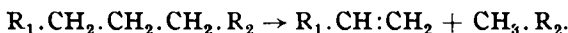


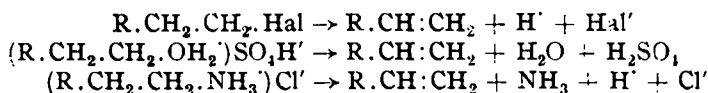
165. G. Baddeley und J. Kenner: Zur Kenntnis des Crackverfahrens; pyrolytische Umwandlung des *p*-Xylols in *m*-Xylol.

(Eingegangen am 11. März 1936.)

Das technisch wichtige Crackverfahren zur Herstellung niedrigerer Paraffine aus höheren Homologen ist Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, ohne daß man sich über dessen Wesen ein abschließendes Urteil bilden konnte. Ssachanen und Tilitschejew¹⁾ haben aber gezeigt, daß die Reaktion primär Paraffin und Olefin ergibt, und zwar durch eine hauptsächlich etwa in der Mitte der Kohlenstoffkette stattfindende Spaltung:



Unserer Meinung nach ist dieses Ergebnis folgendermaßen zu deuten. Übersieht man die bekannten Bildungsweisen der Olefine aus gesättigten Verbindungen, so hängen sie mit der Tatsache zusammen, daß das Halogenatom eines Alkylhalogenids, das Sauerstoffatom eines von einem Alkohol hergeleiteten Oxoniumsalzes, oder das Stickstoffatom eines Ammoniumsalzes dazu neigen, sich von der Kohlenstoffkette loszureißen. Olefinbildung tritt dann ein, wenn diese Tendenz passend durch Mitwirkung von Wärme oder eines Anions unterstützt wird:



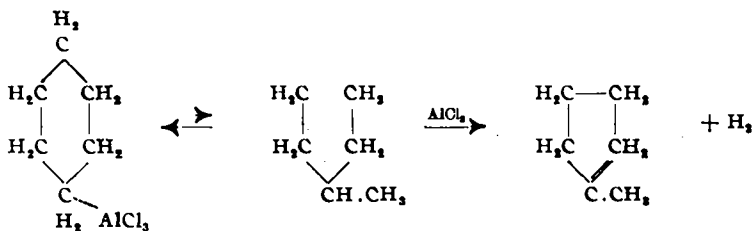
Nun läßt uns die Abstufung im periodischen System von Fluor über Sauerstoff und Stickstoff nach Kohlenstoff erwarten, daß auch letzterer unter geeigneten Umständen ein ähnliches Verhalten aufweisen mag, und wir erblicken dies im Crackverfahren. Von dem Standpunkt aus ist es lehrreich, daß sowohl die Olefinbildung aus Alkylchloriden wie das Cracken der Paraffine durch Einwirkung von Aluminiumchlorid stark erleichtert wird²⁾. Unsere zusammenfassende Betrachtung der Wirkungsweise des Aluminiumchlorids³⁾ ließ sie als kation-artig erkennen, und dementsprechend wären die beiden fraglichen Reaktionen mit Rücksicht auf den bekannten anion-artigen Charakter des Halogenatoms, bzw. des Kohlenstoffatoms der Paraffinkette wie folgt zu schreiben⁴⁾:

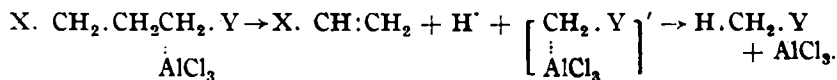
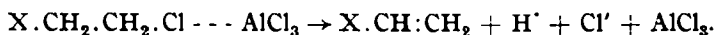
¹⁾ B. **62**, 658 [1929]; vergl. Grignard u. Stratford, Bull. Soc. chim. France [4] **85**, 931 [1924].

²⁾ vergl. Kränzlein, Aluminiumchlorid in der organischen Chemie [Berlin, 1932], S. 108.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **1935**.

⁴⁾ Die von Nenitzescu beobachtete Bildung des Methyl-cyclo-pentans und -pentens aus Cyclohexan und Aluminiumchlorid stellt einen unter Ringverengerung (vergl. Adamson u. Kenner, Journ. chem. Soc. London **1933**, 838) erfolgenden Spezialfall dieser Reaktion dar (A. **491**, 189 [1931], **570**, 269 [1934]; B. **65**, 807, 1449 [1932]; **66**, 1097, 1892 [1933]):





Es ist wohl kein Zufall, daß sich bei der katalytischen Olefinbildung aus Alkoholen mit Hilfe von Aluminiumoxyd dieselbe Wirkung einer Aluminiumverbindung äußert.

Obwohl unsere Auffassung durch diese Zusammenstellung an Wahrscheinlichkeit gewinnt, und auch gut zu der von Rice⁵⁾ befürworteten Anschauung paßt, daß es sich beim Crackverfahren um Radikalbildung handelt, so erscheint es doch angebracht, sie weiter zu stützen und durch den experimentellen Beweis in einem anderen Falle zu zeigen, daß eine Analogie zwischen den Wirkungen des Aluminiumchlorids und der Wärme auf einen Kohlenwasserstoff besteht. Deshalb haben wir versucht, die bekannte Überführung des *p*-Xylols in sein *m*-Isomeres mittels Aluminiumchlorids auch pyrolytisch herbeizuführen. In der Literatur liegt schon eine Andeutung in dieser Richtung vor, denn es bilden sich sowohl *m*- wie *p*-Diphenylbenzole, wenn Benzol durch ein glühendes Rohr geleitet wird⁶⁾.

Berthelot⁷⁾ erkannte Benzol, Toluol, Naphthalin und Anthracen als Produkte der Zersetzung von gemischten Xylole aus Steinkohlenteer in einem Porzellanrohr bei heller Rotglut, während H. Meyer und Hofmann⁸⁾ 4.4'-Ditolyläthan, 4.4'-Dimethylstilben und 2.6-Dimethylanthracen erhielten, wenn sie die Dämpfe des *p*-Xylols einer bei 700–800° glühenden Platinspirale in einem Rückflußapparat aussetzten. Auf ähnliche Weise ließ sich Ditolyläthan in Dimethylanthracen verwandeln. Bei unseren Versuchen wurden aus *p*-Xylol im Quarzrohr bei 800° Benzol, Toluol und 2.6-Dimethylanthracen erhalten. Auch das gesuchte *m*-Xylol ließ sich, wenn auch in recht geringer Menge in Form seines Sulfonamids und von Iso-phthalsäuremethylester nachweisen. Bei 800° lieferte *m*-Xylol unter viel stärkerer Verkohlung als beim *p*-Isomeren Benzol, Toluol, Naphthalin und Anthracen. Weder *p*-Xylol noch 2.6-Dimethylanthracen konnten im Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.

Die Bildung des Benzols und des Toluols läßt sich offenbar mit der unsere Versuche veranlassenden Annahme vereinigen. Wenn also die Abwesenheit des Naphthalins und des Anthracens in den aus dem *m*-Xylol gebildeten Produkten vielleicht noch klarer als die geringe Ausbeute an *m*-Xylol auf eine nur untergeordnete Bildung von *m*-Xylol hindeutet, so ist es auch möglich, daß sich wandernde Gruppen in hohem Maße bei pyrolytischen Reaktionen aus der Wirkungssphäre der Molekülreste entfernen. Auf diese Weise wäre sowohl die Abwesenheit von höher methylierten Benzolen in unseren Produkten als auch die Bildung großer Mengen brennbarer Gase zu verstehen.

Beschreibung der Versuche.

m- und *p*-Xylol wurden von der Gesellschaft für Teerverwertung, G. m. b. H., bezogen, und das *p*-Isomere wurde durch Ausfrieren weiter

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1959 [1931], **55**, 3035, 4245 [1933], **56**, 284 [1934].

⁶⁾ Schmidt u. Schultz, A. **208**, 129 [1880]; Mannich, B. **40**, 163 [1907].

⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [2] **7**, 217 [1867].

⁸⁾ Monatsh. Chem. **37**, 681 [1916].

gereinigt bis sein Schmelzpunkt bei 140 lag. Den unten beschriebenen Oxydations- und Sulfonierungs-Verfahren unterzogen, ergab es kein *m*-Xylol-Derivat; entsprechenderweise ließ sich kein terephthalsaures Baryum aus dem *m*-Xylol erhalten.

Zwecks Pyrolyse leiteten wir jeden Kohlenwasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 15 ccm pro Stunde durch ein auf 800° elektrisch erhitztes Quarzrohr von 80 cm Länge und 1.8 cm innerem Durchmesser. Die flüssigen Produkte sammelten sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben, die entwichenen Gase wurden nicht untersucht.

Aus 150 g *p*-Xylol ließen sich durch Fraktionieren des flüssigen Destillats 5 g Benzol, 33 g Toluol, 40 g Xylol und 33 g Rückstand abtrennen. Die Identifizierung des Benzols und des Toluols erfolgte in Form ihrer Dinitro-Derivate, die Hauptmenge des *p*-Xylols wurde von der Xylol-Fraktion durch Abkühlung getrennt. Von dem flüssigen Rest (5 g) behandelte man 1 g 24 Stdn. mit 1.25 Mol. wäßrigem Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade. Aus den Bariumsätzen der sauren Oxydationsprodukte konnte iso-phthalsaures Baryum mit wenig kaltem Wasser ausgezogen werden. Der daraus mit Hilfe von Diazomethan bereitete Ester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methanol bei 67° und verursachte keine Erniedrigung des Schmp. von reinem Iso-phthalsäure-methylester. Die Sulfonierung einer weiteren Probe (4 g) mit 3.6 g Schwefelsäure und Behandlung nach der Methode von Clarke und Taylor zur Abtrennung des *m*-Xylols ergab eine kleine Menge dieses Kohlenwasserstoffes, der sich durch das Sulfonamid, Schmp. 136° (keine Erniedrigung des Schmp. einer authentischen Probe), charakterisieren ließ. Weitere Fraktionierung des Rückstandes (33 g) lieferte 5 g, Sdp.₁₅ 80°; 5 g, Sdp.₁₅ 80—150°; 6 g, Sdp.₁₅ 150—250°, sowie nicht weiter untersuchte Reste. Aus der letzten Fraktion konnte 2.6-Dimethyl-anthracen, Schmp. 243°, durch wiederholte Krystallisation aus Benzol und einmalige aus Eisessig erhalten werden. Das entsprechende durch Chromsäure-Oxydation dargestellte Chinon schmolz bei 236°; es erwies sich bei direktem Vergleich mit einer von Hrn. Dr. D. H. Hey gütigst überlieferten Probe als identisch mit 2.6-Dimethyl-anthrachinon.

Aus 68 g *m*-Xylol wurden durch Pyrolyse 1 g Benzol, 15 g Toluol, 16 g Xylol, Sdp. 135°, sowie 12 g Reste erhalten. Nach der Oxydation des Xylols mit Kaliumpermanganat konnte Terephthalsäure nicht nachgewiesen werden. Aus dem Reste ließen sich bei 20 mm Druck weitere Fraktionen abdestillieren und zwar bis 150°: 0.5 g rohes Naphthalin, bei 150—180°: 3.5 g Öl, bei 180—250°: 3.5 g rohes Anthracen. Die Identifizierung der Kohlenwasserstoffe geschah durch Umkrystallisieren und direkten Vergleich mit Proben der beiden Verbindungen.

College of Technology, Manchester.