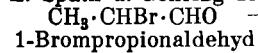
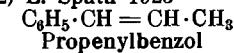


## Ephedrin-Synthesen.

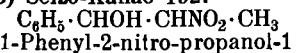
1) E. Späth u. Göhring 1920



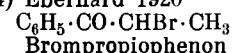
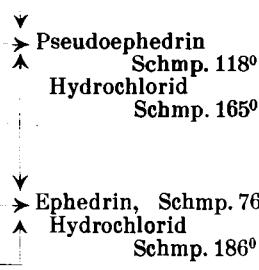
2) E. Späth 1925



3) Seizo-Kanao 1927



4) Eberhard 1920

5)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ 

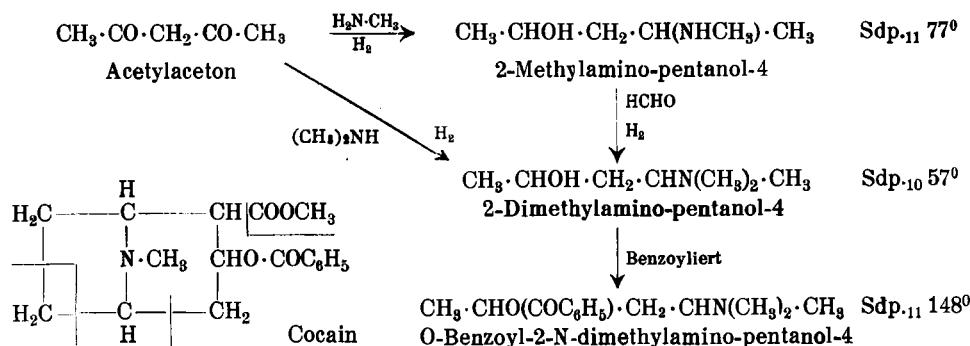
Von Interesse waren noch diejenigen Derivate der Aminoalkohole, die unter Benzoylierung der Hydroxylgruppe entstanden waren und welche Hydroxyl- und Aminogruppen in der 1-3-Stellung wie beim Cocain besitzen.

Wir haben das aus Acetylaceton bei Gegenwart von Methylamin unter gleichzeitiger Reduktion entstandene 2-Methylamino-pentanol (4)

zunächst mit Formaldehyd in eine tertiäre Base umgewandelt. Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, daß diese tertiäre Base auch direkt aus dem Acetylaceton

gebildet wird bei Reduktion in Gegenwart von Dimethylamin, so daß hier eine Methode vorliegt, in einer Operation Carbonylverbindungen unter Reduktion bei Gegenwart von sekundären Aminen in tertiäre Amine umzuwandeln. Die Benzoylverbindung dieses Aminoalkohols ist ähnlich wie das Stovain als aliphatisches Cocain anzusehen, dem die Säureestergruppe fehlt. Ähnlich wie Stovain und Cocain zeigt auch diese Verbindung stark anästhetisierende Eigenschaften.

Meinen Mitarbeitern, vor allem Herrn Dr. Keil, sowie den Herren Dipl.-Ing. Boente, Havemann, Heitmann und von Graetz, habe ich für ihre



große Unterstützung herzlich zu danken, ebenfalls Herrn Dr. Schiemann für seine Bemühungen bei der Anfertigung der Diapositive. [A. 48.]

## Das thermische Verhalten der Phenole.

(2. Mitteilung\*).

Über die Thermodynamik und den Mechanismus des thermischen Zerfalls des Phenols und seiner Homologen.)

Von Dr.-Ing. A. HAGEMANN, Berlin.

Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 20. März 1929.)

1. Die Umwandlungen des Phenols und des Metakresols werden thermodynamisch nach der Nernstschen Näherungsformel bestimmt und die erhaltenen Gleichgewichte diskutiert. — 2. Der Reaktionsmechanismus des thermischen Zerfalls wird auf Grund experimenteller Ergebnisse erklärt.

Auf dem Gebiete der Kohlenveredelung erhalten die thermischen Prozesse in der neuesten Zeit eine steigende Bedeutung. Erinnert sei an das Berginverfahren, Syntholverfahren von Franz Fischer und Methanolverfahren der I.-G. Farben-Industrie neben den vielen Verfahren, die über das Versuchsstadium des Laboratoriums noch nicht hinausgekommen sind. Einer großen systematischen Arbeit des Chemikers bedurfte es, um die heutigen Ergebnisse zu erzielen. Auf rein empirischem Wege wurden die günstigsten Bedingungen der Temperatur, des Druckes und der Zeit ermittelt. Erst in jüngster Zeit macht sich auch in technisch-wissenschaftlichen Kreisen in steigendem Maße das Bestreben geltend, die theoretischen Kenntnisse der Thermodynamik zu Hilfe zu nehmen, um vor Beginn der Experimente die besten Temperatur- und Druckbedingungen für die einzelnen thermischen Prozesse festzulegen. Während die Theorie des chemischen Gleichgewichtes thermodynamisch weitgehend aufgeklärt ist, kann man über die dritte Bedingung, die der Zeit, nur spärliche Angaben an Hand der experimentellen Befunde machen.

Durch Aufstellung des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik ist es Nernst gelungen, aus physikalischen Konstanten der Komponenten, — Wärmetonung und spezifische Wärme — die Gleichgewichtskonstante für jede beliebige Temperatur zu berechnen. Da zurzeit nur in ganz wenigen Fällen die Wärmetonung beim absoluten Nullpunkt, ihre Abhängigkeit von der Temperatur und die chemische Konstante, die zur Berechnung des Gleichgewichtszustandes mit Hilfe der exakten Formel benötigt werden, bekannt sind, schlägt Nernst vorläufig folgende Formel zur Anwendung vor:

$$\log K = -\frac{Q}{4,571 \times T} + \Sigma \gamma \cdot 1,75 \cdot \log T + \Sigma \gamma \cdot C;$$

hierbei ist Q die Wärmetonung bei konstantem Druck und Zimmertemperatur,  $\Sigma \gamma$  die algebraische Summe der beteiligten Moleküle, C eine konventionelle chemische Konstante. In zahlreichen Fällen hat sich gezeigt, daß diese Näherungsformel sehr gut geeignet ist, über die annähernde Lage des Gleichgewichtszustandes Aufschluß zu geben. Die Formel wird in ihrer Anwendung dadurch noch vielseitiger, daß sich in zahlreichen exakten Untersuchungen ein deutlicher Parallelismus der chemischen

\*) Die 1. Mitteilung s. Ztschr. angew. Chem. 42, 355 [1929].

Konstante mit der Troutonschen Konstante gezeigt hat.

$$\mathfrak{C} = 0,14 \frac{\lambda}{T_0} \text{ (annähernd)}$$

$\lambda$  = Verdampfungswärme;  $T_0$  = Siedepunkt in absoluten Temperaturskalenteilen.

Bei den meisten Stoffen liegt der Wert für  $\mathfrak{C}$  in der Nähe von 3,1; die niedrig siedenden Stoffe, insbesondere der Wasserstoff, besitzen kleinere, die assoziierenden Stoffe hingegen größere Werte als 3,1. Es hat sich gezeigt, daß die Näherungsformel für  $\Sigma\gamma = 0$ , d. h. bei Reaktionen, die ohne Änderung der Molzahl verlaufen, sich gut verwenden läßt. Bei  $\Sigma\gamma < \pm 1$  sind die Abweichungen schon recht bedeutend.

Die Formeln der Thermodynamik sind vollkommen unabhängig davon, auf welchem Weg das Gleichgewicht sich hergestellt hat; ebensowenig vermögen sie über die Geschwindigkeit eines Vorganges auszusagen, weil der zeitliche Verlauf nicht nur von der chemischen Affinität abhängt, sondern auch von den Reaktionswiderständen.

Eine Aufklärung über den Reaktionsmechanismus vermag nur die Kinetik zu geben. Leider besitzen wir bis heute noch keine erfolgreiche Theorie der chemischen Reaktionskinetik, die über die unmittelbaren Forderungen des Massenwirkungsgesetzes hinausgeht.

An Hand der wissenschaftlichen Versuche läßt sich allgemein nur sagen, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit mit ganz wenigen Ausnahmen im gasförmigen Aggregatzustande verschwindend klein ist, denn der Gaszustand ist ein Medium, das in ihm befindlichen Substanzen äußerst geringe Reaktionsfähigkeit erteilt. Doch ist die Zahl der in gasförmigen Systemen ohne sekundäre Störungen, wie chemische Einwirkung oder Adsorption der Gefäßwände, verlaufenden Reaktionen sehr gering, wobei die Gefäßwände, die die Gase adsorbieren oder gelöst haben, ein Gebiet größerer Reaktionsfähigkeit darstellen. Das gibt uns die Erklärung, daß gerade bei den Gasreaktionen die katalytischen Einflüsse besonders häufig auftreten.

Die Umwandlung des Phenols im Gaszustande hat man eingehend nur auf experimentellem Wege untersucht. Auf Grund dieser Ergebnisse lassen sich folgende Reaktionsmöglichkeiten aufstellen:

1. Reduktion des Phenols zu Cyclohexanol.
2. Reduktion des Phenols zu Benzol mittels Wasserstoff oder Kohlenstoff.

3. Ätherbildung durch Wasserabspaltung aus dem Phenol.

4. Thermischer Zerfall des Phenols zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen, zu aromatischen Kohlenwasserstoffen, zu Kohlenstoff und Wasserstoff.

Das Phenol kann, wie man sieht, die verschiedensten Reaktionen eingehen. Einheitlich verlaufen die ersten drei Reaktionen mit hochaktiven, dafür auch sehr giftempfindlichen Katalysatoren. Bei dem thermischen Zerfall nach 4 ist der Verlauf sehr undurchsichtig, er führt in allen Fällen zu einem fast unentwirrbaren Gemisch von Reaktionsprodukten. Technische Bedeutung kann die pyrogenetische Zersetzung des Phenols und seiner Homologen, besonders der Urteerphenole, wie sie bei der Verschmelzung der Stein- und Braunkohle anfallen, erlangen, wenn es gelingt, einheitliche wertvolle Reaktionsprodukte zu gewinnen. Die vorliegende Arbeit macht den Versuch, auf theoretisch thermodynamischem Wege die Bedingungen der Temperatur und des Druckes zu ermitteln, bei denen die Umwandlung des Phenols mit guten Ausbeuten zu einheitlichen Produkten führen könnte.

Aus diesem Grunde wurden die Gleichgewichte folgender Reaktionen aufgestellt und berechnet:

	Gleichung	Wärmetönung Cal.	Volumänderung
1	$C_6H_5OH = CO + 3H_2 + 5C_{\text{amorph}}$	- 12,61	1 : 4
2	$C_6H_5OH = H_2O + 2H_2 + 6C_{\text{amorph}}$	+ 15,54	1 : 3
3	$C_6H_5OH + 7H_2 = CO + 5CH_4$	+ 97,14	4 : 3
4	$C_6H_5OH + 10H_2 = H_2O + 6CH_4$	+ 150,44	11 : 7
5	$C_6H_5OH = CO + CH_4 + H_2 + C_{\text{amorph}}$	+ 8,14	1 : 3
6	$6C_6H_5OH = 6CO + 15C_2H_2 + 3H_2$	- 809,2	1 : 4
7	$6C_6H_5OH = 6CO + 5C_6H_6 + 3H_2$	- 75,5	3 : 7
8	$2C_6H_5OH = C_{10}H_8 + 2CO + 2H_2$	- 22,4	2 : 5
9	$C_6H_5OH + C_{\text{amorph}} = C_6H_6 + CO$	- 12,58	1 : 2
10	$C_6H_5OH + H_2 = C_6H_6 + H_2O$	+ 15,35	1 : 1
11	$C_6H_5OH + 3H_2 = C_6H_{11}OH$	+ 50,54	4 : 1

Ebenso wurden die Gleichgewichte folgender Reaktionen des Metakresols aufgestellt und berechnet.

	Gleichung	Wärmetönung Cal.	Volumänderung
1	$CH_3 \cdot C_6H_4OH + H_2 = CH_4 + C_6H_5OH$	+ 0,56	1 : 1
2	$CH_3 \cdot C_6H_4OH + H_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 + H_2O$	+ 16,84	1 : 1
3	$CH_3 \cdot C_6H_4OH + C_{\text{amorph}} = CH_3 \cdot C_6H_5 + CO$	- 21,71	1 : 2
4	$CH_3 \cdot C_6H_4OH = CO + 2C_2H_2 + CH_4 + C_{\text{amorph}}$	- 41,85	1 : 4
5	$CH_3 \cdot C_6H_4OH = CO + 3C_2H_2 + H_2$	- 179,5	1 : 5
6	$CH_3 \cdot C_6H_4OH + 2H_2 = C_6H_6 + CH_4 + H_2O$	+ 15,9	1 : 1

Bezüglich der Aufstellung der Gleichungen muß ich, um Mißverständnisse zu vermeiden, betonen, daß dabei sämtliche Reaktionswiderstände aufgehoben gedacht sind, daß das Gleichgewicht sowohl von der einen als auch von der anderen Seite aus sich einstellt. Ob die Reaktionen auch zu verwirklichen sind, ob z. B. unter Bildung von Phenol aus Kohlenoxyd, Wasserstoff und amorphem Kohlenstoff das Gleichgewicht sich einstellt, hängt von reaktionskinetischen Faktoren ab und kommt für die thermodynamische Behandlung der Reaktionen nicht in Betracht.

Die Wärmetönung wurde auf Grund des Heßschen Satzes durch die Summe der Verbrennungswärme der verschwundenen, vermindert um die Summe der Verbrennungswärme der gebildeten Stoffe errechnet. Dabei muß man berücksichtigen, daß das Resultat derartiger Rechnungen dadurch oft sehr ungenau wird, weil die Reaktionswärme aus der Differenz nur wenig verschiedener Größen hervorgeht, in denen die Beobachtungsfehler naturgemäß einen sehr hohen prozentischen Betrag erreichen.

Folgende Werte wurden der Berechnung zugrunde gelegt, sie sind zum größten Teil den Tabellen von Landolt-Bornstein entnommen:

	Verbrennungswärme pro Mol. für konst. Druck	Chemische Konstante	Verdampfungs- wärme	Schmelzwärme Cal.
			Cal.	
Phenol . . . .	732,9 Cal. fest	4,0	13,0	2,34
Benzol . . . .	782,3 Cal./l.	3,0	8,17	—
Naphthalin . . .	1232,3 Cal./fest	2,7	9,6	4,6
Toluol . . . .	937,3 Cal./fl.	2,9	7,96	—
Metakresol . . .	883,0 Cal./fl.	3,2	10,9	—
Cyclohexanol .	1891,5 Cal./fl.	3,5	10,8	—
Methan . . . .	213,9 Cal./gasf.	2,5	—	—
Acetylen . . . .	312,4 Cal./gasf.	3,2	—	—
Kohlenstoff amorph . . . .	97,65 Cal. fest	—	—	—
Wasserstoff . . .	68,2 Cal./gasf.	1,6	—	—
Kohlenoxyd . . .	68,0 Cal./gasf.	3,5	—	—
Wasser . . . .	—	3,6	10,6	—

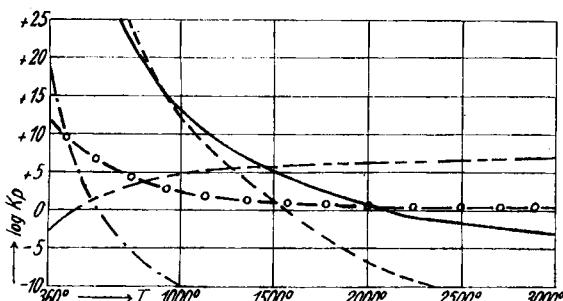
Die Verdampfungswärme für Phenol wurde aus Dampfdruckmessungen von Kahlbaum<sup>1)</sup> nach der Formel von Clausius und Clapeyron berechnet. Die chemische Konstante für Phenol, Naphthalin, Toluol, Metakresol und Cyclohexanol wurde von mir nach der Formel  $C = 0,14 \frac{\lambda}{T_0}$  berechnet.

Die durchgeführten thermodynamischen Berechnungen zeigen, daß die Phenole in den Temperaturgebieten von 300—3000° absoluter Temperatur zu den mannigfältigsten Reaktionen befähigt sind. Wie schon eingangs betont ist, können die berechneten Gleichgewichte keine völlige Genauigkeit beanspruchen, immerhin geben sie doch ein ungefähres Bild von den Möglichkeiten, eine Umwandlung des Phenols zu erreichen. Experimentell hat man mit Hilfe von Katalysatoren einige Reaktionen schon verwirklicht, dabei zeigt sich eine weitgehende Übereinstimmung der experimentell festgestellten Gleichgewichtslage mit der theoretisch berechneten.

### 1. Die Umwandlung des Phenols.

Die Reduktion der OH-Gruppe und die Bildung von Benzol mittels Wasserstoffs ist thermodynamisch immerhin bis zur dunklen Rotglut mit guten Ausbeuten möglich; je niedriger die Temperatur, um so quantitativer verläuft die Umsetzung. Nach dem Le Chatelier-schen Prinzip vom kleinsten Zwang beeinflußt Druck in

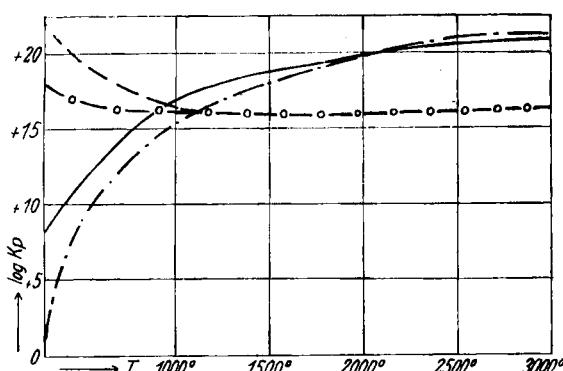
Abb. 1. Reduktionen des Phenols.



Zeichenerklärung:

$K_p = \frac{P_{[CO]} \cdot P_{[CH_4]}^2}{P_{[C_6H_5OH]} \cdot P_{[H_2]}^7}$	$K_p = \frac{P_{[C_6H_5OH]} \cdot P_{[H_2]}^8}{P_{[C_6H_6]} \cdot P_{[H_2]}^6}$
$K_p = \frac{P_{[H_2O]} \cdot P_{[CH_4]}^6}{P_{[C_6H_5OH]} \cdot P_{[H_2]}^{10}}$	$K_p = \frac{P_{[C_6H_6]} \cdot P_{[H_2O]}}{P_{[C_6H_5OH]} \cdot P_{[H_2]}^2}$
$K_p = \frac{P_{[C_6H_6]} \cdot P_{[CO]}}{P_{[C_6H_5OH]}}$	

Abb. 2. Zerfallsreaktionen des Phenols.



Zeichenerklärung:

$K_p = \frac{P_{[CO]} \cdot P_{[H_2]}^3}{P_{[C_6H_5OH]}}$	$K_p = \frac{P_{[CO]} \cdot P_{[CH_4]} \cdot P_{[H_2]}^2}{P_{[C_6H_5OH]}}$
$K_p = \frac{P_{[H_2O]} \cdot P_{[H_2]}^8}{P_{[C_6H_5OH]}}$	$K_p = \frac{P_{[C_{10}H_{12}]} \cdot P_{[H_2]}^3 \cdot P_{[CO]}}{P_{[C_6H_5OH]}^2}$

<sup>1)</sup> Kahlbaum, Ztschr. physikal. Chem. 26, 603 [1928].

keiner Weise den Vorgang der Reduktion. Experimentell hat Sabatier<sup>2)</sup> unter Anwendung seines Nickelkatalysators die Reduktion von Phenol zu Benzol versucht, allerdings mit schlechten Ergebnissen. Bei einer Temperatur von 300°, die nach meinen Berechnungen noch zu guten Ausbeuten führen müßte, blieb viel Phenol unverändert; er erwähnt dabei, daß die Reaktion nur sehr langsam verläuft, so daß man annehmen muß, daß infolge der geringen Reaktionsgeschwindigkeit der Gleichgewichtszustand sich nicht eingestellt hat.

Der umgekehrte Vorgang, die Bildung von Phenol aus Benzol und Wasser ist nach der aufgestellten log. Kp-Temperatur-Kurve in den Temperaturgebieten von 300—3000° abs. Temp. überhaupt nicht in nennenswertem Maße möglich; erst bei hohen Temperaturen könnten geringe Mengen Phenol entstehen. Die Reduktion des Phenols mittels amorphen Kohlenstoffes, wie sie Zelinsky<sup>3)</sup> mit einem durch Platin aktivierten Kohlenstoff durchgeführt hat, ist nach der Berechnung erst bei 250° möglich. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Benzolbildung. Das stimmt auch mit den experimentellen Daten von Zelinsky überein. Bei Anwendung seines Katalysators konnte er bei 300° Phenol zu Benzol reduzieren; unterhalb dieser Temperatur verschlechterten sich die Ausbeuten an Benzol. Der umgekehrte Vorgang wäre erst bei Zimmertemperatur möglich; er dürfte wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Temperaturgebiet wohl nicht zu verwirklichen sein.

Die Bildung von Cyclohexanol aus Phenol und Wasserstoff kann nach der aufgestellten log. Kp-T-Kurve nur unterhalb 230° mit guter Ausbeute durchgeführt werden. Oberhalb 330° wäre umgekehrt die Dehydrierung des Cyclohexanols zu Phenol mit guten Ausbeuten möglich. Die berechneten Näherungswerte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Nach Sabatier<sup>4)</sup> verläuft die Hydrierung des Phenols mit guten Ausbeuten unter Anwendung von Nickel als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre bei 180°. Vollständige Hydrierung erreicht man allerdings erst dann, wenn man die erhaltenen Reaktionsprodukte, welche neben unverändertem Phenol Cyclohexanon enthalten, bei tiefer Temperatur — 160° bis 170° — nochmals in einer Wasserstoffatmosphäre über Nickel leitet. Bei Anwendung von Druck kann man bei höherer Temperatur noch zu guten Ausbeuten an Cyclohexanol gelangen. So gelang es Ipatiev<sup>5)</sup> unter Anwendung von 100 Atm. Wasserstoffdruck in Gegenwart eines Nickelkatalysators bei einer Temperatur von 245° das Phenol quantitativ in Cyclohexanol überzuführen. Auch die gefundenen experimentellen Daten über die Dehydrierung von Cyclohexanol zu Phenol stimmen mit den berechneten Werten gut überein. Nach Sabatier verläuft die Reaktion fast quantitativ, wenn man Cyclohexanol<sup>6)</sup> bei einer Temperatur von mindestens 350° über Nickel leitet; bei 230° bildet sich dagegen nur 25% Phenol neben 75% Cyclohexanol.

Wie Sabatier experimentell feststellte, entsteht bei dem Reduktionsversuch des Phenols zu Benzol bei

<sup>2)</sup> Sabatier u. Senderens, Ann. Chim. (8) 4, 429 [1905].

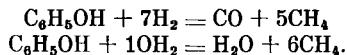
<sup>3)</sup> Zelinsky u. Gawerdowskaja, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1049 [1928].

<sup>4)</sup> Sabatier u. Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences 137, 1025 [1903].

<sup>5)</sup> Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, S. 170 [1924].

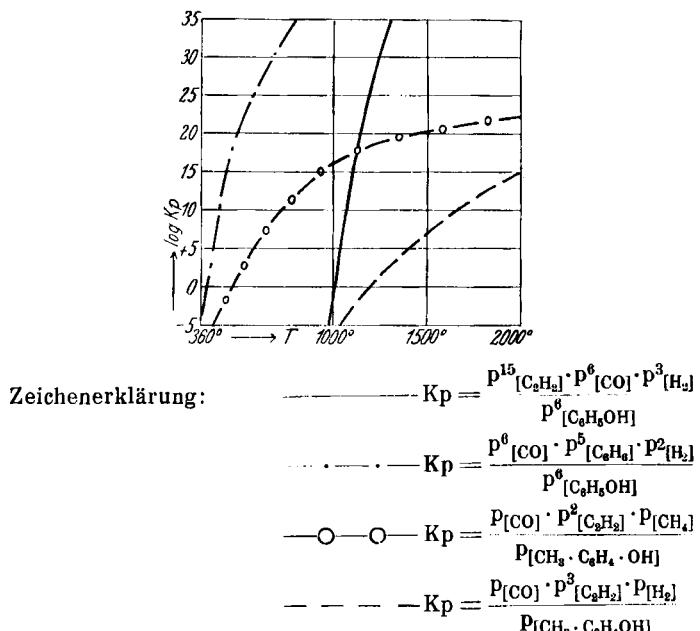
<sup>6)</sup> Sabatier u. Gaudion, Compt. rend. Acad. Sciences 168, 670 [1919].

höherer Temperatur als 300° über Nickel hauptsächlich Methan neben teilweiser Kohlenstoffabscheidung. Daneben hatte ich festgestellt, daß in einer Stickstoffatmosphäre bei 300—450° der Zerfall des Phenols über Nickel unter Bildung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan verläuft. Es wurden deshalb die Gleichgewichte folgender Reaktionen berechnet:



Die Gleichgewichtskonstante hat in der Nähe der Zimmertemperatur für die Bildung von Methan in beiden Fällen einen außerordentlich großen Wert erreicht; selbst bei Rotglut wäre nach den Berechnungen die Bildung von Methan mit guten Ausbeuten realisierbar.

Abb. 3. Zerfall des Phenols und m-Kresols in Kohlenoxyd und Acetylen bzw. Benzol.



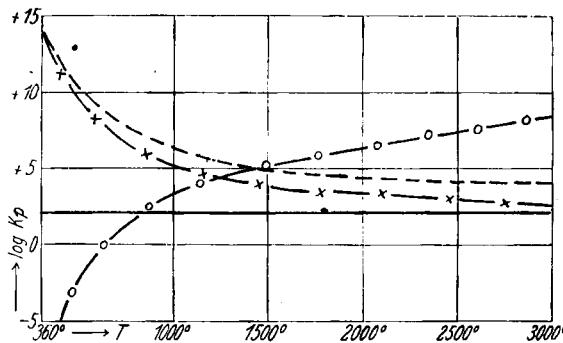
Die Arbeiten über die Phenolzersetzung bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Glas, Quarz oder Bimsstein in einer indifferenten Gasatmosphäre haben bekanntlich zu einem Gemisch der verschiedenen Reaktionsprodukte geführt (s. Mitt. I). Neben Kohlenoxyd- und Wasserbildung waren aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Äthylen und Butadien, neben Spuren von Acetylen, Kohlenstoff und Wasserstoff und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Naphthalin usw., festgestellt worden. Es wurden aus diesem Grunde die Zersetzungsgleichgewichte des Phenols aufgestellt, s. S. 504, Gleichung Nr. 1, 2, 5, 6, 7 und 8. Experimentell kann man keine der Gleichungen nachprüfen, da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, eine der Reaktionen ohne Ablauf anderer Nebenreaktionen durchzuführen; obwohl die Berechnungen zeigen, daß sämtliche Reaktionen thermodynamisch durchaus zu verwirklichen sind. Nur die Bildung von Acetylen könnte in nennenswertem Maße erst bei Rotglut beginnen. Wie man an der log.  $K_p$ -T-Kurve sieht, steigt die Ausbeute an Acetylen mit kleiner Temperaturerhöhung sehr stark an. Leider sind die erhaltenen Werte unzuverlässig, da einerseits die Wärmetönung durch die wenig exakte Bestimmung der Acetylenverbrennungswärme ungenau ist, und andererseits aus diesem Grunde und infolge der durch die große Volumänderung bedingten Ungenauigkeit die Fehlergröße bei der Benutzung der Näherungsformel einen sehr erheblichen Betrag annimmt. Sämtliche Reaktionen werden durch Druck stark beeinflußt, und zwar wirkt Druck-

steigerung ungünstig auf die Bildung der Reaktionsprodukte. Doch sind die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionsprodukte schon bei relativ niedrigen Temperaturen von einer derartigen Größenordnung, daß Druckerhöhung, wie sie heute zu verwirklichen ist, im Sinne des Le Chatelierischen Prinzips praktisch ohne Einfluß auf die prozentische Ausbeute sein dürfte.

## 2. Die Umwandlung des m-Kresols.

Ebenso wie bei den experimentellen Versuchen wurde auch auf diesem Wege das Verhalten der Seitengruppen bei der Überhitzung untersucht.

Abb. 4. Die Reaktionen des m-Kresols.



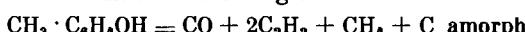
Zeichenerklärung:

$$\begin{aligned} \text{---○--- } K_p &= \frac{P[\text{CH}_4] \cdot P[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{P[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}] \cdot P[\text{H}_2]}, \quad \text{---○--- } K_p = \frac{P[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}] \cdot P[\text{CO}]}{P[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}] \cdot P[\text{H}_2\text{O}]} \\ \text{---×--- } K_p &= \frac{P[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}] \cdot P[\text{H}_2\text{O}]}{P[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}] \cdot P[\text{H}_2]}, \quad \text{--- } K_p = \frac{P[\text{CH}_4] \cdot P[\text{C}_6\text{H}_5] \cdot P[\text{H}_2]}{P[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}] \cdot P[\text{H}_2]} \end{aligned}$$

Die Reduktion der Hydroxylgruppe mittels Wasserstoffs ist bei Temperaturen bis zu 3000° thermodynamisch möglich. Die Reduktion der Hydroxylgruppe durch Kohlenstoff, wie sie von Stadnikoff<sup>7)</sup> experimentell durchgeführt wurde, ist ungefähr von 430° an mit guten Ausbeuten möglich. Bei dieser Temperatur hatte auch Stadnikoff die Reduktion des Metakresols mittels eines durch Eisen aktivierten Kohlenstoffes mit einer Ausbeute von 85% durchgeführt. Unterhalb dieser Temperatur dürfte die Reduktion wohl nur zu schlechten Ausbeuten führen. Ein Steigern der Temperatur war experimentell nach Stadnikoff nicht möglich; da dann andere Reaktionen, hauptsächlich der Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff eintraten, obwohl an sich nach den thermodynamischen Berechnungen bei höheren Temperaturen die Ausbeute an Toluol sich steigern müssten. Gemäß dem Le Chatelierischen Prinzip wirkt Druckerhöhung ungünstig auf die Bildung von Toluol.

Die Abspaltung der Methylgruppe mittels Wasserstoffs unter Bildung von Phenol und Methan läßt sich bei allen Temperaturen mit gleich guten Ausbeuten verwirklichen; die Gleichgewichtskonstante ändert sich nur sehr wenig mit der Temperatur, und die Ausbeuten werden von Druck nicht beeinflußt.

Weiterhin wurde die Bildung von Acetylen unter Abspaltung von Kohlenoxyd, Methan und Kohlenstoff bzw. von Kohlenoxyd und Wasserstoff verfolgt. Im erstenen Falle nach Gleichung 1:

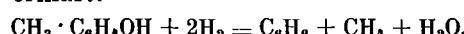


könnte die Bildung schon bei ungefähr 300° einsetzen, die dann stark mit Temperatursteigerung begünstigt wird. Nach Gleichung 2:



<sup>7)</sup> Stadnikoff, Gawriloff u. Winogradoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2428 [1925].

könnte das Acetylen in guten Ausbeuten erst bei Rotglut entstehen. Die Ausbeute wächst ebenfalls sehr rasch mit steigender Temperatur. In beiden Fällen wird durch Drucksteigerung die Ausbeute an Acetylen verringert. Bei seinen Arbeiten mit dem verzinkten Eisenrohr hatte Franz Fischer die Benzolbildung nach folgender Reaktion erklärt:



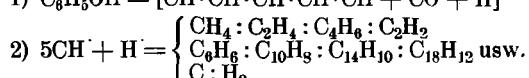
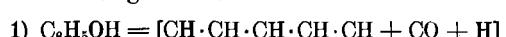
Auch dieses Gleichgewicht wurde thermodynamisch berechnet, danach könnte bei allen untersuchten Temperaturen die Reduktion unter gleichzeitiger Abspaltung von Methan mit guten Ausbeuten stattfinden.

#### Reaktionskinetische Betrachtungen.

Die im ersten Teil der Arbeit aufgestellten Gleichungen geben uns nur ein summarisches Bild von dem Endergebnis der Reaktion. Über den Vorgang selbst, über die Zwischenstufen, die bei den einzelnen Reaktionen durchlaufen werden, können wir mit Hilfe der Thermodynamik nichts erfahren. Nur an Hand der Versuche läßt sich darüber einiges sagen.

Abgesehen von den unter 500° verlaufenden Reaktionen — Reduktion des Phenols zu Benzol, Hydrierung zu Cyclohexanol und Dehydrierung des Cyclohexanols zu Phenol: Reaktionen, die auf der katalytischen Eigenschaft des Nickels beruhen, und deren Mechanismus Vavon und Berton<sup>8)</sup> sowie Grignard und Mingasson<sup>9)</sup> aufzuklären versuchten —, verläuft die Zersetzung nach den experimentellen Untersuchungen und den thermodynamischen Berechnungen in nicht umkehrbarer Reaktion unter Abspaltung von Kohlenoxyd bzw. bei Temperaturen über 850° auch unter teilweiser Abspaltung von Wasser.

Durch seinen symmetrischen Aufbau als aromatische Kohlenstoffverbindung ist das Phenol besonders reaktionsträge. In Gegenwart von Glas, Quarz oder Bimsstein kann das Molekül bis zu hohen Temperaturen Energie in Form von Wärme aufnehmen, ohne daß die Beständigkeit des Moleküls beeinflußt wird. Bei weiterer Temperatursteigerung setzt dann eine Dissoziation des Moleküls ein, und zwar an seiner schwächsten Stelle, an der Hydroxylgruppe. Ein Vergleich mit dem Benzol zeigt das deutlich; bei 650—700° ist das Benzol unter denselben Bedingungen, unter denen das Phenol Zersetzung erleidet, dank seiner noch größeren Symmetrie, vollkommen beständig. Nun ist die thermische Dissoziation des Phenomoleküls nicht umkehrbar; denn durch die Dissoziation des Wasserstoffes ist das Restmolekül in seinem energetischen Aufbau unsymmetrisch geworden. Es bildet sich das wärmebeständige Kohlenoxyd, die restlichen Spaltstücke, die nun ihren aromatischen Charakter verloren haben, suchen nun ihrerseits beständige Verbindungen zu bilden und gehen, wie es in der ersten Mitteilung gezeigt wurde, in die verschiedensten Verbindungen ein.



Wie ich in der ersten Mitteilung schon darlegte, verläuft die Umwandlung nach Gleichung 2 parallel mit der Acetylenkondensation, was erklärlich ist, da, wie es bei den aliphatischen Verbindungen üblich ist, durch thermische Behandlung ebenfalls beim Acetylen intermediär

<sup>8)</sup> Vavon u. Berton, Bull. Soc. chim. France 37, 296 [1925].

<sup>9)</sup> Grignard u. Mingasson, Compt. rend. Acad. Science 185, 1552 [1927].

CH-Spaltstücke entstehen. Auch in einer ausführlichen Abhandlung über die thermische Zersetzung der aliphatischen, gasförmigen Kohlenwasserstoffe, des Methans, Äthans, Äthylens und Acetylen, kommen Bone und Coward<sup>10)</sup> auf Grund ihrer Versuche zu einer ähnlichen Auffassung über den Verlauf der Zersetzung. Nach ihrer Meinung läßt sich die Bildung der Endprodukte nur durch die intermediately sich bildenden, sehr reaktionsfähigen Spaltstücke CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> und CH erklären. Die tatsächliche Existenz dieser Radikalgruppen unter dem Einfluß von Kanalstrahlen konnte dann später auch vom Physiker Aston bewiesen werden.

Betrachtet man die einzelnen Geschwindigkeiten der Zwischenstufen, so kann man aus obigem folgern, daß die Geschwindigkeit der Reaktion 1 klein ist gegenüber der Geschwindigkeit der Reaktion 2; da dort der Kohlenstoff und der Wasserstoff gasförmig in labiler Form enthalten ist und mit großer Geschwindigkeit einer stabilen Gewichtslage zustrebt.

Nach Gleichung 2 müßte dann bei großem Überschuß von Wasserstoff die Bildung der wasserstoffreichen Reaktionsprodukte nach dem Le Chatelierischen Prinzip begünstigt sein. Durch vergleichende Versuche konnte ich feststellen, daß bei Überschuß von Wasserstoff die Ausbeute an den wasserstoffreichsten Produkten, Methan und Benzol, beträchtlich zunahm. Das gilt auch für die Kresole, die genau den gleichen Zerfall erleiden, wie nachstehende Tabelle zeigt.

Nr.	Substanz	Temperatur	Katalysator	Gasatmosphäre	Benzolfraktion		Teer	Rückabch. Benzol- unlöslich
					%	%		
1	m-Kresol	750	Porzellan	N <sub>2</sub> geringe Geschwind.	12,0	5,7	14,6	6,9
		—760		H <sub>2</sub> geringe Geschwind.	11,5	5,9	12,4	5,8
2	m-Kresol	750	Porzellan	H <sub>2</sub> zweifach. Überschuß	30,2	7,9	3,1	4,2
		—760		H <sub>2</sub> zweifach. Überschuß	35,8	7,7	4,7	1,6
3	m-Kresol	750	Verzinntes Eisenrohr	N <sub>2</sub> geringe Geschwind.	—	—	—	50,8
		—760	Eisenrohr		—	—	—	

#### Zusammensetzung des Zersetzungsgases.

Nr.	Substanz	Temperatur	Katalysator	Gasatmosphäre	schwere Kohlenwasserstoffe				CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
					CO <sub>2</sub>	%	%	%				
1	m-Kresol	750	Porzellan	N <sub>2</sub> geringe Geschw.	—	3,1	38,2	21,1	7,6	30,0	—	—
		—760		H <sub>2</sub> geringe Geschw.	—	2,8	33,8	45,9	17,5	—	—	—
2	m-Kresol	750	Porzellan	N <sub>2</sub> geringe Geschw.	—	—	—	—	—	—	—	—
		—760		H <sub>2</sub> geringe Geschw.	—	—	—	—	—	—	—	—

Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß bei Gegenwart von wenig Wasserstoff sich nur eine geringe Änderung in den Reaktionsprodukten bemerkbar macht. Erst bei einem zweifachen Überschuß wächst die Benzolausbeute sehr stark an; von 12% auf 30,2%. Die erhaltenen Werte stellen Mindestwerte dar, da durch den hohen Dampfdruck des Benzols bei der Aufarbeitung ein Teil sich der Bestimmung entzog; da aber in allen Fällen ungefähr die gleiche Menge Metakresol — 100 g — angewandt worden ist, so sind die Werte vergleichbar, wenn sie auch keinen absoluten Ausbeuten entsprechen.

<sup>10)</sup> Bone und Coward, Journ. chem. Soc. London 93, 1197 [1908].

Auch die Naphthalinausbeute steigt noch in geringer Weise, während der höher siedende Teeranteil ebenso wie die benzolunlösliche Rußausbeute stark fällt. Eine Analyse des Gases von Versuch 1 und 2 lässt deutlich erkennen, daß die Methan ausbeute mit steigendem Wasserstoffüberschuss sich vergrößert. Wegen des allzu großen Wasserstoffüberschusses wurde eine Analyse des Gases bei Versuch 3 nicht ausgeführt.

Selbstverständlich wirken auf Gleichung 2 Katalysatoren richtunggebend ein; und zwar müssen sich bei der Kresolzersetzung bei den hohen Temperaturen von 650° an die gleichen katalytischen Wirkungen zeigen wie bei der Acetylenkondensation. Bei dieser Kondensation ist die Wirkung der verschiedensten Katalysatoren studiert worden. Unter anderem beschäftigt sich eine Arbeit von Tiede und Jennisch<sup>11)</sup> mit den metallkatalytischen Einflüssen auf die Acetylenkondensation. Die genannten Autoren maßen die Wirksamkeit der Katalysatoren an der Menge der Rußabscheidung und fanden:

1. Stark wirkende Metalle: Li, Na, Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Pt und Pd in feiner Verteilung.
2. Nicht wirkende Elemente: Sn, Al, Pb, Au, Cr, C, Mg, Mo, W, Zn usw.
3. Wirkende Metallegierung: Cu-Ni-Legierung.
4. Nicht wirkende Metallegierung: Cu-Au, Cu-Sn, Cu-Al.

In ihrem Schlußwort betonen sie, daß auch auf anderem Gebiete die Wirksamkeit von Metallegierungen konstatiert sei, und erinnern an die Versuche von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern: „Über die thermische Bildung von Benzol und Toluol“, wo besonders das Zinn und die Eisenzinnlegierung sich als besonders wertvoll erwiesen haben. Nach meinen obigen Darlegungen ist dies ohne weiteres vorauszusehen, da in beiden Fällen die gleichen Vorgänge ausgelöst werden. Meine Versuche konnten die früheren Feststellungen Franz Fischers nur bestätigen; einerseits starke Rußabscheidung bei dem Versuch 5 mit dem gewöhnlichen Eisenrohr, andererseits geringe Rußabscheidung und bei großem Wasserstoffüberschuss relativ hohe Benzolausbeute bei Versuch 4 mit dem verzinkten Eisenrohr. Ich muß hier aber betonen, daß m. E. eine einfache Reduktion der Hydroxylgruppe, wie es Franz Fischer annahm, nicht stattfindet, sondern bei der Umwandlung der CH-Spaltsstücke, die sich auch ohne Katalysatoren bei den gewählten Temperaturen bildeten, die Benzolausbeute durch die Metallegierung begünstigt und die Rußabscheidung herabgesetzt war. Deshalb war es auch erklärlich, daß bei Anwendung des Metakresols und

<sup>11)</sup> Tiede u. Jennisch, Brennstoff-Chem. 2, 5 [1921].

der anderen Homologen des Phenols als Hauptprodukt immer Benzol entstand und nicht die entsprechenden Kohlenwasserstoffe (vgl. hiermit die Ergebnisse über die Kresolzersetzung in Mitteilung 1). Die Aussichten, über die Acetylenkondensation zu einheitlichen Reaktionsprodukten zu gelangen, etwa zu der alleinigen Bildung von Benzol neben Kohlenoxyd, sind gering. Bis heute ist es trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, unter Anwendung von Katalysatoren durch Kondensation des Acetylens einheitliche Produkte zu gewinnen.

Bezüglich des Druckeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit erlauben die Experimente keine sicheren Rückschlüsse. Das Gleichgewicht wird durch Druck im Sinne des Le Chatelierschen Prinzips verschoben, wenn die Reaktion unter Volumänderung verläuft. Bei der Zersetzung des Phenols im Gebiet der hohen Temperaturen, die als nicht umkehrbare, praktisch vollständig zu Ende verlaufende Reaktion zu betrachten ist, wird die Bildung der Reaktionsprodukte vom Druck in ihrer Ausbeute nicht wesentlich beeinflußt. Dagegen hängt der Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit von der Art der Reaktion ab, ob eine homogene oder heterogene, ob eine uni-, bi- oder trimolekulare Reaktion vorliegt. Die wissenschaftliche Aufklärung der reaktionskinetischen Vorgänge bei der Phenolumwandlung und Zersetzung wäre von Interesse, auch im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus.

Bis jetzt haben die experimentellen Untersuchungen über die Umwandlung der Phenole durch thermische Behandlung zu keinem technisch brauchbaren Erfolg geführt, wenn auch thermodynamisch das Phenol zu den mannigfältigsten Reaktionen befähigt ist. Wie meine Ausführungen zeigen, ist die thermische Behandlung der Phenole hauptsächlich ein Problem der Reaktionskinetik. Für weitere Versuche kann nur die selektive Änderung der Geschwindigkeiten der verschiedenen möglichen Reaktionen Erfolg versprechen; und zwar entweder durch Druckänderungen, Katalysatoren oder durch Reaktionsbeschleuniger anderer Art, die bis jetzt noch wenig erforscht sind, z. B. elektrische Felder, Entladungen und Strahlungsenergie. Unerforscht ist auch das Verhalten der Phenole gegenüber elektrisch geheizten Metalldrähten in der Dampfphase, wobei sich katalytische Wirkung des Metalles, hohe Temperatur und Elektronenwirkung in ihrer Wirksamkeit vereinen. Dabei ist die Dauer der Einwirkung äußerst gering, wodurch das Gleichgewicht, da im strömenden Phenoldampf der Versuch durchgeführt wird, sofort „einfriert“. Letztere Art der Untersuchung wird augenblicklich im hiesigen Institut durchgeführt.

[A. 67.]

## Fortschritte auf dem Gebiete der Mineralöle. Die technische Entwicklung der Erdölindustrie nach dem Kriege.

Von Dr. MAX NAPHTALI, beratendem Chemiker, Berlin-Wilmersdorf.

(Eingeg. 24. April 1929.)

Inhalt: Wirtschaftlich-statistische Einleitung. — Entstehung, Gewinnung, Verarbeitung. Destillation, Crackprozesse, Theorien. Raffination und Entschwefelung, Herstellung von Schmierölen, ihre Analyse und ihre Wirksamkeit, Benzinanalyse, das Klopfen; Paraffin, Asphalt, Abfallprodukte — Naphthensäuren —, Forschung, die weitere Entwicklung der Mineralölindustrie.

Die Vereinigten Staaten von Nordamerika sind in wirtschaftlicher Beziehung die Nutznießer des Weltkrieges geworden. Die unerschöpflichen Reichtümer des Landes gestatteten ihnen, ihre Industrien in einer Weise auszubauen, die im verarmten Europa auf absehbare Zeit nicht ihresgleichen finden wird. Von diesen Industrien ist die Erdölindustrie nächst der Baumwollen- und Kohlenindustrie die bedeutendste. Es kann daher nicht wundernehmen, daß diese Industrie unter dem befruchtenen Einfluß der in das Land strömenden Reichtümer nach

dem Kriege in wirtschaftlicher, technischer und wissenschaftlicher Beziehung gewaltige Fortschritte aufzuweisen hat, und deshalb ist ein Bericht über die Entwicklung der Erdölindustrie naturgemäß zum wesentlichen Teil ein Bericht über diese Industrie in den Vereinigten Staaten, obwohl auch in Rußland, Deutschland und in anderen Ländern sehr erhebliche technische und wissenschaftliche Fortschritte erzielt wurden, denn der Geist der Forschung ist ja nicht an die Quelle des Rohmaterials gebunden. Wenn wir in diesem Zusammen-