

Diese eigenartige Beziehung, auf die mit aller Reserve hingewiesen sei, gilt nur für die durch längeres Nachleuchten gekennzeichneten echten Phosphore. In einer bisher nur als Dissertation¹⁶⁾ vorliegenden Arbeit findet sich weiteres Material zu dieser Frage.

Für die zu dieser Arbeit von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bewilligten Mittel danken wir auch an dieser Stelle.

364. Th. Bahr: Über katalytische Reaktionen des Cyclohexanols an aktiver Kohle.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]
(Eingegangen am 29. Juli 1931.)

Die sog. amorphen Kohlen, wie Tierkohle, Zuckerkohle, Holzkohle, besitzen in ähnlicher Weise wie Nickel, Kupfer oder andere Metalle dehydrierende Eigenschaften. Sie vermögen z. B. Alkohole zu Aldehyden (Lemoine¹⁾) und gewisse hydro-aromatische Verbindungen zu Aromaten (Zelinsky und Mitarbeiter²⁾) zu dehydrieren. Ebenso kann amorphe Kohle als wasser-abstractender Katalysator wirken; in ihrer Gegenwart lassen sich z. B. aliphatische Alkohole u. a. in die entsprechenden Olefin-Kohlenwasserstoffe überführen (Senderens³⁾, Lemoine¹⁾). Wie wir bei einer Untersuchung über die katalytische Reduktion aromatischer und hydro-aromatischer Hydroxylverbindungen in Gegenwart von aktiver Kohle beobachteten, besitzt die amorphe Kohle neben der erwähnten dehydrierenden und wasser-abstractenden Wirkung gleichzeitig die Eigenschaft, die Bildung von Äthern (z. B. Diphenyläther aus Phenol) und Kondensationsreaktionen (wie die Keton-Kondensation) herbeizuführen.

Leitet man Cyclohexanol im Stickstoffstrom über aktive Kohle (Adsorptionskohle Baeyer), so wirkt die Kohle bei niedrigerer Temperatur (250–300°) vorwiegend wasser-abstractend; hierbei entsteht Cyclohexen. Daneben treten die dehydrierenden Eigenschaften der Kohle hervor, ein Teil des Cyclohexanols wird zu Cyclohexanon, ein geringer Anteil bereits bis zu Phenol dehydriert, das Reaktionsgas enthält infolgedessen Wasserstoff. Neben Cyclohexen findet sich gleichzeitig Cyclohexan. Dieses scheint in sekundärer Reaktion zu entstehen, möglicherweise in der Art, daß ein Teil des Cyclohexens durch den in der Reaktion entstehenden naszierenden Wasserstoff zu Cyclohexan hydriert wird. Wie ein besonderer Versuch zeigte, läßt sich Cyclohexen über aktive Kohle bei 300° in geringem Maße auch mit molekularem Wasserstoff hydrieren. Andererseits liegt die Annahme nahe, daß die aktive Kohle reduzierende Eigenschaften besitzt und Cyclohexanol unter Kohlendioxyd-Bildung zu Cyclohexan reduziert. Auf diese Frage soll am Schluß der Arbeit eingegangen werden.

¹⁶⁾ Dissertation von Ernst Weiss, Über den Feinbau von Phosphoren und seine Bedeutung für atom-chemische Fragen. Eingereicht Berlin Juli 1931 (auf Veranlassung von E. Tiede). ¹⁾ Lemoine, Bull. Soc. chim. France [4] 3, 935 [1908].

²⁾ Zelinsky, B. 58, 1292 [1925] usw.

³⁾ Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences 144, 381 [1907].

Bei höherer Temperatur (350–400°) tritt die dehydrierende Wirkung der aktiven Kohle in den Vordergrund⁴⁾. Der in Cyclohexen und Cyclohexan übergehende Anteil des Cyclohexanols nimmt hierbei ab, und das Cyclohexanol wird weitgehend zu Cyclohexanon und Phenol dehydriert. Daneben entsteht ein größerer Anteil höhersiedender Verbindungen. Ihre Bildung ist zum Teil auf sekundäre Reaktionen des durch Dehydrierung des Cyclohexanols entstandenen Phenols und Cyclohexanons zurückzuführen.

Neben dem durch Wasser Abspaltung aus 2 Mol. Phenol entstehenden Diphenyläther wurde durch weitere Dehydrierung Diphenylenoxyd gebildet. Ebenso wurde Triphenylen aufgefunden. Dieser Kohlenwasserstoff ist von Mannich⁵⁾ durch Dehydrieren des Dodekahydro-triphenylens über Kupfer bei 450–500° erhalten worden, einer Verbindung, die ihrerseits durch Kondensation von Cyclohexanon mittels methylalkohol. Schwefelsäure (Mannich) und aus Cyclohexanol in Gegenwart von Metallen oder Oxyden, wie Kupfer, Nickel, Thoriumoxyd und Aluminiumoxyd⁶⁾, entsteht. Das Dodekahydro-triphenylen selbst hat sich bisher nicht nachweisen lassen. Die Anwesenheit des Diphenyläthers und des Triphenylens läßt darauf schließen, daß sich in den bisher nicht näher untersuchten hochsiedenden Fraktionen weitere, durch Kondensation des Cyclohexanols und Cyclohexanons entstehende Verbindungen, wie Dicyclohexyläther, Cyclohexylen-cyclohexanone usw., auffinden lassen.

Leitet man Phenol bei 300–400° über die aktive Kohle, so läßt sich ebenfalls die Bildung von Diphenyläther und Diphenylenoxyd beobachten. Verglichen mit dem von Sabatier und Mailhe⁷⁾ für diese Reaktion verwendeten Thoriumoxyd ist die katalytische Wirksamkeit der aktiven Kohle hierbei jedoch gering, bei 500° wurden an der Kohle nur etwa 9% des Phenols umgesetzt.

Es ist noch die Frage zu erörtern, ob sich die aktive Kohle bei niederen Temperaturen neben ihrer erwähnten katalytischen Wirkung an der Reaktion selbst beteiligen kann und Cyclohexanol oder andere organische, sauerstoff-haltige Verbindungen zu entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduziert. Ehrenfeld⁸⁾ beobachtete beim Überleiten von Äthylalkohol über Holzkohle „unterhalb dunkler Rotglut“ das Auftreten von Äthan⁹⁾. Dieses ist nach seiner Auffassung durch direkte Reduktion des Alkohols durch die Kohle entstanden. Die Reaktion des Äthylalkohols an der Kohle verlief jedoch nicht einheitlich, das Reaktionsgas wies, neben Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, gleichzeitig Äthylen und einen hohen Prozentsatz Wasserstoff auf und enthielt hierbei weniger Kohlendioxyd + Kohlenoxyd als einer Reduktion des Alkohols durch Kohlenstoff zu Äthan entsprechen würde. Zum mindesten ein Teil des gefundenen Äthans muß danach auf andere Weise entstanden sein.

4) Ein ähnliches Verhalten zeigt die aktive Kohle bei längerer Versuchsdauer, bei welcher der Anteil der Cyclohexan-Cyclohexen-Fraktion ebenfalls abnimmt.

5) Mannich, B. 40, 159 [1907].

6) Sh. Komatsu u. B. Masumoto, Mem. Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto (A) 9, 15 [1925]; C. 1926, I 1361; W. Treibs, B. 61, 683 [1928]; A. Petrow, Bull. Soc. chim. France [4] 48, 1272 [1928].

7) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. Acad. Sciences 151, 492 [1910].

8) Ehrenfeld, Journ. prakt. Chem. [2] 67, 59 [1903].

9) Durch Verbrennung in der Hempelschen Explosions-Pipette bestimmt.

Wie Senderens¹⁰⁾ und Lemoine¹¹⁾ gefunden haben, wirken Holzkohle, Tierkohle und Zuckerkohle bei 300–430° auf aliphatische Alkohole sowohl dehydrierend als auch wasser-abspaltend ein, der entstehende Aldehyd zerfällt je nach der Temperatur ganz oder teilweise unter Abspaltung von Kohlenoxyd; eine Reduktion des Alkohols durch die Kohle hat sich nach Senderens hierbei nicht beobachten lassen. Nach Zelinsky und Gawerdowskaja¹²⁾ lassen sich sowohl aliphatische wie aromatische und hydroaromatische Hydroxylverbindungen durch aktive Kohle (aktivierte Birkenholz-Kohle) bei 300°, zum Teil in vollkommenem Umsatz, zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduzieren; sie erhielten z. B. aus Amylalkohol Pentan, aus Phenol Benzol, aus Benzylalkohol Toluol neben Benzaldehyd; beim mehrfachen Überleiten von Cyclohexanol über aktive Kohle wurden 91 Vol.-Proz. des Cyclohexanols in Cyclohexan umgesetzt. Abweichend von diesen Versuchen ging bei der von uns verwendeten Baeyer-Kohle bei 250–300° nur ein Teil des umgesetzten Cyclohexanols in Cyclohexan über, während der übrige Teil unter Wasser-Abspaltung (Abscheidung von Reaktionswasser in der Vorlage) überwiegend zu Cyclohexen umgesetzt wurde. Bei diesen in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführten Versuchen entstand Kohlendioxyd nur in untergeordnetem Maße (im Höchstfall 0.8% des Reaktionsgases) und entsprach seiner Gesamtmenge nach nicht dem in der Reaktion gleichzeitig gebildeten Cyclohexan. Es ist deshalb nicht anzunehmen, daß das Cyclohexan bei diesen Versuchen durch Kohlenstoff-Reduktion aus Cyclohexanol entstanden ist.

Eine Wiederholung der Versuche mit zwei aktiven Birkenholz-Kohlen verschiedener Herkunft, führte zu gleichen Ergebnissen. Verglichen mit der Baeyer-Kohle zeigten die Birkenholz-Kohlen eine geringere katalytische Wirksamkeit; die größere Aktivität der Baeyer-Kohle ist sehr wahrscheinlich durch ihre besondere Herstellungsweise, u. a. durch in der Kohle anwesende, katalytisch wirkende Mineralbestandteile, bedingt¹³⁾. Ein grundsätzlicher Unterschied in dem Reaktions-Mechanismus bestand bei den einzelnen Kohlen nicht.

Vergleichsweise wurde das Verhalten von Benzylalkohol an der aktiven Birkenholz-Kohle untersucht. Bei 300° entstand, entsprechend den Angaben von Zelinsky und Gawerdowskaja, sowohl Benzaldehyd wie Toluol, daneben wurde Wasser gebildet. Das Auftreten von Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd bei dieser Reaktion läßt nicht mit Sicherheit auf eine reduzierende Wirkung der aktiven Kohle schließen. Wie Sabatier¹⁴⁾ gezeigt hat, zerfällt Benzylalkohol an Cu bei 380°, an Ni bereits bei 220°, außer in Benzaldehyd und Wasserstoff, in Benzol, Toluol, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd¹⁵⁾. Eine ähnliche thermische Spaltung spielt sich wahrscheinlich an der aktiven Kohle ab. Hierdurch fände sich eine Erklärung für den hohen

¹⁰⁾ Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences 144, 381 [1907].

¹¹⁾ Lemoine, Bull. Soc. chim. France [4] 8, 935 [1908].

¹²⁾ Zelinsky u. Gawerdowskaja, B. 61, 1049 [1928], 64, 435 [1931].

¹³⁾ vergl. Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences 144, 383 [1907].

¹⁴⁾ Sabatier, Compt. rend. Acad. Sciences 186, 984 [1903].

¹⁵⁾ Ähnlich verhält sich an Cu der von Zelinsky und Gawerdowskaja untersuchte β -Phenyl-äthylalkohol. Das ebenfalls untersuchte Diphenyl-carbinol geht nach Nef (A. 298, 236 [1897]) bereits beim Erhitzen auf 300° teilweise in den entsprechenden Kohlenwasserstoff (Diphenyl-methan) über.

Kohlenoxyd-Gehalt des Reaktionsgases, den Zelinsky und Gawerdowskaja bei Einwirkung von aktiver Kohle auf Benzylalkohol beobachtet haben.

Bei einer sekundären Bildung des Kohlenoxyds durch Reduktion des primär (aus Benzylalkohol + Kohle) entstehenden Kohlendioxyds (nach der Annahme von Zelinsky und Gawerdowskaja) würden selbst in Gegenwart einer sehr reaktionsfähigen Kohle entsprechend der Lage des Boudouardschen Gleichgewichts¹⁶⁾ ($2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$) bei 300° nur sehr geringe Mengen Kohlenoxyd (unter 1%) entstehen können.

Für ihre Unterstützung bei den Versuchen bin ich Frl. Schulte zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Versuchs-Anordnung: Für die Ausführung der Versuche diente ein schwach geneigter, gasbeheizter Aluminium-Blockofen mit automatischer Temperatur-Regelung¹⁷⁾. Die Temperatur wurde innerhalb des Al-Blocks gemessen. Der Kontakt (10—15 g) befand sich in einem Verbrennungsrohr, die Länge der Kontaktschicht betrug 25—30 cm.

Die zuvor destillierte Substanz (Cyclohexanol, Phenol usw.) tropfte am oberen Rohrende zu (etwa 1.5 g/Stde.). Gleichzeitig wurde getrockneter, sauerstoff-freier Stickstoff (Strömungsmesser, 0.5 l/Stde.) als Transportgas durch das Rohr geleitet. Von einem wiederholten Überleiten des Reaktionsproduktes über den Kontakt wurde abgesehen, um nachträgliche Veränderungen primär entstandener Verbindungen zu vermeiden. Das Kondensat wurde in einer Vorlage aufgefangen; die im Abgas enthaltenen leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe (Cyclohexan, Cyclohexen, Toluol) wurden in einer weiteren Vorlage mit flüssiger Luft ausgefroren. Alle Gasproben wurden direkt aus dem Rohr entnommen, um eine Abgabe oder Aufnahme von Kohlensäure durch das Sperrwasser des Gasometers zu vermeiden.

Aktive Kohlen: Zur Verwendung gelangten: 1) Baeyer-Kohle. 2) käufliche Birkenholz-Kohle (Hiag). 3) Birkenholz-Kohle, die durch Verschwelen von Birkenholz im Al-Schwelapparat bei 475—500° hergestellt war. Während die Baeyer-Kohle ohne Vorbehandlung verwendet wurde, wurden beide Birkenholz-Kohlen mit Wasserdampf bei 900° aktiviert. Hinsichtlich der Adsorptionsfähigkeit gegen Jod — die jedoch kein Maßstab für die jeweilige katalytische Aktivität der Kohle zu sein braucht — bestanden bei den einzelnen aktiven Kohlen keine wesentlichen Unterschiede. Die Jodzahl¹⁸⁾ betrug für Baeyer-Kohle: 75, für die Birkenholz-Kohlen: 68—75 (vor der Aktivierung: 4). Qualitativ ließ sich in der verwandten Baeyer-Kohle weder Zn noch Al nachweisen; der Glührückstand betrug bei Baeyer-Kohle: 5.3%, Birkenholz-Kohle (Hiag) 2.6%, andere Birkenholz-Kohle 4.9%. Auch hinsichtlich des Gehalts an mineralischen Bestandteilen bestanden also zwischen den einzelnen Kohlen keine eindeutigen Unterschiede. Vor Beginn des Versuchs wurde die feingepulverte (maximale Korngröße < 1 mm) Kohle bei der Versuchs-Temperatur längere Zeit im Stickstoffstrom bis zur Beendigung der Wasser-Abgabe getrocknet und von adsorbierten Gasen, die u. a. aus CO₂ und CO bestanden, befreit.

¹⁶⁾ Nach Meyer u. Scheffer (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 754 [1927]) beträgt die mit Kohlendioxyd im Gleichgewicht stehende Kohlenoxyd-Menge bei 400° 0.7%. Eine Reduktion des Kohlendioxyds durch Kohlenstoff tritt bei dieser Temperatur praktisch nicht mehr ein.

¹⁷⁾ Brennstoff-Chem. 11, 491 [1930].

¹⁸⁾ Jodzahl = ccm $n/_{10}$ -Jodlösung, die von 1 g Kohle adsorbiert werden. O. Kausch, Die aktive Kohle (Knapp, Halle 1928), S. 22.

Cyclohexanol-Versuche.

1. Untersuchung der Reaktionsprodukte: Nach Abtrennung des abgeschiedenen Reaktionswassers¹⁹⁾ wurden die Kondensate mit Natriumsulfat getrocknet und durch fraktionierte Destillation in folgende Fraktionen getrennt:

- bis 95° bzw. 100° (Cyclohexan-Cyclohexen),
 „ 160° (165°) (Cyclohexanol-Cyclohexanon),
 „ 190° (200°) (Phenol),

über 200° siedende Fraktionen, die durch weitere fraktionierte Destillation (z. T. bei vermindertem Druck) zerlegt wurden.

Cyclohexan ($d_4^{15} = 0.7781$) wurde durch Ausschütteln der nochmals fraktionierten Cyclohexan-Cyclohexen-Fraktion (Sdp. 82–85°) mit Phosphorpentoxyd-Schwefelsäure²⁰⁾ isoliert. Benzol ließ sich in dieser Fraktion nicht nachweisen.

Cyclohexen wurde mittels Hg-Acetats nach der Methode von Tausz²¹⁾ in der von H. Tropsch und H. Koch²²⁾ modifizierten Form aus der Cyclohexan-Cyclohexen-Fraktion gewonnen. Das Präparat ($d_4^{15} = 0.8132$, Sdp._{754.2} 84–85°) war, wahrscheinlich infolge ungenügender Abtrennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe, nicht reines Cyclohexen; die Jodzahl nach Wijs²³⁾ betrug 224.0, statt theoretisch 209.3.

Das unveränderte Cyclohexanol wurde als Phenyl-urethan²⁴⁾ (Schmp. 82°) nachgewiesen; die Bestimmung des Cyclohexanons erfolgte als Semicarbazon²⁵⁾ (Schmp. 167°), das durch Schütteln der Fraktion 100–160° mit einer wäßrigen Semicarbazid-chlorhydrat-Na-Acetat-Lösung, Absaugen und Waschen mit Äther erhalten wurde.

Durch Ausschütteln der Fraktion 100–190° (200°) mit NaOH wurde Phenol isoliert und als Tribrom-phenol (Schmp. 92°) identifiziert.

Diphenylenoxyd (Schmp. 81°) schied sich z. T. aus den über 250° siedenden Fraktionen krystallin aus, z. T. wurde es als Pikrat²⁶⁾ (Schmp. 34°) und als Brom-Derivat aus der Fraktion Sdp.₈ 155–180° isoliert. Durch Bromieren des Diphenylenoxyds in CS₂-Lösung nach Hoffmeister²⁷⁾ erhält man aus Benzol eine in weißen, derben, z. T. büschelförmigen Nadeln krystallisierende Substanz, die nach Hoffmeister ein Dibrom-Derivat des Diphenylenoxyds (C₁₂H₈OBr₂) darstellt. Schmp. der reinen Substanz 192.5 bis 193° (Hoffmeister: 185°).

Triphenylen krystallisierte bereits aus den Kondensaten (Baeyer-Kohle 350°, 400°) in langen, farblosen Nadeln aus. Es wurde ferner aus der über 250° siedenden Fraktion isoliert. Weiße, verfilzte Nadeln aus Äthylalkohol. Schmp. 198°. Das Pikrat²⁸⁾ (in äthylalkohol. Lösung) schmolz bei 224°.

¹⁹⁾ Ein Teil des Reaktionswassers bleibt im Kondensat gelöst.

²⁰⁾ Kattwinkel, Brennstoff-Chem. 8, 353 [1927].

²¹⁾ Tausz, Petroleum 13, 649 [1918]; Ztschr. angew. Chem. 32, 233 [1919].

²²⁾ Tropsch u. Koch, Ges. Abhandl. Kohle 9, 548 [1930].

²³⁾ Wijs, nach Holde: Kohlenwasserstofföle u. Fette [1918], S. 566.

²⁴⁾ Beilstein, IV. Aufl., Erg.-Bd. 6, S. 5. ²⁵⁾ Zelinsky, B. 30, 1541 [1897].

²⁶⁾ Graebe u. Ullmann, B. 29, 1877 [1896].

²⁷⁾ Hoffmeister, A. 159, 215 [1871].

²⁸⁾ P. W. E. Bachmann u. H. T. Clarke, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2089, 2094 [1927].

2. Cyclohexanol-Versuchsergebnisse.

Baeyer-Kohle: Bei 250° wurden etwa 35% des angewandten Cyclohexanols (30 ccm) umgesetzt. Reaktionswasser: 4—5 Vol.-Proz. des Kondensats. 30 Vol.-Proz. des Kondensats siedeten von 69—90°. Hiervon waren 70 Vol.-Proz. mit P₂O₅-Schwefelsäure absorbierbar. Der oberhalb 160° siedende Anteil war gering.

Analyse des Reaktionsgases: 0.1 % CO₂, 4.7 % s. K.-W., 0.5 % O₂, 0.0 % CO, 2.6 % H₂, 0.0 % CH₄, 92.1 % N₂.

Danach war bei 250° im wesentlichen Wasser-Abspaltung, daneben Dehydrierung und Hydrierung eingetreten.

Bei 300° betrug die Menge des Reaktionswassers etwa 10 Vol.-Proz. des Kondensats. 70 Vol.-Proz. des Kondensats (18 ccm) destillierten innerhalb 79—95° (hiervon 42 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe). Der Rest bestand aus unverändertem Cyclohexanol, Cyclohexanon und höher siedenden Verbindungen. Das Reaktionsgas enthielt, außer Stickstoff, 0.2 bis 0.8 % CO₂ und 7.2 % H₂.

Bei längerer Versuchsdauer änderte sich die Wirkungsweise des Kontaktes; die Menge der niedrigsiedenden, durch Wasser-Abspaltung gebildeten Kohlenwasserstoffe (Cyclohexen, Cyclohexan) nahm ab, während sich der Anteil der durch Dehydrierung (Cyclohexanon, Phenol) und Kondensation entstehenden höheren Fraktionen erhöhte, wie aus der folgenden Gegenüberstellung hervorgeht:

Versuchsdauer: Stunden	12	35	58
abgeschiedenes Reaktionswasser in Vol.-Proz. des Kondensats	10	8.5	1.7
Kondensat ccm	18	52	87
spez. Gew. (d ₄ ²⁰) des Kondensats	0.824	0.900	0.925
Cyclohexan-Cyclohexen-Fraktion Vol.-Proz.	70		30
obere Siedegrenze des Kondensats	170°		260°

Bei weiterer Temperatur-Erhöhung auf 350° und 400° enthielten die gelb gefärbten Kondensate nur noch geringe Mengen unverändertes Cyclohexanol. Der Anteil der Cyclohexan-Cyclohexen-Fraktion betrug etwa 25 Vol.-Proz. des Kondensats (46 ccm) mit 38 Vol.-Proz. ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Fraktion 100—160° (25 Vol.-Proz.) enthielt 15 Vol.-Proz. Cyclohexanon, Fraktion 160—190° (20 Vol.-Proz.) bestand zu 30 Vol.-Proz. aus Phenol. Die höheren, bisher noch nicht näher untersuchten Fraktionen (30 Vol.-Proz.), die bei 20 mm Hg bis 200° siedeten, enthielten u. a. Diphenylenoxyd und Triphenylen. Sie bestanden aus aromatisch riechenden, in Äthylalkohol z. T. schwerlöslichen Ölen, in denen, wie erwähnt, vermutlich Kondensationsprodukte des Cyclohexanols und Cyclohexanons vorliegen.

Das Reaktionsgas bestand bei 400° aus: 0.5 % CO₂, 4.0 % s. K.-W., 0.3 % O₂, 0.2 % CO, 48.2 % H₂, 0.0 % CH₄, 46.8 % N₂.

Der hohe Wasserstoff-Gehalt des Gases ist auf die weitgehende Dehydrierung des Cyclohexanols und der entstandenen Kondensationsprodukte zurückzuführen.

Birkenholz-Kohle: Die beiden verwendeten Birkenholz-Kohlen unterschieden sich untereinander nicht merklich in ihrem Verhalten; gegenüber der Baeyer-Kohle besaßen sie eine geringere, jedoch gleichartige, katalytische Wirksamkeit.

Bei 300° enthielt das Kondensat (21 ccm, $d_4^{15} = 0.934$) etwa 12 Vol.-Proz. zwischen 71—90° siedende Kohlenwasserstoffe (hiervon 60 Vol.-Proz. ungesättigt). Der Rest bestand größtenteils aus unverändertem Cyclohexanol. Die Menge des Reaktionswassers betrug 3—4 Vol.-Proz. Das Reaktionsgas zeigte 0.2% CO₂.

Bei 350° nahm die Menge des Reaktionswassers (8 Vol.-Proz.) und der Cyclohexan-Cyclohexen-Fraktion (etwa 35 Vol.-Proz., hiervon 50% ungesättigte Kohlenwasserstoffe) zu; in den höheren Fraktionen ließen sich Cyclohexanon und Phenol nachweisen. Annähernd 8 Vol.-Proz. des Kondensats siedeten über 160°.

Bei weiterer Temperatur-Erhöhung auf 400° stieg, ähnlich wie bei der Baeyer-Kohle, der Anteil der höhersiedenden Fraktionen (bis 260° siedend). Das Kondensat ($d_4^{15} = 0.899$) enthielt annähernd 30 Vol.-Proz. bis 95° siedende Kohlenwasserstoffe, der Phenol-Gehalt der Fraktion 160—200° betrug 14 Vol.-Proz. Diphenylenoxyd oder Triphenylen wurden nicht nachgewiesen.

Das Reaktionsgas enthielt 0.2% CO₂, 4.0% s. K.-W., 0.5% O₂, 0.0% CO, 7.5% H₂, 1.4% CH₄, 86.4% N₂.

Die Birkenholz-Kohle verhielt sich bei 400° also annähernd wie Baeyer-Kohle bei 300°. Kohlensäure-Bildung ließ sich nicht beobachten, neben Wasser-Abspaltung und Dehydrierung trat, nach dem Methan-Gehalt des Gases zu urteilen, anscheinend bereits ein geringer thermischer Zerfall ein.

Phenol und Baeyer-Kohle: Beim Überleiten von Phenol über Baeyer-Kohle im Stickstoffstrom traten bei 300—350° im Reaktionsgas Kohlendioxyd (1.9%) und Wasserstoff (2.0%) auf. Das Kondensat wurde von verd. Kalilauge praktisch vollkommen gelöst. Die trübe Lösung hatte den geraniien-artigen Geruch des Diphenyläthers. Mit steigender Temperatur nahm die Wasserstoffmenge im Reaktionsgase zu, der Kohlendioxyd-Gehalt des Gases änderte sich nicht wesentlich (450°: 1.5% CO₂, 8.8% H₂; 500°: 2.9% CO₂, 1.2% CO, 33.8% H₂). Das Kondensat enthielt bei 400° eine geringe Menge (0.5 Vol.-Proz.) alkali-unlösliches Öl, das z. T. aus Diphenylenoxyd bestand (Misch-Schmp., Bromderivat). Bei 500° betrug die zu alkali-unlöslichem Öl und Diphenylenoxyd umgesetzte Phenol-Menge 9 Vol.-Proz. Das durch Wasserdampf-Destillation aus der alkalischen Phenol-Lösung gewonnene Öl siedete von 240—280° und bestand u. a. aus Diphenyläther (Brom-Derivat). Benzol ließ sich in den alkali-unlöslichen Ölen nicht nachweisen, eine Reduktion des Phenols scheint unter den gewählten Bedingungen, trotz des hohen Wasserstoff-Gehaltes des Gases, bei 500° nicht einzutreten.

Benzylalkohol und Birkenholz-Kohle: Das bei 300° erhaltene Kondensat (27 ccm, 3—4 Vol.-Proz. Reaktionswasser) wurde mit Natriumbisulfit ausgeschüttelt und der Benzaldehyd durch Zerlegen der Bisulfit-Verbindung mit Sodalösung isoliert. Das hinterbleibende, in ätherischer Lösung über Natriumsulfat getrocknete Öl wurde durch Destillation zerlegt. Etwa 50 Vol.-Proz. des Kondensats bestanden zu annähernd gleichen Teilen aus Benzaldehyd und Toluol ($d_4^{15} = 0.8662$) (Benzol ließ sich nicht nachweisen). Der Rest des Kondensats enthielt unveränderten Benzylalkohol und höhersiedende Anteile (15 Vol.-Proz.).

Das Reaktionsgas hatte folgende Zusammensetzung: 1.4% CO₂, 0.3% s. K.-W., 0.4% O₂, 0.2% CO, 0.4% H₂, 0.0% CH₄, 97.3% N₂.

Aus den höhersiedenden Fraktionen wurde eine größere Menge Benzoesäure isoliert. Sie wurde ebenfalls aufgefunden, wenn der Versuch unter Durchleiten von Wasserstoff durchgeführt wurde, d. h. unter Bedingungen, unter denen eine Oxydation des Benzylalkohols oder des Benzaldehyds ausgeschlossen war. Möglicherweise entsteht die Benzoesäure an der Kohle nach Art der Cannizzaroschen Reaktion.

**365. N. D. Zelinsky und B. A. Kazansky:
Die Dehydrogenisations-Katalyse als eine Methode zur Erforschung
der Kohlenwasserstoffe des Erdöls.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 28. Juli 1931.)

Bisher wurden von Zelinsky und seinen Mitarbeitern nur solche Kohlenwasserstoffe des Erdöls der katalytischen Dehydrogenisation unterworfen, deren Siedepunkt unter 150° liegt¹⁾. Das Verhalten der über 150° siedenden Destillate gegenüber dem katalytischen Dehydrogenisations-Prozeß war dagegen bis jetzt nicht erforscht²⁾, obgleich auch schon einzelne Fälle der Dehydrierung derart hochsiedender Kohlenwasserstoffe bekannt sind, so z. B. die des Hexahydro-cymols oder des Dekalins³⁾, deren Vorkommen man in den entsprechenden Destillaten des Erdöls erwarten konnte.

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurden nunmehr die Fraktionen zwischen 170 und 200° des Baku-Erdöls dehydrogenisiert; hierbei zeigte sich, daß verschiedene Teile derselben durchschnittlich zu 30% aus hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen und die Eigenschaft besitzen, bei Gegenwart von Platin als Katalysator leicht Wasserstoff abzuspalten und sich in aromatische Kohlenwasserstoffe umzuwandeln.

Es sei aber darauf hingewiesen⁴⁾, daß die Erforschung der über 150° siedenden Destillate nach dem Verfahren der katalytischen Dehydrogenisation bisher auf dermaßen erhebliche experimentelle Schwierigkeiten stieß: Begleit-Reaktionen, Entstehung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, Vergiftung des Katalysators, daß diese Methode wohl nur bei leichten Benzin-Kohlenwasserstoffen zur praktischen Verwendung brauchbar erschien. Einer solchen Schlußfolgerung widersprechen aber die Ergebnisse aller unserer Versuche in diesem Gebiet vollständig.

Das Versuchsmaterial wurde vermittelt fraktionierter Destillation aus Baku-Rohöl abgeschieden. Aus 15,28 kg Erdöl wurden unter Anwendung eines 2,2 m hohen Hempelschen Dephlegmators 2,94 kg der zwischen 170° und 200° siedenden Fraktion angesammelt. Diese wurden zunächst, zwecks Entfernung möglicherweise anwesender ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die auf den Katalysator vergiftend einwirken könnten, folgendermaßen verarbeitet: Die angesammelte Fraktion, ev. ein Teil derselben, wurde mehrmals mit 25 Vol.-Proz. konz. Schwefelsäure ($d = 1.84$) 15–20 Min. geschüttelt

¹⁾ B. 44, 3121 [1911], 45, 3677 [1912], 56, 1718 [1923]; Ber. Akad. Wiss. U. d. S. S. R. 1930, 851. ²⁾ Zelinsky, B. 57, 42, 51 [1924].

³⁾ Zelinsky, B. 56, 788, 1723 [1923].

⁴⁾ „Die chemische Zusammensetzung des Erdöls“ unter Redaktion von Prof. Sachanow, S. 177–183, Moskau [1931].