

25. Franz Fischer: Über die Gewinnung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphthalin unter Druck.

[Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1915.)

Zu denjenigen Produkten der Destillation des Steinkohlenteers, die in größter Menge entstehen, für die man aber eine nicht genügende Verwendung hat, gehört das Naphthalin. Die Gesamterzeugung betrug in Deutschland in den letzten Jahren jährlich annähernd 80 000 Tonnen. Der größte Teil davon wurde verfeuert. Der Preis des Naphthalins ist so niedrig, daß es lohnend erscheint, das Naphthalin in flüssige Kohlenwasserstoffe umzuwandeln.

Daß man durch Hydrierung des Naphthalins flüssige Produkte, z. B. Dihydro-naphthalin und Tetrahydro-naphthalin, erhalten kann, wenn man Wasserstoff mit geeigneten Katalysatoren einwirken läßt, ist bekannt. Ein gangbarer Weg scheint dieses indes nicht zu sein aus dem Grunde, weil die in Betracht kommenden Katalysatoren durch den unvermeidlichen Schwefelgehalt auch des sogen. Reinnaphthalins der Technik in kurzer Zeit unbrauchbar werden¹⁾. Andererseits ist eine völlige Befreiung des Naphthalins von Schwefel, zwecks Schonung der Katalysatoren, für praktische Zwecke vorerst nicht durchführbar.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche, flüssige Kohlenwasserstoffe aus Naphthalin auf einfache Weise und mit guten Ausbeuten zu erhalten, fußen auf den bekannten Arbeiten von C. Friedel und J. M. Crafts, die schon im Jahre 1885 unter der Überschrift »Über die Zersetzung gewisser Kohlenwasserstoffe durch Aluminiumchlorid« veröffentlicht worden sind²⁾.

Friedel und Crafts fanden, daß, wenn man reines Naphthalin mit 25 % seines Gewichts an Aluminiumchlorid destillierte, sich ein Gemenge von flüssigen Kohlenwasserstoffen bildete, welche noch Naphthalin enthielten, wenn sie nicht mehrmals über Aluminiumchlorid destilliert wurden. Nach den Verfassern enthalten die Kohlenwasserstoffe Benzol und ein Gemenge von hydrierten Naphthalinen. Daneben entsteht eine beträchtliche Menge von Isodinaphthyl. Leider enthalten diese Angaben keinerlei Zahlen über die Ausbeute an

¹⁾ Zu unseren Versuchen haben wir außer technischem Reinnaphthalin auch technisches gepreßtes Naphthalin (Warmpreßkuchen) und technisches geschleudertes Naphthalin benutzt.

²⁾ C. r. 100, 692—698.

flüssigen Kohlenwasserstoffen, bezogen auf die angewandte Menge Naphthalin.

Sehr viel später, im Jahre 1907, berichtet A. Homer¹⁾ über die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Naphthalin. Äquimolekulare Mengen, das sind in diesem Falle annähernd gleiche Gewichtsteile Aluminiumchlorid und Naphthalin, wurden in Einschlußröhren erhitzt, und es wurden ebenfalls flüssige Kohlenwasserstoffe erhalten.

Im Jahre 1910 berichtet R. Scholl²⁾ über Perylen, einen hoch kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{12}$. Er gewinnt ihn durch Einwirkung von 80 g wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 20 g Naphthalin beim Erhitzen auf 180°. Die Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff betrug allerdings nur 1%.

Da die Menge des zur Umwandlung des Naphthalins in flüssige Kohlenwasserstoffe nötigen Aluminiumchlorids sowohl wissenschaftlich als praktisch wichtig ist, so sei hier zunächst noch einmal neben einander gestellt, daß Friedel und Crafts 25%, A. Homer 100% und R. Scholl sogar 400% des angewendeten Naphthalins an Aluminiumchlorid verwendet haben.

Vorversuche zeigten nun, daß man mit sehr viel weniger Aluminiumchlorid auskommt, sobald man die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Naphthalin unter Druck ausführt.

Wie im Folgenden gezeigt werden soll, gelingt es bei Anwendung von technischem Reinnaphthalin und beim Arbeiten im Autoklaven, mit 4% Aluminiumchlorid bereits 40% des Naphthalins in ein Gemisch flüssiger Kohlenwasserstoffe umzuwandeln. Der Rest des Naphthalins geht bei der Reaktion im wesentlichen in ein Gemisch von Pech und Kohle über. Als Erklärung darf man wohl annehmen, daß ein Teil des Naphthalins hydriert wird auf Kosten eines anderen Teils, welcher dehydriert wird, daß also durch Vermittlung eines aus dem Aluminiumchlorid entstehenden Zwischenproduktes eine Wasserstoffübertragung stattfindet, ganz ähnlich wie dieses zum Beispiel bei der Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Toluol für die Methylgruppe bekannt ist. Toluol geht bekanntlich über in ein Gemisch von Benzol, Toluol und Xylol³⁾.

Experimenteller Teil.

1. Versuche im Einschlußrohr.

(In Gemeinschaft mit Wilhelm Schneider.)

Als Ausgangsmaterialien dienten technisches Reinnaphthalin von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich und

¹⁾ Soc. 91, 1103 [1907].

²⁾ B. 43, 2202 [1910].

³⁾ Vergl. Friedel und Crafts, l. c.

Aluminiumchlorid von E. de Haen in Hannover. Bei jedem Versuch wurden 15 g Reinnaphthalin mit 0.6 g pulverisiertem Aluminiumchlorid (4 %) ins Einschlußrohr gebracht. Zwecks Entfernung der Luft wurde kurz vor dem Zuschmelzen evakuiert. Das Anheizen bis auf die Versuchstemperatur dauerte jedesmal etwa 30 Minuten. Die Versuchstemperatur und die Erhitzungsdauer ist aus der nachfolgenden Tabelle zu ersehen. Nach Abschluß des Versuches ließ sich im erkalteten Einschlußrohr jedesmal eine untere spröde, pechartige Schicht unterscheiden und eine obere, die je nach der Menge des noch unveränderten Naphthalins ein mehr oder weniger dickflüssiges, rotbraunes Öl darstellte.

Die gebildeten Öle und das unveränderte Naphthalin wurden durch mehrfaches Ausäthern von dem fein zerstoßenen Rückstand getrennt. Die ätherischen Auszüge, aus denen sich gewöhnlich beim Trocknen mit Chlorcalcium noch geringe Mengen dunkler Produkte abschieden, wurden filtriert und der Äther auf dem Wasserbade und schließlich im Vakuumexsiccator völlig verjagt. Das zurückbleibende Öl, das noch mehr oder weniger Naphthalin enthielt, wurde dann gewogen. Der ausgeätherte, pechartige Rückstand wurde nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator ebenfalls zur Wägung gebracht. Erhitzte man ihn im Reagensglas zur Rotglut, so bildete sich eine Art Koks und geringe Mengen gelber Dämpfe, die sich als schwarzbraune, schmierige Produkte kondensierten.

Zuerst wurde ein in der beschriebenen Weise beschicktes Rohr im Schießofen bis auf 280° erhitzt, dann die Flamme sofort abgedreht. Ein zweites Rohr wurde 20 Minuten auf 280° belassen. In beiden Fällen war nach dem Erkalten eine Verflüssigung noch nicht zu bemerken. Dagegen war eine Erniedrigung des Schmelzpunktes in beiden Fällen zu beobachten.

Aus der nachfolgenden Tabelle ist zu ersehen, daß bei 280° nach 3 Stunden noch keine, nach 15 Stunden jedoch eine Verflüssigung eingetreten war. Im letzteren Falle schied die obere Schicht sogar bei 6-stündigem Stehen bei 0° keine feste Substanz aus. Da 15 g Naphthalin angewandt worden waren, so ergibt sich aus dem Gewicht von 6.3 g Öl, daß annähernd 40 % des Naphthalins verflüssigt worden sind. Daß auch gasförmige Körper bei dem Versuch gebildet wurden, ersah man daraus, daß beim Öffnen des Rohres Überdruck sich zeigte, während, wie schon erwähnt, vor dem Einschmelzen evakuiert worden war.

Ein gleich günstiges Resultat zeigte sich bei 330° schon in drei Stunden. Entsprechend der höheren Temperatur hatten sich hier noch mehr gasförmige Körper gebildet.

Temperatur	Dauer	Druck beim Öffnen	Öl + $C_{10}H_8$ g	pechartiger Rückstand	nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur	nach 6-stündigem Stehen bei 0°
230°	15 Stdn.	Unterdruck	9.2	6.2	nicht ausfließend	
280°	1 Std.	»	9.6	5.4	»	
»	3 Stdn.	»	8.6	6.9	»	
»	15 Stdn.	Überdruck	6.3	8.1	flüssig	flüssig
330°	1 Min.	»	10.2	5.2	nicht ausfließend	
»	20 Min.	»	9.5	5.5	»	
»	60 Min.	»	9.0	5.6	»	
»	3 Stdn.	»	6.3	7.4	flüssig	flüssig
»	15 Stdn.	»	5.8	8.9	»	nicht ausfließend

Eine Trennung des Öls in flüssige Kohlenwasserstoffe und unverändertes, darin aufgelöstes Naphthalin wurde bei diesen kleinen Mengen nicht versucht. Sie wird im folgenden Abschnitt, wo mit größeren Mengen gearbeitet wurde, beschrieben.

Im Gegensatz zu den obigen, unter Druck ausgeführten Versuchen wurden bei gewöhnlichem Druck 100 g Naphthalin mit 4 g pulverisiertem Aluminiumchlorid 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Abdestillieren gingen bis 215° etwa 2 g Flüssigkeit über, zwischen 215° und 240° ungefähr 47 g öldurchtränktes Naphthalin. Im Kolben hinterblieben 47 g eines spröden, pechartigen Rückstandes. Wurden davon 7 g bis auf Rotglut erhitzt, so gingen 0.5 g dickflüssiges Kondensat über, und es hinterblieben annähernd 6 g Koks.

Dieser Versuch bei gewöhnlichem Druck zeigt, daß hierbei auch nicht annähernd das günstige Ergebnis wie bei Anwendung der durch den erhöhten Druck ermöglichten hohen Temperatur erreicht wird.

2. Versuche im Autoklaven.

a) Mit reinem Naphthalin.

In einen aus Gußstahl bestehenden, etwa 2 l fassenden Autoklaven wurden jeweils 250 g Naphthalin mit 10 g gepulvertem Aluminiumchlorid gebracht und erhitzt. Zur genaueren Temperaturbestimmung war der Autoklav vorher derart abgeändert worden, daß das äußere, unten geschlossene Thermometer-Schutzrohr vom Deckel bis auf den Boden des Autoklaven reichte, so daß man wirklich die Temperatur der Schmelze am Thermometer ablesen konnte. Der Autoklav wurde mit einem Dreibrenner erhitzt und zwar verschieden lang.

Versuch VI.

Der Autoklav wurde mit einem Dreibrenner erhitzt und zwar 25 Minuten, vom Beginn des Anheizens ab gerechnet. Der Druck stieg bis auf 15 Atm.

Nach dem Erkalten war kein Überdruck mehr vorhanden. Der Inhalt wurde direkt aus dem Autoklaven destilliert. Es gingen 120 g dunkelgefärbtes Öl über, das beim Stehen im Eisschrank noch feste Kohlenwasserstoffe abschied. Durch Abpressen in der Kälte mit einer hydraulischen Presse wurden 83 g ausscheidungsfreies Öl, also 33 % des angewandten Naphthalins, erhalten. Im Autoklaven blieben 120 g eines kohligen Rückstandes.

Versuch VII.

Der Versuch wurde in der gleichen Weise ausgeführt wie oben. Die Erhitzungsdauer betrug jedoch nur 20 Minuten. Der Druck stieg bis auf 10 Atm. Ergebnis: 124.5 g naphthalinhaltiges Öl und 108 g kohlige Substanz. Durch Ausfrieren der festen Kohlenwasserstoffe und Abpressen wurden aus dem rohen Öl 92 g ausscheidungsfreies Öl, also 37 % des angewandten Naphthalins, erhalten. Die Temperatur war bei dem Versuch in der Schmelze bis 330° gestiegen.

Versuch VIII.

Versuchsbedingungen wie bei VI. Erhitzungsdauer 10 Minuten. Höchstdruck 5 Atm. Abdestilliert 150 g naphthalinhaltiges Öl, Rückstand im Autoklaven 102.5 g kohlige Substanz. Durch Ausfrieren und Abpressen wurden aus dem naphthalinhaltigen Öl 84 g ausscheidungsfreies Öl erhalten, also 33 % des angewandten Naphthalins.

Versuch IX.

Versuchsbedingungen wie bei VI. Erhitzungsdauer 8 Minuten. Höchster Druck 2.5 Atm. Naphthalinhaltiges Öl 154.3 g, kohliger Rückstand 103 g. Aus dem naphthalinhaltigen Öl wurden durch Ausfrieren und Abpressen 75.8 g ausscheidungsfreies Öl erhalten, also 30 % des angewandten Naphthalins.

Aus obigen Versuchen ersieht man, daß die besten Ausbeuten bei einer Erhitzung bis auf 330° in 20 Minuten erreicht wurden und zwar 92 g ausscheidungsfreies Öl aus 250 g Naphthalin, das sind 37 % des angewandten Naphthalins. Verbraucht wurden hierzu 4 % Aluminiumchlorid, bezogen auf das angewandte Naphthalinengewicht.

b) Versuche mit Rohnaphtalin.

Zu den Versuchen mit Rohnaphtalin wurde die gewöhnlichste Sorte Naphthalin verwendet, die vorkommt, das sogenannte geschleuderte Rohnaphtalin. Es zeigte sich bei den Versuchen im Autoklaven, daß man hier eine größere Menge Aluminiumchlorid anwenden mußte. Sobald man 10 % Aluminiumchlorid verwendete, gelang es jedoch mit dem Rohnaphtalin in absolut sicherer Weise annähernd 35 % des Rohnaphtalins in ausscheidungsfreies Öl zu verwandeln. Von den vielen Versuchen sei hier nur einer erwähnt.

In einem Autoklaven, wie schon vorher beschrieben, wurden 250 g geschleudertes Rohnaphtalin eingeschmolzen. Dann wurden 25 g Aluminiumchlorid aufgeworfen, der Autoklav verschlossen und nun 20 Minuten erhitzt. Der Druck stieg bis auf 14 Atm. Die Temperatur der Schmelze erreichte 330°. Das direkte Destillieren aus dem Autoklaven ergab 103.5 g naphthalinbaltiges Öl und 147 g kohligen Rückstand im Autoklaven. Aus dem naphthalinhaltigen Öl wurden durch Ausfrieren und Abpressen 85 g ausscheidungsreies Öl gewonnen, also etwas mehr als $\frac{1}{3}$ des angewandten Naphthalins.

3. Untersuchung der durch Behandlung von Naphthalin mit Aluminiumchlorid entstandenen Öle.

(In Gemeinschaft mit Siegfried Hilpert.)

a) Fraktionierte Destillation.

Auf Grund der vorhergegangenen Versuche wurde nun aus Naphthalin eine größere Menge Öl herzustellen begonnen. Da das geschleuderte Rohnaphtalin reichlich unrein ist, wurde für die folgenden Versuche ein technisches Produkt benutzt, welches unter dem Namen Warmpreßkuchen im Handel ist. Es besitzt zwar nicht die Reinheit des technischen Reinnaphthalins, enthält aber nur noch wenig anhängende Öle. Das Material stammte von dem Steinkohlenbergwerk der Gewerkschaft »Lothringen« in Gerthe bei Bochum. Angewandt wurden 3250 g Naphthalin und 130 g Aluminiumchlorid. Unter den Bedingungen des schon erwähnten Versuches VII wurde aus diesem Material 1055 g ausscheidungsreies Öl erhalten, also annähernd $\frac{1}{3}$ des angewandten Rohnaphtalins. Um dieses Öl zu reinigen, wurde es mit feingepulvertem Calciumoxyd einige Stunden auf dem Wasserbad gerührt, dann filtriert. Dabei verschwindet ein leichter Salzsäuregeruch, der vom Aluminiumchlorid her stammt, und es hinterbleibt ein bräunliches Öl von angenehm süßlichem Geruch, der kaum mehr an Naphthalin erinnert. Von dem filtrierten Öl wurden 520 g in einer kleinen Kolonne in drei Fraktionen zerlegt. Es gingen über bis 150° 19.5 g, dann kam die Hauptmenge von 410 g zwischen 150° und 300°. Sie besteht aus einem farblosen, etwas süßlich balsamisch riechenden Öl. Im Kolben befand sich dann noch ein Rückstand von 87 g. Ein weiterer Versuch mit der gleichen Menge bestätigte, daß das aus Naphthalin erhaltene Öl 4% Vorlauf, 79 % zwischen 150—300° siedendes Öl und 16% höher siedenden Rückstand enthält.

Aus der Hauptfraktion ließen sich jetzt, nach Wegnahme des leicht siedenden Vorlaufs, beim Stehen im Eisschrank noch 27 Gewichtsprocente Naphthalin ausscheiden. Der Rest der bei 0° nicht

erstarrenden und zwischen 150° und 300° übergehenden Anteile des Öls betrug demnach noch 57% vom Gesamtöl und berechnet auf das ursprünglich angewendete Naphthalin 18%.

b) Elementaranalyse.

Von der gesamten mittleren Fraktion ergab die Elementaranalyse einer Probe 91.5% C und 8.4% H.

Naphthalin hat 93.8% C und 6.2% H. Dihydro-naphthalin 92.3% C und 7.7% H.

Die Elementaranalyse des Vorlaufs ergab 91.4% C und 8.9% H, die des Rückstandes im Kolben 94.0% C und 6.2% H.

Zu einer genaueren Untersuchung der in den drei Fraktionen zweifellos enthaltenen Gemische findet sich vielleicht später einmal Zeit.

c) Verbrennungswärme.

Die Verbrennungswärme wurde in üblicher Weise in der Berthelot-Mahlerschen Bombe bestimmt und ergab für die zwischen 150° und 300° übergehende Hauptfraktion 9932 Cal.

Der Vergleich mit der Verbrennungswärme des Naphthalins von 9628 Cal. und derjenigen für Dihydro-naphthalin mit 10092 bestätigt die durch die Elementaranalyse gefundene Wasserstoffanreicherung.

d) Viscosität.

Die Viscosität der Hauptfraktion wurde im Englerschen Viscosimeter bestimmt und zu 1.16 bei 20° gefunden. Sie liegt innerhalb der bei den verschiedenen Petroleumsorten festgestellten Grenzen.

e) Entflammungspunkt.

Der Entflammungspunkt der Hauptfraktion wurde im Pensky-Martens-Apparat bei 70°, im offenen Tiegel bei 75° gefunden.

f) Brennversuche.

Bei dem Versuch, die Hauptfraktion an Stelle von Petroleum in einer Lampe zu verbrennen, zeigte sich, daß das hydrierte Naphthalin ohne Rußabscheidung in gewöhnlichen Lampen nicht gebrannt werden kann.

Es bedarf einer noch stärkeren Luftzufuhr als russisches Petroleum, was verständlich ist, wenn man bedenkt, daß schon für russisches Petroleum, welches im Gegensatz zu rumänischem (Gemisch von hydroaromatischen und fetten Kohlenwasserstoffen) und amerikanischem (aliphatische Kohlenwasserstoffe) aus hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen besteht, besondere Brenner mit verstärkter Luftzufuhr erforderlich sind.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen Mitarbeitern, den HHrn. S. Hilpert und Wilhelm Schneider bestens zu danken. Ebenso danke ich auch der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich und der Gewerkschaft »Lothringen« in Gerthe bei Bochum für die Überlassung der Ausgangsmaterialien.

Mülheim-Ruhr, im Dezember 1915.

26. Fritz Sommer und Heinrich Pincas: Der Reaktionsmechanismus der Azoimid-Synthese aus Hydrazin und salpetriger Säure.

(Eingegangen am 20. Dezember 1915.)

Als die wichtigste anorganische Reaktion des Hydrazins kann man die von Th. Curtius¹⁾ entdeckte Umsetzung dieser Base mit salpetriger Säure bezeichnen, da sie die Möglichkeit bietet, in einfacher Weise die Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure, des Azoimids, durchzuführen, der einzigen bisher bekannten anorganischen Verbindung mit drei an einander geketteten Stickstoffatomen. Wenn auch die Curtiussche Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure aus Hydrazin und salpetriger Säure²⁾ durch die zwei Jahre später von Wislicenus³⁾ aufgefundene Bildungsweise des Azoimids aus Stickoxydul und Natriumamid als praktische Darstellungsmethode für größere Mengen von Stickstoffwasserstoffsäure einige Zeit hindurch in den Hintergrund trat, so beansprucht sie doch heute wieder insofern das größte Interesse, als es gleichzeitig Thiele⁴⁾ und Stollé⁵⁾ gelang, die Reaktion zwischen Hydrazin und salpetriger Säure, in bestimmter Weise modifiziert, zu einer idealen Darstellungsmethode von stickstoffwasserstoffsauerm Salz auszuarbeiten. Berücksichtigt man weiter, daß manche scheinbar selbständigen Synthesen des Azoimids, z. B. die auf der direkten Oxydation des Hydrazins beruhenden, zunächst sehr merkwürdig erscheinenden Synthesen von Browne und Shetterley⁶⁾, ferner die von Tanatar⁷⁾ nach den Darlegungen von F. Sommer⁸⁾ wahrscheinlich ebenfalls auf die Curtiussche Synthese zurückzuführen sind, so

¹⁾ B. 23, 3023 [1890]; Curtius u. Rissom, *ibid.* 26, 1263 [1893]. Curtius und Radenhausen, *J. pr.* [2] 43, 207—208.

²⁾ B. 26, 1263 [1893]. ³⁾ B. 25, 2084 [1892]. ⁴⁾ B. 41, 2681 [1908].

⁵⁾ B. 41, 2811 [1908].

⁶⁾ Am. Soc. 29, 1305—1312; 30, 53—63; 31, 221—237, 783—799.

⁷⁾ B. 35, 1810 [1902]. ⁸⁾ Z. a. Ch. 86, 78.