverband noch locker und labil, also für die Reaktion besonders geeignet ist. Auch dürfte der aus der Kohle in statu nascendi freiwerdende, atomare Wasserstoff die Reaktionsbestimmungen begünstigen. Darauf kann wohl der hohe Gehalt der Berginteere an hydrierten, hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen zurückzuführen sein, die, wie wir bereits mitgeteilt haben<sup>4)</sup>, besonders bei hohem Molekulargewicht recht zähflüssig sind und die Träger der Viscosität der hochsiedenden Anteile des Berginteeres ausmachen dürften.

#### Experimenteller Teil.

Zum Studium der chemischen Berginisierungs-vorgänge haben wir in erster Linie solche aromatische Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteeres mit Fünfer- und Sechsringen gewählt, die in größerer Menge im Teer vorhanden und daher leicht zugänglich waren. Zur Abrundung unserer Beobachtungen haben wir dann auch noch eine stickstoffhaltige Verbindung in den Kreis unserer Beobachtungen gezogen. Die Berginisierung selbst führten wir größtenteils in einem Rührautoklaven<sup>5)</sup> von  $4\frac{1}{2}$  l Inhalt aus, bei dem die Temperaturmessungen in einem auf dem Autoklaven aufgeschweißten Stutzen

mittels eines geeichten Thermometers erfolgte. Um uns genau über die im Innern des Autoklaven herrschende Temperatur im Vergleich zu der durch die beschriebene Außenmessung ermittelten zu unterrichten, haben wir den Apparat bei Beginn der Versuche mit Wasser gefüllt und den mittels zwei Manometern ermittelten Dampfdruck mit der abgelesenen Temperatur in einer Kurve mit dem der Temperatur zukommenden Druck in Vergleich gestellt. Der Verlauf der Kurve zeigte, daß der durch Temperaturaußenmessung ermittelte Druck einem Dampfdruck einer um etwa  $10^{\circ}$  höherliegenden Innentemperatur entspricht. Der regelmäßige Unterschied innerhalb des Temperaturbereiches von  $250$ — $360^{\circ}$  ließ es überflüssig erscheinen, auch bei über  $360^{\circ}$  liegenden Temperaturen Messungen mit einem anderen Medium von höherliegendem kritischen Druck z. B. Quecksilber vorzunehmen. Sämtliche im nachfolgenden angeführten Temperaturen bezeichnen die tatsächlich im Apparat vorhandenen Innentemperaturen.

#### Naphthalin.

Als Ausgangsmaterial wurde das übliche Rein-naphthalin des Handels verwendet. Die in Tabelle 1 aufgeführten Versuche 1—4 wurden in dem Rührautoklaven, Versuch 5 und 6 wurden in einem rotierenden Autoklaven nach Bergius (4,5 l Inhalt), der die Anwendung besonders hoher Drucke und Temperaturen gestattete, vorgenommen. Zur Messung der Temperatur wurde bei allen Versuchen dasselbe Thermometer angewendet. Als flüssige Produkte wurden die ausgießbaren, sowie durch Absaugen gewonnenen Anteile bezeichnet. Die dem unangegriffenen Naphthalin mechanisch anhaftenden Mengen flüssiger Anteile sind also nicht berücksichtigt und würden die Ausbeute um ein geringes erhöhen. Das nach der Reaktion aus dem Autoklaven entnommene Gas enthielt nur geringe Mengen Methan und Homologe, deren Gehalt mit der Erhöhung der Temperatur zunahm.

Tabelle 1.

Berginisierung von Reinnaphthalin bei verschiedenen Temperaturen und Drucken. Rührdauer drei Stunden bei Höchsttemperatur.

Lauf. Nr.	Angewandte Naphthalin-menge g	Temperatur Grad	Anfangs-druck Atm.	Höchst-druck Atm.	$\%_{\text{d.angew.}}$ Naphtha-lins flüss. Produkt	Bemerk.
1	300	430	75	165	all. Naphthalin unverändert	
2	300	440	75	170	3,3	
3	300	450	75	180	20	
4	500	460	75	180	23	
5	500	470	100	235	30	
6	500	470	100	235	36	

Wie die Tabelle zeigt, läßt sich Naphthalin besonders unter Anwendung hoher Drucke und Temperaturen, die über  $430^{\circ}$  liegen müssen, in ziemlicher Menge in flüssige Anteile überführen, wobei die Steigerung des Druckes sowie der Temperatur die Ausbeute begünstigen. Um einen Einblick in die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei verschiedenen Temperaturen zu bekommen, wurden dieselben von je zwei bei  $460^{\circ}$  und  $470^{\circ}$  gemachten Versuchen vereinigt. Nach Abnahme einer geringen Menge bei gewöhnlichem Druck bis  $150^{\circ}$  siedender Anteile benzolartiger Natur ergaben die vereinigten Anteile

<sup>4)</sup> Z. ang. Ch. 39, 997 [1926].

<sup>5)</sup> Hergestellt von A. Hofer, Kohlenforschungsinstitut Mühlheim-Ruhr.

der bei 460° gemachten Versuche bei der Vakuumdestillation mit einer 30 cm Glasperlenkolonne:

Temperatur i. V. (6 mm) Grad	Prozent des vereinigten Ausgusses	$n D_{20}$	$d_{20/4}$
bis 80	4	1,53101	0,940
80—85	20	1,53530	0,950
85—87	40	1,55151	0,972
87—90	30	1,55686	0,978

Bei diesem, bei 460° durchgeföhrten Berginisierungsversuch entstanden also nur geringe Mengen von Verbindungen benzolartiger Natur. Wie die spezifischen Gewichte und Brechungsindices zeigen, besteht die Hauptmenge der Reaktionsprodukte aus hydrierten Naphthalinen, unter denen Tetralin, besonders in Fraktion 85—87, vorherrscht. Zum Vergleich seien die physikalischen Konstanten von Tetralin angeführt:

Darsteller	$d_{20/4}$	$n D_{20}$
Strauß	0,971	1,5429
Willstätter	0,971	1,5447
Schroeter	0,971	1,5434
Zelinsky	0,971	1,5402

Die geringe Abweichung des Brechungsindex unserer Fraktionen dürfte auf kleine Mengen darin gelösten Naphthalins zurückzuföhren sein.

Um jedoch jeden Zweifel auszuschließen, haben wir sowohl bei den obigen Reaktionsprodukten des Naphthalins (Fraktion 85—87), sowie bei den anderen, nachfolgenden Kohlenwasserstoffen, jeweils eine Fraktion der Hydroprodukte durch katalytische Dehydrogenisation in den Ausgangskörper zurückverwandelt.

Die Dehydrogenisation führten wir nach der von Kaffler<sup>6)</sup> beschriebenen Arbeitsweise mit Platinkohle als Katalysator aus. Gewöhnlich genügte zweimaliges Überleiten, um eine fast völlige Dehydrogenisation herbeizuföhren. Die Wirksamkeit des Kontaktes prüften wir in jedem einzelnen Falle mit geringen Mengen der katalytisch über Nickel hergestellten Hydroprodukte des betreffenden Kohlenwasserstoffes.

Steigert man jedoch bei der Berginisierung die Temperatur auf 470° und den Anfangsdruck auf 100 Atm., so daß der Höchstdruck etwa 235 Atm. beträgt (Versuch 5 und 6 Tabelle 1) so enthalten die Reaktionsprodukte eine größere Menge benzolartiger Verbindungen, wie die Aufarbeitung der vereinigten Ausgüsse der genannten Versuche zeigt. Dabei darf aber nicht unberücksichtigt bleiben, daß bei dieser Temperatur die hydrierten Naphthaline bereits wieder zerfallen und dadurch an der Bildung benzolartiger Spaltstücke mit beteiligt sind. Die Destillation mit einer 30 cm Glasperlenkolonne ergab:

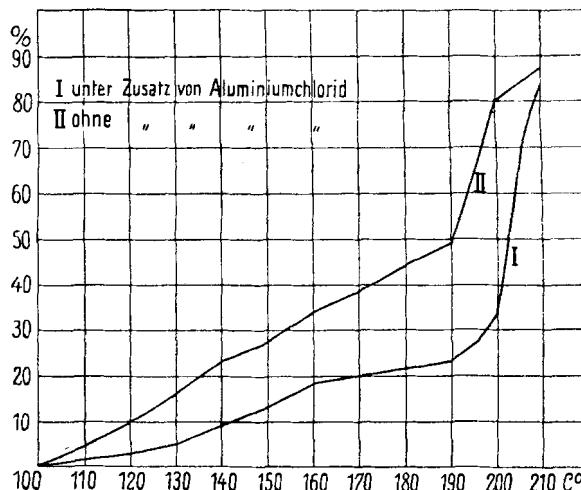
Temperatur Grad	Proz. des vereinigten Ausgusses	$d_{15}$	$n D_{20}$
bis 120	4	0,86	
" 150	16	0,87	1,49192
" 190	12	0,94	1,53761
" 205	18	0,95	1,5402

Der Rest des Ausgusses wurde im Vakuum destilliert und bestand aus 35% eines Gemisches von hydrierten Naphthalinen und 3% höhersiedenden Kondensationsprodukten. Die im Ausguß gelöste Naphthalinmenge betrug etwa 9%.

Im Anschluß an die obigen Versuche sollen einige Berginisierungen von Naphthalin besprochen werden, die unter Zusatz von Aluminiumchlorid vorgenommen wurden, und die nach Angaben von King und Florentin als Reaktionsprodukte vorwiegend ein Gemisch von Benzol und seinen Homologen hätten ergeben sollen. Die in der folgenden Tabelle 2 aufgeführten Versuchsergebnisse bestätigen diese Angaben nicht, sondern zeigen, daß man auch unter Zusatz von Aluminiumchlorid in erheblicher Menge hydrierte Naphthaline erhält.

Der Übersicht halber sind in der Tabelle 2 Versuche mit und ohne Zusatz von Aluminiumchlorid gegenübergestellt. Wie die geringe Ausbeute des Versuches 6 der Tabelle zeigt, tritt eine günstige Wirkung des Katalysators nur ein, wenn man Drucke über 200 Atm. anwendet. Die Versuche wurden deshalb in dem rotierenden Berginatoklaven vorgenommen. Eine Erhöhung der Ausbeute an flüssigen Reaktionsprodukten durch Zusatz des Aluminiumchlorides, die mit Steigerung der Temperatur zunimmt, ist offensichtlich. Eine Zunahme von Reaktionsprodukten benzolartiger Natur kann aber, wie bereits erwähnt, nicht bestätigt werden. Wie nachstehende Kurven zeigen, die die Siedepunkte der Vereinigten bis 200° siedenden Anteile der Berginisierungen mit und ohne Zusatz von Aluminiumchlorid darstellen, ist im Gegenteil bei den mit Aluminiumchloridzusatz gemachten Versuchen die Menge der niedrigsiedenden benzolartigen Anteile geringer als bei den Versuchen ohne Katalysator.

Vergleich der Siedepunkte der bis 210° siedenden Anteile bei Berginisierungsversuchen von Naphthalin mit und ohne Zusatz von Aluminiumchlorid.



Die über 200° siedenden Anteile der Reaktionsprodukte, die in der Tabelle in Spalte 10 aufgenommen sind, bestanden ihren physikalischen Konstanten nach in der Hauptsache aus hydrierten Naphthalinen, worunter Tetralin vorherrschte. Spalte 11 zeigt, daß durch den Zusatz von Aluminiumchlorid auch ein größerer Prozentsatz höhersiedender Kondensationsprodukte gebildet wurde. Um festzustellen, ob diese Kondensationsprodukte aus dem Naphthalin oder vielleicht aus dem bereits gebildeten Tetralin entstanden sind, wozu ja Tetralin nach den Arbeiten von Schroeter<sup>7)</sup> bei gewöhnlichem Druck bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Erwärmen neigt, dann aber auch, um zu untersuchen, ob Tetralin sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in beträchtlicher Menge in Benzol und Homologe spalten

<sup>6)</sup> B. 57, II 1261 [1924].

<sup>7)</sup> B. 57, 1990 [1924].

Tabelle 2.  
Berginisierung von Reinnaphthalin mit und ohne Zusatz von Aluminiumchlorid. Angewandte Menge 500 g.

Lau-fende Nr.	Höchst-temperatur ° C	Alum.-chlorid-Menge g	Druck Atm.			berechnet auf Menge des angew. Naphthal. %	$d_{15}^{\circ}$	Flüssiger Ausguß					Bemerkungen			
			Anfang	Höchst	Ende			Prozent des Ausgusses								
								b. gewöhnl. Druck bis 206°	im Vakuum bis 150°	bis 258°	Destillat.-Rückst.	u overänd. Naphthalin				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13				
1	470	—	100	235	50	36	0,96	50	35	3	2	9				
2	470	—	100	235	60	30	0,96	56	20	3	3	14	im Berginatoklaven			
3	400	15	100	228	80	25	1,04	31	28	19	5	16	im Röhrautoklaven			
4	460	0,1	100	250	56	56	0,96	54	20	11	4	10				
5	460	5	100	255	55	57	0,96	49	23	10	4	12	im Berginatoklaven			
6	460	0,1	60	155	42	24	0,98	49	22	15	3	8				

lässt, haben wir Tetralin unter Zusatz von Aluminiumchlorid berginisert. Die Berginisierung verlief wie unter normalen Bedingungen unter Bildung von etwa 30% benzolartiger Verbindungen. Eine Verbesserung der Ausbeuten oder das Auftreten höhersiedender Kondensationsprodukte konnte, soweit es sich nach dem einen Versuche beurteilen lässt, nicht beobachtet werden.

Die chemischen Vorgänge bei der Berginisierung des Naphthalins lassen sich also kurz dahin zusammenfassen, daß bei Naphthalin die Grenztemperatur bei etwa 460° liegt, also etwa 40° tiefer als King und Florentin angeben. Bei dieser Temperatur ist der Verband des Naphthalinmoleküls bereits derart gelockert, daß beim Berginisieren einerseits ein geringer Zerfall, anderseits aber eine direkte Anlagerung von Wasserstoff an aromatische Bindung in erheblicher Menge stattfindet. Überschreitet man die Grenztemperatur, z.B. um 10°, so nimmt der Zerfall des Moleküls zu, wodurch zwar die Hydrierungsreaktion des aromatischen Kernes vermindert, aber keineswegs aufgehoben wird. Drückt man durch Zusatz von Katalysatoren, wie z. B. Aluminiumchlorid, die Grenztemperatur herunter, so erreicht man eine wesentliche Beschleunigung der Reaktionsvorgänge, die aber nicht einseitig in der Richtung der Molekülspaltung verlaufen, sondern auch die Hydrierungsreaktion der aromatischen Bindung wird, wie bei einer normalen Berginisierung, in gleicher Weise beschleunigt.

#### Anthracen.

Am leichtesten von allen in den Bereich der Untersuchungen gezogenen Verbindungen lässt sich Anthracen durch Berginisierung vollständig in flüssigen Zustand überführen. Die Angaben von King und Florentin, daß die Grenztemperatur des Anthracens bei 475° läge, bestätigt sich nur insoweit, als sie tiefer als die des Naphthalins liegt. Praktisch dürfte die Grenztemperatur um 25° niedriger als die obengenannten Angaben, also bei 450°, liegen. Immerhin bestätigt sich aber der nahe Zusammenhang zwischen Grenztemperatur und Berginisierbarkeit. Wir haben unsere Berginisierungsversuche bei dieser Temperatur mit einem Wasserstoffanfangsdruck von 75—80 Atm. durchgeführt, wobei der erreichte Höchstdruck um 180 Atm. lag. Die Wasserstoffabsorption ist, sobald die Grenztemperatur erreicht ist, eine sehr rege und betrug in der Regel 25—30 Atm. Druckabfall. Zur Identifizierung der Reaktionsprodukte wurde der Ausguß mit einer 30 cm Glasperlenkolonne im Vakuum fraktioniert. Aus den einzelnen Fraktionen ließen sich durch Auskühlen mit Eis feste Anteile abscheiden, die vereinigt und nochmals mit einer 30 cm Kolonne im Vakuum fraktioniert wurden. Die spezi-

fischen Gewichte sowie die Brechungsindizes der flüssigen Anteile zeigen folgende Zusammenstellung:

Faktion im Vakuum (12 mm)	Spez. Ge-wicht 15°	$n D_{20}$
100—105	0,996	1,58559
105—110	0,997	1,58678
110—115	1,000	1,59285
115—125	1,002	1,59285
125—135	1,002	1,58738
135—145	1,008	1,58507
145—155	1,024	1,59363
150—162	0,992	1,60345

Die flüssigen Produkte hatten einen schwach anisartigen, aromatischen Geruch. Dem spezifischen Gewicht sowie dem Brechungsindex nach, liegen hydrierte Anthracene vor. Da es außerhalb des Rahmens unserer Untersuchung lag, die Gemische in einheitliche Körper einer jeweiligen Hydrierungsstufe zu zerlegen, haben wir es zum Nachweis des Hydrierungsvorganges als hinreichend angesehen, jeweils eine Fraktion der flüssigen und festen Anteile, die als annähernd einheitliche Hydrierungsstufe anzusprechen war, herauszugreifen und einer Elementaranalyse zu unterwerfen. In der gleichen Weise verfahren wir mit den bei gewöhnlicher Temperatur festen Fraktionen, deren Schmelzpunkt gewöhnlich unter 150° lag.

#### Die Analysen ergaben:

Faktion im Vakuum (12 mm)	$n D_{20}$	$d_{15}^{\circ}$	gefunden		berechnet auf		
			C%	H%	C%	H%	
135—145	1,58507	1,008	90,86	8,26	Oktohydro-anthracen	90,25	9,74
			91,04	8,38			
fest							
155—162	Schmelzpunkt	92,58	7,27	Tetrahydro-anthracen	92,31	7,69	
	107 — 117	92,52	7,58				

Wenn die Analysenergebnisse auch keine auf eine bestimmte Hydrostufe gut stimmenden Werte erwarten ließen, so zeigt doch das Verhältnis von gefundem Kohlenstoff zum Wasserstoff in Verbindung mit den physikalischen Konstanten, daß Hydrierungsprodukte des Anthracens und keine Hydroprodukte seiner Spaltstücke vorliegen. Dies bestätigt des weiteren die Tatsache, daß sich die Fraktion 135—145 durch Dehydrogenisation sowohl katalytisch über Platinkohle, als auch mittels Schwefel nach der Methode von Schroeter<sup>8)</sup> wieder in Anthracen zurückverwandeln ließ. Die große Ähnlichkeit der physikalischen Konstanten der einzelnen Fraktionen, die die Hauptmenge der Berginisierungsprodukte

<sup>8)</sup> B. 57, 1998, 1999 [1924].

ausmachen, untereinander, dürfte daher die bestimmte Annahme zulassen, daß bei der Berginisierung des Anthracens der Hydrierungsvorgang die Hauptrolle spielt. Daß in untergeordneter Weise auch eine Spaltung stattfindet, zeigen neben geringem Gehalt an Methan in dem Endgas die kleinen Mengen Naphthalin, die in den Reaktionsprodukten nachweisbar waren. Die leichte Berginisierbarkeit von Reinanthracen legt es nahe, daß sich auch Rohanthracen bezüglich seines Gehaltes an Anthracen nach diesem Verfahren verflüssigen ließe. Eine größere Anzahl von Versuchen mit Anthracenrückständen, die hier nicht näher besprochen werden sollen, bestätigen die Annahme.

#### Phenanthren

ging unter den für Anthracen angewandten Bedingungen zu etwa 30 % in flüssige Produkte über. Die Brechungsindices, sowie die spezifischen Gewichte der im Vakuum mit Kolonne erhaltenen Fraktionen zeigt folgende Zusammenstellung. Feste Produkte ließen sich, abgesehen von unangegriffenem Phenanthren in der höchsten Fraktion, nicht abscheiden.

Fraktion i. V. (12 mm)	Spez. Ge- wicht 15°	n D <sub>20</sub>
bis 110	1,007	1,58017
110—145	0,993	1,59205
125—155	1,012	1,57887
145—155	1,050	1,60265
155—165	1,082	1,64400

Auch hier haben wir uns damit begnügt, von einer Fraktion eine Elementaranalyse zu machen und nach beiden beim Anthracen erwähnten Methoden zu dehydrieren, was ohne Schwierigkeiten gelang.

Fraktion 125—155 Gef. C% 91,85 H% 7,55  
92,00 7,41

Ber. auf Tetrahydrophenanthren C% 92,93 H% 7,69.

Ähnlich wie beim Anthracen, läßt der angenehm aromatische Geruch der Reaktionsprodukte, der mit dem der katalytisch erhaltenen Hydroprodukten des Phenanthrens auch in den physikalischen Konstanten übereinstimmt, den Schluß zu, daß in der Hauptsache hydrierte Phenanthrene vorliegen, was weiterhin durch den kleinen Methangehalt des Endgases, der auf nur geringe Krackung deutet, bekräftigt wird.

Im Anschluß an die Untersuchungen von Verbindungen mit Sechsringen, haben wir unsere Versuche auch auf solche mit Fünferringen ausgedehnt, um deren Verhalten bei der Berginisierung zu studieren.

#### Acenaphthen

Läßt sich bei 450° und 75 Atm. Anfangsdruck unter starker Wasserstoffaufnahme zu 90 % in flüssige Produkte überführen. Die Vakuumdestillation der Reaktionsprodukte mit Kolonne ergab nach Abnahme eines ge ringen Vorlaufs benzolartiger Natur:

Fraktion i. V. (12 mm)	Spez. Ge- wicht 15°	n D <sub>20</sub>
bis 100	0,975	1,55761
100—112	1,012	1,59232
112—115	1,018	1,59737
115—125	1,029	1,605

Wir haben die Fraktion 112—115 herausgegriffen, der Elementaranalyse unterworfen, und gleichzeitig dehydriert.

Fraktion 112—115 Gef. C% 91,86 H% 7,98  
92,18 7,92

Ber. auf Tetrahydroacenaphthen C% 91,14 H% 8,86.

Auch die Reaktionsprodukte des Acenaphthens zeichnen sich durch ihren typischen, aromatischen Geruch aus, der neben den übrigen Konstanten mit dem der kataly-

tisch erhaltenen Hydrokörper des Acenaphthens übereinstimmt. Man kann demnach sagen, daß sich auch Verbindungen mit Fünferringen an den aromatischen Bindungen hydrieren lassen, zumal auch das nachfolgend beschriebene Fluoren diese Tatsache bestätigt.

#### Fluoren.

Die Grenztemperatur des Fluorens liegt höher als die des Acenaphthens. Dasselbe wird deshalb durch den Berginisierungsprozeß bei 450° nur wenig angegriffen. Steigert man jedoch die Temperatur auf 465°, so läßt sich auch Fluoren bis zu 30 % in angenehm riechende, flüssige Verbindungen überführen, die mit den durch Katalyse erhaltenen Hydrierungsprodukten übereinstimmen. Die Vakuumdestillation der sich durch ihren typisch aromatischen Geruch auszeichnenden Reaktionsprodukte mit Kolonne ergab nach Abnahme eines nur wenige Prozente betragenden, benzolartigen Vorlaufs:

Temperat. i. V. (12 mm) Grad	Menge g	Spez. Gewicht 15°	n D <sub>20</sub>
bis 100	8	0,938	
100—121	18	1,014	1,59126
121	30	1,018	1,58924
121—130	12	1,024	1,59541

Die bei 121 übergehende Fraktion haben wir der Elementaranalyse unterworfen und katalytisch dehydriert.

Fraktion 121° i. V. Gef. C% 92,02 H% 7,43  
92,33 7,62

Ber. auf Tetrahydrofluoren: C% 92,8 H% 7,4.

Der geringe Methangehalt des Endgases in Verbindung mit den geringen Mengen Spaltprodukten zeigt auch hier, daß in erster Linie Anlagerung von Wasserstoff an aromatische Bindung stattgefunden hat.

Sehr widerstandsfähig gegenüber der Berginisierung hat sich das Carbazol, das wir als Vertreter stickstoffhaltiger aromatischer Kohlenwasserstoffe des Teeres untersuchten, gezeigt. Es gelang uns in zahlreichen Versuchen trotz Anwendung einer Temperatur von 470° und eines Druckes von etwa 280 Atm. nicht, irgendeine Veränderung des Carbozols zu erreichen. Es scheint somit durch das Vorhandensein des Pyrrolkerns zwischen zwei Benzolkernen ein festerer Zusammenhalt der aromatischen Molekülstruktur beim Carbazol erreicht zu werden, so daß die Grenztemperatur über die von uns angewandte Berginisierungstemperatur erhöht wird. Ob dann überhaupt noch eine Hydrierung an aromatische Bindung möglich ist, und ob diese Hydroprodukte dann noch beständig sind, ist zweifelhaft, so daß beim Carbazol mit einer völligen Krackung als Berginisierungsreaktion zu rechnen ist.

#### Zusammenfassung.

Zum Studium der chemischen Vorgänge bei der Berginisierung von Steinkohle wurden reine, hochsiedende Bestandteile des Steinkohlenteeres unter den für Steinkohle üblichen Bedingungen der Berginisierung unterworfen.

Es ergab sich, daß eine Reaktion nur bei einer für die betreffende Verbindung unter dem obwaltenden Drucke bestimmten Temperatur (Grenztemperatur), bei der der Verband des Moleküls sich zu lockern beginnt, vor sich geht. Diese Temperatur läßt sich durch Erhöhung des Druckes beeinflussen.

Die Berginisierungsreaktion verläuft dann in zwei Richtungen. Einmal lagert sich der Wasserstoff direkt an die gelockerte aromatische Bindung des ursprünglichen Moleküls an und führt zu hydroaromatischen Verbindungen. Daneben tritt ein Zerfall des Moleküls ein, dessen Spaltstücke teilweise gleichzeitig hydriert werden

und als flüssige oder gasförmige Reaktionsprodukte auftreten. Lange Seitenketten und solche ungesättigten Charakters werden an ihrer schwächsten Stelle wahrscheinlich bereits vor Lockerung der aromatischen Molekülstruktur abgetrennt und teilen das Schicksal der Spaltstücke. Überschreitet man die Grenztemperatur wesentlich, so verschwindet die Hydrierungsreaktion am aromatischen Kern keineswegs ganz, sondern man erhält naturgemäß mehr Spaltstücke, wobei zu berücksichtigen ist, daß auch bereits gebildete aromatische Hydroverbindungen dem Zerfall unterliegen.

Drückt man durch bestimmte Katalysatoren die Grenztemperatur eines Moleküls herunter, so erreicht man dadurch keine einseitige Beschleunigung der Spaltungsreaktion, sondern es wird auch die Anlagerungsreaktion von Wasserstoff an aromatische Bindung in gleicher Weise begünstigt.

[A. 202.]

## Die Entwicklung der Zuckerchemie in den letzten zwei Jahren.

Von J. LEIBOWITZ, Berlin.

(Eingeg. 24. Juli 1926.)

In den folgenden Ausführungen, die auf eine Anregung von Prof. H. Pringsheim zurückgehen, soll versucht werden, in allgemeinen Zügen ein Bild der fast überstürzten Entwicklung der neuesten Zuckerchemie zu zeichnen, die — durch die Untersuchungen englischer, amerikanischer und deutscher Forscher — zu einer vielfältigen Wandlung unserer Anschaulungen auf diesem Gebiete geführt hat. Zwar befindet sich gegenwärtig alles in vollem Flusse, doch ist die Entwicklung soweit fortgeschritten, daß die endgültige Lösung wichtiger konstitutions- und konfigurationschemischer Probleme unmittelbar bevorzustehen scheint; darum dürfen die hier zur Diskussion stehenden Fragen ein allgemeineres Interesse beanspruchen. Von dem Stand unserer Kenntnisse um die Wende der Jahre 1924/1925 legt die „Zuckerchemie“<sup>1)</sup> Zeugnis ab; ein Vergleich mit ihr gibt eine Vorstellung von den Fortschritten und dem Tempo der jüngsten Zuckerforschung.

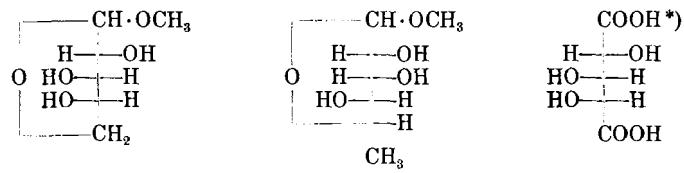
Unsere Vorstellungen von der Strukturchemie der Zucker vor zwei Jahren lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: In jedem Monosaccharid ist im freien Zustande das Carbonyl mit einer bestimmten Alkoholgruppe acetalisiert; in dieser Cycloform liegt der Zucker auch in seinen Verbindungen (Glykosiden, Äthern, Estern usw.) vor. Freilich waren schon von einer Anzahl Zucker-Derivate bekannt, in denen der Oxydring offenbar eine abweichende Spannweite besaß. Es galt aber als ausgemacht, daß die sogenannten „γ-Derivate“ diese „anomale“ Struktur schon durch ihren ganzen Habitus (enorm gesteigerte Reaktionsfähigkeit, Zersetzung, Labilität der Struktur) verraten und sich scharf von den „normalen“ Derivaten, für welche die Regel von der Konstanz der Ringform gelten sollte, unterscheiden. Als normale Ringstruktur sah man allgemein die Tollen-Fischer-sche butylenoxydische (furoide) an, die zwar nie streng bewiesen, aber aus langer Gewohnheit für den Zuckerchemiker zur Selbstverständlichkeit geworden war. Als Ausnahmen, ja fast als Kuriosa, werden in der „Zuckerchemie“ die Ergebnisse der damals neuesten Untersuchungen englischer Forscher verzeichnet, die für Xylose<sup>2)</sup> und Galaktose<sup>3)</sup> — genauer für deren „nor-

male“ Glykoside — eine amylenoxydische Formulierung abgeleitet hatten. Die Versuche zur Konstitutionsaufklärung der γ-Zucker hatten nur im Falle der in gebundener Form natürlich vorkommenden γ-Fructose, die als Fructose<2,6><sup>4)</sup> erkannt worden war, zum Erfolg geführt.

In einer überraschend kurzen Zeit hat dieses Bild eine Umgestaltung erfahren. Die Geschlossenheit und Allgemeingültigkeit der früheren Vorstellungen wird wohl aufgegeben werden müssen. Freilich haben die verschiedenen Wege der Konstitutionsaufklärung zu teilweise recht widersprüchsvollen Ergebnissen geführt, doch treten einige neue Gesichtspunkte von prinzipieller Bedeutung immer deutlicher hervor: 1. die Ring- oder — wie man jetzt wohl sagt — Lactolformeln<sup>5)</sup> aller oder mindestens der meisten Zucker müssen einer grundlegenden Revision unterzogen werden; 2. zwischen den einzelnen Zuckern zeigen sich scharf ausgeprägte Unterschiede in bezug auf die Lactolisierung und die allgemeine Reaktionsfähigkeit, die die Aufstellung allgemeiner Regeln unmöglich machen und in Zukunft zur Klärung der Beziehungen zwischen Stereochemie und Strukturchemie, zwischen Konfiguration und Konstitution, wesentlich beitragen dürften; 3. die vielfachen Widersprüche in der Strukturchemie der Zucker werden wahrscheinlich durch Aufgabe der scharfen Scheidung von „normalen“ und „γ“-Formen<sup>6)</sup> zugunsten der anschauung einer größeren Variabilität der Lactolform aufgeklärt werden.

### I. Konstitutionsforschungen an Monosacchariden auf chemischem Wege.

Die von Purdie und Irvine vor mehr als 20 Jahren eingeführte Methylierungsmethode, der die Zuckerchemie ihre größten Fortschritte seit den grundlegenden Arbeiten E. Fischer's verdankt, hat auch in dem uns hier interessierenden Zeitabschnitt in den Händen von Irvine und seinen Schülern, insbesondere Haworth und Hirst, zu den wichtigsten Ergebnissen geführt. Zunächst wurde die Arbeitsmethode, die zur Konstitutionsermittlung der Xylose angewandt worden war, auch auf die Arabinose<sup>7)</sup> (I.) und Rhamnose<sup>8)</sup> (II.) übertragen: die Methylierung der Methylglykoside, Abspaltung des glykosidischen Methyls durch Hydrolyse und Oxydation der erhaltenen Trimethylzucker mit Salpeter-



I. II. III.  
säure führten in beiden Fällen zur Trimethoxyaraboglutaräure (III.), so daß die amylenoxydische Struktur

<sup>1)</sup> Nach dem Nomenklaturvorschlag von Bergmann, B. 58, 2647 [1925].

<sup>2)</sup> Helfrich u. Fries, B. 58, 1246 [1925]; Levene u. Sobotka, J. Biol. Ch. 67, 759 [1926], gebrauchen den Ausdruck Lactalstruktur, wohl um die potentielle aldehydische Natur der Zucker anzudeuten.

<sup>3)</sup> Statt dieser, durch die historische Entwicklung bedingten, sehr ungeeigneten Bezeichnung schlagen Schlubach u. Rauchhales, B. 58, 1842 [1925], die Bezeichnung h- (= Hetero) Zucker vor, die jedoch in der hier maßgebenden, angelsächsischen Literatur noch nicht gebraucht wird.

<sup>4)</sup> Pryde, Hirst u. Humphreys, Soc. 127, 348 [1925]; Hirst u. Robertson, Soc. 127, 358 [1925].

<sup>5)</sup> Hirst u. Macbeth, Soc. 1926, S. 22.

<sup>6)</sup> Anm. d. Red.: Der Übersichtlichkeit halber sind hier und z. T. auch in den folgenden Formelbildern die mittleren Kohlenstoffatome weggelassen.

<sup>1)</sup> Pringsheim-Leibowitz, Zuckerchemie. (Akadem. Verlagsges. m. b. H., Leipzig 1925.)

<sup>2)</sup> Hirst u. Purves, Soc. 123, 1352 [1923].

<sup>3)</sup> Pryde, Soc. 123, 1808 [1923].