

hitzen über verschiedene Zwischenstufen hinweg das enthaltene Trimethylamin abgibt und in einen Aluminiumwasserstoff der Bruttozusammensetzung AlH_3 übergeht. Dieser Aluminiumwasserstoff besitzt nicht die nach der Stellung im Periodensystem zwischen $(\text{BH}_3)_2$ und $(\text{GaH}_3)_2$ zu erwartende Molekulargröße $(\text{AlH}_3)_2$, sondern $(\text{AlH}_3)_x$, ist also polymer und deshalb zum Unterschied vom gasförmigen Diboran und flüssigen Digallan fest und nichtflüchtig („Poly-aluan“).

Für die Durchführung der Versuche standen uns Mittel und Einrichtungen der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Reichsamts für Wirtschaftsausbau, der Münchener Universitätsgesellschaft und der Einhundertjahrstiftung der Universität München zur Verfügung. Wir danken auch an dieser Stelle herzlichst für die gewährte Unterstützung.

272. Robert Schwarz: Die pyrogene Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg/Pr.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1942.)

Während dem Menschen von der Natur in reichlichster Menge aliphatische und auch ringförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe (Methane und Cyclohexane oder Naphthene) in Form des Erdöls geliefert werden, ist er betreffs der Aromaten, des Benzols und seiner Homologen fast vollständig auf künstliche Erzeugung angewiesen. Die in geringer Menge in einigen Erdölen Rumäniens, Galiziens und Borneos vorkommenden aromatischen Kohlenwasserstoffe spielen keine bedeutende Rolle. Nach wie vor sind Teer und Gas, wie sie bei der Verkokung der Steinkohle anfallen, die einzigen praktisch bedeutungsvollen Quellen für cyclische Kohlenwasserstoffe, wobei man sich gegenwärtig halten muß, daß in ihnen auch nur ein wenige Prozent betragender Anteil an Benzol und Toluol vorhanden ist. Die einfachsten Aromaten sind es aber, die heute besonders begehrt sind, Benzol und Toluol als Ausgangsstoffe zahlreicher aromatischer Verbindungen und als Komponenten des Motortreibstoffs, das Toluol ferner als Grundlage eines der wichtigsten Sprengstoffe, des Trinitrotoluols oder „Trotyls“, und das Styrol als Material für die aus den Polystyrolen gebildeten Kunstharze.

Wenn wir nun heute in der Lage sind, durch Hochdruckhydrierung und durch die Synthese nach Fischer-Tropsch bedeutende Mengen von Benzin-kohlenwasserstoffen als Ergänzung oder Ersatz der natürlichen Erdölparaffine darzustellen, so muß der Wunsch wach werden, auch für die Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe ein ökonomisches synthetisches Verfahren zu besitzen.

Bereits im Jahre 1858 hat M. Berthelot¹⁾ den prinzipiellen Weg hierzu gewiesen, als er fand, daß viele aliphatische Verbindungen, insbesondere das Acetylen, beim Durchleiten durch glühende Röhren in aromatische Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden. Diese wichtige Erkenntnis ist fast ein halbes Jahrhundert wenig beachtet geblieben. Erst im Jahre 1912 griff

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **111**, 471 [1890]; Jahresber. über die Fortschritte d. Chemie **1866**, 516; Ann. Chim. Physique [4] **9**, 446, 469 [1866]; **12**, 54, 64 [1867]; A. **139**, 273 [1866].

R. Meyer²⁾ die pyrogene Kondensation des Acetylens erneut an und wies in ausgedehnten Versuchen nach, daß man aus Acetylen allein und in Mischung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff über 30 aromatische und heterocyclische Verbindungen erhalten könne, so daß der Acetyleneer eine dem Steinkohlenteer sehr ähnliche Zusammensetzung aufweise. Die Teerausbeute betrug bei den Versuchen R. Meyers im günstigsten Falle 60% vom Gewicht des Acetylens. Es überwogen aber, da im besten Falle etwa 20% des Teergewichts an Benzol erhalten werden konnten und insbesondere Toluol und Styrol ganz zurücktraten, die praktisch weniger erwünschten höherkondensierten Kohlenwasserstoffe wie Naphthalin und Anthracen.

Ein Jahrzehnt später, im Jahre 1923, veröffentlichte N. Zelinsky³⁾ eine Untersuchung über die „Kontakt-Kondensation“ des Acetylens. Seine Versuche, bei denen er erstmalig einen Katalysator, nämlich aktivierte Holzkohle bei der Acetylenkondensation in Anwendung brachte, gingen von dem Gedanken aus, daß Druckerhöhung den unter Volumenverminderung verlaufenden Kondensationsprozeß günstig beeinflussen müsse. Da aber das Acetylen schon bei geringer Steigerung des Drucks eine erhöhte Explosivität zeigt, wollte er den direkten Druck durch einen indirekten ersetzen, d. h. die Kondensation in Gegenwart eines stark porösen Körpers vornehmen, in dessen Capillarsystem lokale Druckerhöhung zu erwarten war. Die Ergebnisse Zelinskys weichen in der Tat von denen R. Meyers in günstigem Sinne ab. Die Ausbeute an Benzol konnte auf 35% gesteigert werden. Der Gehalt an Toluol betrug nicht über 4%, der an *p*-Xylol 0.4%. Styrol wurde zwar nachgewiesen, seine Menge aber nicht ermittelt. Bemerkenswert ist, daß Zelinsky schon damals den Gedanken einer Benzinsynthese aus Acetylen hatte und ihn dadurch verwirklichte, daß er das Leichtöl seines Acetyleneers über Nickel hydrierte und so ein Gemenge cyclischer Kohlenwasserstoffe mit überwiegendem Cyclohexangehalt vom Sdp. 70—110° erhielt.

Bei dem hohen Energieaufwand, den die Darstellung des Calciumcarbids erfordert, wird zweifellos die Benzolsynthese aus Acetylen niemals ein ökonomisches Verfahren werden können. Wohl aber könnte dieses Ziel erreichbar sein, wenn erstens wertvolle und auch auf anderem Wege nicht leicht darstellbare aromatische Kohlenwasserstoffe in erhöhtem Ausmaß gewonnen werden könnten und das Benzol sozusagen als Nebenprodukt entstünde, wenn zweitens das Acetylen nicht aus Calciumcarbid, sondern aus einem energiearmen billigen Material (also beispielsweise aus Methan oder Äthylen) hergestellt werden würde.

Um zunächst den ersten Teil dieser Forderung zu klären, wurden Versuche unternommen, die darauf hinzielten, die Pyrolyse des Acetylens in Richtung auf eine erhöhte Benzol-, Toluol- und Styrolausbeute zu lenken. Hierzu war es erforderlich, die Versuchsbedingungen in verschiedensten Richtungen zu variieren, den Einfluß von Temperatur, Druck, Strömungsgeschwindigkeit und Fremdgas zu untersuchen und die Wirkungsweise verschiedenartiger Katalysatoren zu erproben. Von besonderer Wichtigkeit schien es auch, eine Apparatur zu verwenden, die es im Gegensatz zu den bisher stets benützten „glühenden Röhren“ gestatten würde, die stark endothermen und daher unbeständigen Verbindungen möglichst bald nach ihrer Bildung den Einfluß

²⁾ B. 45, 1609 [1912]; 46, 3183 [1913]; 47, 2765 [1914]; 50, 422 [1917]; 51, 1571 [1918]; 53, 1261 [1920].

³⁾ C. 1923 I, 1170; B. 57, 264 [1924]; Compt. rend. Acad. Sciences 177, 882 [1924].

der Wärme zu entziehen und so Zersetzung und weitergehende Kondensationen zu verhindern.

Was den letzten Punkt betrifft, so hat sich bei ähnlich gelagerten Fällen das Prinzip der heißkalten Röhre von St. Claire-Deville oftmals bewährt. Ich selbst machte davon erstmalig in Form einer von mir als „Abschreckrohr“ bezeichneten Apparatur Gebrauch, als es sich darum handelte, höhere Siliciumchloride aus dem Tetrachlorid auf thermischem Wege darzustellen⁴⁾. Der im Abschreckrohr erzielte gute Erfolg, der seinen Ausdruck in der Auffindung eines ungewöhnlich langkettigen Chlorids der Formel $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ — des höchstmolekularen und langkettigsten Gebildes der anorganischen Chemie überhaupt — fand, führte dazu, diesen Apparat auch für pyrogene Studien an Kohlenstoffverbindungen zu verwenden⁵⁾.

Das ursprünglich aus Kupfer gebaute mehrfach modifizierte Abschreckrohr nahm schließlich in Form eines Quarzglasgerätes eine ebenso einfach zu handhabende wie betriebssichere Ausführungsform an. Die Heizung erfolgt durch einen zentrisch geführten Silitstab mit Stromzuführungen aus V2A-Stahl. Die wassergekühlte Innenwand des Ofens liegt von dem glühenden Silitstab nur 14.5 mm entfernt, so daß also in dem Gasraum ein bedeutender Temperatursprung herrscht.

Führt man die Pyrolyse des Acetylens in dieser Apparatur bei einer Stabtemperatur von etwa 600° durch, so erhält man ganz ähnliche Ergebnisse wie die oben erwähnten älteren Autoren. Das unverdünnte Gas gab bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Stde. und einer Stabtemperatur von 600° die gute Gesamtausbeute von 62%, doch bestanden nur 10% des Teeres aus Benzol. Der Mittel- und Schwerölanteil betrug 89%. Eine Verdünnung des Acetylens mit Wasserstoff im Verhältnis 1:1 zeitigte bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit des Acetylens einen Anstieg des Benzols auf 36% und ein Absinken der Mittel- und Schwerölfraktion auf 63%. Diese Ausbeutezahlen stehen den von Zelinsky erhaltenen sehr nahe.

Das Absinken des Mittelölwerts bei Verdünnung mit einem Fremdgas ist offenbar so zu deuten, daß die reaktionsfähigen Moleküle weniger oft zusammenstoßen und daher die Bildung komplizierterer höherer Kohlenwasserstoffe in den Hintergrund tritt. Die primären Reaktionsprodukte werden durch Kondensation an der kalten Wand den Sekundärreaktionen entzogen. Dieser Anschauung entsprechend müßte unter stark vermindertem Druck die Ausbeute an Reaktionsprodukten überhaupt und im besonderen an höheren Kohlenwasserstoffen stark zurückgehen. Dies ist in der Tat der Fall, wie ein Versuch mit reinem Acetylen, das unter einem Druck von 60 mm stand, zeigte. Bei ihm wurden überhaupt nur 3.7% der eingesetzten Acetylenmenge zu flüssigen Reaktionsprodukten umgesetzt und in ihnen war das Verhältnis von Leichtöl zum Mittelöl nach 13:1 (gegenüber 1:8 bei Normaldruck) verschoben. Wegen der absolut schlechten Ausbeuten kommt freilich ein Arbeiten unter vermindertem Druck praktisch nicht in Betracht, wohl läßt sich aber ein ähnlicher Effekt durch den Zusatz eines indifferenten Fremdgases erzielen. Als solches wurde bei späteren Versuchen meist Kohlendioxyd verwendet. Dieses Gas erwies sich in der Tat als indifferent. Eine theoretisch denkbare Reaktion des Kohlendioxyds mit Acetylen, die zur Bildung von Propiolsäure oder

⁴⁾ R. Schwarz u. H. Meckbach, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **232**, 241 [1937].

⁵⁾ R. Schwarz u. D. Pflugmacher, Journ. prakt. Chem. [2] **156**, 205 [1940]; **158**, 1 [1941]; **161**, 137 [1942].

Acetylendicarbonsäure hätte führen können, wurde nicht beobachtet. Der für die späteren Versuche mit Katalysatoren als Vergleich heranzuziehende Grundversuch mit Acetylen und Kohlendioxyd im gleichen Volumenverhältnis bei einer Strömungsgeschwindigkeit von je 4 l/Stde. und einer Temperatur von 600°, ergab bei befriedigend rekonstruierbaren Zahlen eine Gesamtausbeute von 43%. Der Teer bestand aus 40% Benzol, 2.3% Toluol, 1.0% Xylol, 1% Styrol und 52% Mittel- und Schweröl.

Um den Einfluß von Katalysatoren auf die Pyrolyse des Acetylens zu studieren, wurde der Innenraum des Abschreckrohres mit Bimssteinstücken gefüllt. Auf den Bimsstein wurden dann die verschiedenen Kontaktsubstanzen aufgetragen. Schon der Bimsstein selbst als Katalysatorträger zeitigt einen im Sinne der Problemstellung günstigen Effekt. Zwar sinkt bei dem in seiner Wirkungsweise stark veränderten gefüllten Abschreckrohr die Gesamtausbeute ab, sie beträgt nur noch rund 25%, dafür aber erhält der Teer eine günstigere Zusammensetzung. Die hochsiedenden Anteile sinken auf etwa 35%, das Benzol steigt auf 57%, die Styrolmenge auf 4%, zeigt also eine Vervielfachung gegenüber dem Grundversuch. Die Toluolmengen bleiben dieselben.

Bei der Auswahl der Katalysatoren ist man naturgemäß, wie meist in derartigen Fällen, auf reine Empirie angewiesen. Es wurde eine sehr große Zahl von Stoffen und Stoffklassen erprobt, wobei sich ergab, daß manche einen ungünstigen, manche einen günstigen Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausübten.

Als unbrauchbar erwiesen sich solche Metallverbindungen, die leicht zum Element reduziert oder zum Carbid umgewandelt werden und dann eine katalytische Zersetzung des Acetylens unter erheblicher Rußbildung bewirkten, so z. B. Nickel, Cadmium und Mangan, die in Form ihrer Carbonate zur Anwendung kamen. Eine ungünstige Wirkung hatten ferner Zinkcarbonat und Chromoxyd, sei es allein oder in Mischung mit Erdalkalicarbonaten. Aus dem Rahmen fiel hier nur das recht günstig wirkende Gemisch Bariumcarbonat-Zinkcarbonat, das uns erstmalig die bedeutende Erhöhung der Styrolausbeute auf 7% bescherte und die Toluolausbeute auf 5% steigerte. Dieser Effekt dürfte freilich im wesentlichen auf Rechnung des Bariumcarbonats gehen, das schon für sich allein einen recht günstigen Einfluß hat. Das gleiche gilt für Kaliumcarbonat und gefälltes Aluminiumoxyd.

Das Optimum wurde mit Vanadinpentoxyd erreicht, dessen Anwesenheit folgende Zusammensetzung des Teers zur Folge hatte: Benzol 66%, Toluol 8%, Xylol 2%, Styrol 7%.

Grundversuch (A) und Optimalversuch (O) sind der Übersichtlichkeit halber in der nachstehenden Tafel noch einmal nebeneinander gestellt. In ihr befinden sich in Zeile 3 und 4 die auf absolute Werte, d. h. auf Prozente des eingesetzten Acetylens umgerechneten Zahlen, die man für ein objektives Urteil benötigt, da ja die Gesamtausbeuten an Teer bei den beiden Versuchsreihen verschieden hoch, und zwar ungünstiger beim katalysierten Versuch liegen. Aus den Absolutzahlen ergibt sich mithin eine Verdoppelung der Toluol- und eine Verdreifachung der Styrol-Ausbeute, wobei freilich zu berücksichtigen ist, daß das nichtumgesetzte Acetylen in den Prozeß zurückgeführt und erfaßt werden kann, so daß schließlich doch im Endeffekt eine bedeutende Überlegenheit des katalysierten Versuchs zu Tage tritt.

Tafel 1.

Versuch	Gesamt- ausbeute	Benzol	Toluol	Xylol	Styrol	Mittel- und Schweröl
A	43.7	40.4	2.3	1.0	1.4	52.3
O	26.4	66.2	7.9	2.0	6.8	9.1
A	—	17.7	1.0	0.5	0.6	22.9
O	—	18.0	2.0	0.5	1.8	2.4

Nachdem bisher nur von den am stärksten interessierenden Kohlenwasserstoffen der Fraktionen zwischen 75° und 150° die Rede gewesen ist, sollen nun einige Angaben über die Zusammensetzung der niedrigeren und höheren Fraktionen folgen.

Was zunächst die tiefsiedenden Anteile angeht, so wurden bei der Fraktionierung Destillate vom Sdp. 20—25° und 36—40° erhalten. Ihre Charakterisierung erfolgte durch Dampfdichtebestimmungen und Analyse der Brom-Additionsprodukte. Hierdurch wurden sie als Methylallen (Sdp. 19°) und Isopren (Sdp. 36°) erkannt. Ihre Menge lag zwischen 1 und 3%. Mit diesen beiden Kohlenwasserstoffen wurden erstmalig im Acetyleneer aliphatische ungesättigte Verbindungen ermittelt. Zu ihnen gesellt sich noch, wie durch eine Raman-Spektralanalyse, die Hr. J. Goubeau, Göttingen, durchführte, festgestellt wurde, das 2,3-Dimethyl-butadien, das mit dem Sdp. 69.5° in die Benzolfraction gehört und in ihr gefunden wurde.

Von höher siedenden Kohlenwasserstoffen wurde in den auf das Styrol folgenden Fraktionen Mesitylen, Inden, *m*-Divinyl-benzol (dieses durch das Raman-Spektrum), Diphenyl und Fluoren, in der Hauptsache selbstverständlich das stets in größeren Mengen anfallende Naphthalin festgestellt.

Nachdem durch diese Versuche festgestellt ist, daß es mit geeigneter Ofenkonstruktion und bei Anwendung wirksamer Katalysatoren möglich ist, wertvolle aromatische Kohlenwasserstoffe in bedeutend besserer Ausbeute als bisher zu gewinnen, erhebt sich, wie schon oben angedeutet, die zweite Frage nach einer ökonomischeren Darstellungsweise des Acetylens.

In Amerika und Rumänien, wo die Natur selbst Erdgase, die aus Paraffinkohlenwasserstoffen, wie Methan, Äthan, Propan, bestehen, zur Verfügung stellt, führt man eine pyrogene Umwandlung dieser Kohlenwasserstoffe zum Acetylen durch. Nach O. Nicodemus⁶⁾ ähnelt das Verfahren der bekannten Schönherrschen Stickoxydsynthese im elektrischen Lichtbogen. In beiden Fällen besteht zwischen Bildung und Zerfall ein Gleichgewicht, das eingefroren werden muß, d. h. das bei hoher Temperatur gebildete Acetylen muß schnell aus der Reaktionszone herausgeführt und abgekühlt werden. Bei Benützung des elektrischen Lichtbogens als Heizquelle soll je nach dem Ausgangsgas hierbei ein 15- bis 30-proz. Acetylen erhalten werden. Da nun auch in Deutschland in den Kokereien und bei der Benzinherstellung niedere Paraffinkohlenwasserstoffe abfallen, wäre die Möglichkeit der Acetylen-gewinnung auf diesem Wege auch bei uns gegeben. Jedoch ist auch bei diesem Prinzip infolge des anzuwendenden Lichtbogens ein sehr hoher elektrischer Energieaufwand notwendig und das Verfahren offenbar durchaus noch nicht ökonomisch.

Ein technisch ebenfalls in großen Mengen anfallendes Nebenprodukt ist das Äthylen. Es findet sich zu etwa 2% und darüber im Kokereigas und

⁶⁾ Angew. Chem. 49, 787 [1936].

könnte m. E. ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Acetylendarstellung bilden. Bereits im Jahre 1908 haben Bone und Covard⁷⁾ den thermischen Zerfall des Äthylens untersucht und als Zerfallsprodukte Wasserstoff, Methan und Acetylen festgestellt. Eigene Versuche unter Verwendung des auch für diesen Zweck zweifellos sehr geeignet erscheinenden Abschreckrohres haben ergeben, daß bereits bei einer Temperatur von 870° unter gleichzeitiger geringer Teerbildung 25% des Äthylens in Acetylen umgewandelt werden.

Somit wäre ein Weg gezeigt, wie man unter Vermeidung des energieschluckenden Calciumcarbids von der Steinkohle zunächst zum normalen Teer und anschließend über das gleichzeitig gewonnene Äthylen nach dessen Umformung zu Acetylen mit Hilfe des hier geschilderten Kontakt-Abschreck-Verfahrens zu einem an Toluol und Styrol reichen Acetyleneer gelangen könnte.

273. Constantin Cândea und Filofteia Dobrescu: Die Kondensation der Oxybenzaldehyde und Nitrobenzaldehyde mit 2,7-Dinitro-fluoren.

[Aus d. Chem. Institut d. Polytechnikums Timișoara (Rumänien).]

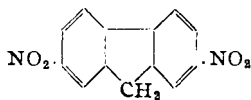
(Eingegangen am 16. November 1942.)

In einer im Bulletin der Rumänischen Akademie der Wissenschaften¹⁾ erschienen Arbeit veröffentlichten wir die Ergebnisse über die Kondensation des Mononitrofluorens mit Oxybenzaldehyden.

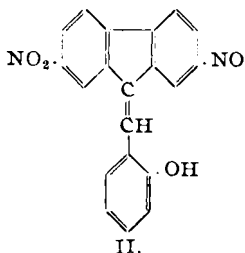
Dinitrofluoren kondensiert sich mit Oxybenzaldehyden in Anwesenheit von Piperidin. Bei den ersten Versuchen in dieser Richtung wurden 9-[*p*-Oxybenzal]-2-nitro-fluoren und das entsprechende Benzoyl-Derivat dargestellt²⁾.

Während die Kondensation aromatischer Oxyaldehyde im allgemeinen mit Natriumäthylat durchgeführt wird, wurden im vorliegenden Fall keine guten Ergebnisse erzielt. Nach Stieglitz³⁾ bilden diese Aldehyde mit Natriumäthylat schwer lösliche Verbindungen und werden so der eigentlichen Reaktion entzogen. Bei Gegenwart von Piperidin als Kondensationsmittel verlaufen die Reaktionen normal.

In vorliegender Arbeit beschreiben wir Versuche, die mit Dinitrofluoren ausgeführt wurden.



I.



II.

2,7-Dinitro-fluoren (I) wurde nach Angaben von H. Emde⁴⁾ dargestellt. Gelblichweiße Nadeln aus Eisessig, die ein wenig gelber sind als das 2-Nitro-fluoren. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 233°.

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **93**, 1216 [1908].

¹⁾ Bd. V, Nr. 1—2.

²⁾ C. Cândea u. E. Macovski, Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 1703 [1935], [5] **3** 1761 [1936].

³⁾ B. **53**, 1232 [1920].

⁴⁾ C. 1515 II 277