

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt.HL - Lm.

000907

20. Mai 1941.

44/5/3

Herren Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberts  
Dr. Kolling

In der Anlage überreiche ich Ihnen einen Bericht  
über die Isolierung und Identifizierung der in einer aromati-  
sierten C<sub>8</sub>-Fraktion enthaltenen Aromaten.

1 Anlage.

Ddr. Rg.

000908 16. Mai 1941.

41/5/3

B

Isolierung und Identifizierung der in einer  
aromatisierten C<sub>9</sub>-Fraktion enthaltenen Aro-  
maten.

Eine ziemlich gut geschnittene C<sub>9</sub>-Fraktion wurde in der LT-Anlage zur Aromatisierung eingesetzt (Kontakt K<sub>128a</sub> bestehend aus 76 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 22,6 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,29 % Ni und 0,11 % MnO. Ungefähr 13 l des Reaktionsproduktes - mit ungefähr 16 Vol.-% Aromaten - wurden in 2 kleinen Braun'schen Kolonnen aus Glas - jede enthielt 20 Glockenböden - zur Destillation eingesetzt. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

Vorlauf bis 107°	=	1 740 ccm
107 - 115°	=	660 " (Rehtoluolfraction)
115 - 132°	=	7 912 " (Oktanfraction)
132 - 144°	=	1 495 " (Xylolfraction)
Rückstände	=	470 "
		12 275 ccm

Ungefähr 0,5 l waren bei den zahlreichen Destillationen (zur Aufarbeitung obiger 13 l waren insgesamt 8 erforderlich) verloren gegangen.

Die Fraktion 132° - 144° wurde mit den Rückständen vereinigt und in einer großen Braun'schen Kolonne mit 60 Böden zur Feindestillation eingesetzt (1 960 ccm). Leider konnte diese Destillation nicht kontinuierlich durchgeführt werden, da nur auf Tagschicht destilliert wurde. Es mußte viernmal unterbrochen werden, wodurch eine scharfe Fraktionierung - besonders bei der o- und p-Xylolfraction - von vornherein unmöglich wurde. Ein korrigierter Barometerstand und eine korrigierte Temperaturablesung - herausragender Quecksilberfaden - verstehen sich von selbst. Die Kolonnenheizung regelte sich nach der jeweiligen Kopftemperatur. Die einzelnen Fraktionen wurden wie folgt abgenommen:

Vorlauf bis 135,5° = 172 ccm	$D_{20} = 0,786$	$nD_{20} = 1,4520$
Siedepkt. Äthyl- benzol 136,15	135,5-136,5=108 ccm	= 0,828      1,4775
	136,5-138° = 77	= 0,841      1,4851
Sdpkt. p-Xylol 138,4	138,0 - 138,9 = 44 "	= 0,847      1,4890
Sdpkt. m-Xylol 139,3	138,9 - 139,7 = 38 "	= 0,850      1,4903

Da der weitere Anstieg der Temperatur bis zum Siedepunkt des o-Xylols nur sehr langsam erfolgte, wurde nunmehr in Mengen zu je 50 ccm abgenommen, von denen dann Dichte und Refraktion bestimmt wurden.

I.	$D_{20} = 0,852$	$nD_{20} = 1,4911$
II.	= 0,853	= 1,4921
III.	= 0,855	= 1,4934
IV.	= 0,857	= 1,4940
V.	= 0,859	= 1,4953
VI.	= 0,861	= 1,4959
VII.	= 0,862	= 1,4968
VIII.	= 0,864	= 1,4980
IX.	= 0,865	= 1,4986
X.	= 0,866	= 1,4995
XI.	= 0,869	= 1,5013
XII.	= 0,871	= 1,5027
XIII.	= 0,873	= 1,5038
XIV.	= 0,874	= 1,5046
XV.	= 0,876	= 1,5060
XVI.	= 0,878	= 1,5069
XVII.	= 0,879	= 1,5078
XVIII.	= 0,879	= 1,5074

Der Rückstand im Kolben betrug 100 ccm; davon wurden  $D_{20}$  und  $nD_{20}$  nicht bestimmt. Die Aufarbeitung erfolgte anschließend an obige <sup>2)</sup> Einzelkondensate. Die Siedetemperaturen der ~~der~~ Kondensate IV bis XVIII lagen fast auf dem Siedepunkt des o-Xylols. Die erhaltene Destillatmenge von insgesamt

1 450 cem beweist, daß während der Destillation ein Teil des Einsatzproduktes verloren gegangen ist. Vermutlich waren Undichtigkeiten der Schiffe die Ursache hierfür.

Die Konstanten der C<sub>8</sub>-Aromaten sind nach den neuesten Literaturangaben folgende:

	D <sub>20</sub>	n <sub>D20</sub>	Siedepkt.
l-tylbenzol	0,8669	1,49587	136,15°
p-Xylol	0,8610	1,49615	138,4°
m-Xylol	0,8641	1,49741	139,3°
o-Xylol	0,8801	1,50547	144,05°

Diese Angaben reichten nun zur Identifizierung und Feststellung des Reinheitsgrades allein nicht aus. Es mußten außerdem noch chemische Methoden herangezogen werden, um die einzelnen Komponenten mengenmäßig zu erfassen und eindeutig zu identifizieren. Dies gelang einmal durch Nitrierung zu den entsprechenden Trinitroderivaten mittels rauchender HNO<sub>3</sub> und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; ferner konnte durch oxydativen Permanganatabbau zu den 3 isomeren Phthalisäuren bzw. Benzoesäuren ein Einblick in die Struktur der erhaltenen Destillate ermöglicht werden. Zum Teil wurden Methoden angewandt, die aus der Literatur entnommen wurden, teils diese Vorschriften entsprechend abgeändert. Ferner wurden einige kleine Neuerungen angebracht. Die in der Literatur bekannten Methoden sind u.a. gesammelt in dem Buch von Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Stoffe, ferner von demselben Verfasser: Nachweis und Identifizierung organischer Verbindungen.

Außerst störend für eine quantitative Auswertung der erhaltenen Ergebnisse war die Feststellung, daß ein anscheinend gesättigter paraffinischer Kohlenwasserstoff - möglicherweise auch mehrere - durch die ganze Destillation mit durchgeschleppt wurde. Selbst aus der o-Xylolfraktion war er nur durch wiederholte Redestillation der Einzelcondensate zu entfernen und reichernte sich in den unter 143° siedenden Anteilen an. Auf eine Isolierung und Identifizierung mußte infolge der geringen Menge verzichtet werden.

Zunächst wurde in den 16 Einzelkondensaten der o-Xylolfraktion der jeweilige Gehalt an m-Xylol festgestellt. Wie aus beiliegender Kurve ersichtlich, fällt der m-Xylol-gehalt in der o-Xylolfraktion kontinuierlich ab. Von einer guten Trennung kann also bei einmaliger Fraktionierung kaum gesprochen werden, immerhin reicht die Fraktionierung - in Anbetracht der bereits geschilderten Schwierigkeiten - zur Identifizierung der einzelnen Aromaten aus. p-Xylol war in den Fraktionen I bis III nur in Spuren nachzuweisen.

Ohne auf die Einzelheiten der nicht ganz einfachen Errechnung der Prozentgehalte der beiden Xylole und des unbekannten Kohlenwasserstoffs einzugehen, wurde folgendes gefunden:

m-Xylol	49,3 g	=	5,62 %
o-Xylol	775,4 g	=	88,32 %
p-Xylol	5,2 g	=	0,59 %
unbek. K-Wasserst.	48,c g	=	5,47 %
	<u>877,6 g</u>		100 %

Bei Berücksichtigung des ca. 25 % betragenden Destillationsverlustes wären also ursprünglich vorhanden gewesen - in der Annahme, daß sich die Verluste auf alle Komponenten gleichmäßig verteilen -

m-Xylol	=	65,7 g
o-Xylol	=	1035,0 g
p-Xylol	=	7,0 g
unbekannter K-W-Stoff	=	64,0 g
		<u>1171,7 g</u>

Die angenäherten Konstanten des "unbekannten Kohlenwasserstoffes" konnten auf graphischem Wege extrapoliert werden. Die  $n_{D20}$  ergab sich zu ca. 0,711, der Brechungsindex zu ca. 1,402, d.h., wahrscheinlich sind mehrere Kohlenwasserstoffe vorhanden, da eine Schwefelsäurebehandlung eine Verbesserung der Dichte und Refraktion der o-Xylolfractionen erbringt. Dies und eine geringe J.Z. (3 - 5) der meisten der

oben erwähnten 18 Einzelkondensate lassen den Schluß zu, daß mindestens ein olefinischer, wahrscheinlich aber auch noch ein paraffinischer Kohlenwasserstoff als Begleitstoff der Xylole vorhanden sein müssen, da die extrapolierten Konstanten auf einen olefinischen Kohlenwasserstoff allein nicht zu treffen.

Anschließend wurde eine Untersuchung der 5 Fraktionen, die vor diesen 18 Einzelkondensaten zwischen 136° und 139,7° aufgefangen worden waren, vorgenommen.

Auch hier war die analytische Erfassung der Einzelkomponente recht schwierig, da zu den 3 Xylole noch Athylbenzol und größere Mengen der unbekannt Kohlenwasserstoffe hinzu kamen. Daher mag auch hier auf die Wiedergabe der analytischen und rechnerischen Einzelheiten verzichtet werden. Es sei nur erwähnt, daß zur Konstitutionsaufklärung herangezogen wurden: Der Permanganatabbau (Oxydation zu Kohlenwasserstoffsauren (Phenolsäuren) bzw. Benzoesäure), die Nitrierung mit rauchender  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$  (Überführung in Trinitroderivate), die Bromierung (Überführung in Tri- und Tetrabromderivate) und die Sulfonierung mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Eine häufige fraktionierte Kristallisation versteht sich von selbst.

Die in nachfolgender Tabelle angegebenen Zahlen weichen möglicherweise von den tatsächlichen Werte um mehrere Prozent ab. Einmal sind die oben zur Konstitutionsaufklärung angegebenen Verfahren z.T. sehr rauhe Methoden, die nur in wenigen Fällen vollständig quantitativ verlaufen und wobei Nebenreaktionen wie Verharzungen, Kohlenstoffabscheidung usw. eine wesentliche Rolle spielen. Ferner ist bei der Vielzahl der vorhandenen Stoffe auch die Identifizierung des Abbauproduktes nicht immer leicht, da die entsprechenden Kriterien wie Schmelzpunkt, Siedepunkt (Beispielsweise der Ester), Kristallform, Refraktion, Dichte usw. sich teilweise stark nähern.

All diese Gesichtspunkte sind bei der Bewertung vorliegender Ergebnisse zu berücksichtigen. Immerhin dürften die gefundenen Werte den wirklichen Verhältnissen einigermaßen nahe kommen.

Tabelle II.

	Athyl- benzol	m- Xylol	p- Xylol	o- Xylol	unbek. K.Wasserst.
Vorlauf - 135,5°	69,6	9,8	6,9	-	48,7
Fr. 135,5 - 136,5	51,9	13,9	4,7	-	19,0
Fr. 136,5 - 138,0	31,1	15,1	3,6	10,4	4,8
Fr. 138,0 - 138,9	3,5	11,6	2,6	13,4	7,7
Fr. 138,9 - 139,7	0,7	8,4	0,9	19,7	2,3
	156,8	58,8	18,7	43,5	81,2

Auch hier muß der Destillationsverlust von 25 g berücksichtigt werden. Somit erhält man

209 g    78,4 g    25 g    58 g    108 g

Die einzelnen Zahlen stellen die gefundenen Mengen in Gramm in den einzelnen Schnitten dar. Bezüglich der Fraktionierung erkennt man klar, daß die Trennung bei einmaligem Durchsatz recht unvollkommen ist, berücksichtigt man jedoch die eingangs erwähnten Schwierigkeiten und daß eine Bruun'sche Kolonne mit nur 60 Böden (techn.) angewandt wurde, wird die geringe Trennschärfe bei Anwesenheit von mindestens 5 verschiedenen Kohlenwasserstoffen, die alle innerhalb 8° sieden, verständlich.

Zuletzt wurde die Fraktion 115° - 132°, d.h., der den Aromaten unmittelbar vorangehende Schnitt, noch einmal in einer Bruun'schen 60-Böden-Kolonne rektifiziert. Dabei konnten noch aus ca. 7 900 ccm Einsatzprodukt ungefähr 4,5 Vol.-% oder annähernd 350 ccm eines Rückstandes isoliert werden, dessen Dichte 0,844 betrug und der im wesentlichen aus Athylbenzol bestand. Mengemäßig ergaben sich noch 270 g.

Zählt man nun die in den Einzelfraktionen gefundenen Aromatenmengen zusammen, so erhält man folgendes Bild:

Äthylbenzol	m-Xylol	p-Xylol	o-Xylol
-	65,7 g	7,0 g	1 035 g
209,0 g	78,4 g	25,0 g	58,0 g
270 g	-	-	-
479 g	144,1 g	32,0 g	1 093 g

oder 1 748,6 g Aromaten. Der prozentuale Anteil beträgt an:

27,4 %                      8,2 %                      1,8 %                      62,6 %

Zum Vergleich seien die von Moldawski, Kamuscher und Kobilskaja gefundenen Verhältniszahlen angegeben, die sie bei der Aromatisierung von reinem n-Okтан erhalten haben. Allerdings wurde viel weniger Reaktionsprodukt aufgearbeitet.

10 %                      2,0 %                      3,0 %                      85 %

Beim Vergleich ist bemerkenswert, daß in unserem Aromatisierungsprodukt schätzungsweise die 2,5-fache Menge Äthylbenzol gefunden worden ist, die die <sup>russischen</sup> ~~verschiedenen~~ Autoren in ihrem Reaktionsprodukt angeben. Dagegen sind bei ~~nur~~ <sup>dem</sup> 22 % o-Xylol weniger vorhanden, so daß die Mehrausbeute an Äthylbenzol praktisch restlos auf Kosten einer verminderten o-Xylolbildung zurückzuführen ist. Ob dies ausreichend mit der Verschiedenheit der von uns und von den Russen verwendeten Katalysatoren erklärt werden kann, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Während die russischen Autoren zur Aromatisierung von n-Okтан einen reinen Chromoxyd-Gel-Kontakt einsetzten, gelangte bei den Versuchen in der LT-Anlage ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakt mit kleinen Mengen Ni und MnO zur Verwendung der Aromatisierung einer C<sub>8</sub>-Fraktion des AK-Benzins.

17 Übersetzung aus dem Russischen:  
Journal der allgemeinen Chemie S.169 - 178 (1937).

Quantitative Bestimmung der in einer o-Xylol-Fraktion enthaltenen beiden übrigen Xylole (m- und p-Xylol).

5 ccm Xylol-Gemisch werden in einem Erlenmeyer (500 ccm) in 20 ccm Eisessig gelöst. Man kühlt innerhalb von 10 Minuten auf ca.  $+10^{\circ}$  ab und gibt portionsweise 25 ccm rauchende Salpetersäure (Dichte 1,5), anschließend 40 ccm konz. Schwefelsäure (98 - 100%ig) unter Umschütteln hinzu. Nach 15 Minuten langem Stehen erhitzt man das Ganze 2 Std. auf einem siedenden Wasserbad. Danach wird durch Einstellen in Eiswasser gekühlt. Durch Hinzufügen von 450 ccm destilliertem Wasser werden die Trinitroverbindungen ausgefällt. Das teilweise ölige Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mit 150 ccm destilliertem Wasser ausgewaschen. Nach halbstündigem Trocknen bei  $110^{\circ}$  wird durch Auswiegen die Gesamtmenge bestimmt. Man löst man den Tiegelinhalt quantitativ in 100 ccm Aceton und läßt bei genau  $+15^{\circ}$  kristallisieren. Da in unseren Produkten nur sehr wenig p-Xylol vorhanden ist, bleibt das bei der Nitrierung entstehende Trinitro-p-Xylol in Lösung. Nach 24-stündigem Stehen wird das ausgefallene reine Trinitro-m-Xylol abgesaugt und mit 50 ccm Aceton vorsichtig nachgewaschen. Durch Schmelzpunktebestimmung konnte in allen Fällen der völlige Reinheitsgrad bestätigt werden (Schmelzpunkt  $182^{\circ}$ ). Bei Berücksichtigung der Löslichkeit von Trinitro-m-Xylol in Aceton (0,6 g bei  $15^{\circ}$ ) kann so das vorhandene m-Xylol quantitativ bestimmt werden.

Die Mutterlauge wird zur Trockne eingedampft und aus Alkohol mehrfach fraktioniert umkristallisiert, wobei auch das Trinitro-p-Xylol (Schmelzpunkt  $138,5^{\circ}$ ) rein erhalten werden kann. Bei Berücksichtigung der Löslichkeit in Alkohol läßt sich so auch eine quantitative Bestimmung des p-Xylole durchführen. Das Trinitro-o-Xylol bleibt im Alkohol gelöst.

Quantitative Bestimmung von Äthyl-Benzol neben  
m- und p-Xylol. (Abbau mittels Kaliumpermanganat)

Da in den Fraktionen von 135,5° bis 138° die Anwesenheit von Äthyl-Benzol, m- und p-Xylol qualitativ nachgewiesen war (Identifizierung durch fraktionierte Kristallisation der Tetrabromderivate) mußte hier anstelle der Überführung in Trinitroderivate ein Abbau mittels Kaliumpermanganat angewandt werden.

Ca. 10 g der Fraktionen 135,5 bis 136,5° und 136,5 bis 138° wurden in einem 500 ccm Erlenmeyer in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert. (Die Oxydation erfolgte unter Erwärmen auf dem Wasserbade, die theoretisch notwendige Menge Kaliumpermanganat wurde portionsweise hinzugegeben.) Nach ca. 4 Std. trat keine Entfärbung des Permanganats mehr ein, die Oxydation war also beendet. Mittels wenig Methanol wurde die Lösung aufgehellt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach Ansäuern mit wenig Schwefelsäure wurden die gebildeten Phtalsäuren und die Benzoesäure mittels Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde zur Trockene gedampft und durch Auswiegen die Menge der gebildeten Rohsäuren ermittelt.

Zur Isolierung der vorhandenen Benzoesäuren wurden die Rohsäuren in der Kälte vorsichtig mittels wenig Chloroform extrahiert. Der in Chloroform lösliche Anteil bestand aus praktisch reiner Benzoesäure, festgestellt durch Überführung in den Benzoesäureäthylester und Ermittlung des Schmelzpunktes. Vorher war das Gewicht des in Chloroform löslichen Anteiles festgestellt worden.

Die restlichen Phtalsäuren wurden mittels wenig Methylalkohol und konz. Schwefelsäure in die Methyl ester überführt. Durch fraktionierte Kristallisation aus Butylalkohol und wenig Wasser konnte eine annähernde Trennung des m- und p-Phtalsäuredimethylästers erreicht werden.

Ein Teil des Phtalsäuregemisches konnte durch fraktionierte Kristallisation aus wenig Wasser annähernd quantitativ aufgearbeitet werden.

Außer der Überführung in Trinitroderivate und dem Permanganatabbau wurde bei einigen Fraktionen auch eine Sulfurierung mittels rauchender Schwefelsäure (Überführung der Aromaten in die entsprechenden Monosulfosäuren) angewandt. Die Trennung der gebildeten Isomeren geschah durch fraktionierte Kristallisation der Säuren aus Wasser und Bestimmung des jeweiligen Schmelzpunktes, ferner durch Überführung des Sulfosäuregemisches mittels Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Sulfochloride und fraktionierte Kristallisation aus Chloroform. Auch hier wurde zur Ermittlung des Reinheitsgrades des öfteren eine Schmelzpunktsbestimmung angewandt.

Über die ebenfalls teilweise angewandte Oxydation der Aromaten mittels Chromsäure-Schwefelsäure in Eisessig (Bildung von Aldehydtetraacetaten) sei auf die entsprechende Literaturstelle in dem Buch von Meyer: Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen, S.211 u.212 verwiesen.

S. 10/11

000918

Gehalt des m-Hydroxyacetals in den 18 Einzelbestandteilen  
der o-Hydrofraktion:

