

424. J. K. Pfaff und Richard Brunck: Notiz zur Kenntnis der Dehydrierungsvorgänge bei Gegenwart von Katalysatoren.

[Aus d. wissenschaftl. Laborat. d. Hugo-Stinnes-Riebeck-Montan- u. -Ölwerke, A.-G.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1923.)

Zelinsky¹⁾ verwendet zur Aufklärung natürlicher Erdöl-Naphthene das verschiedene Verhalten der Hexamethylen- und Pentamethylen-Kohlenwasserstoffe beim Überleiten über hochaktive Edelmetall-Katalysatoren. Unter den von ihm gewählten Reaktionsbedingungen werden die Hexamethylen-Kohlenwasserstoffe zu aromatischen Kohlenwasserstoffen dehydriert, während Pentamethylen-Kohlenwasserstoffe unverändert bleiben. Anlässlich ähnlicher Versuche, die zur Aufklärung sorgfältig gereinigter Braunkohlenteer-Leichtöle dienen sollten, machten wir die folgenden Beobachtungen:

Aus Ersparnisgründen wählten wir als Katalysator Nickel. Wir mischten eine Natriumaluminat-Lösung mit reinem Nickelnitrat, wobei sich ein Teil des Nickels und Aluminiums als Hydroxyde abschieden, leiteten zur vollständigen Ausfällung Kohlensäure bis zur Sättigung ein, vermengten den Brei mit reinstem, geglühtem Aluminiumoxyd, nutschten ab, wuschen mit Wasser möglichst alkalifrei, trockneten den porösen Kuchen und reduzierten schließlich im Wasserstoff-Strom bei einer Temperatur von 320°. Ein derartig bereiteter Katalysator hydriert Benzol spielend bei 180–200° zu Hexahydro-benzol. Leiteten wir nun Hexahydro-benzol-Dämpfe, stark verdünnt mit Wasserstoff, bei erhöhter Temperatur, die wir in verschiedenen Versuchen bis gegen 500° steigerten, über unseren Katalysator, so erfolgte Dehydrierung zu Benzol nur in Spuren, was allen bisherigen Beobachtungen bezüglich der leichten Umkehrbarkeit des Hydrierungsvorganges bei erhöhter Temperatur widerspricht.

Unser gereinigtes Braunkohlenteeröl, Sdp. 80–150°, das stark ungesättigter Natur ist, ließ sich gleichfalls spielend bei 180–200° mit Wasserstoff absättigen. Leiteten wir nun dieses hydrierte Braunkohlenteeröl unter den gleichen Bedingungen, wie vorher das Hexahydro-benzol zwecks erwünschter Dehydrierung über den Katalysator, so erhielten wir überhaupt kein Öl zurück, vielmehr wurde das ganze zu dehydrierende Ausgangsmaterial quantitativ zu Methan aufgespalten. Eine Analyse des aus dem Katalysatorrohr entweichenden Gases ergab neben Wasserstoff ausschließlich Methan, höhere Homologe desselben fehlten vollständig. Um uns über den Verlauf dieser sonderbaren Reaktion Klarheit zu verschaffen, wiederholten wir den Dehydrierungsprozeß mit reinstem amerikanischen Erdöl-Benzin rein aliphatischer Struktur und erhielten auch in diesem Falle eine restlose Aufspaltung der Paraffin-Kohlenwasserstoffe zu Methan. Auf dem Katalysator schieden sich nur geringe Mengen kohligter Massen ab. Die Reaktion setzt bei Temperaturen von 240° ein und verläuft bei etwa 260° bereits quantitativ.

Der Prozeß dürfte für die wissenschaftliche Aufklärung von Erdöl-Produkten als Erweiterung der eleganten Zelinskyschen Methode von Wert sein. Mit Hilfe unseres Nickel-Katalysators können wir aus einem Gemisch von aliphatischen Kohlenwasserstoffen und

¹⁾ B. 56, 1718 ff. [1923].

Naphthenen mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur die aliphatischen Anteile in Gestalt von Methan entfernen, so daß die reinen Naphthene zurückbleiben, die ihrerseits nach dem Verfahren von Zelinsky bezgl. ihrer Zusammensetzung aufgeklärt werden können.

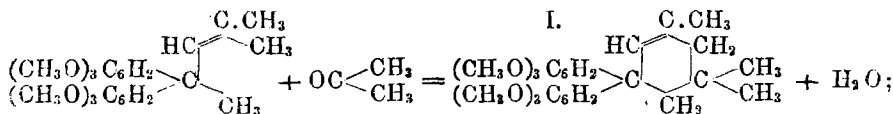
Schrader²⁾ hat bereits einen ähnlichen Vorschlag gemacht. Er verdampfte ein Gemisch von gleichen Teilen Toluol und Hexan mit Wasserstoff in ein 775° heißes, verzinntes Eisenrohr und erhielt als Kondensat in einer Ausbeute von 48% hexan-freies Benzol. Die hohe Temperatur, die zu dieser Reaktion nötig ist, kann Veranlassung zu weitgehenden Nebenreaktionen geben. Demgegenüber ist bei der von uns innegehaltenen niedrigen Temperatur von 260–300° beim Arbeiten über Nickel das Auftreten von Nebenreaktionen nicht zu befürchten.

425. Tibor Széki: Über einige Kondensationsprodukte des Oxyhydrochinon-trimethyläthers.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Szeged.]

(Eingegangen am 25. September 1923.)

Bereits vor einer Reihe von Jahren hat der eine von uns gezeigt¹⁾, daß die aromatischen Aldehyde sich mit Oxyhydrochinon-trimethyläther bei Einwirkung von konz. Salzsäure — in Eisessig-Lösung — äußerst leicht zu Triphenyl-methan-Derivaten kondensieren lassen. Die aliphatischen Aldehyde, sowie die aliphatischen und aromatischen Ketone lassen sich dagegen unter den gleichen Umständen mit Oxyhydrochinon-trimethyläther nicht zu Verbindungen vom Typus $R.HC[C_6H_2(OCH_3)_3]_2$ bzw. $R_2C[C_6H_2(OCH_3)_3]_2$ kondensieren. Doch ist es mir gelungen, bei Anwendung von Schwefelsäure aus Aceton und Oxyhydrochinon-trimethyläther ein gut krystallisierbares Kondensationsprodukt zu erhalten, welches sich aber schon nach Analyse und Verhalten als ein Isophoron-Derivat erwies. Bei dieser Reaktion tritt nämlich unter der Einwirkung von Schwefelsäure auch eine Selbstkondensation des Acetons ein, und das so entstandene Mesityloxyd vereinigt sich dann unter Wasseraustritt mit 2 Mol. Oxyhydrochinon-trimethyläther und später noch mit 1 Mol. Aceton im Sinne des Schemas:



vielleicht aber kondensiert sich auch in der ersten Phase entstandenes Hexamethoxydiphenyl-dimethyl-methan $(\text{CH}_3)_2\text{C}[C_6H_2(OCH_3)_3]_2$ mit 2 Mol. Aceton zum 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxydiphenyl-isophoron (I). Der näheren Charakterisierung halber habe ich auch das Bromprodukt dieser Verbindung dargestellt. Von anderen Ketonen und ketonartigen Körpern habe ich nur noch das Alloxan mit Oxyhydrochinon-trimethyläther in Reaktion bringen können. Nach O. Kühling²⁾ vereinigen sich gewisse Monoketone mit Alloxan beim Sättigen der Gemische ihrer alkohol. Lösungen mit Salzsäuregas zu krystallisierten Kondensationsprodukten, welche aldolartige Konstitution besitzen; so erhielt er z. B. aus Acetophenon und Alloxan die

²⁾ Abhandl. Kohle 5, 468 [1920].

¹⁾ B. 44, 1476 [1911]. ²⁾ B. 38, 3003 [1905], 42, 1285 [1909], 43, 2406 [1910].