

## 121. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

110. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Dehydrierungen in der Azulenreihe II

von E. Kováts<sup>2)</sup>, Pl. A. Plattner und Hs. H. Günthard.

(16. III. 54.)

In einer früheren Publikation<sup>3)</sup> berichteten wir über katalytische Dehydrierungen von Dekalinen und von perhydrierten Azulenen in der Gasphase. Bei der Fortsetzung dieser Arbeiten ersetzten wir die früher verwendete Glasapparatur durch ein Gerät aus V2A-Stahl und benützten nach anderen Methoden hergestellte Katalysatoren. Die dabei erzielten Ergebnisse, über die wir hier eine Mitteilung machen möchten, bestanden u. a. in einer beträchtlichen Verbesserung der Azulenausbeute.

#### 1. Beschreibung der Apparatur.

a) Kontaktofen (Fig. 1). Alle Teile des Kontaktofens wurden aus V2A-Stahl hergestellt. Der Ofen besteht aus einem mit einem Flansch verschliessbaren äusseren Mantel [2] und einem konzentrischen inneren Rohr [9], dem eigentlichen Reaktionsrohr, in dem sich der Katalysator [8] befindet. Das Reaktionsrohr ist zwecks leichter Auswechselbarkeit in das Austrittsrohr [4] einschraubbar.

Zum Transport der zu dehydrierenden Verbindungen wurde ein Stickstoffstrom verwendet. Der Stickstoff<sup>4)</sup> tritt durch das Neusilber-Zwischenrohr [1]<sup>5)</sup> am unteren Ende tangential [20] in den Zwischenraum zwischen Mantel [2] und Katalysatorrohr [9] ein und wird im Vorwärmer [5] auf die passende Temperatur (ca. 400°) erhitzt. Der Vorwärmer besteht aus einem Steatitkörper [5], in dessen Rillen sich die für die Vorerhitzung benötigte elektrische Heizwicklung [H<sub>2</sub>] befindet.

Die Zufuhr der Substanz in den Stickstoffstrom erfolgte mit Hilfe einer durch Stahlkapillare mit dem Ofeninneren verbundenen Injektionspritze. Durch Verwendung eines Synchronmotors für den Antrieb der Spritze und eines passenden Getriebes zur Wahl verschiedener Geschwindigkeiten liess sich eine gute Konstanz der Substanzzufuhr erreichen. Die Verwendung einer Stahlkapillare erfordert für einen zuverlässigen Betrieb verschiedene Vorkehrungen; auch bei sorgfältiger Reinigung nach jedem Versuch liessen sich Störungen nicht ganz vermeiden. Daher wurde vermittels einer Stahl/Stahl-Schliffkombination [18] (mit dem V2A-Rohr [19]) für leichte Auswechselbarkeit gesorgt. An Stelle reiner Substanzen lassen sich auch Lösungen fester Stoffe ohne grössere Störung ein-

<sup>1)</sup> 109. Mitt. Helv. **37**, 535 (1954).

<sup>2)</sup> Diese Publikation ist ein Auszug aus der Dissertation von E. K. an der ETH., Zürich 1953.

<sup>3)</sup> Hs. H. Günthard, R. Süess, L. Marti, A. Fürst & Pl. A. Plattner, Helv. **34**, 959 (1951).

<sup>4)</sup> Es wurde der „chemisch reine Stickstoff“ (99,99%) der Sauerstoff- und Wasserstoffwerke AG., Luzern, ohne weitere Reinigung verwendet.

<sup>5)</sup> Dieses Zwischenrohr erlaubt, Glasverbindungen anzuwenden. Die Temperatur des Ofens betrug annähernd 400°, so dass ein unmittelbarer Glasanschluss am unteren Eintrittsrohr nicht haltbar schien. Das Zwischenrohr wird einerseits durch den eintretenden Stickstoff und andererseits durch die aufgelöteten Kupferscheiben gekühlt, so dass die Temperatur des Rohrendes (ca. 40°) sich für Glasschliffverbindungen eignet.

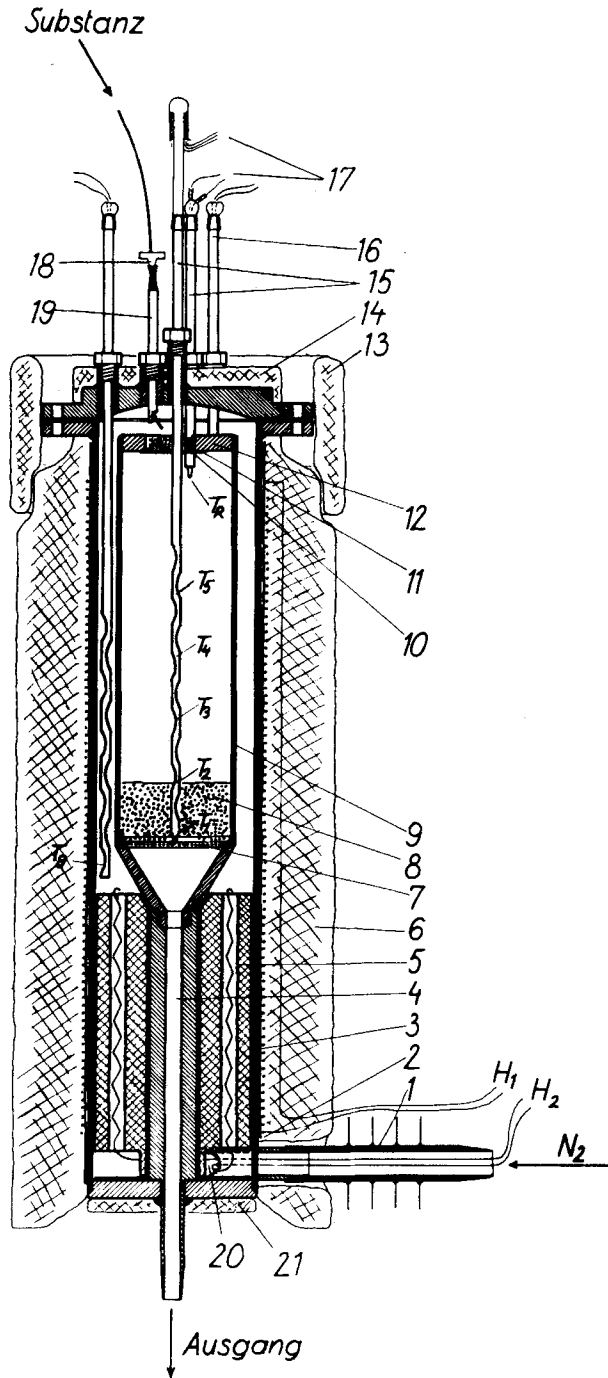


Fig. 1. Abbildung des Kontaktovens.

spritzen. Die zugeführte Substanz gelangt zunächst auf die zur Erhöhung der Flüssigkeitsoberfläche dienenden V2A-Spiralen [10]<sup>1)</sup>, wird durch vorgewärmten Stickstoff verdampft und in das Katalysatorrohr [9] transportiert. Als Träger der Schicht V2A-Spiralen erwies sich ein durch Punktschweissung am Deckel [12] des Katalysatorrohres befestigtes V4A-Netz [11] als geeignet. Die Versuche ergaben, dass auf diese Weise die Substanz mit genügend konstanter Geschwindigkeit in den Stickstoffstrom gelangt und in diesem homogen verteilt wird<sup>2)</sup>.

Als Träger der Katalysatorschicht [8] diente ebenfalls ein V4A-Drahtnetz [7].

Die Dehydrierungsprodukte werden durch den Stickstoff durch das enge Austrittsrohr [4] rasch aus dem Reaktionsraum in die Kühlanlage transportiert. Auf diese Weise konnten Umlagerungen der dehydrierten Produkte auf ein Minimum zurückgedrängt werden.

Die äussere, auf eine 1 mm Glimmerisolation [3] aufgewickelte Heizung ( $H_1$ ) wurde so dimensioniert (Leistung ca. 500 W bei 220 V), dass sie lediglich die Wärmeverluste deckt. Die Wärmezufuhr für den Stickstoffstrom und die Dehydrierung wird hingegen durch den Vorwärmer ( $H_2$ ) (100 W) besorgt. Die Wärmeisolationen [6] [13] [14] [21] aus gepresster Gaswolle, sind daher hauptsächlich für die Erzielung möglichst kleiner Temperaturgradienten wichtig. Die Isolierung des Flansches [13] ist natürlich leicht abnehmbar.

Für die Temperaturmessung wurde ein System von 10 an den Stellen [ $T_1$  bis  $T_{10}$ ] montierten Chromel-P-Konstantan-Thermoelementen verwendet. Von diesen messen  $T_1$  bis  $T_5$  den Temperaturverlauf längs der Achse des Reaktionsrohres [9],  $T_6$  und  $T_7$  die Temperatur beim Flansch und  $T_8$ ,  $T_9$  und  $T_{10}$  die periphere Temperaturverteilung im Stickstoffstrom im Hohlzylinder zwischen Reaktionsrohr und Wand; das Thermoelement  $T_R$  schliesslich steuert den Temperaturregler. Die heissen Lötstellen aller Thermoelemente und deren Ableitungen werden durch das ausschraubbare, gelochte V2A-Rohr [15] [16] freitragend in die Apparatur eingeführt. Der Abschluss des Rohres mit der Durchführung der Leitungen geschah durch Pyrexglas-Aufsätze [17] mit Schliffverbindung.

Als Dichtungen bewährten sich Aluminiumfolien, da bei den Dichtungsstellen relativ niedrige Temperaturen herrschen. Für den Temperaturabfall zwischen  $T_1$  und  $T_4$  wurde max. 5° beobachtet.

b) Versuchsanordnung und Messgeräte: (Fig. 2.) Die Grösse des zum Transport dienenden Stickstoffstroms wurde mit Hilfe eines geeichten Strömungsmessers gemessen. Die kondensierbaren Dehydrierungsprodukte wurden nach dem Austritt aus dem Kontaktofen in einer zweistufigen Kühlanlage aus dem Transportgas abgetrennt. Als Vorkühler wurde ein mit Leitungswasser betriebener Pyrex-Kühler und als Tiefkühler ein mit fester Kohlensäure arbeitender Spiralkühler mit Wattefilter-Aufsatz verwendet. Ein beträchtlicher Teil (bis zu 30%) der kondensierten festen Dehydrierungsprodukte blieb als Staub im Transportgas und konnte nur durch das Wattefilter abgedichtet werden.

Der Strom der Abgase (zur Hauptsache Stickstoff und Wasserstoff) wurde in zwei Teile verzweigt. Der eine Teil wurde in die Luft ausgelassen, der andere Teil immer auf einen Fluss von 1 l/Min. reguliert und zwecks kontinuierlicher Bestimmung der Wasserstoffkonzentration durch ein *Schleiermacher'sches* Rohr geleitet<sup>3)</sup>. Der Platindraht des Rohres wurde in der üblichen Weise als Arm [ $R_x \approx 30 \Omega$ ] einer Brücke geschaltet [ $R_1 = R_2 = R_3 = 30 \Omega$ ], welche mit einer konstanten Batteriespannung (6 V) betrie-

1) V2A-Spiralen: *Podbielniak*-Gesellschaft, Chicago.

2) Bei grossen Querschnitten des Reaktionsrohres ist dies im Interesse einer gleichmässigen Belastung des Katalysators von Bedeutung. Der grosse Abstand zwischen Substanzzufuhr und Katalysator wirkt dabei, besonders bei niedrigen Dampfkonzentrationen, noch homogenisierend.

3) Die Wasserstoffkonzentration konnte jedoch nicht immer mit grosser Genauigkeit bestimmt werden. Es handelte sich nämlich um verhältnismässig kleine Wasserstoffkonzentrationen (ca. 0,05 Vol.%), deren absolute Messung nur durch häufige Eichung sicher gestaltet werden kann. Infolge der beträchtlichen Empfindlichkeit der verwendeten Brücke ist die relative Genauigkeit auch schon durch ein (z. T. durch die strömenden Gase verursachtes) merkliches Rauschen begrenzt.

ben wurde. Die Änderung der Brückenspannung (die der Wasserstoffkonzentration angenähert proportional ist) wurde mit Hilfe eines „Brown-Recorder“ stromfrei gemessen bzw. aufgezeichnet.

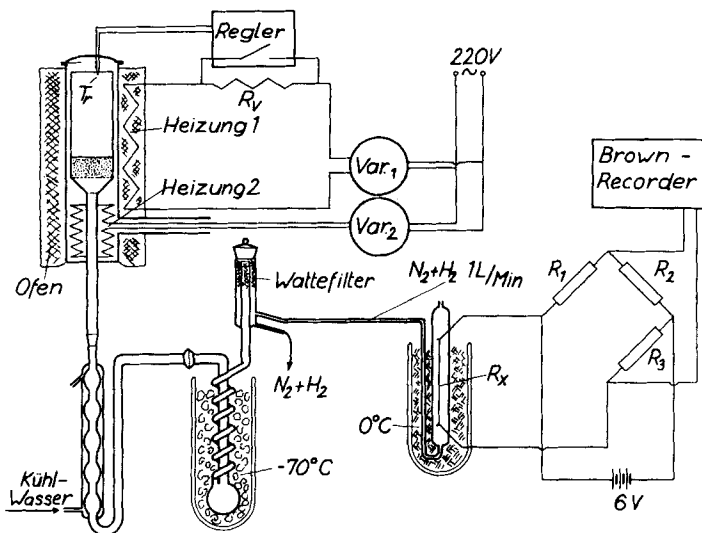


Fig. 2.  
Versuchsanordnung.

Die Temperaturregelung geschah durch zwei, die beiden Heizungen [ $H_1$  und  $H_2$ ] speisende Variac-Transformatoren. Zur automatischen Feinregelung wurde ein mit der äusseren Heizung [ $H_1$ ] in Serie liegender Vorwiderstand [ $R_V$ ] verwendet, der durch einen Fallbügelregler zu- oder abgeschaltet wird. Die Temperatur konnte auf diese Weise in einem weiten Bereich (bis ca.  $500^\circ$ ) vorgewählt werden. Für die Konstanz bei dieser Temperatur beobachteten wir ein mittleres Schwankungsquadrat von  $\sigma^2 = 8,73$ .

Während des Versuches änderte sich die Temperatur in der Katalysatorschicht (im Verlaufe von 30 Min.) nach dem folgenden Diagramm (Mittel von 36 Messungen bei 6 verschiedenen Temperaturen):

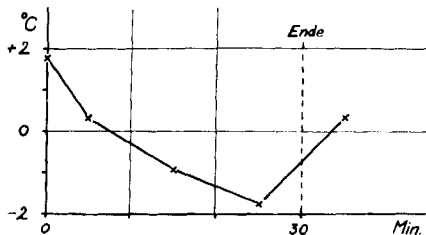


Fig. 3.

Änderung der Temperatur um ihr Mittel während eines Versuches (30').

## 2. Substanzen.

Über die Herstellung der untersuchten Substanzen haben wir in einer kürzlich erschienenen Publikation berichtet<sup>1)</sup>. Es handelt sich um die folgenden Substanzen, an denen Dehydrierungsversuche zur Herstellung von Azulen vorgenommen wurden:

<sup>1)</sup> E. Kováts, A. Fürst & Hs. H. Günthard, Helv. **37**, 535 (1954).

	Verbindung	$n_D^{20}$	Smp. °C
I	cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan	1,4736	—
II	$\Delta^{1,7}$ -Bicyclo-[0,3,5]-decen	1,4935	—
III	$\Delta^{7,8}$ -Bicyclo-[0,3,5]-decen	1,4911	—
IV	$\Delta^{8,9}$ -Bicyclo-[0,3,5]-decen <sup>1)</sup>	1,4848	—
V	cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-trans-ol		41
VI	cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-cis-ol		29
VII	Azulen	—	100

### 3. Herstellung des Palladium-Kohle-Katalysators.

295 g Kohle (Desorex R 1)<sup>2)</sup> wurden unter Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) auf  $100^\circ$  erhitzt. Nach zwei Tagen liess man unter Vakuum abkühlen. Die abgekühlte Kohle wurde hierauf mit Wasserstoff gesättigt.

15 g Palladium (als  $\text{PdCl}_2$ , 60% Palladiumgehalt) wurden in  $40 \text{ cm}^3$  Salzsäure (konz., p. a.) gelöst, mit destilliertem Wasser auf  $1000 \text{ cm}^3$  verdünnt und die Lösung mit einem Tropftrichter zur vorbehandelten Kohle getropft. Die gelbgefärbte flüssige Phase wurde nach kurzem Stehen abdekantiert, die nasse Kohle wiederholt mit Wasserstoff gesättigt (wobei die Wasserstoffaufnahme beträchtlich grösser war als bei der ersten Sättigung) und die dekantierte Lösung hierauf unter Schütteln wieder zuge tropft.

Der so bereitete Katalysator wurde 10 Tage mit reinem, aus mit Kaliumpermanganat versetztem destilliertem Wasser hergestelltem Wasserdampf ausgedämpft. Nachdem das ablaufende Kondenswasser ein pH von ca. 5 zeigte, wurde der Katalysator mit 1-n. Ammoniak durchgewaschen und von neuem vier Tage ausgedämpft. Nach einer Vortrocknung unter Wasserstrahlvakuum und  $100^\circ$  wurde der Katalysator bei  $10^{-2}$  Torr und  $100^\circ$  abgepumpt. Der Katalysator wurde unter Luftabschluss aufbewahrt.

### 4. Anlage, Ausführung und Auswertung der Versuche.

Die bekannten Schwierigkeiten der Dehydrierungsreaktion bei der Darstellung von Azulen aus Perhydroazulenen legten eine Planung der Versuche nahe, die den Gegebenheiten katalytischer Gasreaktionen angepasst war und gleichzeitig verschiedene Ziele anzustreben erlaubte. Die uns zugänglichen Dehydrierungskatalysatoren schienen alle bei der Dehydrierung in komplizierter Weise verändert zu werden. Daher bot schon eine zuverlässige empirische Feststellung des Verhaltens der Katalysatoren Interesse. Mit Rücksicht auf den Preis von Palladiumkohlekatalysatoren bedeutet die Wiederholung von Versuchen unter genau denselben Bedingungen (neuer Katalysator für jeden Versuch) im vorliegenden Fall einen grossen Aufwand. Wegen der irreversiblen Veränderung der Katalysatoren hatte also nur eine statistische Auswertung der Versuche Aussicht, Einblick in das Verhalten des Katalysators zu verschaffen. Gleichzeitig ergab sich die Gelegenheit, die Methode des steilsten Anstieges auf die Ergebnisse zwecks Erzielung höherer Ausbeuten anzuwenden. Schliesslich

<sup>1)</sup> Substanz IV war verunreinigt (ca. 10% Verunreinigungen).

<sup>2)</sup> Auf eine nähere Charakterisierung dieser Trägerkohle werden wir in der folgenden Mitteilung eingehen.

liessen sich aus kinetischen Messungen noch Schlüsse auf eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RGK) der Dehydrierungsreaktion ziehen.

Die Anlage der Versuche zerfiel demgemäss in zwei Teile:

a) Studium des Verhaltens der Katalysatoren bei festen Versuchsparametern;

b) Versuche zur Erzielung hoher Ausbeuten.

Sowohl Anlage als auch Auswertung der Versuche erfolgte nach den bekannten Grundsätzen der statistischen Versuchsplanung<sup>1)</sup>. Wir möchten hier auf nähere Angaben deshalb verzichten und nur gelegentlich der Auswertung darauf eingehen. Allgemein wurden die Versuche auf lateinische Quadrate<sup>2)</sup> basiert.

Zur Ausführung der Versuche wurde zunächst mit einem kleinen Stickstoffstrom ungefähr auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Dann wurde der Temperaturregler eingeschaltet und der Stickstoffstrom auf die passende Grösse gebracht. Da in vielen Fällen die Kinetik der Wasserstoffentwicklung beobachtet werden sollte, wurde für die Ermittlung des Zeitnulls die zur Füllung der Einspritzkapillare nötige Zeitspanne als Korrektur der Zeitmessung beim Start der Einspritzvorrichtung in Abzug gebracht. Die Ein- und Ausschaltvorgänge und die stationären Zustände wurden anhand der Wasserstoffentwicklung messend verfolgt. Die Ausbeute an Azulen wurde kolorimetrisch in einem Beckman-Spektrophotometer bestimmt (Messung der optischen Dichte einer Xylollösung bei 580 m $\mu$ ). In einigen Fällen wurde daneben auch die gebildete Naphtalinmenge nach der Methode von Hilpert<sup>3)</sup> gemessen.

Erklärung der in dieser Publikation gebrauchten Zeichen und Abkürzungen:

$\Phi_{N_2}$	Stickstoffströmungsgeschwindigkeit	(cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )
$\Phi_{H_2}$	Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit	(cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )
$\dot{Q}$	Substanzgeschwindigkeit	(g · h <sup>-1</sup> )
T	Temperatur	(°C)
A	Ausbeute	(%)
d	Schichthöhe des Katalysators	(cm)
n	Zahl der Versuche	
$\sigma^2$	Varianz = Fehlerquadrat = $\Sigma(x - \bar{x})^2/n - 1$ einer Einzelmessung; n: Zahl der statistischen Einheiten (Messungen)	
$\sigma_M^2$	Varianz der Verteilung der Stichprobenmittel um das Mittel der statistischen Gesamtheit (wahrer Wert) $\sigma_M^2 = \sigma^2/\sqrt{n}$	
$\nu$	Laufzahl <sup>4)</sup>	
f	Zahl der Freiheitsgrade	
$K_{r1}, K_{r2}$	RGK berechnet aus den Zeitkonstanten $\tau_1$ bzw. $\tau_2$	
$\tau_1, \tau_2$	Zeitkonstanten des Ein- bzw. Ausschaltvorganges der Dehydrierung	
RGK	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
SQ	Summe der Streuungsquadrate	
MSQ	Mittleres Streuungsquadrat	

Zur Auswertung der zwecks Abklärung des Verhaltens des Katalysators bei festen Werten der Parameter angelegten Versuche wurde eine Varianzanalyse der gemessenen

<sup>1)</sup> S. z. B. K. A. Brownlee, Industrial Experimentation, London, Her Majesty's Stationary Office, 1949.

<sup>2)</sup> Lateinisches Quadrat: n verschiedene Symbole werden in ein (n × n)-Quadrat so geordnet, dass ein Symbol sowohl in einer Kolonne als auch in einer Zeile nur genau einmal vorkommt.

<sup>3)</sup> S. Hilpert, Z. angew. Ch. **29**, 58 (1916).

<sup>4)</sup> Vgl. Anmerkung 1, S. 989.

Ausbeuten in Abhängigkeit von Tageszahl und Versuchsnummer (Laufzahl)<sup>1)</sup> durchgeführt und die Signifikanz der MSQ der Haupteffekte und ihrer linearen und quadratischen, kubischen und bilinearen Komponenten bestimmt. Bei der Ermittlung der Ermüdungskurven stützten wir uns auf die Annahme, dass die Anwendung eines lateinischen Quadrates für die Berechnung der mittleren Ausbeute und ihrer Varianz erlaubt sei. Die gewonnenen Resultate rechtfertigen dies in allen Fällen. Als Signifikanz<sup>2)</sup> verwendeten wir 0,02 bzw. 0,98.

Zur Anwendung der Methode des steilsten Anstieges betrachteten wir zunächst die Ausbeute als abhängig von Strömungsgeschwindigkeit des Transportgases  $\Phi_{N_2}$ , Gaskonzentration (bzw. Substanzgeschwindigkeit), Höhe der Katalysatorschicht  $d$  und die Temperatur  $T$ . Die Methode des steilsten Anstieges wurde nur in der einfachsten Form angewandt. An Stelle der allgemeinen Beziehung:

$$A = A(d, \Phi_{N_2}, \dot{Q}, T)$$

wurde stückweise als Ersatz eine lineare Gleichung verwendet:

$$A = a \Phi_{N_2} + b \cdot \dot{Q} + c \cdot d + e \cdot T (+ \text{Konst.});$$

dann wird die Richtung des steilsten Anstieges durch den Gradienten der rechten Seite festgelegt. Um mit einem kleinen Aufwand an Rechnung auszukommen, wurden beim ersten Schritt die folgenden 2-Werte-Versuche gemacht (Parameter-Matrix):

Param. Versuch	$\Phi_{N_2}$	$\dot{Q}$	$d$	$T$
A	1	1	1	1
B	1	2	2	1
C	2	1	1	2
D	2	2	2	2
E	1	1	2	2

$$\begin{aligned} \Phi_{N_2}: & \quad 1 = 4500 \text{ cm}^3/\text{Min.} \\ & \quad 2 = 5000 \text{ cm}^3/\text{Min.} \\ \dot{Q}: & \quad 1 = 3,33 \text{ mMol/Std.} \\ & \quad 2 = 3,54 \text{ mMol/Std.} \\ d: & \quad 1 = 3 \text{ cm} \\ & \quad 2 = 4 \text{ cm} \\ T: & \quad 1 = 350^\circ \\ & \quad 2 = 370^\circ \end{aligned}$$

Die fünf Versuche (A, B, C, D, E) wurden fünfmal nach Massgabe eines  $5 \times 5$  lateinischen Quadrates wiederholt. Die durch die Triangulation benötigten darauffolgenden Versuche wurden wiederum vollständig ungeordnet ausgeführt.

Die Analyse der Ein- und Ausschaltvorgänge für die Wasserstoffentwicklung stützte sich auf eine schon früher benützte einfache Theorie der Vorgänge im Reaktionsrohr<sup>3)</sup>. Dieser zufolge sollten die Zeitkonstanten der beiden Ausgleichsvorgänge reziprok zur RKG des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Dehydrierungsreaktion sein. Die wahrscheinlichsten Werte der RKG wurden wiederum durch Ausgleichsrechnung bestimmt.

## 5. Resultate und Diskussion.

a) Für das Verhalten der Katalysatoren für Versuche unter festen Bedingungen (feste Werte der Parameter) ergab die Varianzanalyse der MSQ der Haupteffekte und ihrer linearen quadratischen, kubischen und bilinearen Komponenten die folgenden

<sup>1)</sup> Die Laufzahl zeigt, als wievielter ein Versuch an einem Versuchstag ausgeführt wurde.

<sup>2)</sup> Level of significance.

<sup>3)</sup> Hs. H. Günthard, H. Kohler, H. R. Pfister, H. Auerswald & B. Messikommer, *Helv.* **33**, 1118 (1950).

Streuungstabellen. Die beiden Haupteffekte sind Tages- und Laufzahleffekt<sup>1)</sup>. Beide Streuungstabellen beziehen sich auf die Ausbeutemessungen zweier quadratischer Versuchsanordnungen I und II.

Substanz : I  
 $\Phi_{N_2}$  : 4360 cm<sup>3</sup>/Min.  
 Temperatur : 339°  
 d : 3 cm  
 $\dot{Q}$  : 3,33 mMol h<sup>-1</sup> (0,46 g h<sup>-1</sup>)

Die Eintragungen in der folgenden Tabelle repräsentieren die zwecks Vereinfachung der numerischen Varianzanalyse um 25% verminderten Ausbeuten.

		Tag	1	2	3	4	5	$\Sigma$
		$\nu$						
I. Periode	1		2,7	4,4	3,0	5,3	9,0	24,4
	2		2,5	1,4	5,5	8,3	7,2	24,9
	3		-0,6	3,6	4,2	6,3	7,0	20,5
	4		3,6	3,9	7,4	6,5	7,7	29,1
	5		5,5	4,4	6,7	7,3	9,0	32,9
	$\Sigma$		13,7	17,7	26,8	33,7	39,9	131,8
II. Periode	1		4,4	5,5	6,7	5,5		22,1
	2		1,1	2,2	2,8	2,6		8,7
	3		-0,8	0,2	3,3	2,5		5,2
	4		-2,0	0,6	1,3	-1,6		-1,7
	$\Sigma$		2,7	8,5	14,1	9,0		34,3

Streuungstabellen.

(1)

Streuungsquelle	Komponente	SQ	f	MSQ	Signifikanz
Tage	total	94,53	4	23,63	+
	linear	93,57	1	93,57	+
	quadratisch	0,63	1	0,63	-
	kubisch	0,00	1	0,00	-
Laufzahl	total	18,12	4	4,53	(+)
	linear	8,99	1	8,99	-
	quadratisch	5,49	1	5,49	-
	kubisch	0,00	1	0,00	-
Reststreuung		29,34	16	1,83	

Die bilinearen Terme waren nicht signifikant.

<sup>1)</sup> Als Tag fassen wir hier eine Reihe unmittelbar hintereinander ausgeführter Versuche auf. Zwischen zwei „Tagen“ wurde der Katalysator abgekühlt.



(2)

Streuungsquelle	Komponente	SQ	f	MSQ	Signifi- kanz
Tage	total	16,31	3	5,44	+
	linear	7,50	1		(+)
	quadratisch	7,43	1		(+)
Laufzahl	total	74,98	3	24,99	+
	linear	70,13	1		+
	quadratisch	2,64	1		-
Reststreuung		7,01	9	0,78	

Die bilinearen Wechselwirkungsterme sind nicht signifikant.

Es folgt hieraus zunächst, dass in beiden Fällen die Haupteffekte signifikant sind, mit Ausnahme des Laufzahleffektes bei Typ (1). Bei Typ (1) besteht das SQ des Tageseffektes, bei Typ (2) dasjenige des Laufzahleffektes nur aus einer linearen signifikanten Komponente. Es gibt also für die Reihen (1) und (2) verschiedene Arbeitscharakteristiken des Katalysators, die durch die Gebrauchsdauer bestimmt werden. Der Laufzahleffekt von Typ (1) wird nach einiger Zeit durch den Typ (2) abgelöst.

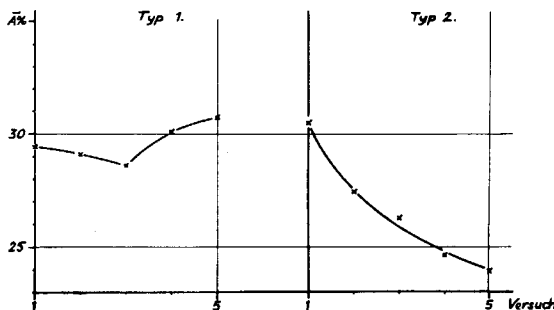


Fig. 4.

Ermüdungstypen des Katalysators während eines Versuchstages. Typ 1: frischer Katalysator; Typ 2: gebrauchter Katalysator.

Bei dieser letzteren Ermüdungscharakteristik tritt merkwürdigerweise in den Abkühlungsperioden zwischen zwei Tagen eine Reaktivierung des Katalysators ein (siehe Ausbeutezusammenstellung für die Reihe II)<sup>1)</sup>.

Die Tagesmittel der Ausbeute bilden angenähert eine gedämpfte periodische Funktion der Tageszahl.

Um trotz der Veränderlichkeit des Katalysators zuverlässige und miteinander vergleichbare Ausbeutewerte erhalten zu können, wurden je  $n$  Versuche während  $n$ -Tagen durchgeführt ( $n = 4-7$ ) und die gemessenen Ausbeuten auf Grund eines lateinischen ( $n \times n$ )-Quadrates

<sup>1)</sup> Die Gründe für dieses Verhalten sind uns nicht bekannt.

gemittelt. Die Mittelwerte eines lateinischen Quadrates sind dann untereinander vergleichbar.

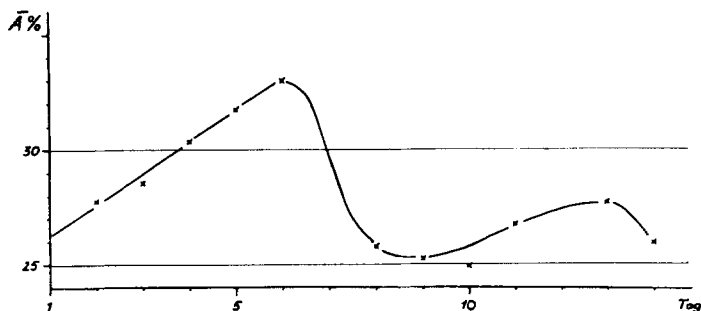


Fig. 5.

Änderung des Tagesmittels der Ausbeute im Betrieb.

Tag	$\nu$	A	$\nu$	A	$\nu$	A	$\nu$	A
1	1	30,5	2	27,2	3	25,2	4	25,6
2	2	24,9	3	24,6	4	26,2	1	26,6
3	3	28,3	4	26,3	1	31,7	2	27,8
4	4	23,4	1	30,5	2	24,4	3	27,5
Mittel		26,78		27,15		26,88		26,88

Substanz : I

$\Phi_{N_2}$  : 4360 cm<sup>3</sup>/Min.

T : 339°

$\dot{Q}$  : 1,05 cm<sup>3</sup>/Min.

Da das MSQ der Kolonnenmittel  $\sigma_M^2 = 0,025$  und die totale Streuung  $\sigma_{tot}^2 = 5,70$  betrug, so sind die beiden Varianzen signifikant verschieden<sup>1)</sup>. Die Aktivität des Katalysators ändert demnach mit grosser Sicherheit systematisch periodisch, und es ist sehr unwahrscheinlich, dass die gemessenen Ausbeuten Zufallswerte sind.

b) Die Versuche zur Verbesserung der Ausbeute ergaben für  $\Delta^{1,7}$ -Bicyclo-[0,3,5]-decen (II)

$$340 \leq T \leq 353^{\circ}$$

$$0,948 \leq \dot{Q} \leq 1,291 \text{ g/Std.}$$

$$4000 \leq \Phi_{N_2} \leq 4500 \text{ cm}^3/\text{Min.}$$

$$3 \leq d \leq 4 \text{ cm}$$

den Gradienten  $\alpha$ ) für  $d = 3 \text{ cm}$   $\bar{A} = 56,1\%$

$$\overrightarrow{\text{grad}}A: (T; 4 \cdot 10^{-4} \Phi_{N_2}; 0,74 \dot{Q})^2$$

$\beta$ ) für  $d = 4 \text{ cm}$   $\bar{A} = 53,4\%$

$$\overrightarrow{\text{grad}}A: (T; 10^{-4} \Phi_{N_2}; 0,09 \dot{Q})$$

<sup>1)</sup> Diese Varianzen sind sogar bei einer Signifikanz von  $20/_{00}$  verschieden, siehe z. B. R. A. Fisher & F. Yates, Statistical Tables, London 1953.

<sup>2)</sup> Die Komponenten von  $\overrightarrow{\text{grad}}A$  sind als Zeilenmatrix geschrieben.

Gleichzeitig ergaben sich die Ermüdungskurven<sup>1)</sup>:

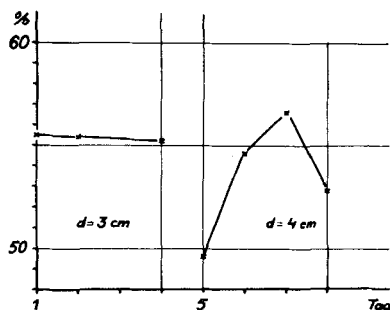


Fig. 6.  
Ermüdungskurven des Katalysators.

Die Kurve von  $d = 4$  cm zeigt deutlich den Aktivierungsprozess, welchen der neue Katalysator durchlief. Im Mittel fällt jedoch die Ausbeute für wachsende Schichthöhe. Den grössten Einfluss auf die Ausbeute haben (wie z. B. schon bei früheren Versuchen beobachtet) die Temperatur und die Gaskonzentration. Um Übersicht über die durch Erhöhung der Temperatur erreichbaren Verbesserungen der Ausbeute zu erlangen, wurde mit der Verbindung  $\Delta^{1,7}$ -Bicyclo-[0,3,5]-decen (II) bei fester Strömung und Schichtdicke eine Versuchsreihe mit vier Temperaturen und viermaliger Wiederholung (in einem  $(4 \times 4)$ -lateinischen Quadrat) ausgeführt.

Feste Bedingungen: Substanz  $\Delta^{1,7}$ -Bicyclo-[0,3,5]-decen

$$d = 4 \text{ cm}$$

$$\Phi_{N_2} = 4400 \text{ cm}^3/\text{Min.}$$

$$\dot{Q} = 1,07 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$$

Katalysator: K 12, gealtert durch ca. 100 Betriebsstunden

Die Ergebnisse sind in Fig. 7, welche die Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur und die Ermüdungskurven als Funktion der Betriebsdauer (Tageszahl) zeigt, dargestellt. Die optimalen Dehydrierungsbedingungen sind also

- a) möglichst kleine Gaskonzentration  $\dot{Q} \rightarrow 0$ ;
- b) kleine Schichtdicke;
- c) Temperaturen bis über  $450^\circ$ .

Im Bereiche von 4000 bis  $4500 \text{ cm}^3/\text{Min.}$  erwies sich die Strömung des Transportgases als ohne merklichen Einfluss.

Praktisch ist die Bedingung a) natürlich nicht zu verwirklichen. Der Forderung c) wird dadurch eine Grenze gesetzt, dass bei wachsender Temperatur die von uns untersuchten Palladium-Kohlen eine rasch ansteigende Ermüdungsgeschwindigkeit zeigten (Fig. 7 gestri-

<sup>1)</sup> Die ursprüngliche Schichthöhe von 3 cm wurde durch Zufügen von 1 cm frischem Katalysator erhöht.

chelte Linie), ferner wurde die Umlagerungsreaktion Azulen-Naphtalin stark gefördert, d. h. die Naphtalinbildung verstärkt (Fig. 7 punktierte Linie). Als optimale praktische Bedingungen ergaben sich

$$\dot{Q} \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ Mol h}^{-1}$$

$$d = 3-4 \text{ cm}$$

$$T \approx 450^\circ$$

$$\Phi_{N_2} = 4400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

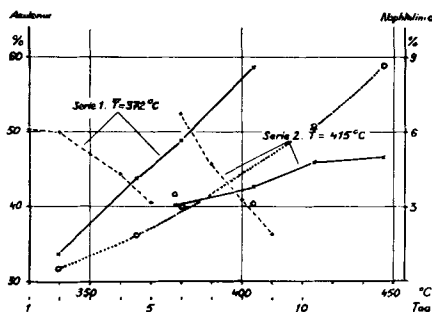


Fig. 7.

Beispielsweise wurden mit einem durch 120 h Betrieb gealterten Katalysator bei verschiedenen Ausgangsstoffen<sup>1)</sup> die folgenden Ausbeuten<sup>2)</sup> gemessen:

Katalysator : K 12

Temperatur : 399°

$\Phi_{N_2}$  : 4400 cm<sup>3</sup>/Min.

$\dot{Q}$  : 1,071 cm<sup>3</sup>/Std.<sup>3)</sup>

Dauer : 29,4 Min.

Substanz	$\dot{Q}$ mMol/Std.	A% an Azulen	A% an Napht.
cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan . . . . .	6,81	19,6	3,3
$\Delta^{1,7}$ -Bicyclo-[0,3,5]-decan . . . . .	7,14	40,2	8,4
$\Delta^{7,8}$ -Bicyclo-[0,3,5]-decan . . . . .	7,09	41,0	15,7
$\Delta^{8,9}$ -Bicyclo-[0,3,5]-decan <sup>4)</sup> . . . . .	7,22	27,0	9,6
cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-cis-ol . . . . .	6,92	38,3	13,4
cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-trans-ol . . . . .	6,96	41,2	6,6

<sup>1)</sup> Über die Herstellung und Eigenschaften dieser Substanzen: *Helv.* **37**, 535 (1954).

<sup>2)</sup> Basiert auf eine sechsmalige Wiederholung und einem (6 × 6)-lateinischen Quadrat entsprechend den 6 verschiedenen untersuchten Ausgangsstoffen und je 6 Versuchen an 6 aufeinanderfolgenden Tagen. Der Einfluss, den die verschiedenen Substanzen auf die Alterungskurve des Katalysators haben, wird dadurch zwar ausgemittelt, aber falls die Parameter untereinander Wechselwirkung hätten, würde die Mittelbildung davon nicht unabhängig sein.

<sup>3)</sup> Diese Grösse in mMol/Std. ist wegen der verschiedenen grossen Dichte der dehydrierten Substanzen nicht überall genau dieselbe.

<sup>4)</sup> Mit ca. 5% eines (nicht identifizierten) Ketons verunreinigt.

Die Verbindungen ergeben also beträchtliche Unterschiede in der Azulenausbeute bei der Dehydrierung.

Die folgende Tabelle bringt eine Zusammenstellung einiger Ausbeuten, die bei der Dehydrierung von  $\Delta^{1,7}$ -Bicyclo-[0,3,5]-decan erzielt wurden:

Tag	$\nu$	T °C	$\Phi_{N_2}$ cm <sup>3</sup> /Min.	$\dot{Q}$ mMol h <sup>-1</sup>	d cm	A %
1	1	339	4000	6,96	3	59,3
2	1	340	4000	8,47	3	57,0
3	1	340	4500	8,47	3	58,9
4	1	353	4500	8,47	3	62,1

c) Die kinetischen Untersuchungen des Ein- und Ausschaltvorganges durch laufende Messung der Wasserstoffkonzentration wurde nur bei Versuchen ausgeführt, welche eine gut messbare Wasserstoffkonzentration lieferten<sup>1)</sup>. Die Mittelbildungen bei der Ermittlung der Zeitkonstante erwies sich nur dann als genügend zuverlässig.

Die folgende graphische Darstellung diene als ein Beispiel. Es sind die relativen Konzentrationen  $c$  (d. h. die Wasserstoffkonzentration auf den stationären Zustand normiert) gegen die Zeit aufgetragen.

$$c = \frac{\Phi_{H_2} \text{ (gemessen)}}{\Phi_{H_2} \text{ (steady state)}}$$

Die Fig. 8 wurde als Mittel von 9 Messungen an cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan bei den Reaktionsbedingungen:  $\Phi_{N_2} = 4360$  cm<sup>3</sup>/Min., T = 340°, d = 3 cm, erhalten.  $\dot{Q} = 1,05$  g · h<sup>-1</sup>.

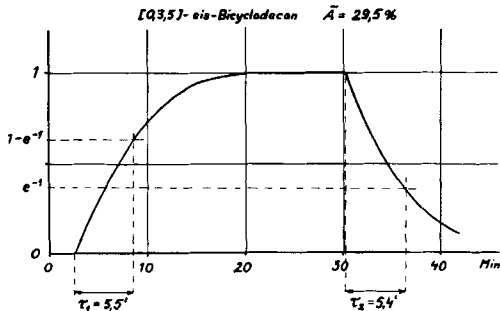


Fig. 8.

Typische Änderung der Wasserstoffkonzentration in den Abgasen.

<sup>1)</sup> Unter der Voraussetzung, dass die benutzte Messvorrichtung linear arbeitet, genügt für die Bestimmung der Zeitkonstanten eine relative Messung der Wasserstoffkonzentration. Bei kleinen  $\dot{Q}$  sind die beobachteten Wasserstoffkonzentrationen trotz der hohen Äquivalenzahl (4 bei Bicyclodecan) wie erwähnt nur von der Grössenordnung 0,05 Vol%.

Unter bestimmten Voraussetzungen<sup>1)</sup> sollten die Zeitkonstanten<sup>2)</sup> des Ein- und Ausschaltvorganges ( $\tau_1$  und  $\tau_2$ ) zur RGK reziprok sein. Die experimentell bestimmten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  erwiesen sich im obigen Fall einander gleich. Dies steht im Gegensatz zu der in einer früheren Publikation<sup>3)</sup> angegebenen Beobachtung, bei welcher für die Zeitkonstanten des Ein- und Ausschaltvorganges ziemlich stark voneinander abweichende Werte gefunden wurden. Auch in anderen Fällen, bei denen die Zeitkonstanten gemessen wurden, konnten wir jetzt keine wesentliche Abweichung der Konstanten beobachten.

Ferner wurde beobachtet, wie auch zu erwarten ist, dass  $\tau_1$  und  $\tau_2$  mit ansteigender Temperatur rasch fallen, d. h. die RGK rasch wächst. Wegen der irreversiblen Veränderlichkeit des Katalysators möchten wir auf zahlenmässige Wiedergabe dieser Beobachtung verzichten.

Der eine von uns (E. K.) spricht auch an dieser Stelle der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.*, Basel, seinen Dank aus für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Zusammenfassung.

Es wird eine Apparatur für Dehydrierungen in Gasphase und die Herstellung von Dehydrierungskatalysatoren beschrieben. Mit diesen Hilfsmitteln wird die Bildung von Azulen aus verschiedenen Hydroazulenen untersucht. Insbesondere wurden die Alterungserscheinungen des Katalysators und die Ermittlung optimaler Bedingungen für die Erzielung hoher Ausbeuten an Azulen studiert. Diese konnte bei *cis*-Bicyclo-[0,3,5]-decan auf über 30%, bei Ausgangsstoffen mit einer Doppelbindung oder Hydroxylgruppe im Fünfring auf über 60% gesteigert werden. Aus der Untersuchung von Ein- und Ausschaltvorgängen wurden Werte für eine durch ein einfaches Modell der Vorgänge im Reaktionsrohr definierte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante abgeleitet.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>1)</sup> *Hs. H. Günthard, M. Kohler, H. R. Pfister, H. Auerswald & B. Messikommer, Helv. 33, 1118 (1950).*

<sup>2)</sup> Unter gewissen Voraussetzungen (siehe die zitierte Publikation unter Fussnote 1), Fall 2), gilt für den Einschaltvorgang:

$$c = 1 - e^{-K_{r1}t}$$

Die Zeitkonstante ist definiert als die Zeit, für die der Exponent den Wert  $-1$  hat: d. h.

$$K_{r1} \tau_1 = 1. \text{ Daher } 1/\tau_1 = K_{r1}.$$

Ähnlich für den Ausschaltvorgang:

$$c = e^{-K_{r2}t}, \quad \tau_2 K_{r2} = 1, \quad 1/\tau_2 = K_{r2}.$$

<sup>3)</sup> *Hs. H. Günthard, R. Süess, L. Marti, A. Fürst & Pl. A. Plattner, Helv. 34, 959 (1951).* Die damals verwendeten Strömungen waren erheblich kleiner, so dass bei der Messung der Zeitkonstanten die achsiale Diffusion und das Volumen des Apparates viel stärker ins Gewicht fielen.