

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Mitteilung sind eine Reihe von metallischen Systemen teils erstmals, teils in Wiederholung anderer Messungen katalytisch untersucht worden. Es zeigte sich, daß in einem Falle die Ausscheidung, in einem andern die Legierungsbildung selbst, in einem dritten die Temperung keine auffallenden Änderungen der Aktivierungswärme hervorbringt.

An dem System Silber-Aluminium wird die Brutto-Aktivierungswärme der Spaltung des Äthyl- und Methylalkohols gemessen. Eine systematische Abhängigkeit von der jeweils vorliegenden Legierungsphase, insbesondere von der Ausscheidung der silberreichen γ -Phase aus dem aluminiumreichen δ -Mischkristall, läßt sich nicht beobachten.

In einer besonders zur Messung von Aktivierungswärmen geschaffenen dynamischen Anordnung und in einer von anderer Seite beschriebenen statischen Anordnung wird die Dehydrierung der Ameisensäure an den Systemen Kupfer-Silber und Kupfer-Nickel untersucht. Beide Methoden stimmen gut überein, überdecken zusammen einen Temperaturbereich von 250° und ergeben:

Im System Kupfer-Silber haben die kupferreichen Mischkristalle und das Eutektikum die Aktivierungswärme des Kupfers (22—24 kcal) und die silberreichen Mischkristalle die des Silbers (18—20 kcal). Die von anderer Seite früher mitgeteilten anomalen Gänge können nicht bestätigt werden.

Im System Kupfer-Nickel unterscheidet sich, wieder im Gegensatz zu anderweitigen Angaben, weder der etwa CuNi entsprechende Mischkristall (23 kcal) noch das Nickel (25 kcal) wesentlich vom Kupfer. Insbesondere ist beim Nickel, wenigstens dem hier benutzten, eine etwaige Herabsetzung der Aktivierungswärme durch Ausglühen nach Kaltbearbeitung viel unerheblicher als von anderer Seite mitgeteilt.

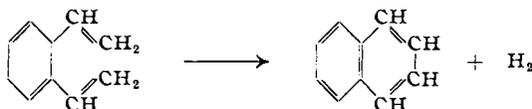
Diese Teilergebnisse sollen allgemeiner im Hinblick auf den Zusammenhang von Zustandsdiagramm und Katalyse ausgebaut werden. Hierfür ergab sich methodisch, daß von den drei benutzten Meßmethoden die neu ausgearbeitete direkt zeigende dynamische weitaus überlegen ist, wenn es sich darum handelt, Aktivierungswärmen vergleichend zu untersuchen.

201. Heinrich Hopff und Helmut Ohlinger: Über die Bildung von Naphthalin aus *o*-Divinyl-benzol.

[Aus d. Z.K.-Laborat. d. I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges. Ludwigshafen a. Rhein.]
(Eingegangen am 18. Oktober 1943.)

Bekanntlich läßt sich Äthylbenzol bei höheren Temperaturen an geeigneten Kontakten leicht zu Styrol dehydrieren. Gelegentlich von Versuchen, diese Reaktion auf Diäthylbenzole zu übertragen, stellten wir fest, daß *m*- und *p*-Diäthylbenzol unter den gleichen Bedingungen glatt in die entsprechenden Divinylbenzole übergeführt werden können. Da die Isolierung der reinen isomeren Diäthylbenzole, wie sie bei der Einwirkung von Äthylen auf Benzol bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid entstehen, verhältnismäßig schwierig ist, benutzten wir als Ausgangsmaterial das technische Diäthylbenzolgemisch, das etwa 65% *m*-Diäthylbenzol, 25% *p*-Diäthylbenzol und etwa 10% *o*-Diäthylbenzol enthält. Bei der katalytischen Dehydrierung bei etwa 600° entsteht dabei eine divinylbenzolhaltige Rohfraktion, die durch Destillation in hochprozentiges Divinylbenzol übergeführt werden kann. Zur Bestimmung des Divinylbenzolgehaltes wurde eine Refraktionskurve (s. Abbild.) benutzt, der ein Brechungsexponent von n_D^{20} 1.4978 für Diäthylbenzol und n_D^{20} 1.5774 für Divinylbenzol zugrunde gelegt wurde.

Das auf diesem Wege hergestellte Divinylbenzolgemisch besteht ausschließlich aus der *m*- und *p*-Verbindung. Die *o*-Verbindung geht unter den Reaktionsbedingungen quantitativ in Naphthalin über, das sich in den letzten Fraktionen der Destillation anreichert.



Vielleicht ist die Bildung des Naphthalins im Steinkohlenteer zum Teil auf die beobachtete Dehydrierung von Divinylbenzol zurückzuführen.

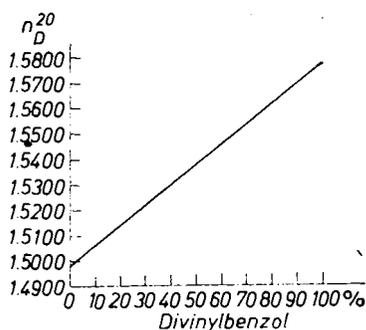
Beschreibung der Versuche.

Die Herstellung des Dehydrierungskontaktes erfolgte nach der in dem Dtsch. Reichs-Pat. 550055, Beispiel 6, angegebenen Vorschrift: 50 Gewichtsteile Zinkoxyd, 40 Gewichtsteile Aluminiumhydroxyd und 10 Gewichtsteile Calciumoxyd wurden mit Wasser zu einer dicken Paste angeteigt, in Strang- oder Pillenform gepreßt und anschließend bei 100—500° getrocknet. Der Kontakt wurde in ein Kontaktrohr mit 300 ccm Inhalt eingefüllt, dessen Temp. durch elektrische Außenheizung auf 600—610° gehalten wurde. Hierauf wurde stündlich ein Gemisch von 40 ccm Diäthylbenzol und 60 ccm Wasser aus einem vorgeschalteten Verdampfer über den Kontakt geleitet.

Das verwendete Diäthylbenzol, das durch Einwirkung von Äthylen auf Benzol in Ggw. von Aluminiumchlorid hergestellt war und ein Isomeren-gemisch der oben genannten Zusammensetzung darstellte, wurde bei 1-maligem Durchgang durch das Kontaktrohr mit einem Umsatz von 40% zu Divinylbenzol dehydriert. Dabei wurden stündlich 15 l Abgas folgender Zusammensetzung erhalten: 17,4% CO₂, 0,2% O₂, 1,0% C₂H₄, 2,0% CO, 72,8% H₂, 2,2% CH₄.

Das erhaltene Dehydrierungsprodukt wurde nach Stabilisierung mit 1% Hydrochinon im Vak. durch fraktionierte Destillation an Divinylbenzol anreichert, wobei die destillierten Fraktionen an Hand einer Refraktionskurve auf den Divinylbenzolgehalt hin kontrolliert wurden.

In einer 50 cm hohen Glaskolonne, die mit Raschig-Ringen gefüllt und mit einem Dephlegmator versehen war, ließen sich aus 5800 ccm 40-proz. Dehydrierungsprodukt neben verschiedenen Zwischenfraktionen mit 50%, 70% und 80% Divinylbenzolgehalt bei einer Bad-Temp. von 110—112° und Sdp.₉ 76—77° 300 ccm einer Fraktion mit 95% Divinylbenzol gewinnen.



Abbild. Refraktionskurve Di-äthylbenzol - Divinylbenzol bei 20°.

Brechungsindex:

Diäthylbenzol n_D²⁰ 1.4978

Divinylbenzol n_D²⁰ 1.5774

Gegen Schluß der Destillation erschienen im Überlauf Krystalle. Aus den 300 ccm obiger Fraktion konnten durch 2-malige Tiefkühlung auf —20°

und —28° und jeweiliges Absaugen der ausgeschiedenen Krystalle 60 g des kristallisierten Produktes gewonnen werden.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man silberglänzende Blättchen von Naphthalin mit einem Schmp. 79—80°. Ein mit reinem Naphthalin ausgeführter Mischschmelzpunkt lag ebenfalls bei 79—80°.

202. Gunther Lock und Kurt Stach: Über die katalytische Zersetzung der Hydrazone, I. Mitteil.: Aromatische Aldehydhydrazone.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1943.)

Zur Überführung von Oxoverbindungen in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe bzw. deren Abkömmlinge gibt es mehrere Verfahren, von denen die, welche auf der Anwendung stickstoffhaltiger Verbindungen wie Hydrazin und Semicarbazid beruhen, besondere Bedeutung besitzen. Sie sind fast gleichzeitig von H. Staudinger u. O. Kupfer¹⁾, N. Kishner²⁾ und L. Wolff³⁾ aufgefunden worden. Nach H. Staudinger und O. Kupfer gehen Hydrazone und Azine von Oxoverbindungen bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat bei erhöhter Temperatur unter Abspaltung von Stickstoff in die sauerstofffreien Grundkörper über, wobei sich aus den Azinen zuerst Hydrazone bilden. Dabei ist es aber nicht notwendig, die Hydrazone oder Azine zu isolieren, man kann auch die Oxoverbindungen direkt durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf etwa 200° in die Kohlenwasserstoffe bzw. deren Derivate überführen.

Bei dem häufig verwendeten Verfahren von L. Wolff werden meistens die Semicarbazone der Oxoverbindungen mit absolutalkohol. Natriumäthylat-Lösung auf 160 bis 200° erhitzt; auch hier sind die entsprechenden Hydrazone als Zwischenprodukte anzunehmen. Beide Verfahren benötigen zu ihrer Durchführung Druckgefäße.

N. Kishner führt die Umwandlung der Hydrazone in die Kohlenwasserstoffe im offenen Gefäß durch Erhitzen mit festem Kaliumhydroxyd durch. Nach dieser einfachen Arbeitsweise sind bisher nur alicyclische, später auch heterocyclische und aliphatische Aldehydhydrazone umgesetzt worden.

In unserer Arbeit wird über das Verhalten aromatischer Aldehydhydrazone an den Beispielen der Hydrazone von Benzaldehyd, 2-Chlor-, 2,6-Dichlor-, 2-Oxy-, 4-Nitro- und 2-Amino-benzaldehyd, Anthracen-aldehyd-(9) und Pyren-aldehyd-(3) berichtet.

Die Hydrazone sind aus den Azinen bzw. den Aldehyden durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat hergestellt worden^{4) 5) 6)}. Benzaldehydhydraxon bildet sich durch Hinzufügen von Benzaldehyd zu überschüssigem Hydrazinhydrat bei Raumtemperatur fast augenblicklich, ein Zusatz von Bariumoxyd und längeres Erhitzen auf dem Wasserbade, wie es Th. Curtius und L. Pflug⁴⁾ vorschreiben, ist unnötig. Dasselbe gilt für die substituierten Benzaldehydhydrazone. Die schwerer löslichen polycyclischen Aldehyde geben unter gleichen Bedingungen nur die fast unlöslichen Azine, die auch von siedendem Hydrazinhydrat kaum angegriffen werden. Die Hydrazone

¹⁾ B. **44**, 2197 [1911].

²⁾ C. **1911** II, 363.

³⁾ A. **394**, 86 [1912].

⁴⁾ Th. Curtius u. L. Pflug, Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 535 [1891].

⁵⁾ Th. Curtius u. H. Franzen, B. **35**, 3234 [1902].

⁶⁾ H. Franzen u. Th. Eichler, Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 241 [1910].