

94. W. Ipatiew und N. Orlow: Pyrogenetische Zersetzung aromatischer Verbindungen unter Wasserstoff-Druck bei Gegenwart eines gemischten Katalysators (II. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Russ. Akad. d. Wiss. Leningrad.]

(Eingegangen am 5. Mai 1928.)

In der vorhergegangenen Arbeit¹⁾ haben wir gezeigt, daß die Zersetzung einer ganzen Reihe aromatischer Verbindungen unter Einwirkung der Hitze, verbunden mit Wasserstoff-Druck von einigen zehnten Atmosphären (Anfangsdruck) zur Bildung von Produkten führt, die leichter siedend und wasserstoffreicher sind als das Ausgangsmaterial. Bei diesen Versuchen wurde auch die Rolle des Katalysators (Tonerde) aufgeklärt. Er drückt die Temperatur, die zur Dissoziation des organischen Moleküls notwendig ist, herab und schafft so die Möglichkeit, die Versuche unter Bedingungen durchzuführen, die unsere Apparatur zuläßt, d. h. bei Temperaturen von etwa 460–480° unter Drucken bis zu 200 Atm.

Nachdem einige individuelle Verbindungen untersucht worden waren und die Richtung, die ihre Dissoziation einschlägt, festgestellt war, wandten wir uns zur Untersuchung der Einwirkung der hohen Temperatur bei Wasserstoff-Druck auf einige technische Produkte, nämlich auf Solventnaphtha und Steinkohlen-Teeröl. Diese Versuche lieferten insofern befriedigende Resultate, als sie die Möglichkeit zeigten, die genannten technisch minderwertigen Produkte mit guter Ausbeute in leichte Benzol-Kohlenwasserstoffe umzuwandeln. Gleichzeitig wurde gefunden, daß bei einer solchen Pyrogenese eines schweren, naphthalin-freien Öles das Reaktionsprodukt bedeutende Mengen Naphthalin enthält.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um diese Bildung des Naphthalins aufzuklären, da unsere früher ausgesprochene Annahme, daß es aus den in der untersuchten Fraktion des Schweröls enthaltenen substituierten Naphthalinen entstehe, einer experimentellen Kontrolle bedurfte.

Außerdem war es von Interesse, die Entstehung einer in der Benzol-Fraktion der pyrogenetischen Produkte des Schweröls enthaltenen geringen Menge Benzin aufzuklären. Am einfachsten schien es, seine Entstehung auf Kosten der im Steinkohlenteer stets enthaltenen Paraffine anzunehmen.

Die Bildung von Ammoniak beim pyrogenetischen Zerfall des Schweröls unter Wasserstoff-Druck ließ in uns naturgemäß den Gedanken aufkommen, zu untersuchen, wie sich organische Basen einer solchen Einwirkung gegenüber verhalten würden, und dies um so mehr, als wir uns bei früheren Versuchen überzeugt hatten, daß Anilin sehr leicht in Benzol und Ammoniak zerfällt. Für unsere Versuche wählten wir Chinolin und Carbazol, die ein verschiedenes Verhalten gegen hohe Temperaturen zeigten. Strukturell ist das Carbazol mit dem gleichfalls im Steinkohlenteer ständig vorhandenen Diphenylenoxyd²⁾ nahe verwandt. Wie das Carbazol, erwies sich auch das Diphenylenoxyd als eine sehr beständige Verbindung, die unter unseren Versuchsbedingungen keinerlei Änderungen erfährt.

Bezüglich der Solventnaphtha ist die Frage der Bildung leichter Kohlenwasserstoffe bei den früheren Versuchen genügend klar: es findet

¹⁾ B. 60, 1963 [1927].

²⁾ Kraemer und Weißgerber, B. 34, 1662 [1901].

eine Entalkylierung von Benzol-Homologen statt. Es war auch noch interessant, das Schicksal eines anderen Bestandteiles der Solventnaphtha zu verfolgen, nämlich des Indens. Der Versuch zeigte, daß bei genügendem Wasserstoff-Druck das Inden sehr leicht (unter nur geringer Harz-Bildung) in das Hydrinden übergeht, das dann weiter zerstört wird und substituierte Benzole liefert. Bei geringerem Wasserstoff-Druck wird das Inden fast vollständig in ein dickes, nicht ohne Zersetzung destillierbares Harz übergeführt.

Der in der früheren Arbeit beschriebene Versuch betr. den Zerfall des Tetralins wurde jetzt in geänderter Ausführung wiederholt, bei welcher das Tetralin unter dem Drucke seines eigenen Dampfes, ohne Zusatz von Wasserstoff, erhitzt wurde. Es findet auch in diesem Fall, ebenso wie beim Zusatz von Wasserstoff, eine Zerstörung des hydrierten Kernes statt, unter Bildung von Benzol-Kohlenwasserstoffen, und gleichzeitig eine Dehydrierung, die zur Bildung bedeutender Mengen hochsiedender Kondensationsprodukte führt. Dieser Versuch liefert die Erklärung für die Entstehung geringer Naphthalin-Mengen unter den Pyrogenese-Produkten der Solventnaphtha.

Die ziemlich große Beständigkeit des Diphenyl-methans, die in unserer früheren Arbeit erwähnt wurde, veranlaßte uns, einen Versuch mit dem ihm in vielen Beziehungen verwandten *symm.* Diphenyl-äthan (Dibenzyl) anzustellen. Es stellte sich heraus, daß im Gegensatz zum Diphenyl-methan das Dibenzyl außerordentlich leicht und glatt zerfällt, und zwar symmetrisch, unter Bildung von Toluol.

Einige unserer Versuche haben gezeigt, daß die Behandlung mit Wasserstoff bei hoher Temperatur in Gegenwart eines Eisenoxyd-Tonerde-Katalysators die rohen technischen Produkte von beigemengten Schwefelverbindungen vollkommen befreit.

Beschreibung der Versuche.

Alle Versuche wurden, wie bisher, im Ipatiewschen Hochdruck-Apparate von 800 ccm Inhalt ausgeführt. Als Katalysator diente ein Gemisch gleicher Teile Tonerde und Eisenoxyd; es wurden 7–10% des Substanz-Gewichtes an Katalysator verwendet. Der anfängliche Wasserstoff-Druck betrug ungefähr 70 Atm. Die Temperatur war 440–465°.

α -Methyl-naphthalin.

50 g α -Methyl-naphthalin (Ges. für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich) wurden 11 Stdn. unter den obenerwähnten Bedingungen erhitzt. Nach Erkalten des Apparates sinkt der Druck. Die Gase enthalten neben Wasserstoff 7% Methan. Das Reaktionsprodukt bildet eine halbflüssige, krystalinische Masse. Durch Auskühlen und Abpressen wurden 27 g Naphthalin gewonnen, das, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 79° besaß. Die Flüssigkeit destilliert zwischen 112° und 245° und enthält in den leichter siedenden Fraktionen Benzol-Kohlenwasserstoffe, in den oberhalb 200° siedenden Hydro-naphthalin, Methyl-hydronaphthalin und unverändertes Ausgangsmaterial.

β -Methyl-naphthalin.

50 g; Versuchsbedingungen wie beim α -Isomeren. Durch Auskühlen wurden 11 g Naphthalin gewonnen. Der flüssige Teil wurde nach dem Abdestillieren von 8 g Benzol-Kohlenwasserstoffen (78–200°: 13 g) mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung gefällt, um das unverändert gebliebene Ausgangsmaterial und das Naphthalin zu binden. Die Pikrate wurden getrennt, der Alkohol abdestilliert und der Rest einer Wasserdampf-Destillation unterworfen; es resultierten 14 g Öl vom Sdp. 200–235°. Da das Öl kein Pikrat mehr bildete, so war anzunehmen, daß es hydrierte Naphthaline enthielt. Es wurde deshalb nach Kaffer³⁾ durch Überleiten über platinierete Kohle dehydriert. Nach 3-maligem Überleiten über den Katalysator bei 310° wurde das Dehydrierungsprodukt zur Trennung vom entstandenen Naphthalin von neuem abgekühlt und mit Pikrinsäure behandelt. Das so erhaltene Pikrat hatte nach 6-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 115° und enthielt, wie durch Titration festgestellt wurde, 61.63% Pikrinsäure; für Methyl-naphthalin ber. 61.72%.

Es findet also neben der Entalkylierung, der Bildung von Naphthalin, dessen Hydrierung und der Spaltung des hydrierten Kernes auch eine direkte Hydrierung des Ausgangsmaterials statt.

1.6- und 2.6-Dimethyl-naphthalin.

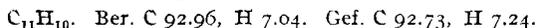
Bei 24-stdg. Erhitzen dieser Dimethyl-naphthaline wird merklich Wasserstoff absorbiert. Diese beiden Kohlenwasserstoffe verhalten sich hierbei sehr ähnlich und liefern auch sehr ähnliche Produkte; z. B. ergab die Fraktionierung von 87 g Pyrogenese-Produkt aus 1.6-Dimethyl-naphthalin folgendes Bild:

1. Fraktion	80—200°	16 g.
2. „	200—230°	43 g.
3. „	230—265°	21 g.

Die 1. Fraktion hat das spezif. Gew. d_4^{25} 0.8653; n_D^{20} = 1.489. Die Sulfurierung verläuft glatt; bei der Oxydation mit Permanganat entstehen große Mengen Benzoessäure und Phthalsäure, die durch Chloroform getrennt wurden.

Die 2. Fraktion stellt bei Zimmer-Temperatur eine durch Ausscheidung von Naphthalin-Krystallen halbfest gewordene Masse dar. Durch Absaugen wurden 28 g Naphthalin erhalten, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 79° schmolz und bei 216–219° siedete.

Das von der 2. Fraktion übrig gebliebene Öl wurde mit der 3. Fraktion vereinigt und zwecks Reinigung 2-mal über Natrium destilliert. Bei der Dehydrierung von 18 g dieses Öls wurden etwa 5.4 l Wasserstoff abgespalten. Das in einer Menge von 15 g erhaltene Produkt gab ein Pikrat, das nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 114° schmolz und bei der Zersetzung mit Alkali ein Öl lieferte, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Das zwischen Filtrierpapier abgepreßte Produkt schmolz gegen 30°.



Es gelingt hier also, des ersten Abspaltungsproduktes von nur einer Methyl-Gruppe, nämlich des β -Methyl-naphthalins, habhaft zu werden.

³⁾ B. 57, 1261 [1924].

Genau ebenso wurden die aus 2.6-Dimethyl-naphthalin erhaltenen Produkte untersucht. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile festzustellen, ist beim Arbeiten mit so wenig untersuchten Produkten, wie den hydrierten Alkyl-naphthalinen, sehr schwierig, doch scheint der Verlauf der Reaktion bei den beiden untersuchten Dimethyl-naphthalinen der gleiche zu sein.

Paraffin.

35 g weißes Handels-Paraffin (Schmp. 52—56°) verwandelten sich nach 12-stdg. Erhitzen in einer Bombe mit Wasserstoff bei Gegenwart des Katalysators in eine Flüssigkeit, von der 22 ccm abgegossen werden konnten. Beim Destillieren geht das so erhaltene Benzin restlos zwischen 50° und 170° über; sein spezif. Gew. ist d_4^{20} 0.7211; n_D^{20} = 1.412. Gegen Schwefelsäure und Nitriergemisch verhält es sich völlig indifferent.

Carbazol und Chinolin.

Unter unseren Versuchsbedingungen erwies sich das Carbazol als eine äußerst beständige Substanz, was mit der Beobachtung von Spilker und Zerbe⁴⁾ in voller Übereinstimmung steht. Nach 18-stdg. Erhitzen weist es eine nur ganz unbedeutende Veränderung auf, die sich darin äußert, daß ein schwacher, aber sehr widerwärtiger, an Skatol erinnernder Geruch spürbar wird.

Chinolin ist von wesentlich geringerer Beständigkeit. Bei 10-stdg. Erhitzen von 35 g Chinolin unter Wasserstoff-Druck (beginnend mit 65 Atmosphären) findet teilweise Abspaltung von Stickstoff in Form von Ammoniak statt. Die abgegossene Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf destilliert und die Basen mit Säure neutralisiert; hierbei schieden sich 7 g Kohlenwasserstoff ab, der, über Natrium destilliert, zwischen 80° und 150° siedete. Spezif. Gew. d_4^{20} 0.8763. Schwefelsäure und Nitriergemisch wirken heftig ein.

Diphenylenoxyd.

Im Gegensatz zu den ihm verwandten Diphenyl und Diphenyläther blieb das Diphenylenoxyd nach 10-stdg. Erhitzen mit Wasserstoff völlig unverändert.

Inden.

I. Versuch: 50 g Inden wurden mit Katalysator unter 20 Atm. Anfangsdruck des Wasserstoffs 20 Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten ließ sich eine dicke, braune Flüssigkeit abgießen, aus der nur 10 ccm Benzol-Kohlenwasserstoffe abdestilliert werden konnten. Das zurückbleibende Harz war nicht ohne Zersetzung zu destillieren.

II. Versuch: 50 g Inden wurden unter einem Anfangsdruck des Wasserstoffs von 75 Atm., sonst aber unter denselben Bedingungen wie beim I. Versuch, erhitzt. Die abgegossene, bräunliche, bewegliche Flüssigkeit gab bei der Fraktionierung:

1. Fraktion	90—170°	13 g.
2. „	170—182°	24 g.

Der Kolbenrückstand war, wie auch beim I. Versuch, ein dickes Harz. Die I. Fraktion wurde nicht näher untersucht, da sie vermutlich das ge-

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. **39**, 1138—1143 [1926].

wöhnliche Gemenge von Benzol-Kohlenwasserstoffen darstellte. Die 2. Fraktion verharzte nur wenig beim Behandeln mit Schwefelsäure. Mit Wasser gewaschen und dann getrocknet, destillierte sie restlos bei 175–176°; d_4^{25} 0.948.

C₉H₁₀. Ber. C 92.37, H 7.63, Mol.-Gew. 118. Gef. C 92.17, H 7.82, Mol.-Gew. 118.1.

Es findet hier also, neben gleichzeitigem Abbau des Indens bis zu substituierten Benzolen und seiner Polymerisierung zu einem Harz, auch eine Hydrierung zu Hydriden statt.

Tetralin.

60 g Tetralin wurden mit Katalysator, jedoch ohne Wasserstoff, 20 Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten war in der Bombe noch geringer Druck vorhanden; das Gas brannte mit leuchtender Flamme. Die abgeessene Flüssigkeit ergab bei der Fraktionierung:

1. Fraktion	80—200°	23 g,
2. „	200—225°	19 g;

erstarrt: Naphthalin; im Kolben bleibt eine feste Masse, die oberhalb 360° destilliert und sich an der Luft rasch schwärzt.

Hier findet also gleichzeitig eine Zerstörung des hydrierten Kernes und in bedeutendem Maße Dehydrierung statt.

Dibenzyl.

50 g Dibenzyl verwandeln sich bei 18-stdg. Erhitzen in eine bräunliche Flüssigkeit, die bei der Destillation fast restlos zwischen 108° und 115° übergeht; d_4^{25} 0.8691; $n_D^{20} = 1.487$. Es handelt sich demnach um Toluol.

Die oben beschriebenen Versuche ergeben ein klares Bild bezüglich des Schicksals der einzelnen Bestandteile des Steinkohlen-Teeröls unter den Bedingungen der pyrogenetischen Dissoziation unter Wasserstoff-Druck. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns jedoch bemüht, nach Möglichkeit nur die Richtungen klarzulegen, in welchen diese Dissoziation verläuft, ohne tiefer auf die quantitative Seite dieser Umwandlungen einzugehen. Wir beabsichtigen, auch diese technisch wichtige Frage in naher Zukunft zu untersuchen, wobei wir drehbare Autoklaven benutzen wollen, wie dies auch bei den Versuchen von Spilker und Zerbe⁵⁾, sowie von Kling und Florentin⁶⁾ der Fall gewesen ist.

Leningrad, 28. März 1928.

⁵⁾ loc. cit.

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 864 [1927].