

Aus den höhersiedenden Fraktionen wurde eine größere Menge Benzoesäure isoliert. Sie wurde ebenfalls aufgefunden, wenn der Versuch unter Durchleiten von Wasserstoff durchgeführt wurde, d. h. unter Bedingungen, unter denen eine Oxydation des Benzylalkohols oder des Benzaldehyds ausgeschlossen war. Möglicherweise entsteht die Benzoesäure an der Kohle nach Art der Cannizzaroschen Reaktion.

365. N. D. Zelinsky und B. A. Kazansky: Die Dehydrogenisations-Katalyse als eine Methode zur Erforschung der Kohlenwasserstoffe des Erdöls.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 28. Juli 1931.)

Bisher wurden von Zelinsky und seinen Mitarbeitern nur solche Kohlenwasserstoffe des Erdöls der katalytischen Dehydrogenisation unterworfen, deren Siedepunkt unter 150° liegt¹⁾. Das Verhalten der über 150° siedenden Destillate gegenüber dem katalytischen Dehydrogenisations-Prozeß war dagegen bis jetzt nicht erforscht²⁾, obgleich auch schon einzelne Fälle der Dehydrierung derart hochsiedender Kohlenwasserstoffe bekannt sind, so z. B. die des Hexahydro-cymols oder des Dekalins³⁾, deren Vorkommen man in den entsprechenden Destillaten des Erdöls erwarten konnte.

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurden nunmehr die Fraktionen zwischen 170 und 200° des Baku-Erdöls dehydrogenisiert; hierbei zeigte sich, daß verschiedene Teile derselben durchschnittlich zu 30% aus hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen und die Eigenschaft besitzen, bei Gegenwart von Platin als Katalysator leicht Wasserstoff abzuspalten und sich in aromatische Kohlenwasserstoffe umzuwandeln.

Es sei aber darauf hingewiesen⁴⁾, daß die Erforschung der über 150° siedenden Destillate nach dem Verfahren der katalytischen Dehydrogenisation bisher auf dermaßen erhebliche experimentelle Schwierigkeiten stieß: Begleit-Reaktionen, Entstehung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, Vergiftung des Katalysators, daß diese Methode wohl nur bei leichten Benzin-Kohlenwasserstoffen zur praktischen Verwendung brauchbar erschien. Einer solchen Schlußfolgerung widersprechen aber die Ergebnisse aller unserer Versuche in diesem Gebiet vollständig.

Das Versuchsmaterial wurde vermittelt fraktionierter Destillation aus Baku-Rohöl abgeschieden. Aus 15,28 kg Erdöl wurden unter Anwendung eines 2,2 m hohen Hempelschen Dephlegmators 2,94 kg der zwischen 170° und 200° siedenden Fraktion angesammelt. Diese wurden zunächst, zwecks Entfernung möglicherweise anwesender ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die auf den Katalysator vergiftend einwirken könnten, folgendermaßen verarbeitet: Die angesammelte Fraktion, ev. ein Teil derselben, wurde mehrmals mit 25 Vol.-Proz. konz. Schwefelsäure ($d = 1.84$) 15–20 Min. geschüttelt

¹⁾ B. 44, 3121 [1911], 45, 3677 [1912], 56, 1718 [1923]; Ber. Akad. Wiss. U. d. S. S. R. 1930, 851. ²⁾ Zelinsky, B. 57, 42, 51 [1924].

³⁾ Zelinsky, B. 56, 788, 1723 [1923].

⁴⁾ „Die chemische Zusammensetzung des Erdöls“ unter Redaktion von Prof. Sachanow, S. 177–183, Moskau [1931].

und dann die stark angefärbte Säure abgeschieden. Dies wurde wiederholt, bis die Säure nur noch eine schwach gelbliche Färbung annahm. Es verschwand hierbei nur ein unwesentlicher Teil der Fraktion.

Die so gereinigte, innerhalb vieler Grade siedende Fraktion wurde dann sorgfältig durch weitere fraktionierte Destillation unter Anwendung eines 90 cm langen Vigreux-Dehlegmators in engere Fraktionen aufgeteilt, deren Siedepunkte ziemlich scharf zwischen je 5° lagen. Diese Fraktionen begannen wiederum, obwohl in sehr geringem Maße, mit konz. Schwefelsäure zu reagieren, so daß wir genötigt waren, noch einmal die Reinigung mit Schwefelsäure zu wiederholen und über metallischem Natrium zu destillieren.

Die so gewonnenen Fraktionen wurden durch die Analyse kontrolliert, wobei sich ergab, daß die Zusammensetzung derselben der Formel $C_{11}H_{21}$ hinreichend nahe kam, d. h. daß sie hauptsächlich aus cyclischen Kohlenwasserstoffen bestanden. Diese Fraktionen sind nicht völlig von aromatischen Kohlenwasserstoffen frei, wie aus ihrer teilweisen Löslichkeit in Schwefelsäure-Monohydrat (100-proz. Säure) zu ersehen war: beim Schütteln mit dem doppelten Volumen Monohydrat wurden aus etlichen Fraktionen noch bis zu 7 Vol.-Proz. absorbiert. Das absorbierte Volumen wurde in jedem einzelnen Falle angemerkt.

Die Dehydrierung wurde in der Weise durchgeführt, daß man die Kohlenwasserstoffe in einem ca. 80 cm langen Glasrohr von 15–16 mm Durchmesser über platinierete Kohle (20%) leitete und das Rohr in einem elektrischen Ofen bei 300–310° hielt. Die Zufuhr von Kohlenwasserstoff wurde auf 6 Tropfen pro Minute oder 10–12 cm pro Stunde eingestellt. Wir bemühten uns dabei, die Temperatur des Ofens und auch die Zufuhr-Geschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe möglichst konstant zu halten, denn wir erkannten, daß bei stärkerem Erhitzen (auf 330–335°) und insbesondere bei langsamerem Einleiten der Stoffe (1–2 Tropfen pro Min.) neben dem Dehydrogenisations-Prozeß auch die Bildung geringerer Mengen von Substanzen ungesättigten Charakters einherging. Bei Innehaltung der angegebenen Arbeitsbedingungen erschien der Katalysator jedoch hinreichend stabil, und seine Aktivität erlosch nur langsam; man konnte letztere wiederherstellen, indem man den Katalysator aus der Röhre in eine offene Porzellanschale brachte und ein wenig erhitze. Der Katalysator kommt dabei ins Glühen, die Kohle beginnt an der Luft zu glimmen, und die an der Oberfläche des Katalysators anhaftenden Hüllhäufchen organischer Natur verbrennen rasch. Nach Verlauf einiger Minuten wurde die Schale mit einer Glasglocke bedeckt oder über dieselbe ein Glas gestülpt und sodann der Katalysator wieder in das Rohr gebracht. Er arbeitete nunmehr wieder mit der anfänglichen Aktivität. Es ist von Nutzen, den in solcher Weise neu belebten Katalysator von Zeit zu Zeit mit Wasser durchzuspülen, um in Spuren anhaftendes Kaliumcarbonat zu entfernen.

Zur quantitativen Bestimmung der bei der Dehydrierung entstehenden aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde Schwefelsäure benutzt. Die diesem Zwecke am besten entsprechende Säure wurde in Vorversuchen, wie folgt festgestellt: Das Katalysat der eingeengten Fraktion, z. B. vom Sdp. 183 bis 189°, wurde mit dem doppelten Volumen reiner konz. Schwefelsäure ($d = 1.84$) in einem graduierten Meßzylinder mit eingeschliffenem Glasstopfen solange durchgeschüttelt, bis eine Verminderung der Kohlenwasserstoff-Schicht nicht mehr zu ersehen war. Die Absorption betrug 28.3% Vol.-

Proz. Desgleichen wurde eine Bestimmung unter Anwendung des doppelten Volumens Monohydrat-Säure (100%) mit einer neuen Probe desselben Katalysats gemacht; dabei wurden 33.7 Vol.-Proz. absorbiert; nach wiederholter Behandlung des Restes mit dem doppelten Volumen derselben Säure fand dann keine weitere Absorption statt. Beim Behandeln einer frischen Portion desselben Katalysats mit dem halben Volumen rauchender Säure (7%) wurden 32.7% absorbiert, bei wiederholter Einwirkung eines halben Volumens frischer Säure derselben Konzentration auf den erhaltenen Rest ergab sich noch eine weitere Absorption von 6.6%; desgleichen wuchs die Absorption auch bei einer nochmaligen Behandlung des Restes unter den gleichen Bedingungen wiederum auf 5.9 Vol.-Proz. an, und die Absorption wäre wohl auch bei weiterer Fortsetzung einer solchen Behandlung mit rauchender Säure noch nicht zu Abschluß gekommen.

In jedem Fall erschien beim Experimentieren mit dieser Säure Wasserkühlung erforderlich; es entwickelt sich Schwefeldioxyd, und die Säure selbst schwärzt sich stark. Dies weist darauf hin, daß die rauchende (7%) Schwefelsäure nicht nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe absorbiert, sondern auch mit einem Teile der im Katalysat enthaltenen anderen Kohlenwasserstoffe reagiert, die dem katalytischen Dehydrogenisations-Prozeß widerstehen.

Zur Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Katalysat wurde anfangs auf Grund besonderer Versuche das Volum-Proz. des durch Monohydrat-Säure absorbierten Teils der Fraktion vor der Dehydrogenisation festgestellt, und dann unter gleichen Bedingungen nach Vollendung des katalytischen Prozesses das Vol.-Proz. der Absorption im Katalysat bestimmt. Die Differenz der beiden so erhaltenen Zahlenwerte wurde als gleich mit dem Prozentgehalt der in dem Katalysat enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe angenommen. Diese Werte haben demnach vielleicht nur eine relative Bedeutung und sind eher zu klein, als zu groß.

Um uns zu überzeugen, ob das beschriebene Verfahren mit einem doppelten Volumen an 100-proz. Schwefelsäure die aromatischen Kohlenwasserstoffe hinreichend quantitativ dem Katalysat entzieht, haben wir die eingengte Fraktion zwischen 183° und 189° nach vollendeter Dehydrierung 2-mal hintereinander einer Behandlung mit Monohydrat-Säure (100%) unterworfen. Der Rest reagierte mit dem Monohydrat nicht mehr. Es fand ein schwaches Gelbwerden der Kohlenwasserstoff-Schicht statt, ohne daß Volumenverminderung ($n^{19} = 1.4393$) eintrat. In dem entaromatisierten Gemisch wurden hiernach 30.44 % Vol.-Proz. Cymol gelöst und dessen Menge dann in der so bereiteten Lösung 2-mal in oben angegebener Weise mit Monohydrat-Säure bestimmt. Die erste Bestimmung ergab 31.54 % (für den Rest $n^{19} = 1.4396$), die zweite 29.21 % Cymol (für den Rest $n^{19} = 1.4399$). Demnach entfernt Monohydrat das Cymol praktisch vollständig.

Die nach der Dehydrierung der bis auf 5° eingengten Fraktionen und nach der Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe zurückgebliebenen Produkte wurden überdestilliert und dann die physikalischen Konstanten bestimmt; letztere erwiesen sich als herabgesetzt im Vergleich zu den für die betr. Fraktion vor der Dehydrogenisation bestimmten Konstanten. Diese Fraktionen reagierten nicht mehr mit Monohydrat-Säure, siedeten aber immer in einem größeren Temperatur-Intervall, das ca. 20° betrug. Ihre Zusammensetzung kam der Formel C_nH_{2n} sehr nahe.

Somit ergibt sich, daß das Destillat des Baku-Erdöls, das zwischen 170° und 200° übergeht, hauptsächlich aus cyclischen Kohlenwasserstoffen (Cycloparaffinen) besteht, und zwar wie der katalytische Dehydrogenisations-Prozeß zeigt, vorwiegend aus nicht hexahydro-aromatischen Kohlenwasser-

stoffen, sondern aus Cyclopentan-Derivaten, die keiner katalytischen Dehydrogenisation unterliegen. Diese Schlußfolgerungen stehen in vollständigem Einklang mit denen, die Zelinsky in seiner Arbeit⁵⁾ „Naphthene in ihrem Verhalten gegen die Dehydrogenisations-Katalyse, ein Beitrag zur Aufklärung der Natur der Erdöle“, schon im Jahre 1923 gezogen hat.

Beschreibung der Versuche.

Versuche zur Dehydrierung.

1) Fraktion 173—180°: $d_4^{20} = 0.7922$; $n_D^{15.5} = 1.4432$.

0.1532 g Sbst.: 0.4814 g CO₂, 0.1942 g H₂O.

C₁₁H₂₀. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 86.29, H 14.18.

Vor der Dehydrierung absorbierte Monohydrat-Schwefelsäure 5 Vol.-Proz. dieser Fraktion. Die Dehydrogenisation wurde unter den oben angegebenen Bedingungen in einem langsamen Wasserstoffstrom durchgeführt und solange fortgesetzt, bis das Katalysat keine Veränderung der Refraktionskonstante mehr aufwies. Es war meistens genügend, die Fraktion 2-mal über den Katalysator zu leiten. Im Anfang stieg die Temperatur des Ofens zufälligerweise auf 330—355°, und die Dehydrierung vollzog sich eine Zeitlang unter anomalen Bedingungen, d. h. bei einer zu hohen Temperatur.

Die Aktivität des angewandten Katalysators wurde auf Grund seines Dehydrierungsvermögen an reinem Cyclohexan geprüft; das letztere wandelte sich schon bei 1-maligem Überleiten über Pt-Kohle bei 310° und einer Zufuhr-Geschwindigkeit von 6 Tropfen pro Minute fast völlig in Benzol ($n_D^{16} = 1.5000$) um.

Das Katalysat hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 160—191°; $d_4^{19.5} = 0.8322$; $n_D^{15} = 1.4687$.

0.0934 g Sbst.: 0.3005 g CO₂, 0.1067 g H₂O.

C₁₁H₂₀. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 87.74, H 12.78.

Beim Stehen wird dieses Katalysat gelblich; es entfärbt Bromwasser und Permanganat, d. h. es enthält gewisse Mengen an Spaltprodukten (Kohlenwasserstoffe ungesättigter Natur); darauf weisen auch die etwas höheren Konstanten im Vergleich zu denen bei den weiter unten beschriebenen normalen Katalysaten hin.

Nach erfolgter Dehydrierung absorbierte Monohydrat-Säure 48.5%; d. h. bei der Dehydrierung bildeten sich 48.5 — 5.0 = 43.5 Vol.-Proz. aromatischer Kohlenwasserstoffe und ungesättigter Spaltprodukte.

Das entaromatisierte Katalysat siedete nach dem Waschen und Trocknen bei 161.5—180.5°; $d_4^{20} = 0.7884$; $n_D^{15} = 1.4349$.

0.1681 g Sbst.: 0.5261 g CO₂, 0.2171 g H₂O.

C₁₁H₂₀. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.36, H 14.45.

2) Fraktion 178.5—182.5°: $d_4^{19.5} = 0.8036$; $n_D^{17.5} = 1.4447$.

0.1141 g Sbst.: 0.3583 g CO₂, 0.1431 g H₂O.

C₁₁H₂₀. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.64, H 14.03.

Vor der Dehydrierung absorbierte das Monohydrat 6.7%. Dehydriert wurde mit demselben Katalysator und unter gleichen Bedingungen wie oben, aber bei einer Temperatur, die nicht über 310° stieg.

⁵⁾ B. 56, 1718 [1923].

Eigenschaften des Katalysats: Sdp. 168—192°; $d_4^{20} = 0.8258$; $n_D^{17.5} = 1.4637$.
 0.0926 g Sbst.: 0.2971 g CO₂, 0.1073 g H₂O. — Gef. C 87.50, H 12.97.

Reagiert nicht mit Bromwasserstoff und Permanganat, fluoresciert in geringem Maße bläulich, riecht nach Naphthalin. Monohydrat absorbiert 40.9%, d. h. bei der Dehydrogenisation bildeten sich 40.9—6.7 = 34.2 Vol.-Proz. an aromatischen Kohlenwasserstoffen. Nach deren Entfernung hatte der nicht mehr dehydrierungsfähige Rest folgende Eigenschaften:

Sdp. 166—184°; $d_4^{19.5} = 0.7884$; $n_D^{19} = 1.4375$.
 0.1780 g Sbst.: 0.5575 g CO₂, 0.2309 g H₂O.
 C₁₁H₂₂. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.42, H 14.52.

3) Fraktion 181—186°: $d_4^{20} = 0.8023$; $n_D^{15} = 1.4446$.
 0.1193 g Sbst.: 0.3735 g CO₂, 0.1508 g H₂O.
 C₁₁H₂₂. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.38, H 14.15.

Diese Fraktion wurde vor der Dehydrogenisation nicht mit Monohydrat, sondern 1-mal mit $\frac{1}{2}$ Vol. schwach rauchender Schwefelsäure (7%) behandelt. Die Dehydrogenisation wurde dann unter denselben Bedingungen wie im vorigen Versuch durchgeführt.

Eigenschaften des Katalysates: Sdp. 175—195°; $d_4^{20} = 0.8240$; $n_D^{15} = 1.4623$.

Entfärbt Bromwasser und Permanganat nicht, riecht nach Naphthalin. Monohydrat-Schwefelsäure absorbiert 32.5% Vol.-Proz. Das entaromatisierte Katalysat siedet bei 168—190°; $d_4^{20} = 0.7955$; $n_D^{15} = 1.4406$.
 0.0995 g Sbst.: 0.3108 g CO₂, 0.1295 g H₂O.
 C₁₁H₂₂. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.19, H 14.58.

4) Fraktion 185—190°; $d_4^{20} = 0.8081$; $n_D^{17.5} = 1.4457$.
 0.1266 g Sbst.: 0.3977 g CO₂, 0.1615 g H₂O.
 C₁₁H₂₂. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.68, H 14.27.

Monohydrat-Säure absorbiert vor der Dehydrierung, die wie im vorigen Versuch durchgeführt wurde, 1%. Nach Beendigung des Versuchs setzten sich im abgekühlten Teile des Rohres reine Naphthalin-Krystalle ab. Somit ist erwiesen, daß Dekahydro-naphthalin ein normaler Bestandteil des Erdöls ist.

Das Katalysat siedete bei 172—194°; $d_4^{20} = 0.8271$; $n_D^{16} = 1.4633$. Es riecht ausgesprochen nach Naphthalin, fluoresciert in geringem Maße, entfärbt Bromwasser und Permanganat nicht. Monohydrat-Säure absorbiert 29.4%, d. h. bei der Dehydrogenisation bildeten sich 29.4—1.0 = 28.4% Vol.-Proz. an aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Nach der Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe siedete der Rest bei 170—192°; $d_4^{19.5} = 0.8006$; $n_D^{15} = 1.4431$.

0.0786 g Sbst.: 0.2467 g CO₂, 0.1029 g H₂O.
 C₁₁H₂₂. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.59, H 14.65.

5) Fraktion 190—196°: $d_4^{20} = 0.8100$; $n_D^{15} = 1.4483$.
 0.0851 g Sbst.: 0.2671 g CO₂, 0.1070 g H₂O.
 C₁₁H₂₂. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.60, H 14.07.

Monohydrat-Säure absorbierte vor der Dehydrierung 2.6%. Die Dehydrogenisation wurde wie üblich in einem schwachen Wasserstoffstrom durch-

geführt und lieferte ein schwach fluorescierendes Katalysat, ebenfalls mit scharf ausgesprochenem Naphthalin-Geruch.

Sdp. 186—204°; $d_4^{20} = 0.8330$; $n_D^{20} = 1.4665$.

0.1122 g Sbst.: 0.3579 g CO₂, 0.1278 g H₂O. — Gef. C 87.00, H 12.75.

Entfärbt Bromwasser und Permanganat nicht. Monohydrat-Säure absorbierte 30%; demnach haben sich bei der Dehydrogenisation 30—2.6 = 27.4 Vol.-Proz. an aromatischen Kohlenwasserstoffen gebildet. Das entaromatisierte Katalysat stellte einen Rest von Kohlenwasserstoffen dar, die der Dehydrierung widerstanden und zwischen 175—196° siedeten; $d_4^{19.5} = 0.8028$; $n_D^{15} = 1.4441$.

0.1820 g Sbst.: 0.5693 g CO₂, 0.2370 g H₂O.

C₁₀H₁₂. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.33, H 14.57.

Bei allen Versuchen wurden jedesmal je 200—300 g der betreffenden Fraktion dehydriert.

Mit Hilfe der katalytischen Dehydrogenisations-Methode ist es also möglich, auch solche Fraktionen des Erdöls zu erforschen, die höher als 150° siedend, gegebenenfalls zwischen 170° und 200°. Außer den hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen enthalten diese Fraktionen in großer Menge andere cyclische Formen, da ein beträchtlicher Teil, der nach der Entaromatisierung zurückbleibt, in allen dem Versuch unterzogenen Fällen, seiner Zusammensetzung nach den monocyclischen Polymethylenen nahe steht. Unsere nächste Aufgabe wird es sein, die chemische Natur dieser interessanten Bestandteile des Erdöls eingehender zu erforschen.

366. O. Kruber und A. Schmitt: Zur Kenntnis der Phenole des Steinkohlen-Teers.

[Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellsch. für Teer-Verwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]
(Eingegangen am 28. Juli 1931.)

Von den Phenolen des Steinkohlen-Teers sind nur die niedersten Glieder bekannt. Schon die Reihe der Xylenole weist Lücken auf, und von den höher-siedenden Phenol-Fraktionen fehlte bisher die Kenntnis ihrer einzelnen Bestandteile so gut wie ganz. In vorliegender Untersuchung stellten wir fest, daß entgegen den vor einigen Jahren von Brückner¹⁾ in der Zeitschrift für angewandte Chemie gemachten Angaben Äthyl-phenole in verhältnismäßig großer Menge in der zwischen 215° und 220° siedenden Fraktion des sog. technischen Xylenols vorkommen. Wir konnten *m*- und *p*-Äthyl-phenol nachweisen und ein Verfahren ausarbeiten, welches ihre präparative Darstellung ermöglicht. Die genannten beiden Äthyl-phenole folgen ihrem Siedepunkt nach dicht auf das gleichfalls von uns dargestellte 1.2-Dimethyl-3-oxy-benzol (2.3-Dimethyl-phenol), welches wohl schon länger als Bestandteil des Kokerei-Teers bekannt sein dürfte²⁾, wenn auch noch kein Verfahren zu seiner Abscheidung beschrieben worden ist. In noch höheren, über 225° siedenden Phenol-Fraktionen fanden wir auch ein Phenol auf, welches die Äthylgruppe als Seitenkette besitzt, nämlich das bisher noch nicht bekannte *symm. m*-Methyl-äthyl-phenol (I). Es ist ebenso wie das ferner von uns beobachtete und rein dargestellte 1.2.4-Trimethyl-6-oxy-benzol (2.3.5-Tri-

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 1928, 1046. ²⁾ vergl. Brückner, a. a. O.