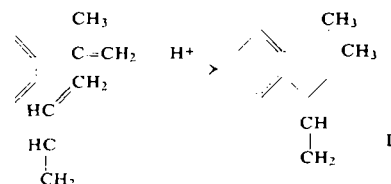


sierung der primär entstandenen Kohlenwasserstoffe, etwa zu 1-Phenylbuten-(1), findet unter den Reaktionsbedingungen nicht statt. Die Alkenylierung des Toluols bzw. der Xylole führt zu den entsprechenden o- bzw. p-Substitutionsprodukten.

Bei der Umsetzung von Styrol bzw.  $\alpha$ -Methylstyrol erfolgt Ringschluß unter Ausbildung eines Vinylindan-Systems, das je nach den Reaktionspartnern, zu denen neben Butadien auch Isopren gehört, verschiedenartig substituiert ist. So entsteht z. B. aus  $\alpha$ -Methylstyrol und Butadien 1.1-Dimethyl-3-Vinylindan (I),  $K_{p760}$  221,28 °C,  $n_D^{20} = 1,5197$ .



### Neues Veresterungsverfahren für Terephthalsäure in der Wirbelschicht

R. Novotny, Essen

Es wurde ein kontinuierliches Verfahren zur Veresterung von Terephthalsäure mit Methanol in einer Wirbelschicht in Gegenwart von Katalysatoren entwickelt. Als Katalysator mit den optimalsten Eigenschaften wurde ein oberflächenaktives Kieselgel ermittelt, das im Gemisch mit Terephthalsäure bei 280–290 °C und Atmosphärendruck durch überhitztes Methanol als Wirbel- und Reaktionsgas im Reaktor im Zustand des Wirbelns gehalten wird. Bei der in zwei Stufen ablaufenden katalytischen Reaktion wird zunächst die Terephthalsäure zum Terephthalsäure-monomethylester umgesetzt, der anschließend in der Gasphase am Kontakt zum Terephthalsäure-dimethylester reagiert. Das aus dem Wirbelschichtreaktor entweichende Gasgemisch von Dimethylterephthalat, Methanol und Reaktionswasser kann durch frak-

tionierte Kondensation in Terephthalsäure-dimethylester und Methanol/Wasser getrennt werden.

Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens liegt vor allem in der Möglichkeit einer kontinuierlichen Veresterung unter Atmosphärendruck, dem hohen Umsatz an Terephthalsäure (1500 g Terephthalsäure/l Kontakt·h), der nahezu quantitativen Ausbeute an Terephthalsäure-dimethylester sowie dem außerordentlich niedrigen Gehalt an Monoester im Reaktionsprodukt.

### Benzolgewinnung durch Dealkylieren von Toluol. Das Shell-Bextol-Verfahren

E. F. Roelofsen, Den Haag

Die Benzolzerzeugung durch thermische und katalytische Hydrodealkylierung von Toluol wurde im Laboratorium und in einer halbtechnischen Anlage untersucht. Die thermische Reaktion verläuft bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff zur Hauptsache nach folgender Geschwindigkeitsgleichung.

$$\frac{d[\text{Toluol}]}{dt} = -k [\text{Toluol}] [\text{H}_2]^{1/2}$$

Der katalytische Prozeß, der technisch vorteilhafter erscheint als der thermische Prozeß (keine Kohleabscheidung, geringere Mengen an schweren Kondensationsprodukten), wurde zum großtechnischen „Bextol-Prozeß“ ausgearbeitet. In der großtechnischen Anlage wird ein hoher Wasserstoff-Partialdruck im Reaktor aufrecht erhalten, indem man wasserstoff-reiches Gas im Kreislauf führt. Das bei der Reaktion entstehende Methan wird aus dem Kreislaufgas zum großen Teil durch einfache Ölwäsche entfernt. Durch Tonerde-Behandlung und konventionelle Destillation wird das Benzol auf Nitration-grade-Qualität (ASTM und NBA) gereinigt.

Bei einem Wasserstoff-Verbrauch von nur 2 Mol/Mol erzeugtes Benzol erhält man das Benzol in einer Ausbeute von 96 % (Nitration-grade-Qualität), wenn man von Toluol-Extrakt aus einem katalytischen Reformat ausgeht. [VB 545]

## RUNDSCHAU

**Heptalen (I)**, die lange gesuchte bicyclische Verbindung mit  $4n\pi$ -Elektronen ( $n = 3$ ), konnte von H. J. Dauben jr. und D. J. Bertelli dargestellt werden. Eine eisgekühlte, etwa 0,005 m Lösung von 1-Heptalenium-tetrafluoroborat [I] in  $\text{CHCl}_3$  wurde mit überschüssigem Trimethylamin (gelöst in  $\text{CHCl}_3$ ) versetzt. Nach Abfiltrieren des Trimethylammonium-tetrafluoroborats und chromatographischer Aufarbeitung wurde I als dunkelgelbes bis rotbraunes, viscoses Öl isoliert, das auch bei -78 °C nicht kristallisierte. Die Verbindung polymerisiert an der Luft oder bei gelindem Erwärmen, ist aber unter Luftausschluß in Substanz bei -78 °C, in verd. Lösung auch bei +25 °C, relativ stabil. Die Struktur wird besonders durch das

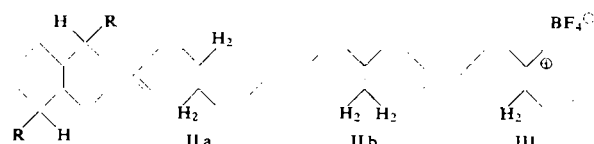


Protonenresonanzspektrum (typisches  $\text{AB}_2\text{X}_2$ -Spektrum mit Absorptionen nur im „Vinyl“-Bereich) sowie durch die Rückprotonierung zum 1-Heptalenium-Ion beim Behandeln der Cyclohexan-Lösung mit konz. Schwefelsäure bewiesen, ferner durch die katalytische Hydrierung zu Bicyclo[5.5.0]dodecan. Mit Brom bildet I rasch einen wasserlöslichen, gelben Niederschlag, offenbar Bromheptalenium-bromid. Die bisher untersuchten Eigenschaften zeigen für I eher den Charakter eines cyclischen Polyens als den eines aromatischen Systems an. / J. Amer. chem. Soc. 83, 4659 (1961) / -Ko.

[Rd 19]

[1] H. J. Dauben u. D. J. Bertelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 4657 (1961), vgl. die folgende Notiz.

**Das 1-Heptalenium-Ion** wurde von H. J. Dauben jr. und D. J. Bertelli als Tetrafluoroborat synthetisiert: 1,5-Naphthalindicarbonsäure wurde mit  $\text{Na/C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in flüss.  $\text{NH}_3$  bei -78 °C zu 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin-1,5-dicarbonsäure (Ia) reduziert. Weitere Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  ergab das Diol Ib (Fp 73–75 °C), welches in das Ditosylat Ic (Fp 114–117 °C, Zers.) übergeführt wurde. Die solvolytische Umlagerung von Ic in reiner Essigsäure in Gegenwart von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  nach der Ringerweiterungsmethode von Nelson et al. [2] lieferte ein



Ia: R = COOH  
Ib: R = CH<sub>2</sub>OH  
Ic: R = CH<sub>2</sub>OTos

Gemisch von 1,5- und 1,10-Dihydroheptalen (IIa und b) als gelbliches, an der Luft polymerisierendes Öl. Bei Behandlung mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat geht das Gemisch aus IIa und IIb rasch unter Hydridionen-Abspaltung in 1-Heptalenium-tetrafluoroborat (III) über, leuchtend gelbe Würfel, die an der Luft mäßig stabil sind. Die Struktur wird u. a. durch das Protonenresonanzspektrum bewiesen. Das 1-Hepta-

[2] N. A. Nelson, J. H. Fassnacht u. J. U. Piper, J. Amer. chem. Soc. 83, 206 (1961).