

Die Phenol-Fractionen der Versuche Nr. 7—10 wurden, da sie offensichtlich identisch waren, vereinigt und die so erhaltenen 20 g mit Hilfe eines Dephlegmators destilliert:

I. Fraktion, 200—210°: 6 g. — II. Fraktion, 210—225°: 12 g.

Eine Farbenreaktion mit FeCl_3 gibt nur die erste Fraktion; beim Nitrieren dieser Fraktion nach Raschig wurden nur Spuren Nitroderivat erhalten; beim Bromieren gaben beide Fraktionen in guter Ausbeute ein Bromderivat vom Schmp. 162°. Die Analyse beider Fraktionen lieferte annähernd dem Xylenol entsprechende Werte:

Fraktion 200—210°. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$. Ber. C 77.7, H 7.4. Gef. C 77.9, H 8.12.

„ 210—225°. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$. „ „ 78.6, „ 8.2. „ „ 78.2, „ 8.24.

Bromderivat vom Schmp. 162°: 0.1950 g Sbst.: 0.3040 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{OBr}_3$. Ber. Br 66.85. Gef. Br (nach Carius) 66.35.

Diese Werte deuten zweifellos auf die Anwesenheit von 1,3,5-Xylenol hin, das auch tatsächlich in Form von langen Nadeln mit dem Schmp. 62—64° nach Schütz, Buschmann und Wissebach¹³⁾ in sehr guter Ausbeute isoliert wurde.

Die bei der pyrogenetischen Zersetzung erhaltenen Kohlenwasserstoffe ließen sich nicht durch Fraktionierung trennen; untersucht wurde die Hauptfraktion 150—180°. Die bei der Untersuchung dieser Fraktion (aus Versuch Nr. 9) gefundenen Werte waren:

$d_0^{25} = 0.8552$; $n_D^{17} = 1.4942$. — C_9H_{12} . Ber. C 89.92, H 10.08. Gef. C 89.78, H 10.37.

Das nach Fittig¹⁴⁾ dargestellte Trinitro-Derivat dieser Fraktion schmolz in weiten Grenzen zwischen 169° und 227°, das Bromderivat schmolz bei 222—224°.

0.3172 g Sbst.: 0.5016 g AgBr. — $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_3$. Ber. Br 67.22. Gef. Br (nach Carius) 67.27.

Die gleichen Resultate wurden erhalten bei der Untersuchung dieser Fraktion aus dem Versuch Nr. 8. Demnach entsteht bei der Einwirkung hoher Temperatur in Gegenwart von Tonerde auf Isophoron und Xyliton unter Druck hauptsächlich ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung C_9H_{12} , das vorwiegend aus Mesitylen besteht.

Es ist interessant, daß bei der Destillation des Isophorons mit P_2O_5 die entsprechende Kohlenwasserstoff-Fraktion, wie Kerp¹⁵⁾ gezeigt hat, nur Cumol und Pseudocumol enthält, da die Schmelztemperatur des Nitroderivates bei 137—157°, die des Bromderivates bei 228—231° liegt¹⁶⁾.

349. W. Ipatiew und N. Orlow: Pyrogenetische Dissoziation einiger aromatischer Verbindungen unter Wasserstoff-Druck und bei kombinierter Einwirkung von Katalysatoren.

[Aus d. Institut für angew. Chemie in Leningrad.]

(Eingegangen am 15. Juni 1927.)

Der Einfluß hoher Temperaturen auf die Zersetzung verschiedener organischer Verbindungen ist seit langem von zahlreichen Forschern studiert worden. Es mag genügen, hier auf die Arbeiten von Berthelot, Barbier,

¹³⁾ B. 56, 1967 [1923]. ¹⁴⁾ A. 149, 328. ¹⁵⁾ A. 290, 123.

¹⁶⁾ Trinitro-cumol: Schmp. 100°; Trinitro-pseudocumol: Schmp. 185°; Trinitro-mesitylen: Schmp. 230—235°; Tribrom-mesitylen: Schmp. 224°; Tribrom-pseudocumol: Schmp. 225—233°.

Kraemer und Spilker, Engler u. a. m. hinzuweisen. In vielen Fällen mußte, um die Reaktion hervorzurufen, zu Temperaturen gegriffen werden, die bedeutend höher waren als diejenigen, bei welchen die Produkte der Desaggregation eines komplizierten organischen Moleküls selbst noch in unverändertem Zustande existieren konnten. Deswegen hat man eine ganze Reihe von Nebenprodukten als Ergebnis sekundärer Reaktionen zwischen den Bruchstücken des ursprünglichen Moleküls beobachtet. Der Zerfallsprozeß greift häufig so tief ein, daß die Produkte der Pyrogenese von Kohle begleitet sind; der in diesem Falle freiwerdende Wasserstoff wird dann oft zur Verbindung mit den noch vorhandenen Bruchstücken des Moleküls verbraucht. Dieser Umstand wirkt sich besonders in den Fällen aus, in welchen der Prozeß unter erhöhtem Druck durchgeführt wird.

Der Zerfall oder die Dissoziation der organischen Substanz kann zur Bildung mehrerer getrennter Bruchstücke des ursprünglichen Moleküls führen, oder aber er hat die Tendenz, innerhalb des Moleküls selbst mehrfache Bindungen entstehen zu lassen. Im weiteren Verlauf können die Bruchstücke dann unter Bildung irgendeines neuen Moleküls sich vereinigen oder sich an die mehrfachen Bindungen anlagern. Am einfachsten gestaltet sich der Prozeß gewöhnlich in denjenigen Fällen, in welchen sich unter den Bruchstücken des Moleküls Wasserstoff befindet, der die an anderen Bruchstücken freigewordenen Valenzen absättigen kann, oder in solchen Fällen, in welchen es die Verhältnisse gestatten, daß sich genügend beständige ungesättigte Verbindungen bilden. In den meisten Fällen aber gehen parallel mit dem Abbau des Moleküls auch Prozesse eines neuen Aufbaues, d. h. der Polymerisation oder Kondensation einher, wie man dies gewöhnlich bei den verschiedenen technischen pyrogenetischen Prozessen beobachtet.

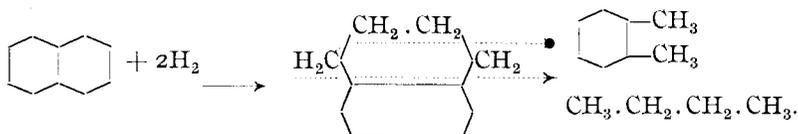
Andererseits ließ sich erwarten, daß es möglich sein würde, die Bildung solcher Kondensationsprodukte zu vermeiden, wenn man die Dissoziation in einer Atmosphäre von komprimiertem Wasserstoff leitete, so daß die entstehenden Bruchstücke sofort durch diesen Wasserstoff fixiert und auf solche Weise vor weiteren Kondensationen geschützt würden. Außerdem ist schon seit langem bekannt, daß das Material der Gefäßwände im Apparat die Ausbeute an den einzelnen Reaktionsprodukten, sowie den Verlauf des Prozesses und die zu seiner Durchführung notwendige Temperatur in bedeutendem Maße beeinflusst, d. h. katalytisch wirkt. Da wir uns vorgenommen hatten, in erster Linie die Dissoziation aromatischer Verbindungen zu untersuchen, so mußten wir einen solchen Katalysator wählen, der es gestattete, die Temperatur des Prozesses so weit zu senken, daß er bequem im Hochdruck-Apparat durchgeführt werden konnte, d. h. bei höchstens 500–550°; andererseits durfte dieser Katalysator aber auch nicht die Hydrierung der Benzolkerne begünstigen, was die Übersicht über das Reaktionsbild durch unnötige Nebenprozesse erschwert hätte, da die hydroaromatischen Sechsringe sich durch geringere Beständigkeit und durch die Fähigkeit, sich zu Fünfringen zu isomerisieren, auszeichnen.

Einen Katalysator, der alle diese Bedingungen erfüllt, stellt, wie Ipatiew schon längst festgestellt hat, die Tonerde dar. Den verschiedenen Reaktionen, Kondensationen, Polymerisationen, Dehydratationen und Isomerisationen, die von diesem Katalysator hervorgerufen werden, scheint seine Fähigkeit, gerade die Dissoziationen der Moleküle der verschiedensten organischen Verbindungen zu begünstigen, zugrunde zu liegen. Das be-

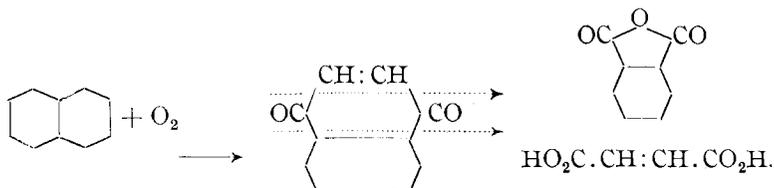
günstigende Moment bei dieser Wirkung der Tonerde scheint darin zu bestehen, daß sie die der betreffenden Verbindung eigene Dissoziations-Temperatur herabsetzt.

Um die Bruchstücke des dissoziierten Moleküls zu fixieren, ist es nicht unbedingt notwendig, Wasserstoff zu nehmen. Dieselbe Aufgabe kann auch der Sauerstoff erfüllen, wie einige Fälle von Oxydations-Katalyse zeigen.

Naphthalin wird, wie Ipatiew und Kljukwin¹⁾ gezeigt haben, unter der Einwirkung des Wasserstoffs in Gegenwart von Nickel und Tonerde in Tetralin, Benzol, Alkyl-benzole (darunter *o*-Xylol) und gesättigte gasförmige Verbindungen verwandelt:



Nach einem Patent²⁾ erhält man beim Leiten des Naphthalins zusammen mit sauerstoff-haltigen Gasen über erhitzte Tonerde Naphthochinon, Phthal-säure-anhydrid und Maleinsäure:



Es handelt sich hierbei mithin um eine vollständige Analogie mit der Wirkung des Wasserstoffs.

Wir wählten für unsere Versuche den Wasserstoff, weil das Experimentieren mit komprimiertem Sauerstoff in Gegenwart organischer Verbindungen nicht ungefährlich ist, und weil mit Wasserstoff weniger Wahrscheinlichkeit für den Eintritt von Nebenreaktionen besteht.

Im Hinblick auf gewisse Aufgaben der Technik hat Bergius neuerdings ähnliche Versuche, mit nicht-individuellen Verbindungen, durchgeführt; wie es scheint, hat er hierbei mit Erfolg die von Ipatiew schon in den Jahren 1904—1906 ermittelten Einzelheiten, die den Verlauf dieser Prozesse bestimmen, in die Praxis umgesetzt.

Von den zahlreichen Substanzen, die wir auf ihre Dissoziationsfähigkeit und Dissoziationsrichtung untersucht haben, wollen wir die folgenden etwas ausführlicher behandeln: Diphenyläther, Phenol, *o*-Kresol, Brenzcatechin, Anilin, Triphenyl-methan und Diphenyl-methan, Tetralin, Diphenyl, Acenaphthen, Anthracen, Mesitylen, Solventnaphtha und das schwere Steinkohlenteeröl.

Alle Versuche wurden in 250—1100 ccm fassenden Hochdruck-Apparaten nach Ipatiew durchgeführt. Der Anfangsdruck, unter dem der Wasserstoff stand, betrug ungefähr 70 Atm. Die Menge der auf einmal in die Bombe gegebenen Substanz schwankte zwischen 20 und 70 g.

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **56**, 245.

²⁾ Chem.-Ztg. **47**, 213 [1923].

Als Katalysator diente teils reine Tonerde, teils Tonerde unter Zusatz von Kupfer- und Eisenoxyden; ein solches Gemisch erwies sich sogar als das geeignetste, da die kombinierte Einwirkung von Katalysatoren den Verlauf der Prozesse auf das Günstigste beeinflusste. Ferner stellte sich heraus, daß für alle obengenannten Substanzen die Temperatur nicht unter 400° betragen durfte, falls die Reaktion mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich gehen sollte.

Beschreibung der Versuche.

Diphenyläther.

Der Diphenyläther ist eine äußerst beständige Verbindung. Er wird weder von Jodwasserstoff bei 250° , noch durch Glühen mit Zinkstaub verändert. Dagegen zerfällt er, wenn er in Gegenwart von Ni_2O_3 hydriert wird, in Cyclohexan, Cyclohexanol und eine Verbindung, die ursprünglich für Dicyclohexyläther gehalten wurde, die aber später als Cyclohexylcyclohexanol erkannt wurde³⁾. Anscheinend wird hier die Leichtigkeit des Zerfalls durch eine voraufgehende Hydrierung der Benzolringe bedingt. Bei 4–5-stdg. Erhitzen im Hochdruck-Apparat auf $500–550^{\circ}$, wobei der Maximaldruck seiner Dämpfe 60 Atm. erreicht, erleidet der Diphenyläther eine partielle Zersetzung: 65% bleiben unverändert, erhalten werden 3% Phenol und Spuren Benzol; der Rest ist ein schwarzes, dickes, nicht unzersetztes destillierbares Harz und eine geringe Menge eines brennbaren Gases. Bei 4-stdg. Erhitzen mit Tonerde und Wasserstoff auf 480° werden 15,3% Benzol und 9% Phenol erhalten.

Der unzersetzt gebliebene Diphenyläther erleidet nicht die geringste Verharzung, er nimmt nur eine schwache gelbliche Färbung mit grüner Fluoreszenz an. Setzt man zur Tonerde Kupferoxyd (2:3) hinzu, so kann die Temperatur sogar bis auf 450° herabgesetzt werden.

Phenol.

Der Umstand, daß beim vorhergehenden Versuch die Phenol-Ausbeute der Menge des entstandenen Benzols nicht entsprach, brachte uns auf den Gedanken, daß auch das Phenol selbst eine weitere Umwandlung zu Benzol erlitten haben könnte. Einen solchen Übergang hat nämlich, allerdings bei Temperaturen oberhalb 700° , Franz Fischer⁴⁾ beobachtet. In Abwesenheit von Wasserstoff verändert sich das Phenol beim Erhitzen mit Tonerde auf 500° sehr wenig, es entstehen nur geringe Mengen Diphenylenoxyd und Diphenyläther⁵⁾. Bei 4-stdg. Erhitzen mit Wasserstoff unter Zusatz eines Gemisches von Tonerde und Kupferoxyd lieferte Phenol 20% der theoretischen Menge Benzol. Das übrigbleibende Phenol wies nicht die geringste Verharzung auf.

o-Kresol.

o-Kresol gab unter denselben Bedingungen bei nur unbedeutender Verharzung ungefähr 30% eines Gemisches von Benzol mit Toluol.

³⁾ Ipatiew und Philipow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 505; Ipatiew und Orlow, Compt. rend. Acad. Sciences **181**, 793 [1925].

⁴⁾ Fr. Fischer, Umwandlung der Kohle in Öle (russ. Übersetzung, S. 126, Moskau und Leningrad [1926]).

⁵⁾ Ipatiew, Orlow und Petrow, B. **60**, 130 [1927].

Brenzcatechin.

Nach 4-stdg. Erhitzen des Brenzcatechins mit Wasserstoff und dem Katalysator bestand das Produkt aus 10% Benzol, 75% sehr reinem Phenol und 15% eines brüchigen, braunen Harzes.

Anilin.

Anilin ist in Bezug auf hohe Temperaturen eine sehr beständige Verbindung. Hofmann⁶⁾ hat seine Zersetzung bei Rotglut studiert. Beim Leiten von Anilin-Dämpfen durch ein glühendes Rohr entsteht ein sehr kompliziertes Gemisch von Substanzen, unter denen nachgewiesen wurden: Ammoniak, Cyanwasserstoff, Benzol, Benzonitril, Carbazol usw. Unsere Versuche, in denen wir Anilin unter dem Druck seines eigenen Dampfes erhitzen, zeigten, daß es selbst bei ungefähr 500° keine wesentliche Veränderung erleidet; es findet nur geringe Verharzung und Bildung minimaler Mengen Diphenylamin und Ammoniak statt. Beim Hydrieren nach Sabatier und Senderens⁷⁾ zersetzt sich das Anilin in gewissem Grade unter Bildung von Cyclohexan und Ammoniak; es ist möglich, daß hier der Zerfall durch die geringe Beständigkeit des sich zuerst bildenden Cyclohexylamins bedingt wird. Andererseits liegt eine Angabe vor⁸⁾, daß, wenn die Reduktion von Nitro-benzol mittels Eisens und Essigsäure unter Druck vorgenommen wird, der Wasserstoff einen großen Teil des entstehenden Anilins zu Benzol und Ammoniak zersetzt.

In derselben Richtung verläuft die Reaktion auch beim Erhitzen des Anilins mit Tonerde und Wasserstoff. Bei 3¹/₂-stdg. Erhitzen auf 440–470° gibt Anilin 23% der theoretischen Menge Benzol, ferner Ammoniak und ein kleines Quantum Diphenylamin. Das übrige Anilin erleidet eine unbedeutende Verharzung. Die Reaktion scheint in gewissem Maße umkehrbar zu sein, da beim Erhitzen eines Gemisches von Benzol und wäßrigem Ammoniak bis zur selben Temperatur mit dem Katalysator unter Druck Spuren Anilin nachgewiesen werden können (nur durch die Rungesche Reaktion).

Triphenyl-methan.

Beim Hydrieren des Triphenyl-methans unter Druck fanden Ipatiew und Dolgow⁹⁾ neben dem normalen Produkt (Tricyclohexyl-methan) noch Dicyclohexyl-methan und Dicyclohexyl. Es ist möglich, daß auch hier Abspaltung der Cyclohexyle von dem völlig hydrierten Kohlenwasserstoff stattfindet, doch ist auch eine direkte Abspaltung der Phenylgruppen nicht ausgeschlossen. Nach 6-stdg. Erhitzen von 25 g Triphenyl-methan mit dem Tonerde-Kupferoxyd-Katalysator unter 60 Atm. Anfangsdruck des Wasserstoffs auf 500° wurde nach dem Abkühlen des Apparates in den Gasen neben Wasserstoff noch ein gesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoff aufgefunden. Die Destillation des Bomben-Inhaltes gab 10 g Benzol und 1 g einer Fraktion 260–270°, die beim Abkühlen erstarrt und sich durch den charakteristischen Apfelsinen-Geruch des Diphenyl-methans auszeichnet.

C₁₃H₁₂. Ber. C 92.8, H 7.2. Gef. C 92.66, H 7.19.

⁶⁾ Jahresber. Chem. **1862**, 335.

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 457 [1904].

⁸⁾ Scheurer-Kestner, Soc. chim. Paris, Bull. des séances de **1862**, 43.

⁹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **57**, 1023 [1926].

Der Kolbenrückstand wurde in heißem Benzol gelöst und setzte beim Abkühlen unverändertes Triphenyl-methan in seiner schwerlöslichen Molekularverbindung mit Benzol ab.

Reines Diphenyl-methan erwies sich unter gleichen Bedingungen als beständiger; 6-stdg. Erhitzen führte zur Bildung von 5–7% Benzol.

Tetralin.

Tetralin erleidet bei 4¹/₂-stdg. Erhitzen mit Wasserstoff und dem Katalysator auf 480° eine ganz analoge Umwandlung wie das Naphthalin¹⁰⁾. Ungefähr 30% bleiben unverändert, 30% gehen unter Abgabe von Wasserstoff in Naphthalin über und 40% liefern ein zwischen 80° und 200° siedendes Gemenge von Kohlenwasserstoffen.

Diphenyl.

Die gegenüber verschiedensten Agenzien außerordentlich beständige Bindung der beiden Phenyl-Reste des Diphenyls erweist sich unter den Bedingungen unserer Versuche als äußerst leicht angreifbar. So zeigte N. Orlow¹¹⁾, daß 4¹/₂-stdg. Erhitzen des Diphenyls mit Wasserstoff und Tonerde-Kupferoxyd Katalysator auf etwa 500° zur Bildung von 50% Benzol führt. Das übrigbleibende Diphenyl erleidet keine merkliche Veränderung.

Acenaphthen.

Man durfte erwarten, daß unter unseren Versuchsbedingungen der Verlauf der Dissoziation des Acenaphthens in gewissem Grade den pyrogenetischen Bildungsreaktionen dieses Kohlenwasserstoffs, der z. B. durch Kondensation von Naphthalin und Äthylen im glühenden Rohr entsteht¹²⁾, entgegengesetzt sein würde. Tatsächlich zeigte aber der Versuch, daß bei 24-stdg. Erhitzen des Acenaphthens mit Tonerde-Kupferoxyd-Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff auf 450–470° Naphthalin und flüssige, zwischen 80° und 200° siedende Kohlenwasserstoffe, die ihre Entstehung der Dissoziation des Naphthalins verdanken, sich bilden. In den Gasen sind neben überschüssigem Wasserstoff gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten.

Anthracen.

Anthracen erwies sich unter den Bedingungen unserer Versuche als eine äußerst unbeständige Verbindung, jedoch trat als fast einziges Produkt seines Zerfalles Koks auf.

So entstanden aus 100 g Anthracen nach 8-stdg. Erhitzen auf 480–490° nur ungefähr 30 g einer dicken, braunen Flüssigkeit, die bis jetzt nicht näher untersucht wurde, alles andere verwandelte sich in eine poröse Koksmaße. Die Gase enthalten gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Mesitylen.

Aus 35 g Mesitylen (Sdp. 161–164°) wurden nach 6-stdg. Erhitzen auf ungefähr 460° 2 g Benzol-Kohlenwasserstoffe erhalten, die zwischen 100° und 150° siedeten, was auf die Abspaltung der Methylgruppen aus dem

¹⁰⁾ Ipatiew und Kljukwin, loc. cit.

¹¹⁾ Über pyrogenetische Dissoziation des Phenanthrens, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **59** [1927]; vergl. a. B. **60**, 1950 [1927].

¹²⁾ Berthelot, Ztschr. Chem. **1867**, 714; Ferko, B. **20**, 660 [1887].

Mesitylen-Molekül hindeutet. Das übriggebliebene Mesitylen hatte keine Änderungen erlitten.

Die aufgeführten Versuche zeigen, daß die pyrogenetische Dissoziation aromatischer Verbindungen (hauptsächlich Kohlenwasserstoffe), in komprimiertem Wasserstoff bei Gegenwart eines geeigneten Katalysators schon bei relativ niedrigen Temperaturen stattfindet, und daß sie ständig zur Bildung einfacher gebauter Moleküle führt. Die Einwirkung des Wasserstoffs, der sich zwischen den Atomgruppen, die Neigung zur Dissoziation zeigen, einschaltet oder sich an die bereits losgelösten Bruchstücke anlagert, ist in gewissem Grade der Einwirkung von Aluminiumchlorid oder Jodwasserstoffsäure auf einige der aufgeführten Verbindungen ähnlich. Jedenfalls darf man hoffen, durch genügende Versuchsdauer fast völlig zu Benzol und seinen nächsten Homologen zu gelangen. Diese Überlegungen veranlaßten uns, das Verfahren der pyrogenetischen Dissoziation unter Wasserstoff-Druck auf einige nicht-individuelle Produkte des Steinkohlenteers, nämlich auf Solventnaphtha und auf das Schweröl anzuwenden, wobei wir hofften, aus ihnen leichter siedende Substanzen von noch größerem technischen Interesse als die Ausgangssubstanzen zu erhalten.

Solventnaphtha.

Durch mehrere Destillationen mit Dephlegmator wurde aus Solventnaphtha die zwischen 146° und 200° siedende Fraktion, die sicher keine niedriger siedende Anteile mehr enthielt, herausfraktioniert. Diese Solventnaphtha wurde in Portionen zu je 60 g in einem 800 ccm fassenden Apparat verarbeitet. Als Katalysator diente das gleiche Gemisch von Tonerde und Kupferoxyd wie bei den vorhergehenden Versuchen. Anfangsdruck des Wasserstoffs 60 Atm., Versuchs-Temperatur 480—500°. Versuchs-Dauer 9 Stdn. Nach dem Abkühlen läßt der Druck etwas nach, und die Gasanalyse deutet auf Anwesenheit von ca. 20% Grenzkohlenwasserstoffen neben nicht in Reaktion getretenem Wasserstoff.

Im ganzen wurden 180 g verarbeitet. Wieder gesammelt wurden 135 g; folglich werden für die Gasbildung ungefähr 27% verbraucht. Die abgeessene Flüssigkeit ist von gelber Farbe mit grünlicher Fluoreszenz.

Durch zwei Destillationen wurden folgende Fraktionen abgetrennt:

I. 80—115°: 25 g, II. 115—140°: 55 g, III. 140—190°: 40 g, Rückstand: 8 g.

Alle Fraktionen lösen sich ohne Rückstand in Schwefelsäure und werden sehr energisch vom Nitriergemisch angegriffen.

In der ersten Fraktion wurde Benzol als Nickelcyanür-Verbindung nach dem Verfahren von Hofmann und Arnoldi¹³⁾ nachgewiesen. 5 g dieser Fraktion gaben nach dem Behandeln mit dem Cyan-Reagens 0.7622 g der Komplexverbindung, die 0.2055 g Benzol entsprechen. Folglich enthält die gesamte erste Fraktion 4.11% Benzol. Der Kohlenwasserstoff, der mit dem Cyan-Reagens keine Reaktion eingegangen war, hatte nach dem Waschen und Trocknen die Siedetemperatur 109—114° und gab nach wiederholter Nitrierung Trinitro-toluol vom Schmp. 79°.

¹³⁾ B. 39, 339 [1906].

Die dritte Fraktion ist anscheinend unverändert gebliebenes Ausgangsmaterial, dem jedoch Phenole beigemischt sind, die in der ursprünglichen Solventnaphtha nicht zugegen waren. Ihre Menge ist nicht groß. Ihre Entstehung kann durch Aufspaltung des Furan-Ringes im Cumaron erklärt werden.

Die zweite Fraktion stellte anscheinend ein Gemisch von Toluol mit Xylole oder Äthyl-benzol dar, da die Analyse folgende Werte ergab:

C_7H_8 . Ber. C 91.3, H 8.7. C_8H_{10} . Ber. C 90.57, H 9.43. — Gef. C 90.99, H 8.91.

Bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat wurde Benzoesäure in bedeutender Menge erhalten.

Der Destillationsrückstand endlich besteht hauptsächlich aus Naphthalin mit geringer Harzbeimengung.

Schweres Steinkohlenteeröl.

Zu den Versuchen diente ein Schweröl, aus dem durch einige Destillationen die Fraktion 260—300°, die absolut naphthalin-frei war, ausgeschieden wurde. Nach der Destillation ist das Öl von schwachgelber Farbe; es wird an der Luft rasch dunkel, riecht stark nach Schwefelwasserstoff und Schwefel-Verbindungen. Sein spezif. Gew. ist $d_4^{25} = 1.062$. Insgesamt wurden 250 g in Anteilen von je 50 g verarbeitet. Als Katalysator diente ein Tonerde-Eisenoxyd-Gemisch (1:1), Erhitzungsdauer 15—17 Stdn. bei 415—435°. Anfangsdruck des Wasserstoffs 70 Atm. Nach dem Abkühlen sinkt der Druck. Die Gase bestehen aus Wasserstoff, Grenzkohlenwasserstoffen und Ammoniak.

Die in einer Menge von 180 g erhaltene Flüssigkeit ist braun gefärbt, riecht aber nicht mehr nach Schwefelverbindungen.

Sie wurde durch Destillieren in folgende Fraktionen geteilt:

I. 50—100°: 7 g, II. 100—150°: 45 g, III. 150—200°: 8 g, IV. 200—250°: 55 g, V. 250—260°: 10 g, VI. 260—340°: 45 g.

Die erste Fraktion enthält neben Benzol noch leichtes Benzin, da sie beim Auflösen in 7-proz. Oleum eine in der Säure unlösliche, leichte Kohlenwasserstoff-Schicht hinterläßt (ca. 4%).

Die zweite Fraktion besteht hauptsächlich aus Toluol und Xylol. Beim Oxydieren mit alkalischem Permanganat entsteht ein Gemisch von Benzoesäure und *o*-Phthalsäure.

Die dritte Fraktion wurde wegen ungenügender Menge nicht untersucht.

Die vierte Fraktion bietet das meiste Interesse, da sie nach erneuter Destillation 42 g (also fast 17% des Ausgangsöles) fast reines Naphthalin liefert.

Die fünfte und die sechste Fraktion enthalten anscheinend unverändertes Öl, jedoch mit einer Beimengung von höher siedenden Produkten, die bei Zimmer-Temperatur zu einer salben-artigen Masse erstarren und wahrscheinlich Polymerisationsprodukte darstellen.

Die zweite und die dritte Fraktion verdienen die meiste Aufmerksamkeit. Die Entstehung des Naphthalins kann leicht durch Eliminierung der Alkylgruppen aus den im Ausgangsöl enthaltenen Alkyl-naphthalinen erklärt werden. Die weitere Dissoziation des Naphthalins führt zur Bildung mono- und disubstituierter Benzole, was durch die lange Dauer der Reaktion selbst-

