ETH zürich

ETH Library

Ueber katalytische Dehydrierungen von Hydroazulenen in der Gasphase

Doctoral Thesis

Author(s):
Kovats, Ervin S.

Publication date:
1956

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000150905

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Prom. Nr. 2315

Über katalytische Dehydrierungen von Hydroazulenen in der Gasphase

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

ERVIN KOVÁTS
dipl. Ing.-Chem. E. T. H.
Ungarischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. Hs. H. Günthard
Korreferent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Juris-Verlag Zürich
1956

Nagynénémnek és nagybátyámnak
szeretettel

An dieser Stelle möchte ich

Herrn Prof. Dr. L. Ruzicka
Herrn Prof. Dr. Pl. A. Plattner
Herrn Prof. Dr. Hs. H. Günthard
Herrn P.-D. Dr. A. Fürst

für ihre Unterstützung und ihr wohlwollendes Interesse, das sie meiner Arbeit entgegenbrachten, meinen besten Dank aussprechen.

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung

I. Herstellung von Ausgangsmaterialien 6
1. Theoretischer Teil 6
2. Experimenteller Teil 11
3. Zusammenfassung 14

II. Dehydrierungsversuche 15
1. Beschreibung der Apparatur 15
a) Kontaktofen 15
b) Versuchsanordnung und Messgeräte 17
2. Substanzen 18
3. Herstellung des Palladiumkohle-Katalysators . . . 19
4. Anlage, Ausführung und Auswertung der Versuche . . 19
5. Resultate und Diskussion 21
a) Verhalten der Katalysatoren für Versuche unter festen Bedingungen 21
b) Versuche zur Verbesserung der Ausbeute . . . 24
c) Kinetische Untersuchungen der Ein- und Ausschaltvorgänge 27
6. Zusammenfassung 28

III. Untersuchung der Katalysatoren 29
1. Experimenteller Teil 29
a) Aufnahme von Isothermen 29
b) Auswertung der Isothermen 30
2. Zusammenstellung und Auswertung der Resultate . . 32
3. Zusammenfassung 35

Einleitung

Die Dehydrierung perhydrierter Azulene und ihrer Derivate bietet bekanntlich gewisse Schwierigkeiten. Während beispielsweise Guajol bereits bei milden Bedingungen (ca. 220°) mit Schwefel dehydriert werden kann, ergibt die Dehydrierung von Perhydroazulen mittels Palladium-Kohle — wie sie bei der erstmaligen synthetischen Darstellung von Azulen durch Pfau und Plattner[1] eingeführt wurde — bei Temperaturen von 250—300° C neben beträchtlichen Mengen von Naphtalin nur eine geringe Ausbeute von rund 2—5% an Azulen. Später lieferten vereinzelte, nicht reproduzierbare Dehydrierungsversuche aus bisher nicht abgeklärten Gründen Ausbeuten bis zu 15%[2].

Auf Grund einer ersten orientierenden Arbeit[3], welche die Vorteile einer Dehydrierung in der Gasphase deutlich werden liess, schien es lohnend, die folgenden Hauptprobleme einer näheren Untersuchung zu unterziehen:

1. Herstellung grösserer Mengen von Perhydroazulenderivaten und von verschiedenen Hydro-azulenen in möglichst reiner Form.
2. Herstellung von Katalysatoren mit grosser und reproduzierbarer Wirksamkeit.
3. Schaffung apparativer Hilfsmittel zur reproduzierbaren Durchführung von Dehydrierungsversuchen und deren Anwendung beim Studium der Dehydrierungsreaktionen verschiedener Hydroazulene.
4. Erzielung hoher reproduzierbarer Ausbeuten bei der Dehydrierung der sub 1 erwähnten Verbindungen in der Gasphase.
5. Kennzeichnung der Katalysatoren durch die Messung von Stickstoff-Adsorptionsisothermen bei tiefen Temperaturen.

In der vorliegenden Promotionsarbeit werden die Resultate der Versuche dargestellt, die bei der Bearbeitung der oben aufgezählten Probleme erhalten wurden.

---

1 Siehe z. B. *A. Pfau* und *Pl. A. Plattner*, Helv. **20**, 224 (1935).

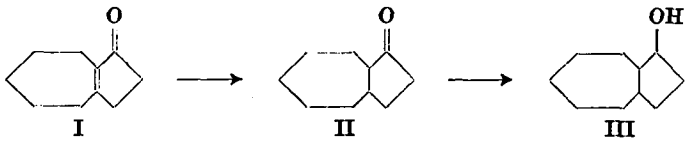
2 Private Mitteilung von Herrn Prof. *Pl. A. Plattner* und P.-D. *Dr. A. Fürst.*

3 *Hs. H. Günthard, R. Süess, L. Marti, A. Fürst* und *Pl. A. Plattner*, Helv. **34**, 959 (1951).

I. HERSTELLUNG VON AUSGANGSMATERIALIEN

Vor einiger Zeit wurde über Dehydrierungsversuche von Hydro-azulenen mit Palladiumkohle-Katalysator berichtet[4]). Die Dehydrierungen wurden in einem Kontaktofen unter gut kontrollierbaren Bedingungen durchgeführt. Dabei konnte die Ausbeute an Azulen im Vergleich zu den früheren Resultaten merklich gesteigert werden. Zur Weiterführung der aussichtsreichen Dehydrierungsversuche[5]) war die Herstellung grösserer Mengen Ausgangsmaterialien notwendig. Dabei ergab sich die Gelegenheit, einige hydrierte Azulenderivate etwas genauer zu untersuchen.

Die Hydrierung der Doppelbindung im $\Delta^{1,7}$-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on (I)[6]) führt zum gesättigten Keton II, die anschliessende Reduktion der Ketogruppe zum Alkohol III. Entsprechend der Anzahl der Asymmetriezentren sind theoretisch zwei verschiedene Ketone der Konstitution II und vier Alkohole III möglich. Diese unterscheiden sich in der Konfiguration am Kohlenstoffatom 8 des Bicyclo-[0,3,5]-decan-Gerüstes.



Wird die Hydrierung des ungesättigten Ketons I mit Platin-Katalysator in Eisessig nach dem Verbrauch von einem Mol Wasserstoff abgebrochen, so lässt sich aus dem Hydrierungsprodukt zur Hauptsache ein gesättigtes Keton II isolieren. Die Aufnahme des zweiten Mols Wasserstoff bei Zimmertemperatur erfolgt langsam, und das

[4]) *Hs. H. Günthard, R. Süess, L. Marti, A. Fürst & Pl. A. Plattner*, Helv. **34**, 959 (1951).

[5]) Vgl. die folgende Mitteilung.

[6]) *Pl. A. Plattner & G. Büchi*, Helv. **29**, 1608 (1946).

dabei entstehende Präparat ist uneinheitlich. Aus dem Hydrierungsgemisch konnten durch Destillation unter vermindertem Druck neben einem Bicyclo-[0,3,5]-decan (IV) nur ein Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on (II) und zwei Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-ole (Smp. 41° (IIIa) und Smp. 29° (IIIb)) isoliert werden.

Um Hinweise auf die sterischen Verhältnisse in diesen Verbindungen zu erhalten, haben wir ihre Molekularrefraktionen bestimmt, in der Annahme, dass die Abweichungen von den berechneten Werten parallel verlaufen würden, wie bei den Derivaten der cis- und trans-Hydrindane bzw. Dekaline[1]).

Tabelle 1.

Substanz	M_C		M_D		M_F		$\overline{EM}$[2])
	Ber.	Exp.	Ber.	Exp.	Ber.	Exp.	
Bicyclo-[0,3,5]-decan (IV)	43,80	43,79	43,98	44,01	44,45	44,47	+0,01
Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on (II)	43,80	43,78	43,99	43,99	44,47	44,47	−0,01
Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-ol-trans-acetat (IIIa) . .	54,52	54,32	54,75	54,56	55,33	55,14	−0,19
Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-ol-cis-acetat (IIIb). . . .	54,52	54,36	54,75	54,79	55,33	55,19	−0,15

In der Tab. 1 sind die berechneten und gefundenen Molekularrefraktionen zusammengestellt; beim Bicyclo-[0,3,5]-decan treten praktisch keine Abweichungen vom berechneten Wert auf, die Acetate der beiden Alkohole[3]) zeigen eine kleine negative Exaltation[4]) (EM). Es handelt sich demnach bei diesen Verbindungen wahrscheinlich um Derivate des cis-Bicyclo-[0,3,5]-decans (IV). Wir möchten jedoch betonen, dass für die cis-Verknüpfung der Ringe gegenwärtig noch kein zwingender Beweis vorliegt[5]).

Ein Anhaltspunkt zur Beurteilung der relativen Lage der Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 8 zur Ringverknüpfung am Kohlenstoffatom 7 ergab sich aus dem Verlauf der vergleichenden Verseifung der Acetate[6]). Das Acetat des höherschmelzenden Alkohols (Smp. 41°) liess sich deutlich langsamer verseifen als das entsprechende Derivat des Isomeren (Smp. 29°). Nach den Modellbetrachtungen könnte für

---

[1]) *W. Hückel, M. Sachs, J. Yantschulewitsch & F. Nardel,* A. **518**, 155 (1935); *W. Hückel, R. Schlüter, W. Doll & F. Reimer,* A. **530**, 166 (1937); *W. Hückel,* A. **441**, 1 (1925); *R. P. Linstead,* Ann. Repts. **32**, 310 (1935).

[2]) n_C und n_F wurden bei der Wasserstoff-C- bzw. -F-Linie gemessen. $\overline{EM}$ ist die mittlere Exaltation.

[3]) Die beiden Alkohole sind bei Zimmertemperatur fest.

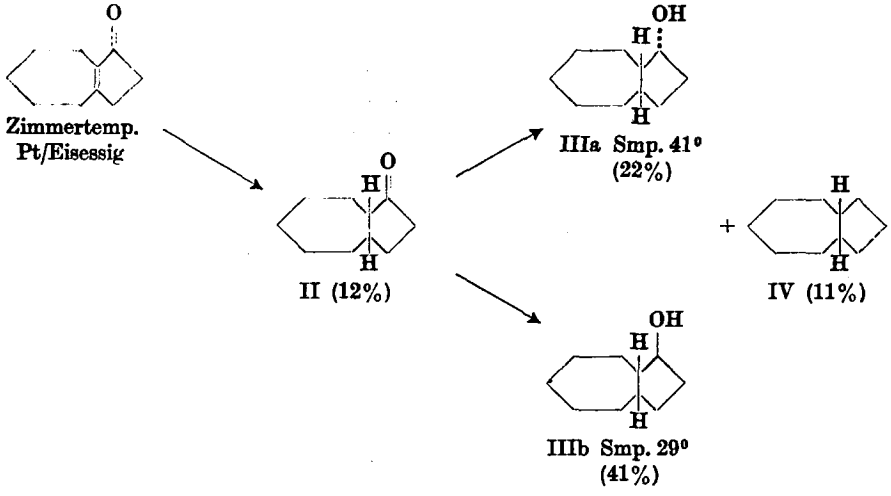
[4]) Die trans-Verknüpfung der beiden Ringe in der Hydrindan- und Dekalin-Reihe ruft eine positive Exaltation hervor.

[5]) Vgl. *Pl. A. Plattner, A. Fürst & K. Jirasek,* Helv. **29**, 730 (1946).

[6]) Vgl. den experimentellen Teil.

den höherschmelzenden Alkohol die Formel IIIa und für den tieferschmelzenden die Formel IIIb zur Diskussion gestellt werden.

Danach würde die Hydrierung von I folgendermassen verlaufen[1]):



Bei der Dehydratisierung des Gemisches der Bicyclo-[0,3,5]-decanole IIIa und IIIb[2]) mit Phosphorpentoxyd in Benzol entstand ein komplexes Gemisch, in welchem nach der Destillation in einer hochleistungsfähigen *Podbielniak*-Kolonne durch Bestimmung der IR.-Spektren der Fraktionen fünf verschiedene ungesättigte Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden konnten.

Drei dieser Präparate lieferten bei der katalytischen Hydrierung (Pt-Eisessig) das bereits erwähnte cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan (IV). Sie besitzen danach noch das unveränderte Kohlenstoffgerüst der Ausgangsstoffe. Die IR.-Spektren dieser ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Fig. 2) liefern Hinweise auf ihre Konstitution V, VI und VII (Fraktionen 5—8[3]), 9—12 und 13—29[4])), welch letztere allerdings noch durch weitere Versuche überprüft werden müsste.

Die höchstsiedenden Anteile der Wasserabspaltungsprodukte bestehen zum grössten Teil aus einem Gemisch aus viel $\Delta^{9,10}$-Oktalin und

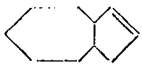
[1]) Die angegebenen Ausbeuten wurden bei einer durchschnittlichen Hydrierungsdauer von 40 Std. bei Zimmertemperatur erzielt.

[2]) Das verwendete Präparat, das noch etwas gesättigtes Keton II enthielt, entspricht den Fraktionen 20—59 (vgl. den experimentellen Teil).

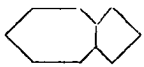
[3]) Das IR.-Spektrum der Fraktionen 5—8 zeigt die Anwesenheit von ketonischen Anteilen an (ca. 5%).

[4]) Beim Versuch, durch Hydrierung der Fraktionen 13—19 (Konstitution VII?) mit stark alkalischem *Raney*-Nickel zum stereoisomeren Perhydro-azulen zu gelangen, konnte ebenfalls nur der bereits erwähnte, gesättigte Kohlenwasserstoff IV isoliert werden. Es scheint demnach, dass bei der Hydrierung eine der beiden möglichen Ringverknüpfungen bevorzugt wird.

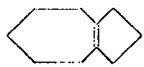
wenig von dem $\Delta^{1,9}$-Isomeren, wie dies aus dem IR.-Spektrum hervorgeht. Die Hydrierung dieser Fraktionen mit Platinkatalysator in Eisessig führte zu einem Gemisch (ca. 1:1) von cis- und trans-Dekalin (IR.-Spektrum).



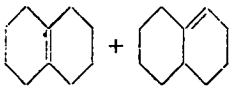
V (5%)



VI (9%)



VII (35%)



VIII (9%)

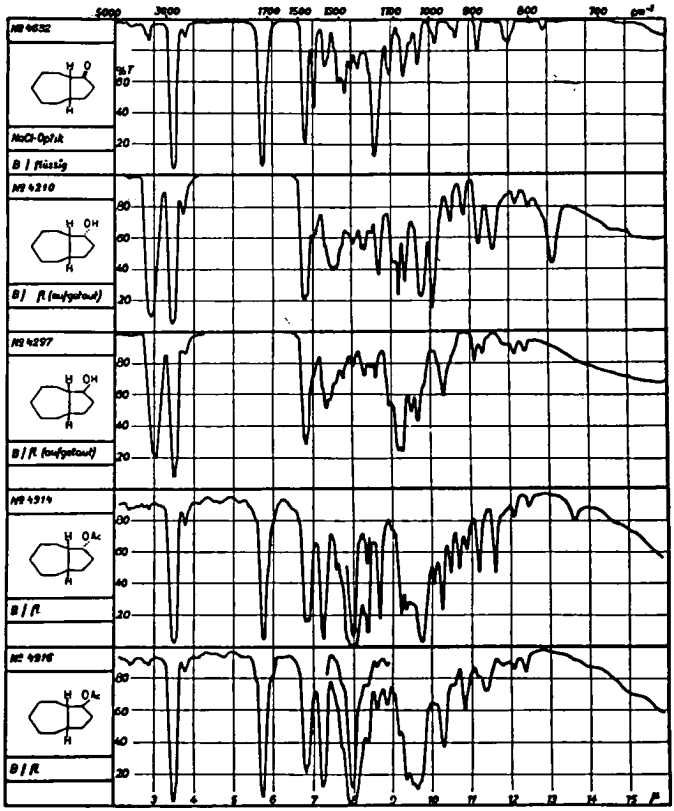


Fig. 1.
Infrarot-Spektren[1]).

[1]) Die Spektren wurden von Hrn. *A. Hübscher* auf einem *Baird*-Double-beam-Spektrophotometer aufgenommen.

Die Dehydratisierung ist demnach mit einer transanularen[1]) Umlagerung des Bicyclo-[0,3,5]-Gerüstes in das Bicyclo-[0,4,4]-System verbunden[2]). Für diese Umlagerung lassen sich gemäss der Stereochemie der Alkohole IIIa und IIIb verschiedene Mechanismen in Betracht ziehen. Im Falle von IIIb (Hydroxylgruppe in cis-Stellung) könnte sie durch eine 1,3-Wasserstoffwanderung[3])[4]) eingeleitet werden, während im Falle von IIIa die sterische Lage eine zweimalige 1,2-Wasserstoffwanderung wahrscheinlich macht. Die Abklärung dieser Möglichkeiten bedarf weiterer Versuche.

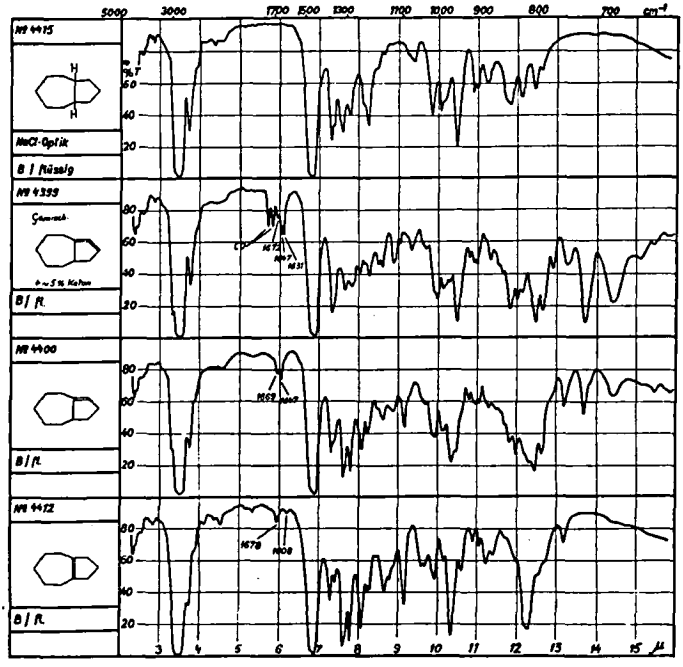


Fig. 2.
Infrarot-Spektren der Kohlenwasserstoffe.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Hrn. *W. Manser ausgeführt.*

[1]) Über transanulare Reaktionen vgl. die Arbeiten von *V. Prelog* und Mitarb., z. B. *V. Prelog & K. Schenker*, Helv. **36**, 1181 (1953).

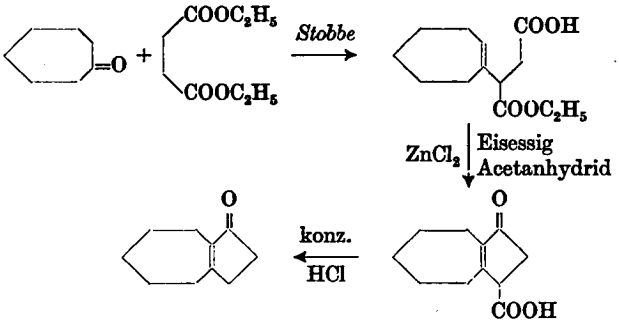
[2]) Auch der umgekehrte Weg, die Umlagerung des Bicyclo-[0,4,4]-Systems in das Hydroazulen-Gerüst, ist bekannt. Vgl. *A. Eschenmoser*, Diss. ETH., 1952.

[3]) Das $\Delta^{9,10}$-Octalin kann aus dem $\Delta^{1,9}$-Isomeren unter Einwirkung von Säuren entstehen.

[4]) *S. Beckmann & R. Bamberger*, A. **580**, 198 (1953).

Experimenteller Teil[1]).

Herstellung von $\Delta^{1,7}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen-8-on[2]). Die von *Plattner & Büchi* zur Herstellung des Ketons angegebenen Bedingungen wurden modifiziert, wodurch eine bessere Ausbeute erzielt werden konnte.



Kondensation von Cycloheptanon mit Bernsteinsäure-diäthylester nach *Stobbe*. Unter Kühlen und Rühren wurden portionenweise 82 g Kalium in 1800 cm³ tert. Butyl-Alkohol eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 60° stieg. Nachher wurde das Reaktionsgemisch 20 Min. erwärmt, um alles Kalium in Lösung zu bringen.

Nun wurde, unter Einleitung von Stickstoff, während 2 Std. ein Gemisch von 224 g Suberon (2 Mol) und 522 g Bernsteinsäure-diäthylester zur Lösung getropft, anschliessend 2 Std. am Rückfluss gekocht und über Nacht bei 0° stehengelassen. Das dunkle Reaktionsgemisch wurde mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert (Farbumschlag nach Orange), die Butanolschicht abgetrennt, die wässerige Phase mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Äther-Butanol-Lösungen wurden mit 2-n. Sodalösung extrahiert, bis der Auszug nach Ansäuern mit Schwefelsäure keinen Niederschlag mehr gab. Die vereinigten Sodaauszüge wurden mit 40-proz. Schwefelsäure angesäuert und der ausgeschiedene Halbester in Äther aufgenommen. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand aus wenig Petroläther umkristallisiert. 240 g Halbester, Smp. 63°.

Ringschluss: 1500 cm³ Eisessig wurden mit 1000 g Essigsäureanhydrid 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen wurden 1000 cm³ Essigsäureanhydrid, 100 g Zinkchlorid und 500 g des Halbesters eingetragen und unter Stickstoff am Rückfluss gekocht. Nun wurde das Gemisch am Wasserstrahlvakuum bis zur Hälfte eingeengt, dann das Essigsäureanhydrid mit Wasser zersetzt. Zur Decarboxylierung wurde die Lösung mit 1000 cm³ konz. Salzsäure versetzt und so lange gekocht, bis kein CO_2 mehr entwich (3—4 Std.). Das Reaktionsgemisch wurde mit wasserfreiem Soda neutralisiert und mit Äther ausgezogen. Nach Abdampfen des getrockneten Äthers verblieben 267,2 g dunkles Öl.

Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on (II). 2 g $\Delta^{1,7}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen-8-on wurden in 5 cm³ Eisessig gelöst und mit 100 mg Platinoxyd-Katalysator bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 45 Min. (Aufnahme 300 cm³ H_2) wurde die Hydrierung abgebrochen, die Lösung vom Katalysator abfiltriert, mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Durch fraktionierte Destillation erhielt man 1,06 g Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on. Die Verbindung gab mit Tetranitromethan keine Färbung. Sdp.$_{12}$ 112°; $n_D^{24} = 1{,}4913$.

4,204 mg Subst. gaben 11,179 mg CO_2 und 3,920 mg H_2O

$C_{10}H_{16}O$ Ber. C 78,89 H 10,60% Gef. C 79,06 H 10,43%

Hydrierung von $\Delta^{1,7}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen-8-on (I). 842,5 g redestilliertes Keton wurden in 7 Ansätzen insgesamt in 7 l Eisessig mit 7 g Platinoxyd-Katalysator bei Zimmertemperatur während durchschnittlich 40 Std. hydriert; Wasserstoffaufnahme: 270 l.

---

[1]) Die Smp. sind korrigiert.

[2]) Helv. **29**, 1608 (1946).

Der Eisessig wurde unter Kühlen mit 40-proz. Natriumhydroxyd neutralisiert und dann mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers blieben 850 g Rohprodukt zurück, das nach Vordestillation in einem *Vigreux*-Kolben in einer *Podbielniak*-Kolonne in 59 Fraktionen aufgetrennt wurde (Druck: 9 Torr; Rücklaufverhältnis: 1:200; theoretische Bodenzahl: 150). Die Fraktionen enthielten die folgenden Produkte[1]):

Fraktionen 1—11: cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan (IV). (95 cm³). Der Kohlenwasserstoff wurde durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure von den ungesättigten Verbindungen befreit und hierauf über Natrium destilliert.

Kp_{11} 64°; $d_{20} = 0{,}8822$; $n_C^{20} = 1{,}4709$, $n_D^{20} = 1{,}4736$, $n_F^{20} = 1{,}4795$[2])

3,79 mg Subst. gaben 12,074 mg CO_2 und 4,426 mg H_2O

$C_{10}H_{18}$ Ber. C 86,94 H 13,09% Gef. C 86,87 H 13,13%

IR.-Spektrum vgl. Fig. 2.

Fraktionen 11—17: cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on (II) (100 cm³). Das Keton wurde in der *Podbielniak*-Kolonne nochmals destilliert.

Kp_{10} 108°; $d_{20} = 0{,}9949$; $n_C^{20} = 1{,}4839$, $n_D^{20} = 1{,}4864$, $n_F^{20} = 1{,}4928$

4,052 mg Subst. gaben 11,692 mg CO_2 und 3,764 mg H_2O

$C_{10}H_{16}O$ Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,74 H 10,74%

IR.-Spektrum vgl. Fig. 1. UV.-Spektrum: Absorptionsmaximum bei 286 mμ; log ε = 1,42.

Fraktionen 20—34: cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-trans-ol (IIIa) (196 cm³). Die vereinigten Fraktionen wurden fünfmal aus Petroläther bei −70° kristallisiert. Die ursprünglich viskose Flüssigkeit kristallisierte in farblosen Blättern mit Kampfergeruch[3]).

Kp_{10} 112°, Smp. 41°

3,494 mg Subst. gaben 9,956 mg CO_2 und 3,673 mg H_2O

$C_{10}H_{18}O$ Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,76 H 11,76%

IR.-Spektrum vgl. Fig. 1.

Fraktionen 35—59: cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-cis-ol (IIIb) (360 cm³). Die viskosen, öligen Fraktionen wurden achtmal aus Petroläther, nachträglich viermal aus Äther und schliesslich zweimal aus Aceton bei −70° umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der verbleibenden 30 g Kristalle stieg auf 29°. Farblose Nadeln mit Kampfergeruch[2]).

Kp_{10} 120°, Smp. 29°

3,371 mg Subst. gaben 9,626 mg CO_2 und 3,566 mg H_2O

$C_{10}H_{18}O$ Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,93 H 11,84%

Die Destillation ist in Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2.

Substanz	cm³	% d.Th.	Smp.	n_D^{20}
cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan (IV)	95	10,8		1,4736
cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on (II) . . .	100	11,7		1,4864
cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-trans-ol (IIIa)	196	22,2	41	
cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-cis-ol (IIIb) .	360	41,0	29	

[1]) Die Destillation wurde durch Bestimmung der physikalischen Eigenschaften verfolgt (Brechungsindex, Dichte, Siedepunkt, IR.-Spektren). Ferner wurden aus den Ketonfraktionen Dinitrophenylhydrazone und aus den Alkoholfraktionen Dinitrobenzoate hergestellt.

[2]) Die Brechungsindizes gegen Luft wurden bei den folgenden Wellenlängen bestimmt: Natrium D-Linie: 589 mμ; Wasserstoff F-Linie: 486 mμ; und C-Linie 656 mμ.

[3]) Die beiden Alkohole lassen sich bei −10° unverändert aufbewahren; nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur an der Luft zeigte das IR.-Spektrum beider Präparate eine Keto-Bande.

Die angegebenen Ausbeuten sind als Minimalwerte zu betrachten, da die Zwischenfraktionen nicht berücksichtigt wurden.

Acetylderivate der Alkohole IIIa und IIIb. a) 10 g cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-trans-ol (IIIa, Smp. 41°) wurden in 40 cm³ abs. Pyridin gelöst und unter Eiskühlung langsam mit 80 cm³ Essigsäureanhydrid versetzt. Das Reaktionsgemisch stand über Nacht, dann wurde auf übliche Weise aufgearbeitet und anschliessend in einer *Podbielniak*-Kolonne destilliert (Druck: 39 Torr; Rücklauf-Verhältnis: 1:90)[1]).

Kp_{39} 145°; $d_{20} = 1{,}0099$; $n_C^{20} = 1{,}4710$, $n_D^{20} = 1{,}4734$, $n_F^{20} = 1{,}4793$

3,544 mg Subst. gaben 9,542 mg CO_2 und 3,238 mg H_2O

$C_{12}H_{20}O_2$ Ber. C 73,42 H 10,27% Gef. C 73,48 H 10,22%

IR.-Spektrum vgl. Fig. 1.

23,798 mg Subst. wurden 6 Std. mit 0,1-n. alkohol. KOH bei Zimmertemperatur verseift.

Theoret. Verbrauch 1,212 cm³ KOH; verbraucht: 0,582 cm³ KOH 0,1-n.

Verseift: 48%

b) 10 g cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-cis-ol (IIIb, Smp. 29°) wurden wie unter a) beschrieben acetyliert und aufgearbeitet[1]).

Kp_{39} 149°; $d_{20} = 1{,}0085$; $n_C^{20} = 1{,}4706$, $n_D^{20} = 1{,}4730$, $n_F^{20} = 1{,}4790$

3,376 mg Subst. gaben 9,088 mg CO_2 und 3,078 mg H_2O

$C_{12}H_{20}O_2$ Ber. C 73,42 H 10,27% Gef. C 73,46 H 10,20%

IR.-Spektrum vgl. Fig. 1.

23,718 mg Subst. wurden 6 Std. mit 0,1-n. alkohol. KOH bei Zimmertemperatur verseift.

Theoret. Verbrauch 1,208 cm³ KOH; verbraucht: 1,162 cm³ KOH 0,1-n.

Verseift: 96,2%.

Wasserabspaltung aus cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-trans-ol (IIIa) und cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-cis-ol (IIIb). 598 g eines Gemisches beider Alkohole, das noch etwas Keton enthielt, wurden in 5 l abs. thiophenfreiem Benzol gelöst. Das Gemisch wurde an der Schüttelmaschine im Verlaufe von 24 Std. portionenweise mit total 900 g Phosphorpentoxyd versetzt und anschliessend weitere 24 Std. geschüttelt. Die braungefärbte Lösung wurde dekantiert und das Phosphorpentoxyd mit Eis zersetzt und ausgeäthert. Die vereinigten Benzol-Äther-Lösungen wurden eingedampft und das Rohprodukt in einem *Vigreux*-Kolben unter Wasserstrahlvakuum vordestilliert: 340 g farblose Flüssigkeit (63,2% d. Th.). Nun wurde das Produkt in einer *Podbielniak*-Kolonne (Druck: 27—28 Torr; Rücklaufverhältnis: 1:200; theoretische Bodenzahl: 150) in 32 Fraktionen getrennt. Die Fraktionen liessen sich wie folgt identifizieren (die Lage der Doppelbindung liess sich mit Hilfe von IR.-Spektren bestimmen):

Fraktionen 2—4: (28 cm³). Die Fraktionen zeigten im IR.-Spektrum eine Keto-Bande. Das Präparat wurde nicht weiter untersucht; Kp_{28} 80°.

Fraktionen 5—8: $\Delta^{8,9}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen (V) (27 cm³). Das Präparat enthält geringe Mengen des obigen Ketons sowie etwas Kohlenwasserstoff VI.

Kp_{28} 96°; $d_{20} = 0{,}9206$; $n_C^{20} = 1{,}4821$, $n_D^{20} = 1{,}4848$, $n_F^{20} = 1{,}4916$

IR.-Spektrum vgl. Fig. 2.

Fraktionen 9—12: $\Delta^{7,8}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen (VI) (50 cm³).

Kp_{28} 96°; $d_{20} = 0{,}9053$; $n_C^{20} = 1{,}4882$, $n_D^{20} = 1{,}4911$, $n_F^{20} = 1{,}4984$

IR.-Spektrum vgl. Fig. 2.

Fraktionen 13—29: $\Delta^{1,7}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen (VII) (198 cm³).

Kp_{27} 95°; $d_{20} = 0{,}9110$; $n_C^{20} = 1{,}4905$, $n_D^{20} = 1{,}4935$, $n_F^{20} = 1{,}5011$

3,480 mg Subst. gaben 11,204 mg CO_2 und 3,670 mg H_2O

$C_{10}H_{16}$ Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 87,86 H 11,80%

IR.-Spektrum vgl. Fig. 2.

---

[1]) Die Acetylderivate sind bewegliche Flüssigkeiten mit Zederngeruch.

Fraktionen 30—32: $\Delta^{9,10}$-Oktalin, welches mit etwas des $\Delta^{1,9}$-Isomeren verunreinigt war.

Kp_{28} 100°.

Die Destillation ist in Tabelle 3 zusammengefasst:

Tabelle 3.

Substanz	cm³	%	Kp_{28}	n_D^{20}
Ketonische Anteile	28	—	80	
$\Delta^{8,9}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen (V)[1]	27	4,8	95	1,4848
$\Delta^{7,8}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen (VI)	50	8,8	96	1,4911
$\Delta^{1,7}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen (VII). . . .	198	34,9	95[2])	1,4935
Oktalin (VIII)	52	9,2	100	—

Eigenschaften von V, VI und VII: Farblose bewegliche Flüssigkeiten. Nach Stehen an der Luft zeigt sich im IR.-Spektrum eine Alkohol-Bande. Die Produkte bleiben bei —10° im Dunkeln während längerer Zeit unverändert.

Hydrierung der Bicyclo-[0,3,5]-decene mit Platin in Eisessig. Je 1,36 g (0,01 Mol) der ungesättigten Verbindungen V, VI, VII und VIII wurden in je 20 cm³ Eisessig mit je 20 mg Platinoxyd-Katalysator bei Zimmertemperatur hydriert. Die Aufnahme der theoretischen Menge Wasserstoff erfolgte ziemlich rasch; die Hydrierung von VII verlief merklich langsamer. Die Substanzen V, VI und VII lieferten nach der Aufarbeitung cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan. Der Kohlenwasserstoff VIII gab ein Gemisch von cis- und trans-Dekalin. Die Produkte wurden durch IR.-Spektrum identifiziert.

Hydrierung von $\Delta^{1,7}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen (VII) mit alkalischem *Raney*-Nickel. 10 g Kohlenwasserstoff VII wurden in 160 cm³ Feinsprit mit 10 g alkalischem *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur hydriert. Die theoretische Menge Wasserstoff wurde innert einer Std. aufgenommen. Nach der Destillation liess sich das Produkt mittels IR.-Spektrum als cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan (IV) identifizieren.

Zusammenfassung.

Durch Destillation der Produkte der katalytischen Hydrierung von $\Delta^{1,7}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen-8-on (I) konnten neben dem Kohlenwasserstoff cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan (IV) und dem cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on (II) die beiden stereoisomeren Alkohole cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-trans-8-ol (IIIa) und cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-cis-8-ol (IIIb) in reiner Form isoliert werden. Auf Grund von physikalischen und chemischen Eigenschaften wird die Stereochemie dieser Verbindungen diskutiert.

Aus den Wasserabspaltungsprodukten des Gemisches von den Alkoholen IIIa und IIIb wurden einige Bicyclo-[0,3,5]-decene mit verschiedener Lage der Doppelbindung in mutmasslich reiner Form isoliert. Durch transanulare Umlagerung sind daneben noch die Oktaline mit Doppelbindung in 9,10- und 1,9-Lage entstanden.

[1]) Mit dem Keton und mit VI verunreinigt.

[2]) Bei 27 Torr.

II. DEHYDRIERUNGSVERSUCHE

Nachdem die nötige Menge der zu dehydrierenden Substanzen hergestellt worden war, wendeten wir uns den Dehydrierungsversuchen zu. Im Gegensatz zu dem in einer früheren Arbeit[1]) beschriebenen Kontaktofen aus Glas verwendeten wir einen solchen aus V2A-Stahl. Die dabei erzielten Ergebnisse, über die wir hier eine Mitteilung machen möchten, bestanden u. a. in einer beträchtlichen Verbesserung der Azulenausbeute.

1. Beschreibung der Apparatur.

a) Kontaktofen (Fig. 1). Alle Teile des Kontaktofens wurden aus V2A-Stahl hergestellt. Der Ofen besteht aus einem mit einem Flansch verschliessbaren äusseren Mantel [2] und einem konzentrischen inneren Rohr [9], dem eigentlichen Reaktionsrohr, in dem sich der Katalysator [8] befindet. Das Reaktionsrohr ist zwecks leichter Auswechselbarkeit in das Austrittsrohr [4] einschraubbar.

Zum Transport der zu dehydrierenden Verbindungen wurde ein Stickstoffstrom verwendet. Der Stickstoff[4]) tritt durch das Neusilber-Zwischenrohr [1][5]) am unteren Ende tangential [20] in den Zwischenraum zwischen Mantel [2] und Katalysatorrohr [9] ein und wird im Vorwärmer [5] auf die passende Temperatur (ca. 400°) erhitzt. Der Vorwärmer besteht aus einem Steatitkörper [5], in dessen Rillen sich die für die Vorerhitzung benötigte elektrische Heizwicklung [H_2] befindet.

Die Zufuhr der Substanz in den Stickstoffstrom erfolgte mit Hilfe einer durch Stahlkapillare mit dem Ofeninneren verbundenen Injektionsspritze. Durch Verwendung eines Synchronmotors für den Antrieb der Spritze und eines passenden Getriebes zur Wahl verschiedener Geschwindigkeiten liess sich eine gute Konstanz der Substanzzufuhr erreichen. Die Verwendung einer Stahlkapillare erfordert für einen zuverlässigen Betrieb verschiedene Vorkehrungen; auch bei sorgfältiger Reinigung nach jedem Versuch liessen sich Störungen nicht ganz vermeiden. Daher wurde vermittels einer Stahl/Stahl-Schliffkombination [18] (mit dem V2A-Rohr [19]) für leichte Auswechselbarkeit gesorgt. An Stelle reiner Substanzen lassen sich auch Lösungen fester Stoffe ohne grössere Störung ein-

---

[3]) *Hs. H. Günthard, R. Süess, L. Marti, A. Fürst & Pl. A. Plattner*, Helv. **34**, 959 (1951).

[4]) Es wurde der „chemisch reine Stickstoff" (99,99%) der *Sauerstoff- und Wasserstoffwerke AG.*, Luzern, ohne weitere Reinigung verwendet.

[5]) Dieses Zwischenrohr erlaubt, Glasverbindungen anzuwenden. Die Temperatur des Ofens betrug annähernd 400°, so dass ein unmittelbarer Glasanschluss am unteren Eintrittsrohr nicht haltbar schien. Das Zwischenrohr wird einerseits durch den eintretenden Stickstoff und anderseits durch die aufgelöteten Kupferscheiben gekühlt, so dass die Temperatur des Rohrendes (ca. 40°) sich für Glasschliffverbindungen eignet.

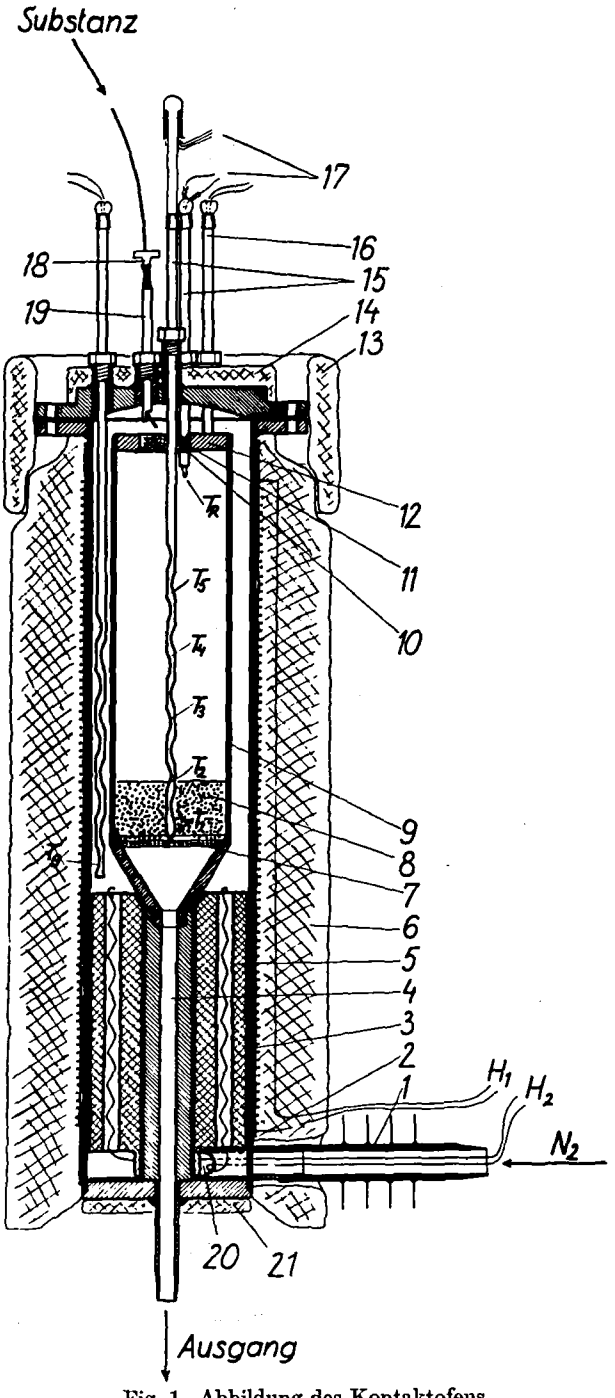


Fig. 1. Abbildung des Kontaktofens.

spritzen. Die zugeführte Substanz gelangt zunächst auf die zur Erhöhung der Flüssigkeitsoberfläche dienenden V2A-Spiralen [10][1]), wird durch vorgewärmten Stickstoff verdampft und in das Katalysatorrohr [9] transportiert. Als Träger der Schicht V2A-Spiralen erwies sich ein durch Punktschweissung am Deckel [12] des Katalysatorrohres befestigtes V4A-Netz [11] als geeignet. Die Versuche ergaben, dass auf diese Weise die Substanz mit genügend konstanter Geschwindigkeit in den Stickstoffstrom gelangt und in diesem homogen verteilt wird[2]).

Als Träger der Katalysatorschicht [8] diente ebenfalls ein V4A-Drahtnetz [7].

Die Dehydrierungsprodukte werden durch den Stickstoff durch das enge Austrittsrohr [4] rasch aus dem Reaktionsraum in die Kühlanlage transportiert. Auf diese Weise konnten Umlagerungen der dehydrierten Produkte auf ein Minimum zurückgedrängt werden.

Die äussere, auf eine 1 mm Glimmerisolation [3] aufgewickelte Heizung [H_1) wurde so dimensioniert (Leistung ca. 500 W bei 220 V), dass sie lediglich die Wärmeverluste deckt. Die Wärmezufuhr für den Stickstoffstrom und die Dehydrierung wird hingegen durch den Vorwärmer [H_2] (100 W) besorgt. Die Wärmeisolierungen [6] [13] [14] [21] aus gepresster Gaswolle, sind daher hauptsächlich für die Erzielung möglichst kleiner Temperaturgradienten wichtig. Die Isolierung des Flansches [13] ist natürlich leicht abnehmbar.

Für die Temperaturmessung wurde ein System von 10 an den Stellen [T_1 bis T_{10}] montierten Chromel-P-Konstantan-Thermoelementen verwendet. Von diesen messen T_1 bis T_5 den Temperaturverlauf längs der Achse des Reaktionsrohres [9], T_6 und T_7 die Temperatur beim Flansch und T_8, T_9 und T_{10} die periphere Temperaturverteilung im Stickstoffstrom im Hohlzylinder zwischen Reaktionsrohr und Wand; das Thermoelement T_R schliesslich steuert den Temperaturregler. Die heissen Lötstellen aller Thermoelemente und deren Ableitungen werden durch das ausschraubbare, gelochte V2A-Rohr [15] [16] freitragend in die Apparatur eingeführt. Der Abschluss des Rohres mit der Durchführung der Leitungen geschah durch Pyrexglas-Aufsätze [17] mit Schliffverbindung.

Als Dichtungen bewährten sich Aluminiumfolien, da bei den Dichtungsstellen relativ niedrige Temperaturen herrschen. Für den Temperaturabfall zwischen T_1 und T_4 wurde max. 5° beobachtet.

b) Versuchsanordnung und Messgeräte: (Fig. 2.) Die Grösse des zum Transport dienenden Stickstoffstroms wurde mit Hilfe eines geeichten Strömungsmessers gemessen. Die kondensierbaren Dehydrierungsprodukte wurden nach dem Austritt aus dem Kontaktofen in einer zweistufigen Kühlanlage aus dem Transportgas abgetrennt. Als Vorkühler wurde ein mit Leitungswasser betriebener Pyrex-Kühler und als Tiefkühler ein mit fester Kohlensäure arbeitender Spiralkühler mit Wattefilter-Aufsatz verwendet. Ein beträchtlicher Teil (bis zu 30%) der kondensierten festen Dehydrierungsprodukte blieb als Staub im Transportgas und konnte nur durch das Wattefilter abgeschieden werden.

Der Strom der Abgase (zur Hauptsache Stickstoff und Wasserstoff) wurde in zwei Teile verzweigt. Der eine Teil wurde in die Luft ausgelassen, der andere Teil immer auf einen Fluss von 1 l/Min. reguliert und zwecks kontinuierlicher Bestimmung der Wasserstoffkonzentration durch ein *Schleiermacher*'sches Rohr geleitet[3]). Der Platindraht des Rohres wurde in der üblichen Weise als Arm [$R_x \approx 30\,\Omega$] einer Brücke geschaltet [$R_1 = R_2 = R_3 = 30\,\Omega$], welche mit einer konstanten Batteriespannung (6 V) betrie-

---

[1]) V2A-Spiralen: *Podbielniak*-Gesellschaft, Chicago.

[2]) Bei grossen Querschnitten des Reaktionsrohres ist dies im Interesse einer gleichmässigen Belastung des Katalysators von Bedeutung. Der grosse Abstand zwischen Substanzzufuhr und Katalysator wirkt dabei, besonders bei niedrigen Dampfkonzentrationen, noch homogenisierend.

[3]) Die Wasserstoffkonzentration konnte jedoch nicht immer mit grosser Genauigkeit bestimmt werden. Es handelte sich nämlich um verhältnismässig kleine Wasserstoffkonzentrationen (ca. 0,05 Vol.%), deren absolute Messung nur durch häufige Eichung sicher gestaltet werden kann. Infolge der beträchtlichen Empfindlichkeit der verwendeten Brücke ist die relative Genauigkeit auch schon durch ein (z. T. durch die strömenden Gase verursachtes) merkliches Rauschen begrenzt.

ben wurde. Die Änderung der Brückenspannung (die der Wasserstoffkonzentration angenähert proportional ist) wurde mit Hilfe eines „*Brown*-Recorder" stromfrei gemessen bzw. aufgezeichnet.

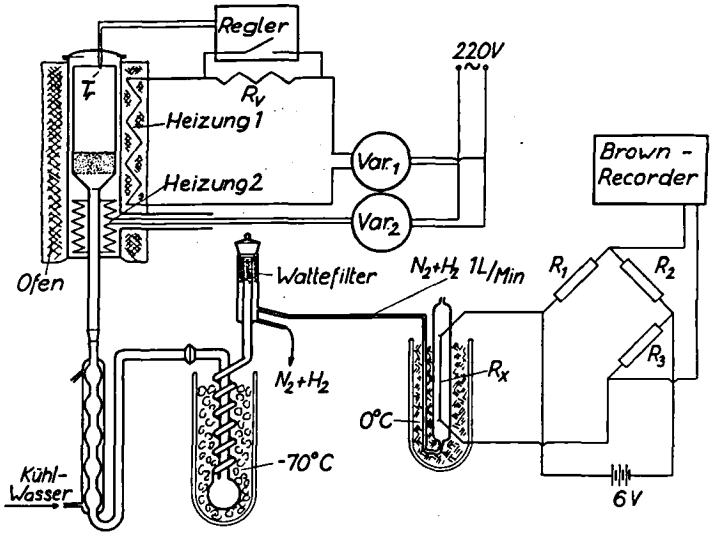


Fig. 2.
Versuchsanordnung.

Die Temperaturregelung geschah durch zwei, die beiden Heizungen [H_1 und H_2] speisende Variac-Transformatoren. Zur automatischen Feinregelung wurde ein mit der äusseren Heizung [H_1] in Serie liegender Vorwiderstand [R_V] verwendet, der durch einen Fallbügelregler zu- oder abgeschaltet wird. Die Temperatur konnte auf diese Weise in einem weiten Bereich (bis ca. 500°) vorgewählt werden. Für die Konstanz bei dieser Temperatur beobachteten wir ein mittleres Schwankungsquadrat von $\sigma^2 = 8{,}73$.

Während des Versuches änderte sich die Temperatur in der Katalysatorschicht (im Verlaufe von 30 Min.) nach dem folgenden Diagramm (Mittel von 36 Messungen bei 6 verschiedenen Temperaturen):

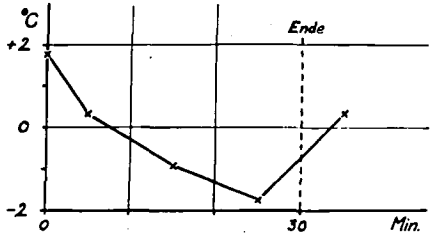


Fig. 3.
Änderung der Temperatur um ihr Mittel während eines Versuches (30').

2. Substanzen.

Über die Herstellung der untersuchten Substanzen haben wir in einer kürzlich erschienenen Publikation berichtet[1]). Es handelt sich um die folgenden Substanzen, an denen Dehydrierungsversuche zur Herstellung von Azulen vorgenommen wurden:

[1]) *E. Kováts, A. Fürst & Hs. H. Günthard*, Helv. **37**, 535 (1954).

	Verbindung	n_D^{20}	Smp. °C
I	cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan	1,4736	—
II	$\Delta^{1,7}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen	1,4935	—
III	$\Delta^{7,8}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen	1,4911	—
IV	$\Delta^{8,9}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen[1])	1,4848	—
V	cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-trans-ol		41
VI	cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-cis-ol		29
VII	Azulen	—	100

3. Herstellung des Palladium-Kohle-Katalysators.

295 g Kohle (Desorex R 1)[2]) wurden unter Vakuum (10^{-2} Torr) auf 100° erhitzt. Nach zwei Tagen liess man unter Vakuum abkühlen. Die abgekühlte Kohle wurde hierauf mit Wasserstoff gesättigt.

15 g Palladium (als $PdCl_2$, 60% Palladiumgehalt) wurden in 40 cm³ Salzsäure (konz., p. a.) gelöst, mit destilliertem Wasser auf 1000 cm³ verdünnt und die Lösung mit einem Tropftrichter zur vorbehandelten Kohle getropft. Die gelbgefärbte flüssige Phase wurde nach kurzem Stehen abdekantiert, die nasse Kohle wiederholt mit Wasserstoff gesättigt (wobei die Wasserstoffaufnahme beträchtlich grösser war als bei der ersten Sättigung) und die dekantierte Lösung hierauf unter Schütteln wieder zugetropft.

Der so bereitete Katalysator wurde 10 Tage mit reinem, aus mit Kaliumpermanganat versetztem destilliertem Wasser hergestelltem Wasserdampf ausgedämpft. Nachdem das ablaufende Kondenswasser ein pH von ca. 5 zeigte, wurde der Katalysator mit 1-n. Ammoniak durchgewaschen und von neuem vier Tage ausgedampft. Nach einer Vortrocknung unter Wasserstrahlvakuum und 100° wurde der Katalysator bei 10^{-2} Torr und 100° abgepumpt. Der Katalysator wurde unter Luftabschluss aufbewahrt.

4. Anlage, Ausführung und Auswertung der Versuche.

Die bekannten Schwierigkeiten der Dehydrierungsreaktion bei der Darstellung von Azulen aus Perhydroazulenen legten eine Planung der Versuche nahe, die den Gegebenheiten katalytischer Gasreaktionen angepasst war und gleichzeitig verschiedene Ziele anzustreben erlaubte. Die uns zugänglichen Dehydrierungskatalysatoren schienen alle bei der Dehydrierung in komplizierter Weise verändert zu werden. Daher bot schon eine zuverlässige empirische Feststellung des Verhaltens der Katalysatoren Interesse. Mit Rücksicht auf den Preis von Palladiumkohlekatalysatoren bedeutet die Wiederholung von Versuchen unter genau denselben Bedingungen (neuer Katalysator für jeden Versuch) im vorliegenden Fall einen grossen Aufwand. Wegen der irreversiblen Veränderung der Katalysatoren hatte also nur eine statistische Auswertung der Versuche Aussicht, Einblick in das Verhalten des Katalysators zu verschaffen. Gleichzeitig ergab sich die Gelegenheit, die Methode des steilsten Anstieges auf die Ergebnisse zwecks Erzielung höherer Ausbeuten anzuwenden. Schliesslich

[1]) Substanz IV war verunreinigt (ca. 10% Verunreinigungen).

[2]) Auf eine nähere Charakterisierung dieser Trägerkohle werden wir in der folgenden Mitteilung eingehen.

liessen sich aus kinetischen Messungen noch Schlüsse auf eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RGK) der Dehydrierungsreaktion ziehen.

Die Anlage der Versuche zerfiel demgemäss in zwei Teile:

a) Studium des Verhaltens der Katalysatoren bei festen Versuchsparametern;

b) Versuche zur Erzielung hoher Ausbeuten.

Sowohl Anlage als auch Auswertung der Versuche erfolgte nach den bekannten Grundsätzen der statistischen Versuchsplanung[1]). Wir möchten hier auf nähere Angaben deshalb verzichten und nur gelegentlich der Auswertung darauf eingehen. Allgemein wurden die Versuche auf lateinische Quadrate[2]) basiert.

Zur Ausführung der Versuche wurde zunächst mit einem kleinen Stickstoffstrom ungefähr auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Dann wurde der Temperaturregler eingeschaltet und der Stickstoffstrom auf die passende Grösse gebracht. Da in vielen Fällen die Kinetik der Wasserstoffentwicklung beobachtet werden sollte, wurde für die Ermittlung des Zeitnulls die zur Füllung der Einspritzkapillare nötige Zeitspanne als Korrektur der Zeitmessung beim Start der Einspritzvorrichtung in Abzug gebracht. Die Ein- und Ausschaltvorgänge und die stationären Zustände wurden anhand der Wasserstoffentwicklung messend verfolgt. Die Ausbeute an Azulen wurde kolorimetrisch in einem *Beckman*-Spektrophotometer bestimmt (Messung der optischen Dichte einer Xylollösung bei 580 mμ). In einigen Fällen wurde daneben auch die gebildete Naphtalinmenge nach der Methode von *Hilpert*[3]) gemessen.

Erklärung der in dieser Publikation gebrauchten Zeichen und Abkürzungen:

Φ_{N_2}	Stickstoffströmungsgeschwindigkeit	($cm^3\ min^{-1}$)
Φ_{H_2}	Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit	($cm^3\ min^{-1}$)
$\dot{Q}$	Substanzgeschwindigkeit	($g \cdot h^{-1}$)
T	Temperatur	(^0C)
A	Ausbeute	(%)
d	Schichthöhe des Katalysators	(cm)
n	Zahl der Versuche	
σ^2	Varianz = Fehlerquadrat = $\Sigma(x-\bar{x})^2/n-1$ einer Einzelmessung; n: Zahl der statistischen Einheiten (Messungen)	
σ^2_M	Varianz der Verteilung der Stichprobenmittel um das Mittel der statistischen Gesamtheit (wahrer Wert) $\sigma^2_M = \sigma^2/\sqrt{n}$	
ν	Laufzahl[4])	
f	Zahl der Freiheitsgrade	
K_{r1}, K_{r2}	RGK berechnet aus den Zeitkonstanten τ_1 bzw. τ_2	
τ_1, τ_2	Zeitkonstanten des Ein- bzw. Ausschaltvorganges der Dehydrierung	
RGK	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
SQ	Summe der Streuungsquadrate	
MSQ	Mittleres Streuungsquadrat	

Zur Auswertung der zwecks Abklärung des Verhaltens des Katalysators bei festen Werten der Parameter angelegten Versuche wurde eine Varianzanalyse der gemessenen

---

[1]) S. z. B. *K. A. Brownlee*, Industrial Experimentation, London, Her Majesty's Stationary Office, 1949.

[2]) Lateinisches Quadrat: n verschiedene Symbole werden in ein (n × n)-Quadrat so geordnet, dass ein Symbol sowohl in einer Kolonne als auch in einer Zeile nur genau einmal vorkommt.

[3]) *S. Hilpert*, Z. angew. Ch. **29**, 58 (1916).

[4]) Vgl. Anmerkung 1, S. 989.

Ausbeuten in Abhängigkeit von Tageszahl und Versuchsnummer (Laufzahl)[1]) durchgeführt und die Signifikanz der MSQ der Haupteffekte und ihrer linearen und quadratischen, kubischen und bilinearen Komponenten bestimmt. Bei der Ermittlung der Ermüdungskurven stützten wir uns auf die Annahme, dass die Anwendung eines lateinischen Quadrates für die Berechnung der mittleren Ausbeute und ihrer Varianz erlaubt sei. Die gewonnenen Resultate rechtfertigen dies in allen Fällen. Als Signifikanz[2]) verwendeten wir 0,02 bzw. 0,98.

Zur Anwendung der Methode des steilsten Anstieges betrachteten wir zunächst die Ausbeute als abhängig von Strömungsgeschwindigkeit des Transportgases Φ_{N_2}, Gaskonzentration (bzw. Substanzgeschwindigkeit), Höhe der Katalysatorschicht d und die Temperatur T. Die Methode des steilsten Anstieges wurde nur in der einfachsten Form angewandt. An Stelle der allgemeinen Beziehung:

$$A = A\,(d, \Phi_{N_2}, \dot{Q}, T)$$

wurde stückweise als Ersatz eine lineare Gleichung verwendet:

$$A = a\,\Phi_{N_2} + b \cdot \dot{Q} + c \cdot d + e \cdot T\ (+\ \text{Konst.});$$

dann wird die Richtung des steilsten Anstieges durch den Gradienten der rechten Seite festgelegt. Um mit einem kleinen Aufwand an Rechnung auszukommen, wurden beim ersten Schritt die folgenden 2-Werte-Versuche gemacht (Parameter-Matrix):

Versuch \ Param.	Φ_{N_2}	$\dot{Q}$	d	T
A	1	1	1	1
B	1	2	2	1
C	2	1	1	2
D	2	2	2	2
E	1	1	2	2

Φ_{N_2}: 1 = 4500 cm³/Min.
2 = 5000 cm³/Min.

$\dot{Q}$: 1 = 3,33 mMol/Std.
2 = 3,54 mMol/Std.

d: 1 = 3 cm
2 = 4 cm

T: 1 = 350°
2 = 370°

Die fünf Versuche (A, B, C, D, E) wurden fünfmal nach Massgabe eines 5 × 5 lateinischen Quadrates wiederholt. Die durch die Triangulation benötigten darauffolgenden Versuche wurden wiederum vollständig ungeordnet ausgeführt.

Die Analyse der Ein- und Ausschaltvorgänge für die Wasserstoffentwicklung stützte sich auf eine schon früher benützte einfache Theorie der Vorgänge im Reaktionsrohr[3]). Dieser zufolge sollten die Zeitkonstanten der beiden Ausgleichsvorgänge reziprok zur RKG des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Dehydrierungsreaktion sein. Die wahrscheinlichsten Werte der RGK wurden wiederum durch Ausgleichsrechnung bestimmt.

5. Resultate und Diskussion.

a) Für das Verhalten der Katalysatoren für Versuche unter festen Bedingungen (feste Werte der Parameter) ergab die Varianzanalyse der MSQ der Haupteffekte und ihrer linearen quadratischen, kubischen und bilinearen Komponenten die folgenden

[1]) Die Laufzahl zeigt, als wievielter ein Versuch an einem Versuchstag ausgeführt wurde.

[2]) Level of significance.

[3]) *Hs. H. Günthard, H. Kohler, H. R. Pfister, H. Auerswald & B. Messikommer*, Helv. **33**, 1118 (1950).

Streuungstabellen. Die beiden Haupteffekte sind Tages- und Laufzahleffekt[1]). Beide Streuungstabellen beziehen sich auf die Ausbeutemessungen zweier quadratischer Versuchsanordnungen I und II.

Substanz	:	I
Φ_{N_2}	:	4360 cm³/Min.
Temperatur	:	339°
d	:	3 cm
Q	:	3,33 mMol h^{-1} (0,46 g h^{-1})

Die Eintragungen in der folgenden Tabelle repräsentieren die zwecks Vereinfachung der numerischen Varianzanalyse um 25 % verminderten Ausbeuten.

	Tag / r	1	2	3	4	5	Σ
I. Periode	1	2,7	4,4	3,0	5,3	9,0	24,4
	2	2,5	1,4	5,5	8,3	7.2	24,9
	3	−0,6	3,6	4,2	6,3	7,0	20,5
	4	3,6	3,9	7,4	6,5	7,7	29,1
	5	5,5	4,4	6,7	7,3	9,0	32,9
	Σ	13,7	17,7	26,8	33,7	39,9	131,8
II. Periode	1	4,4	5,5	6,7	5,5		22,1
	2	1,1	2,2	2,8	2,6		8,7
	3	−0,8	0,2	3,3	2,5		5,2
	4	−2,0	0,6	1,3	−1,6		−1,7
	Σ	2,7	8,5	14,1	9,0		34,3

Streuungstabellen.
(1)

Streuungsquelle	Komponente	SQ	f	MSQ	Signifikanz
Tage	total	94,53	4	23,63	+
	linear	93,57	1	93,57	+
	quadratisch	0,63	1	0,63	–
	kubisch	0,00	1	0,00	–
Laufzahl	total	18,12	4	4,53	(+)
	linear	8,99	1	8,99	–
	quadratisch	5,49	1	5,49	–
	kubisch	0,00	1	0,00	–
Reststreuung		29,34	16	1,83	

Die bilinearen Terme waren nicht signifikant.

[1]) Als Tag fassen wir hier eine Reihe unmittelbar hintereinander ausgeführter Versuche auf. Zwischen zwei „Tagen" wurde der Katalysator abgekühlt.

(2)

Streuungsquelle	Komponente	SQ	f	MSQ	Signifikanz
Tage	total	16,31	3	5,44	+
	linear	7,50	1		(+)
	quadratisch	7,43	1		(+)
Laufzahl	total	74,98	3	24,99	+
	linear	70,13	1		+
	quadratisch	2,64	1		–
Reststreuung		7,01	9	0,78	

Die bilinearen Wechselwirkungsterme sind nicht signifikant.

Es folgt hieraus zunächst, dass in beiden Fällen die Haupteffekte signifikant sind, mit Ausnahme des Laufzahlhaupteffekts bei Typ (1). Bei Typ (1) besteht das SQ des Tageseffektes, bei Typ (2) dasjenige des Laufzahleffektes nur aus einer linearen signifikanten Komponente. Es gibt also für die Reihen (1) und (2) verschiedene Arbeitscharakteristiken des Katalysators, die durch die Gebrauchsdauer bestimmt werden. Der Laufzahleffekt von Typ (1) wird nach einiger Zeit durch den Typ (2) abgelöst.

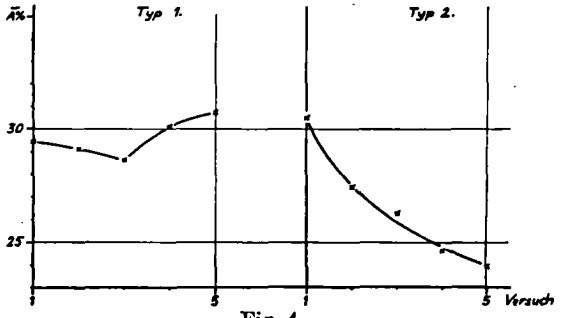


Fig. 4.
Ermüdungstypen des Katalysators während eines Versuchstages. Typ 1: frischer Katalysator; Typ 2: gebrauchter Katalysator.

Bei dieser letzteren Ermüdungscharakteristik tritt merkwürdigerweise in den Abkühlungsperioden zwischen zwei Tagen eine Reaktivierung des Katalysators ein (siehe Ausbeutezusammenstellung für die Reihe II)[1]).

Die Tagesmittel der Ausbeute bilden angenähert eine gedämpfte periodische Funktion der Tageszahl.

Um trotz der Veränderlichkeit des Katalysators zuverlässige und miteinander vergleichbare Ausbeutewerte erhalten zu können, wurden je n Versuche während n-Tagen durchgeführt ($n = 4-7$) und die gemessenen Ausbeuten auf Grund eines lateinischen ($n \times n$)-Quadrates

[1]) Die Gründe für dieses Verhalten sind uns nicht bekannt.

gemittelt. Die Mittelwerte eines lateinischen Quadrates sind dann untereinander vergleichbar.

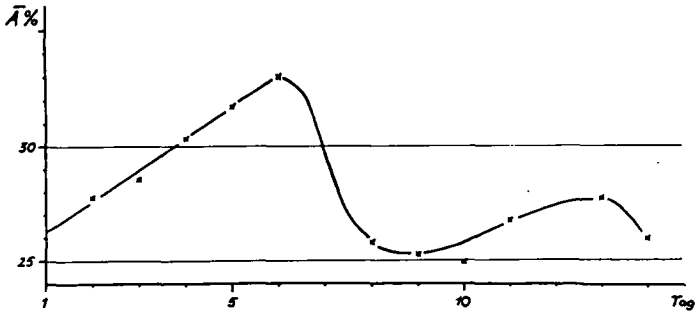


Fig. 5.
Änderung des Tagesmittels der Ausbeute im Betrieb.

Tag	ν	A	ν	A	ν	A	ν	A
1	1	30,5	2	27,2	3	25,2	4	25,6
2	2	24,9	3	24,6	4	26,2	1	26,6
3	3	28,3	4	26,3	1	31,7	2	27,8
4	4	23,4	1	30,5	2	24,4	3	27,5
Mittel		26,78		27,15		26,88		26,88

Substanz : I
Φ_{N_2} : 4360 cm³/Min.
T : 339°
$\dot{Q}$: 1,05 cm³/Min.

Da das MSQ der Kolonnenmittel $\sigma_M^2 = 0{,}025$ und die totale Streuung $\sigma_{tot}^2 = 5{,}70$ betrug, so sind die beiden Varianzen signifikant verschieden[1]). Die Aktivität des Katalysators ändert demnach mit grosser Sicherheit systematisch periodisch, und es ist sehr unwahrscheinlich, dass die gemessenen Ausbeuten Zufallswerte sind.

b) Die Versuche zur Verbesserung der Ausbeute ergaben für $\Delta^{1,7}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen (II)

$$340 \leqq T \leqq 353^0$$
$$0{,}948 \leqq \dot{Q} \leqq 1{,}291 \text{ g/Std.}$$
$$4000 \leqq \Phi_{N_2} \leqq 4500 \text{ cm}^3\text{/Min.}$$
$$3 \leqq d \leqq 4 \text{ cm}$$

den Gradienten α) für d = 3 cm $\bar{A} = 56{,}1\%$

$\overrightarrow{\text{grad}}A$: $(T;\ 4 \cdot 10^{-4}\ \Phi_{N_2};\ 0{,}74\ \dot{Q})$[2])

β) für d = 4 cm $\bar{A} = 53{,}4\%$

$\overrightarrow{\text{grad}}A$: $(T;\ 10^{-4}\ \Phi_{N_2};\ 0{,}09\ \dot{Q})$

[1]) Diese Varianzen sind sogar bei einer Signifikanz von 2‰ verschieden, siehe z. B. *R. A. Fisher & F. Yates*, Statistical Tables, London 1953.

[2]) Die Komponenten von $\overrightarrow{\text{grad}}A$ sind als Zeilenmatrix geschrieben.

Gleichzeitig ergaben sich die Ermüdungskurven[1]):

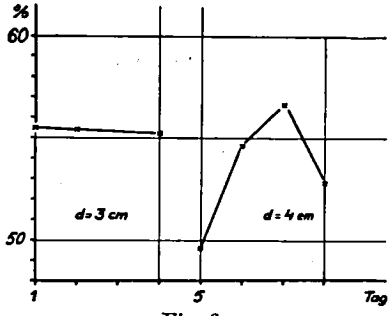


Fig. 6.
Ermüdungskurven des Katalysators.

Die Kurve von d = 4 cm zeigt deutlich den Aktivierungsprozess, welchen der neue Katalysator durchlief. Im Mittel fällt jedoch die Ausbeute für wachsende Schichthöhe. Den grössten Einfluss auf die Ausbeute haben (wie z. B. schon bei früheren Versuchen beobachtet) die Temperatur und die Gaskonzentration. Um Übersicht über die durch Erhöhung der Temperatur erreichbaren Verbesserungen der Ausbeute zu erlangen, wurde mit der Verbindung $\Delta^{1,7}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen (II) bei fester Strömung und Schichtdicke eine Versuchsreihe mit vier Temperaturen und viermaliger Wiederholung (in einem (4 × 4)-lateinischen Quadrat) ausgeführt.

Feste Bedingungen: Substanz $\Delta^{1,7}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen
$d = 4$ cm
$\Phi_{N_2} = 4400$ cm³/Min.
$\dot{Q} = 1{,}07$ cm³ h⁻¹
Katalysator: K 12, gealtert durch ca. 100 Betriebsstunden

Die Ergebnisse sind in Fig. 7, welche die Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur und die Ermüdungskurven als Funktion der Betriebsdauer (Tageszahl) zeigt, dargestellt. Die optimalen Dehydrierungsbedingungen sind also

a) möglichst kleine Gaskonzentration $\dot{Q} \rightarrow 0$;
b) kleine Schichtdicke;
c) Temperaturen bis über 450°.

Im Bereiche von 4000 bis 4500 cm³/Min. erwies sich die Strömung des Transportgases als ohne merklichen Einfluss.

Praktisch ist die Bedingung a) natürlich nicht zu verwirklichen. Der Forderung c) wird dadurch eine Grenze gesetzt, dass bei wachsender Temperatur die von uns untersuchten Palladium-Kohlen eine rasch ansteigende Ermüdungsgeschwindigkeit zeigten (Fig. 7 gestri-

[1]) Die ursprüngliche Schichthöhe von 3 cm wurde durch Zufügen von 1 cm frischem Katalysator erhöht.

chelte Linie), ferner wurde die Umlagerungsreaktion Azulen-Naphtalin stark gefördert, d. h. die Naphtalinbildung verstärkt (Fig. 7 punktierte Linie). Als optimale praktische Bedingungen ergaben sich

$$\dot{Q} \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ Mol h}^{-1}$$
$$d = 3\text{—}4 \text{ cm}$$
$$T \approx 450^0$$
$$\Phi_{N_2} = 4400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

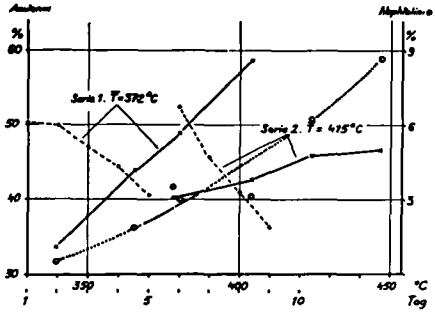


Fig. 7.

Beispielsweise wurden mit einem durch 120 h Betrieb gealterten Katalysator bei verschiedenen Ausgangsstoffen[1]) die folgenden Ausbeuten[2]) gemessen:

Katalysator : K 12
Temperatur : 399°
Φ_{N_2} : 4400 cm³/Min.
$\dot{Q}$: 1,071 cm³/Std.[3])
Dauer : 29,4 Min.

Substanz	$\dot{Q}$ mMol/Std.	A% an Azulen	A% an Napht.
cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan	6,81	19,6	3,3
$\Delta^{1,7}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen	7,14	40,2	8,4
$\Delta^{7,8}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen	7,09	41,0	15,7
$\Delta^{8,9}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen[4])	7,22	27,0	9,6
cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-cis-ol. . . .	6,92	38,3	13,4
cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-trans-ol . .	6,96	41,2	6,6

[1]) Über die Herstellung und Eigenschaften dieser Substanzen: Helv. **37**, 535 (1954).

[2]) Basiert auf eine sechsmalige Wiederholung und einem (6 × 6)-lateiuischen Quadrat entsprechend den 6 verschiedenen untersuchten Ausgangsstoffen und je 6 Versuchen an 6 aufeinanderfolgenden Tagen. Der Einfluss, den die verschiedenen Substanzen auf die Alterungskurve des Katalysators haben, wird dadurch zwar ausgemittelt, aber falls die Parameter untereinander Wechselwirkung hätten, würde die Mittelbildung davon nicht unabhängig sein.

[3]) Diese Grösse in mMol/Std. ist wegen der verschieden grossen Dichte der dehydrierten Substanzen nicht überall genau dieselbe.

[4]) Mit ca. 5% eines (nicht identifizierten) Ketons verunreinigt.

Die Verbindungen ergeben also beträchtliche Unterschiede in der Azulenausbeute bei der Dehydrierung.

Die folgende Tabelle bringt eine Zusammenstellung einiger Ausbeuten, die bei der Dehydrierung von $\Delta^{1,7}$-Bicyclo-[0,3,5]-decen erzielt wurden:

Tag	ν	T °C	Φ_{N_2} cm³/Min.	$\dot{Q}$ mMol h⁻¹	d cm	A%
1	1	339	4000	6,96	3	59,3
2	1	340	4000	8,47	3	57,0
3	1	340	4500	8,47	3	58,9
4	1	353	4500	8,47	3	62,1

c) Die kinetischen Untersuchungen des Ein- und Ausschaltvorganges durch laufende Messung der Wasserstoffkonzentration wurde nur bei Versuchen ausgeführt, welche eine gut messbare Wasserstoffkonzentration lieferten[1]). Die Mittelbildungen bei der Ermittlung der Zeitkonstante erwies sich nur dann als genügend zuverlässig.

Die folgende graphische Darstellung diene als ein Beispiel. Es sind die relativen Konzentrationen c (d. h. die Wasserstoffkonzentration auf den stationären Zustand normiert) gegen die Zeit aufgetragen.

$$c = \frac{\Phi_{H_2}\ \text{(gemessen)}}{\Phi_{H_2}\ \text{(steady state)}}.$$

Die Fig. 8 wurde als Mittel von 9 Messungen an cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan bei den Reaktionsbedingungen: $\Phi_{N_2} = 4360$ cm³/Min., T = 340°, d = 3 cm, erhalten. $\dot{Q} = 1{,}05\ g \cdot h^{-1}$.

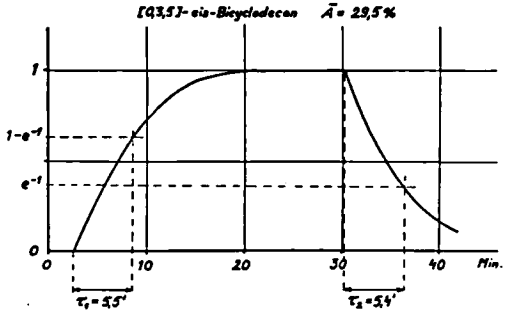


Fig. 8.
Typische Änderung der Wasserstoffkonzentration in den Abgasen.

[1]) Unter der Voraussetzung, dass die benutzte Messvorrichtung linear arbeitet, genügt für die Bestimmung der Zeitkonstanten eine relative Messung der Wasserstoffkonzentration. Bei kleinen $\dot{Q}$ sind die beobachteten Wasserstoffkonzentrationen trotz der hohen Äquivalenzzahl (4 bei Bicyclodecen) wie erwähnt nur von der Grössenordnung 0,05 Vol%.

Unter bestimmten Voraussetzungen[1]) sollten die Zeitkonstanten[2]) des Ein- und Ausschaltvorganges (τ_1 und τ_2) zur RGK reziprok sein. Die experimentell bestimmten τ_1 und τ_2 erwiesen sich im obigen Fall einander gleich. Dies steht im Gegensatz zu der in einer früheren Publikation[3]) angegebenen Beobachtung, bei welcher für die Zeitkonstanten des Ein- und Ausschaltvorganges ziemlich stark voneinander abweichende Werte gefunden wurden. Auch in anderen Fällen, bei denen die Zeitkonstanten gemessen wurden, konnten wir jetzt keine wesentliche Abweichung der Konstanten beobachten.

Ferner wurde beobachtet, wie auch zu erwarten ist, dass τ_1 und τ_2 mit ansteigender Temperatur rasch fallen, d. h. die RGK rasch wächst. Wegen der irreversiblen Veränderlichkeit des Katalysators möchten wir auf zahlenmässige Wiedergabe dieser Beobachtung verzichten.

Zusammenfassung.

Es wird eine Apparatur für Dehydrierungen in Gasphase und die Herstellung von Dehydrierungskatalysatoren beschrieben. Mit diesen Hilfsmitteln wird die Bildung von Azulen aus verschiedenen Hydroazulenen untersucht. Insbesondere wurden die Alterungserscheinungen des Katalysators und die Ermittlung optimaler Bedingungen für die Erzielung hoher Ausbeuten an Azulen studiert. Diese konnte bei cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan auf über 30%, bei Ausgangsstoffen mit einer Doppelbindung oder Hydroxylgruppe im Fünfring auf über 60% gesteigert werden. Aus der Untersuchung von Ein- und Ausschaltvorgängen wurden Werte für eine durch ein einfaches Modell der Vorgänge im Reaktionsrohr definierte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante abgeleitet.

---

[1]) *Hs. H. Günthard, M. Kohler, H. R. Pfister, H. Auerswald & B. Messikommer*, Helv. **33**, 1118 (1950).

[2]) Unter gewissen Voraussetzungen (siehe die zitierte Publikation unter Fussnote [1]), Fall 2), gilt für den Einschaltvorgang:

$$c = 1 - e^{-K_{r1} t}$$

Die Zeitkonstante ist definiert als die Zeit, für die der Exponent den Wert -1 hat: d. h.

$$K_{r1} \tau_1 = 1. \quad \text{Daher} \quad 1/\tau_1 = K_{r1}.$$

Ähnlich für den Ausschaltvorgang:

$$c = e^{-K_{r2} t}, \quad \tau_2 K_{r2} = 1, \quad 1/\tau_2 = K_{r2}.$$

[3]) *Hs. H. Günthard, R. Süess, L. Marti, A. Fürst & Pl. A. Plattner*, Helv. **34**, 959 (1951). Die damals verwendeten Strömungen waren erheblich kleiner, so dass bei der Messung der Zeitkonstanten die achsiale Diffusion und das Volumen des Apparates viel stärker ins Gewicht fielen.

III. UNTERSUCHUNG DER KATALYSATOREN

Schliesslich wurden die verwendeten Palladium-Kohle-Katalysatoren und deren Träger untersucht in bezug auf Oberflächenbeschaffenheit und ihren Zusammenhang mit der katalytischen Wirkung. Zu diesem Zwecke wurden die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff bei tiefen Temperaturen aufgenommen. Die aus solchen Messungen ableitbare Information über die Oberflächenbeschaffenheit von Trägerkohlen, ferner ungebrauchten und gebrauchten Katalysatoren wurde schliesslich in Korrelation mit der Eignung und der Auswahl dieser Kontaktsubstanzen gebracht.

Experimenteller Teil.

a) Die Aufnahme von Isothermen geschah in der üblichen Apparatur, bestehend im Prinzip aus einem mit einem Quecksilber-Manometer verbundenen Kolben für das Adsorbens, und aus einer Gasbürette, aus der dem Adsorptionskolben wohlbestimmte Gasvolumina zugeführt werden konnten.

In der Regel wurden Stickstoff-Adsorptionisothermen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes aufgenommen. Zur Konstanthaltung dieser Temperatur diente ein Bad mit flüssigem Stickstoff. Der als Badflüssigkeit verwendete Stickstoff enthielt 0,5 bis 2,0% Sauerstoff. Dies verursachte einen Temperaturanstieg während der Aufnahme einer Isotherme (ca. 20 Std.) um ca. 0,5°.

Die Temperatur des Stickstoffbades wurde mit Hilfe eines Platinwiderstandthermometers bestimmt. Der Widerstand des Platindrahtes wurde mit einer „*Mueller*-Bridge" auf $\pm$ 0,001 Ω[3]) ($\pm$ 0,01°) genau bestimmt.

Als Adsorbend wurde 99,99-proz. Stickstoff[4]) verwendet. Die letzten Spuren von Sauerstoff wurden mit Hilfe eines mit Kupferspan gefüllten und auf 300° erhitzten Absorbers entfernt. Nachträglich wurde der Stickstoff durch Abkühlen mit flüssiger Luft von weiteren ev. vorhandenen kondensierbaren Gasen und Dämpfen gereinigt.

Ausführung der Versuche: Das eingewogene, grobpulverisierte Adsorbens (1,0 $\pm$ 0,1 g) wurde über Nacht mit einer Hochvakuumpumpe, anschliessend während einer Stunde mit einer Quecksilberdiffusionspumpe bei 200° entgast. Dadurch wurde der Restdruck über dem Adsorbens bei der ersten Entgasung auf 10^{-2}, bei der zweiten auf ca. 10^{-4} Torr reduziert. Das so vorbereitete, praktisch gasfreie Adsorbens wurde nun

---

[3]) *Mueller*-Bridge *Leads & Northrup*, Nr. 753425 mit einer Ablesegenauigkeit von 0,0001 Ω.

[4]) „Reiner Stickstoff" der *Wasserstoff- und Sauerstoffwerke AG.*, Luzern.

auf die gewünschte Temperatur (78 ± 0,5° K) abgekühlt, und die Aufnahme der Isotherme konnte begonnen werden.

Bemerkungen: Beim Hinzufügen von frischem Stickstoff zur Badflüssigkeit sank die Temperatur des Bades wegen der schnellen Verdampfung des Stickstoffes, so dass man ca. eine halbe Stunde warten musste, um die richtige Gleichgewichtstemperatur wieder zu erreichen.

Für die Aufnahme von Adsorptionspunkten musste ca. eine halbe Stunde, bei Desorptionspunkten eine Stunde gewartet werden, bis sich das Gleichgewicht zwischen Dampfphase und Adsorbens einstellte. Die Messung des Gleichgewichtsdruckes erfolgte mit einem Quecksilber-Manometer. Die Höhen der Quecksilbersäulen wurden mittels eines Kathetometers[1]) auf ± 0,005 cm genau abgelesen.

Im allgemeinen konnten auf diese Weise die Isothermen auf 0,5% reproduziert werden.

b) Theoretische Voraussetzungen für die Auswertung der Isothermen.

Bekanntlich stützen sich die Theorien zur Auswertung von Adsorptionsisothermen[2]) poröser Adsorbenden auf folgende Annahmen:

1. An der Oberfläche des Adsorbens werden bei merklichen relativen Drucken Schichten des Adsorbats adsorbiert. Für die Adsorption jeder Schicht gilt die *Langmuir*sche Adsorptionsisotherme[3]).

2. Die Oberfläche des Adsorbens besteht aus praktisch ebenen Teilen und aus Poren. Die Poren haben zylindrische Gestalt.

3. Die Adsorption in den Poren erfolgt einerseits wie an ebenen Oberflächen, anderseits werden die so verengten Kapillaren durch Kapillarkondensation gefüllt.

4. Für die Kapillarkondensation in den Poren gilt die *Kelvin*'sche Beziehung[4]).

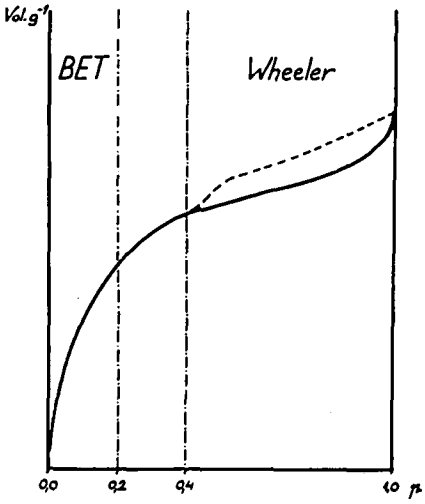


Fig. 1.

[1]) Wir danken auch an dieser Stelle Prof. *G. Busch* vom Phys. Institut der ETH für das zur Verfügung gestellte Kathetometer.

[2]) Übersicht und Zusammenfassung: *S. Brunauer*, "The Adsorption of Gases and Vapors", Princeton University Press, USA, 1943; *P. H. Emmett*, Chem. Rev. **43**, 98 (1948).

[3]) $v = a/(b+p)$.

[4]) $r = 2\,V\,\sigma \cos \Theta / RT \ln p$; siehe *Thompson*, Phil. Mag. [4] **42**, 484 (1871).

Je nachdem, ob der Effekt der Kapillarkondensation oder der Adsorption an der ebenen Oberfläche vernachlässigt wird, gelangen die Autoren zu verschiedenen Adsorptionsisothermen. Als zwei Grenzfälle können die BET[1])-Isotherme (Verallgemeinerung der *Langmuir*'schen Adsorptionsgleichung für multimolekulare Adsorption in Schichten) und die *Wheeler*'sche Theorie[2]) (mathematische Fassung der *Zsigmondy*'schen Kapillarkondensationstheorie[3])) erwähnt werden. Beide Theorien haben ihre Gültigkeitsbereiche. Die erste Annahme (reine Adsorption an ebener Oberfläche) ist eine gute Näherung für relative Drucke[4]) unterhalb 0,2, die zweite für relative Drucke oberhalb 0,4. Die Gegend zwischen $\bar{p} = 0{,}2-0{,}4$, wo die beiden Effekte oft ungefähr gleich stark vertreten sind, scheint theoretisch bis heute nicht befriedigend fassbar.

Die BET-Theorie und ihre Verfeinerungen[5]) geben die Möglichkeit, die totale Oberfläche[6]) des Adsorbens zu bestimmen, die *Wheeler*sche Theorie und ihre Varianten[7]) liefern eine Information über die statistische Verteilung der Porengrösse und über die Poren-Oberfläche, die den Poren zukommt. Das besagte Gebiet zwischen $p = 0{,}2 - 0{,}4$ eignet sich weder für den einen noch für den andern Zweck, und es wurde schon in der Literatur die Meinung geäussert, dass in diesem Gebiet ermittelte Porengrössenverteilungsfunktionen falsch sind[8]).

Die Adsorptionsthermen zeigen eine sogenannte Hysterese im Gebiet $p > 0{,}4$, d. h. oberhalb dieses relativen Druckes stimmt die aus den Desorptionspunkten erhaltene Gleichgewichtskurve $V_D = V_D(p)$ mit der Adsorptionskurve nicht überein (siehe Fig. 1 gestrichelte Linie: Desorptionszweig). Die Theorien für die Auswertung der Verteilungsfunktionen von Porengrössen bedienen sich meistens des Desorptionszweiges. Eine befriedigende Erklärung der Hysterese-Erscheinung scheint noch nicht gefunden zu sein[9])[10]).

---

[1]) *S. Brunauer, P. H. Emmett & E. Teller*, Am. Soc. **60**, 309 (1938).

[2]) *A. Wheeler*, Presentations at Catalysis Symposia, Gibson Island A. A. A. S. Conferences, 1945 June and 1946 June.

[3]) *Zsigmondy*, Z. anorg. Ch. **71**, 356 (1911).

[4]) Der auf Siededruck als Einheit normierte Druck.

[5]) BET-Theorie: *P. H. Emmet & Th. de Witt*, Ind. Eng. Chem. (An. Ed.) **13**, 28 (1941); *W. G. McMillan & E. Teller*, J. Ph. Coll. Ch. **55**, 17 (1951); *O. Theimer*, Faraday Soc. **48**, 326 (1952).

Hüttig-Theorie: *Hüttig*, M. **78**, 177 (1948); *S. Ross*, J. Phys. Coll. Ch. **53**, 383 (1949); *Fergusson & Barrer*, Trans. Faraday Soc. **46**, 400 (1950); *Th. L. Hill*, Am. Soc. **72**, 5347 (1950).

Vergleich der beiden Theorien: *M. L. Corrin*, J. Ph. Coll. Ch. **55**, 613 (1951); *S. Ross*, ibid. **53**, 383 (1949).

Unabhängige Theorie:

Jura-Harkins-Theorie: *G. Jura & W. D. Harkins*, J. Phys. Coll. Ch. **11**, 430 (1933); *S. Chu-Liang*, ibid. **55**, 1410 (1951).

[6]) Die Richtigkeit der Grössenordnung der sog. BET-Oberflächen wurde auf anderen Wegen nachgeprüft und richtig gefunden. Aus kinetischen Messungen: *G. Jura & R. E. Powell*, J. Chem. Phys. **19**, 251 (1951).

[7]) Methoden für Auswertung: *C. G. Shull*, Am. Soc. **70**, 1405 (1948); *P. Barrett, L. G. Joyner & P. P. Halenda*, ibid. **73**, 373 (1951); *C. Pierce*, J. Phys. Ch. **57**, 149 (1953); *T. D. Oulton*, ibid. **52**, 1206 (1948); *A. J. Juhola & E. O. Wiig*, Am. Soc. **71**, 2069 (1949).

[8]) *C. Pierce*, J. Phys. Ch. **57**, 149 (1953).

[9]) Zusammenfassung der Hysteresetheorien: *L. H. Cohan*, Am. Soc. **66**, 98 (1944).

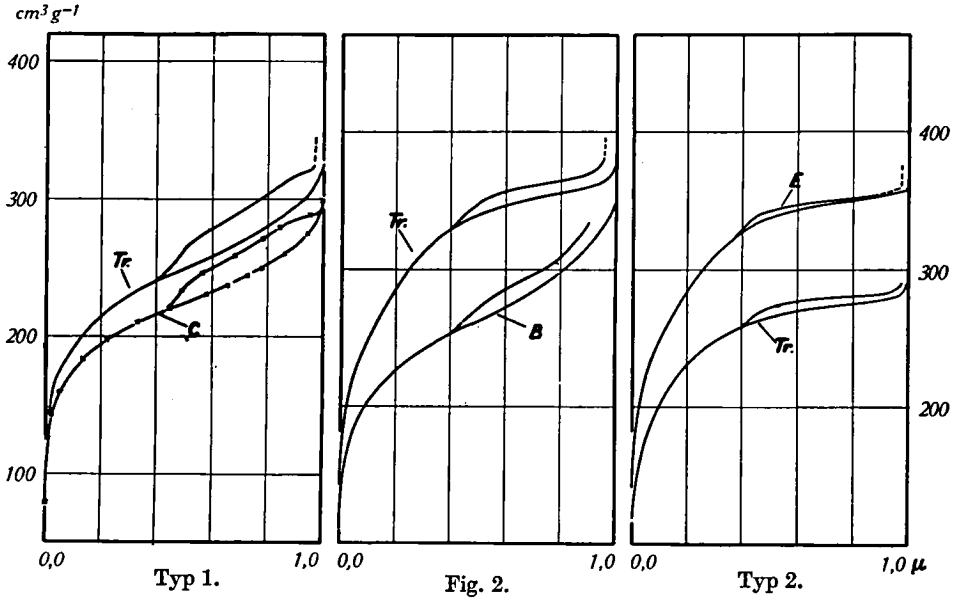
[10]) Ausser den bisher erwähnten Methoden und Theorien existieren noch weitere, auf deren Zusammenfassung wir verzichten möchten.

Zusammenstellung und Auswertung der Resultate.

Es wurden die folgenden Katalysatoren und deren Träger untersucht:

Katalysator:	A, D und E;	Träger: Desorex R 1
	B ;	Desorex R 2
	C ;	Holzkohle[1])
	K 11, K 12, K 21;	Desorex R 1[2])

Die beobachteten Stickstoffisothermen dieser Katalysatoren liessen sich in zwei Gruppen einteilen:



Tieftemperatur-Stickstoffadsorptionsisothermen von einem schlechten (Typ 1, Katalysator C und Träger) und von einem wirksamen Dehydrierungskatalysator (Typ 2, Katalysator E und Träger).

Die S-Form (Typ 1) lieferten die folgenden Katalysatoren:

B, C und dessen Träger (Holzkohle).

Den *Langmuir*-Typ (Typ 2) ergaben die Adsorbenzien:

Träger von B (Desorex R 2)

A, E, D

K 11, K 12, K 21 und deren Träger (Desorex R 1).

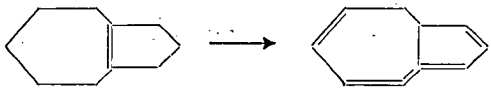
Die BET-Oberflächen[3]) dieser Katalysatoren sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die vierte Kolonne zeigt die zusätzliche Oberfläche, her-

[1]) Für Herstellung der Katalysatoren, Ausbeutewerte bei Dehydrierungsreaktionen, siehe *Hs. H. Günthard R. Süess, L. Marti, A. Fürst & Pl. A Plattner*, Helv. **34**, 959 (1951).

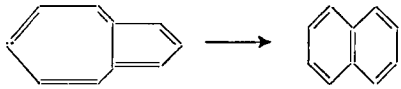
[2]) Siehe vorhergehende Mitt.

[3]) Verwendete Werte zur Berechnung der Oberflächen: V(0°, 760 Torr) = 22,412 $Lmol_2^{-1}$; $N = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}; Oberfläche für eine N_2-Molekel 16,2 $Å^2$; Isotherme: „einfache" BET.

rührend von Palladium[1]). Zum Vergleich der Aktivität der Katalysatoren sind Ausbeutewerte angegeben. Als Testreaktion diente die Dehydrierung:



Dies ist begleitet von der unerwünschten Umwandlungsreaktion:



Die erste (A, B, C, D, E) und zweite Gruppe (K 11, K 12, K 21) der Katalysatoren sind miteinander nicht direkt vergleichbar, da die Katalysatoren in zwei verschiedenen Kontaktöfen und bei verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet wurden.

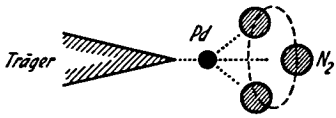
Die erste Gruppe war schwach sauer, die zweite schwach basisch[2]). Von diesen Resultaten kann man die folgenden Aussagen machen:

1. Wo die zusätzliche Oberfläche O_{Pd} positive Werte annimmt, ist die Ausbeute gross. Dies zeigt, dass bei den guten Katalysatoren das Palladium die aktiven Stellen besetzt.

2. Parallel damit verläuft die Erscheinung, dass alle von uns stark wirksam befundenen Dehydrierungskatalysatoren zum *Langmuir*'schen Typ gehören, mit einer kleinen Hysterese. Grosse Hysterese scheint mit einer Erschwerung der Desorption verbunden zu sein. Dadurch hat die Umwandlung Azulen → Naphtalin Zeit, in einem stärkeren Masse abzulaufen. Anderseits dürfte die Katalyse durch die adsorbierten Dehydrierungsprodukte stärker gehemmt werden. Tatsächlich wurden bei den Katalysatoren B und C grosse Mengen Naphtalin neben Azulen isoliert.

---

[1]) Wie eine einfache Berechnung zeigt, besitzt eine monomolekulare Schicht von 0,05 g Palladium ca. 15 m² Oberfläche, wenn als Gitterkonstante die des kubisch kristallisierten Palladiums angenommen wird. Der Unterschied ist bemerkenswert. Palladium liefert auf einigen unserer Kohlen eine 10-fache Vergrösserung dieser zusätzlichen Oberfläche. Diese Erscheinung kann z. B. mit der Annahme erklärt werden, dass die Palladiumatome an Ecken einzeln isoliert werden und der Stickstoff am Palladium durch van-der-Waals-Kräfte gebunden ist.



Die mit dieser Annahme berechnete zusätzliche Oberfläche wäre dann ca. 150 m²/0,05 g Pd, was den gemessenen Werten entsprechen würde. Dabei wurden Komplexe aus je 3 Stickstoffmolekeln pro Palladiumatom und für jeden solchen Komplex eine Oberfläche von 3 × 16,2 Å² vorausgesetzt.

[2]) Katalysatoren A, B, C, D und E, Herstellung siehe *Hs. H. Günthard, R. Süess, L. Marti, A. Fürst & Pl. A. Plattner*, Helv. **34**, 959 (1951). Katalysatoren K 11, K 12 und K 21, Herstellung siehe *E. Kováts, Pl. A. Plattner & Hs. H. Günthard*, Helv. **37**, 983 (1954).

Tabelle 1.

Adsorbend	Pd%	$O: m^2g^{-1}$	O_{Tr}	O_{Pd} [1])	Typ d. Isoth.	Hyst.	A%
Desorex R 1	—	812	—	—	2	klein	—
A	5	963	771	+191	2	klein	9
E	5	987	771	+216	2	klein	6
D	10	1039	731	+308	2	klein	5
Desorex R 2	—	1004	—	—	2	klein	—
B	5	805	953	−148	1	gross	0,5
Holzkohle	—	751	—	—	1	gross	—
C	5	676	714	− 38	1	gross	0,3
Desorex R 1	—	812	—	—	2	klein	—
K 11 (neu)	5	928	771	+157	2	klein	ca. 60
K 11 (gebr.)	5	771			2	klein	ca. 40
K 11 (alt)	5	557			2	klein	ca. 35
K 12 (neu)	5	934	771	+163	2	klein	ca. 60
K 12 (alt)	5	756			2	klein	ca. 30
K 21 (neu)	5	944	771	+173	2	klein	

3. Die Ausbeuten sind beträchtlich höher bei schwach alkalischen Katalysatoren. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass die basischen Dehydrierungsprodukte von der alkalischen Oberfläche leichter desorbiert werden[2]).

4. Die Oberfläche des Katalysators nimmt während der Benützung ab; ungefähr parallel damit fällt die Ausbeute. Eine genauere Korrelation zwischen Ausbeute und Oberfläche wurde bisher von uns noch nicht ermittelt.

Die Auswertung der Porengrössenverteilungsfunktionen bereitete Schwierigkeiten, da die untersuchten Adsorbentien eben im besagten Gebiet $p = 0{,}2 - 0{,}4$ ein Maximum der Verteilungsfunktion aufweisen. Demzufolge sind die ermittelten Verteilungsfunktionen (L(r)) der Porenradien nicht als eine Wiedergabe der tatsächlich vorhandenen Porenverteilungen anzusehen, aber man kann versuchsweise die Amplituden der erhaltenen Verteilungsfunktionen miteinander vergleichen. Die ermittelten Funktionen sind ähnlich wie in der Literatur

[1]) Sei O_{Tr} die Oberfläche des Trägers, O_K diejenige des Katalysators, dann kann man für die Oberfläche herrührend von Palladium setzen:

$$O_{Pd} = O_k - \beta O_{Tr}$$

wobei β den Bruchtei an Träger in dem Katalysator bedeutet (z. B. bei einer 5%-igen Palladiumkohle $\beta = 0{,}95$).

[2]) Im allgemeinen zeigen bekanntlich die aromatischen Kohlenwasserstoffe eine merkliche Basizität, jedoch ist diejenige von Azulen beträchlich höher. Siehe *Pl. A. Plattner, E. Heilbronner & S. Weber*, Helv. **35**, 1036 (1952); *E. Heilbronner & M. Simonetta*, Helv. **35**, 1049 (1952); *L. H. Chopard-dit-Jean & E. Heilbronner*, Helv. **35**, 2170 (1952).

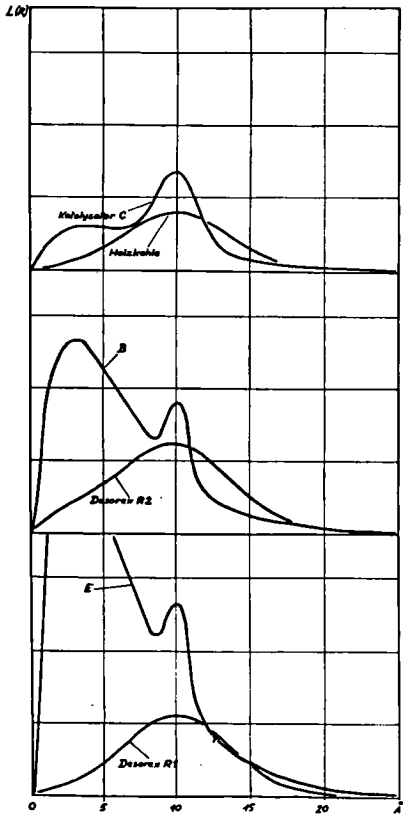


Fig. 3.
Porengrössenverteilungsfunktionen.

schon publizierte Kurven[1]). (Zur Ermittlung der Verteilungskurven verwendeten wir die von *C. G. Shull* vorgeschlagene graphische Methode)[2]). Die Kurven zeigen zwei Maxima bei einem Porendurchmesser von 3 und 10 Å.

Die relativen Amplituden zeigen, dass bei Katalysator C eher eine Glättung der Oberfläche durch Palladium hervorgerufen wird: das Maximum bei 10 Å wird kaum erhöht, aber es bildet sich ein zusätzliches kleines Maximum bei r = 3 Å. Im Gegensatz dazu ist bei Katalysator E eine starke Erhöhung beider Maxima zu beobachten. Der Katalysator B nimmt wieder eine Übergangsstellung zwischen den guten und schlechten Katalysatoren ein[3]).

Zusammenfassung.

Von einigen Dehydrierungs-Katalysatoren (Palladiumkohlen) und deren Trägersubstanzen (Aktivkohlen) wurden Stickstoff-Adsorptionsisothermen bei tiefer Temperatur gemessen. Aus den Isothermen wurden Masszahlen für die Oberfläche und die Porenverteilung abgeleitet. Isothermentyp, spezifische Oberflächenentwicklung und Porenverteilung wurden in Korrelation mit der katalytischen Wirksamkeit bei der Dehydrierung von Hydroazulenen gesetzt. Dabei resultierte als qualitatives Kriterium, dass Katalysatoren mit *Langmuir*'schem Isothermentyp und kleiner Hysterese grosse katalytische Wirksamkeit zeigten.

---

[1]) *E. P. Barrett, L. G. Joyner & P. P. Halenda*, Am. Soc. **73**, 373 (1951), und auch andere Publikationen.

[2]) An dieser Stelle möchten wir Hrn. Prof. *C. G. Shull* danken, dass er seine berechneten „inverted isotherms" zur Verfügung gestellt hat. Methode siehe *C. G. Shull*, Am. Soc. **70**, 1405 (1948).

[3]) Diese Tatsachen lassen sich als eine Konsequenz der in Fussnote 1, Seite 1001, angegebenen Interpretation der zusätzlichen Oberfläche ansehen, wenn man annimmt, dass bei den Katalysatoren B und C ein Teil der Poren durch Palladium verstopft wird, dagegen bei den übrigen Typen die aktiven Stellen (Ecken, Kanten) des Trägers zunächst durch Palladium besetzt werden.

Lebenslauf

Ich wurde am 29. September 1927 in meiner Heimatstadt Budapest (Ungarn) geboren, als Sohn des Imre J. von Kováts, Maschineningenieur, und der Jolan, geb. Aracs. Nach vier Jahren Elementarschule besuchte ich das Reformierte Hauptgymnasium in Budapest, wo ich nach 8 Jahren im Sommer 1945 die Maturitätsprüfung abgelegt habe. Im Herbst des gleichen Jahres trat ich in die Abteilung für Chemie der Ungarischen Kgl. Hochschule der Technischen Wissenschaften ein, wo ich nach vier Jahren Studium im Frühling 1949 das Diplom erwarb. Nach meiner Emigration trat ich in die Abteilung der Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule ein, da mein früher erworbenes Diplom in der Schweiz nicht anerkannt worden war. Seitdem ich das Diplom der Eidgenössischen Technischen Hochschule erhielt, arbeite ich im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. L. Ruzicka unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Hs. H. Günthard und Herrn Prof. Dr. Pl. A. Plattner.