

002997

I B. Analyse von Spaltdestilla-
ten, Trennung von
-Olefinen und Di-
Olefinen.

Ir. J. Verheus

3996-30/301 et al

138

MAERZ 1942.

IB - 1.

IB. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN; TRENNUNG VON
 α , β , γ -OLEFINEN UND DI-OLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

EINLEITUNG.

Für diese Untersuchung wurden uns zwar seitens der Rhenania noch keine Unterlagen und Muster von Spaltdestillaten zur Verfügung gestellt, aber im grossen ganzen ist aus den Vorbesprechungen das Ziel der Arbeit klar. Die Rhenania möchte über eine verhältnismässig einfache Methode verfügen, nach der ihre Grundstoffe zur Herstellung synthetischen Schmieröls zu kennzeichnen wären, und zwar nach Art und Menge der darin befindlichen Olefine.

Um eine gute Grundlage für eine solche Methode zu erhalten, ist es u. E. notwendig, vor allem ein gründliches Studium der Zusammensetzung einiger repräsentativer Spaltdestillate vorzunehmen. Danach kann man eine verhältnismässig schnelle und den praktischen Bedürfnissen entsprechende Methode entwickeln; da man das zu untersuchende Material dann gründlich kennt, weiss man auch genau wo etwaige Schwierigkeiten stecken können.

Bevor wir über das Untersuchungsthema dieses Monats näher berichten, geben wir in diesem Monatsbericht eine schematische Uebersicht

- 1) des Weges, dem wir bei der Analyse von Spaltdestillaten im allgemeinen zu folgen beabsichtigen;
- 2) der Methoden, mit denen wir zu einer Unterscheidung von α , β , γ -Olefinen zu kommen hoffen.

Zu 1). Analyse von Spaltdestillaten im allgemeinen.

A. Analytische Rektifikation.

Lage der Destillationskurve; Abtrennung der repräsentativen Fraktionen.

B. Bestimmung der Gruppenzusammensetzung in den repräsentativen Fraktionen.

Bestimmung des Gehaltes an Paraffinen, Naphthenen, Aromaten und ungesättigten Verbindungen; hierbei kann man verschiedene Schwierigkeiten erwarten, die kritisch betrachtet und gelöst werden sollen.

C. Untersuchung auf S-, N- und O-Verbindungen der repräsentativen Fraktionen.

Einigermassen bedeutende Mengen dieser Verbindungen stören bei der Analyse nach D.; eventuelle Entfernung der S-, N- und O-Derivate.

D. Untersuchung der ungesättigten Verbindungen in den repräsentativen Fraktionen.

- a. Diolefine und Acetylderivate. Qualitative Untersuchung, vielleicht quantitative Bestimmung, eventuell selektive Entfernung.
- b. Orientierung ^{von den ungesättigten Verbindungen} betreffend ~~das~~ ^{ob} ~~wenn~~ ^{oder} nicht Zyklischsein der ungesättigten Verbindungen; -Verhältnis Naphthene : Paraffine vor und nach selektiver Hydrierung.
- c. Nähere Untersuchung der Mono-Olefine. Versuche zur Isolierung der Olefine mit Hilfe der Dihalogenide oder Additionsverbindungen. Studium der Skelettisomere und Stelle der Doppelbindung. Wahrscheinlich ist letzteres nur dann gut ausführbar, wenn überwiegend ein Typ Skelett vorkommt, was übrigens durchaus nicht ausgeschlossen ist.

Zu 2). Unterscheidung von α , β , γ -Olefinen.

Da dieser Punkt uns eine der schwierigsten Fragen aus der oben aufgeführten Untersuchung von Spaltdestillaten erscheint, betrachten wir ihn noch besonders. Ueberlegen wir, auf welche Grundsätze eine Bestimmungs- oder eventuell Trennungsmethode zu basieren wäre, so sehen wir die nachfolgenden Möglichkeiten:

- a) Die selektive Bildung von Additionsverbindungen durch bestimmte Type Olefine;
- b) Die Differenzen in physikalischen und chemischen Eigenschaften von Dihalogeniden oder Diolen, aus den verschiedenen Typen von Olefinen bereitet.
- c) Die Differenzen in Oxydationsgeschwindigkeit für die verschiedenen Type Olefine bei Behandlung mit Peressigsäure.
- d) Abtrennung von bestimmten Komponenten durch Kristallisation bei niedrigen Temperaturen.
- e) Identifizierung mit Hilfe der Raman-Spektren.

Wir haben uns diese verschiedenen Möglichkeiten näher angesehen und uns dabei vor Augen gehalten, dass schliesslich eine ziemlich schnelle und einfache Methode als Ziel zu setzen ist. Am meisten angebracht erscheint es dann noch, zu versuchen die unter c) genannte Methode auszuarbeiten, fortbauend auf der Arbeit von Stuurman ¹⁾, der fand, dass die Geschwindigkeit der Oxydation von Olefinen mit Peressigsäure

¹⁾ Diss. Delft, 1936; Proc. Akad. Wetenschappen Amsterdam 39, 1-10 (1936).
Rec. trav. chim. 56, 1034 - 38 (1937)

u.a. stark von der Stelle der Doppelbildung abhängt. Zum Beispiel :

Kohlenwasserstoff	$k \times 10^3$ (bei 25,8°C)
n.Penten-1	4,3
n.Hexen-1	4,9
n.Hepten-1	5,5
n.Penten-2	94
n.Hexen-2	99
n.Hexen-3	129

Daneben hat der Typ des Kohlenstoffskeletts bestimmt grossen Einfluss, aber darüber sowie über das Verhalten von zyklischen und Di-Olefinen gibt es zu wenig Daten um ~~jetzt schon~~ ^{schon} allgemeine Schlussfolgerungen zu rechtfertigen. Es ~~erscheint jedoch~~ ^{erschient jedoch} zweifellos der Mühe wert, zu prüfen inwieweit die Bestimmung einer Oxydationsgeschwindigkeitskurve Aufschluss über die Lage der Doppelbindung in Olefinmischungen geben kann. In dieser Richtung haben wir denn auch zunächst mit experimenteller Arbeit angefangen.

IB. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN; TRENNUNG
VON α , β , γ -OLEFINEN UND DI-OLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGE-
SAETTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE MIT
PERESSIGSAURE.

EINLEITUNG.

Zur Orientierung über die Zusammensetzung von Mischungen von Bandisomeren durch Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure ist es notwendig, dass wir eine Anzahl Oxydationsversuche mit reinen Olefinen verschiedenen Types und mit daraus bereiteten Mischungen ausführen.

Stuurman (vgl. Seite IB-2) hat seine Oxydationsuntersuchungen in Eisessigmilieu und bei etwa 25°C, bisweilen auch bei etwa 40°C, ausgeführt. Obwohl es tatsächlich möglich ist, in einem anderen Reaktionsmedium zu arbeiten (z.B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff) und da vorläufig nicht festzustellen ist, welche Temperatur als die geeignetste zu betrachten wäre, ~~kommt es uns~~ ^{unseren} ~~wünschenswert~~ ^{vor} ~~vor~~ ^{unseren} ~~Reaktionsbedingungen anfänglich derart zu wählen~~ ^{zu wählen}, dass Anschluss an die Mehrzahl der von Stuurman ausgeführten Experimente erhalten wird. *ausgeführt werden*

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Die Arbeit dieses Monats beschränkte sich auf die vorbereitenden Arbeiten betr. die Bereitung der benötigten Peressigsäure und die Einrichtung einiger für die Oxydationsversuche benötigter Apparate, während auch eine Menge eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes in sehr reinem Zustande (n. Hepten-1) bereitet wurde. Unten lassen wir einige Einzelheiten über diese Punkte, sowie den bei der Untersuchung verfolgten Gedankengang, folgen!

1. Die Bereitung der Peressigsäure.

Die für ^{unser} Versuche benötigte Peressigsäure soll den nachfolgenden Anforderungen genügen :

- a) die Konzentrationen anderer Oxydationsmittel, die bei der Bereitung benutzt werden (H_2O_2) oder als Nebenprodukt entstehen (Acetylperoxyd), sollen möglichst niedrig sein.
- b) die Wassermenge soll bis zu minimalen Mengen beschränkt werden, da die Anwesenheit von Wasser die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen im Reagens verringert.

- c) das Reagens soll möglichst stabil sein.
- d) an die Konzentration der Peressigsäure sind weniger hohe Anforderungen zu stellen, obgleich man im Zusammenhang mit c) an eine Höchstgrenze gebunden ist und aus praktischen Gründen nicht mit zu niedrigen Konzentrationen arbeiten werden will. Stuurman nennt etwa 20% als geeignet.

Die Wahl aus der sehr grossen Anzahl in der Literatur beschriebener Herstellungsverfahren wird durch b) praktisch auf diejenigen beschränkt, bei denen man von Essigsäureanhydrid und einer mehr oder weniger konzentrierten wässrigen H_2O_2 -Lösung ausgeht. Auch wenn man diese Beschränkung berücksichtigt, bleiben noch verschiedene Herstellungsverfahren übrig, die in Bezug auf den gebrauchten Katalysator, die Konzentration der H_2O_2 -Lösung, die Reaktionsbedingungen, usw. Differenzen aufweisen. Es ist nicht leicht, zu beurteilen welche dieser Methoden den von uns zu stellenden Anforderungen am besten genügt, n. in Bezug auf die Herstellung eines Produktes gemäss den Anforderungen a) bis einschl. d), eine gute Reproduzierbarkeit und eine möglichst geringe Explosionsgefahr. Letztere ist namentlich bei der Destillation des rohen Reaktionsproduktes ziemlich gross; die Destillation ist jedoch unumgänglich wenn man ein Reagens von gehöriger Stabilität erhalten will.

Aus obigen Gründen werden wir vielleicht verschiedene Methoden ausprobieren müssen um ein befriedigendes Resultat zu erhalten. Es hat sich schon herausgestellt, dass die Stuurman'sche Methode sich nicht in jeder Hinsicht bewährt und wir sind auf der Suche, ob wir vielleicht durch einige Abänderungen die betreffenden Nachteile beheben können.

2. Die Bereitung der Kohlenwasserstoffe.

Für unsere Untersuchung müssen wir über eine Anzahl ungesättigter Kohlenwasserstoffe verschiedenen Types verfügen können. Bei den mit deren Bereitung verbundenen Arbeiten sind die folgenden Punkte zu berücksichtigen:

a) Da wir, was die Wahl der repräsentativen Fraktionen anbelangt, noch keinen Vorzug haben, so erscheint es uns angebracht mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die 6 oder 7 C-Atome pro Molekül besitzen, anzufangen. In diesen Gruppen finden wir bereits Vertreter der wichtigsten Strukturtype vor, während die Synthese weniger umständlich ist als bei den höhermolekularen ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

b) Was die Strukturtype anbelangt, haben wir mit der Synthese von n.Hepten-1, n.Hepten-2 und n.Hepten-3 angefangen und zwar in direktem Zusammenhang mit der Fragestellung der Untersuchung. Anschliessend müssen vielleicht auch Verbindungen mit verzweigtem und zyklischem Kohlenstoffskelett be-

reitet werden, sowie Diene mit und ohne Konjugation der Doppelbindungen, usw. Ob ~~wir~~ zur Synthese dieser Verbindungstypen ~~Schreiten~~ ^{gehen} werden, ~~wird~~ ^{ist} von den mit Bandisomeren des n-Heptens zu erzielenden Ergebnissen abhängig ~~sein~~, ^{gewiss} während die definitive Wahl dann wahrscheinlich durch die Analysenresultate der Spaltdestillatmuster beeinflusst wird.

c) An die Reinheit der Präparate sind gleichfalls gewisse Anforderungen zu stellen. Im Zusammenhang mit der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Oxydationsgeschwindigkeitsmessungen wird von Stuurman eine Reinheit von 97% als genügend erachtet, unter der Bedingung, dass die Verunreinigungen die Oxydationsreaktion nicht katalytisch oder auf irgendwelche andere Weise beeinflussen. Mit der uns zur Verfügung stehenden Destillationsapparatur werden wir im allgemeinen eine viel höhere Reinheit als 97% erreichen können. Es ist übrigens wahrscheinlich, dass mehrere der von Stuurman untersuchten Präparate aus einer Mischung von Cis- und Trans-Isomeren bestanden haben. Diese Stereo-Isomere sind im allgemeinen durch Rektifikation sehr schwer zu trennen, so dass wir bei der Bereitung von n-Hepten-2 und n-Hepten-3 mit einer Mischung der Isomere zu arbeiten haben werden. Das Konstantsein der von Stuurman gefundenen Geschwindigkeitskonstante während des Verlaufs der Oxydation verschiedener β und γ -Olefine lässt schliessen, dass die Cis- und Trans-Verbindungen sich wahrscheinlich in Bezug auf die Oxydationsreaktion ganz identisch verhalten. Wir werden dies erproben, indem wir probeweise den Reaktionsverlauf von Präparaten, in denen die Stereo-Isomere in verschiedenen Verhältnissen vorkommen, prüfen.

d) Was die Menge der zu bereitenden Präparate betrifft, halten wir etwa 100 g für erwünscht. Zwar können die Oxydationsversuche mit verhältnismässig kleinen Mengen ausgeführt werden (einige g pro Versuch), aber für die weitere Entwicklung der Untersuchung wird es nützlich sein, dass wir über einigen Vorrat der zur Ausarbeitung der Analysenmethoden wichtigen Präparate verfügen.

Im Zeitraum, über den jetzt berichtet wird, bereiten wir 140 g n-Hepten-1 durch sorgfältige Rektifikation einer Anzahl unreiner Muster dieses Kohlenwasserstoffes (insgesamt 250 g). Wir bestimmten von unserem Präparat die folgenden Konstanten:

Siedepunkt, °C	760	93,6	-(93,1)
n_{D}^{20}		1,4002	(1,3999)
d_{4}^{20}		0,6976	(0,6976)

Die eingeklammerten Werte sind von Egloff (Physical Constants of Hydrocarbons I, Seite 200) angegeben.

Der von ihm angeführte Siedepunkt ist höchstwahrscheinlich zu niedrig. Rezente Literaturwerte deuten auf eine Lage des Siedepunktes zwischen 93,4 und 93,7°C.

Weiter ist die Reinigung einiger Muster n.Hepten-3 (Mischungen von Cis- und Trans-Verbindungen) im Gange.

3. Die Einrichtung einiger Hilfsapparate für die Oxydationsversuche.

Dazu gehören zunächst ein geeigneter Thermostat und die benötigten Titrationsapparate und -flüssigkeiten. Das Ganze ist im verstrichenen Zeitraum in Ordnung gebracht. Der Thermostat ist derart eingerichtet, dass eine Temperatur von $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$ gewährleistet ist. Aus der von Stuurman gefundenen Temperaturabhängigkeit von der Oxydationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Olefinen, und der allgemeinen Reproduzierbarkeit seiner Messungen ist zu schliessen, dass die obenaufgeführte Genauigkeit der Temperatureinstellung reichlich genügt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Wir beabsichtigen in nächster Zukunft die oben aufgeführten Punkte weiter auszuarbeiten und, sobald uns die erforderlichen Reagenzien (Peressigsäure und eine Anzahl Mono-Olefine : ausser n.Hepten-1 auch n.Hepten-2 und n.Hepten-3) in genügender Menge zur Verfügung stehen, mit den Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen anzufangen.

APRIL 1942.

I B -8-

I B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN; TRENNUNG VON
 α , β , γ -OLEFINEN UND DI-OLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGESÄTTIG-
TER KOHLENWASSERSTOFFE MIT PERESSIGSÄURE.

1) Die Bereitung der Peressigsäure.

EINLEITUNG.

Von den zu unserem Zweck vielleicht geeigneten Herstellungsweisen (vgl. Märzbericht Seite I B 2-3 & I B 5) kamen u.E. die Verfahren von Stuurman 1) und von Boeseken & Greup 2) für eine nähere Betrachtung in Frage.

Bei der ersten Methode geht man aus von einer mit konzentrierter Schwefelsäure versetzten wässrigen H_2O_2 -Lösung, der in kleinen Mengen soviel Essigsäureanhydrid zugesetzt wird als nötig ist um alles Wasser und H_2O_2 in Essigsäure und Peressigsäure umzusetzen. Der Zusatz von Essigsäureanhydrid erfolgt bei Portionen, um Bildung des sehr explosiven Acetylperoxyds zu vermeiden. Bei der Vakuumdestillation des Reaktionsproduktes darf nur solange eingedampft werden bis der Rückstand 20% der Partie beträgt, da das Acetylperoxyd sich im Rückstand anhäuft und die Explosionsgefahr dann zu gross wird.

Dieses Rezept macht einen guten Eindruck, da es die Explosionsgefahr bis auf ein Minimum beschränkt. Leider werden über die Destillation keine weiteren Angaben gemacht.

Nach der Vorschrift von Boeseken & Greup wird statt Schwefelsäure p-Toluensulfosäure verwendet. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass man innerhalb eines sehr engen Temperaturbereiches (etwa $45^\circ C$) arbeiten muss.

Mit Rücksicht auf diese Tatsache entschlossen wir uns, dem Verfahren von Stuurman zu folgen, die Destillation jedoch nach unseren eigenen Einsichten vorzunehmen.

-
- 1) Diss. Delft 1936; Proc. Acad. Wetenschappen
 Amsterdam 39, 1-10 (1936)
 Rec. trav. chim. 56, 1034-38 (1937)
- 2) Rec. trav. chim. 58, 528 (1939)

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Wir führten einige Bereitungen der Peressigsäure nach der Methode Stuurman aus. Dabei stellten wir fest, dass die Menge Acetylperoxyd höher ausfiel je nachdem eine höhere Temperatur bei der Reaktion eingehalten wurde. Auf Grund unserer heutigen Erfahrung erscheint es uns denn auch besser bei etwa 30°C statt bei 35-40°C, wie von Stuurman angegeben, zu arbeiten. Weiter bestimmten wir den Acetylperoxydgehalt der rohen Peressigsäuremischungen, nachdem wir dieselben einige Tage stehen gelassen. Es stellte sich dabei heraus, dass dieser Gehalt sich gesteigert hatte - was mit den Beobachtungen von Stuurman in Widerspruch steht - während die Menge Peressigsäure abgenommen hatte. Es zeigt sich also, dass es empfehlenswert ist, die Destillation unmittelbar nach der Bereitung vorzunehmen.

Wir führten die Destillation in einem einfachen Glasapparat bei etwa 3 mm Druck aus. Der Siedepunkt der Peressigsäuremischung liegt dann ungefähr bei Zimmertemperatur. Die bei der Destillation erhaltenen Fraktionen und ein bei -80°C aufgefangener Kondensat zeigten nicht wesentlich verschiedene Gehalte an Peressigsäure (durchschnittlich etwa 15%). Der höchste Gehalt wurde im Kondensat und in der ersten Destillationsfraktion gefunden, was auf eine verhältnismässig grössere Flüchtigkeit der Peressigsäure deutet.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Die von Stuurman gegebene Vorschrift zur Herstellung von Peressigsäure genügt wahrscheinlich den von uns zu stellenden Anforderungen, vorausgesetzt, dass die Temperatur während des Zusatzes des Essigsäureanhydrids niedriger gehalten wird als der Autor angibt (30°C). Die Destillation, die vorzugsweise möglichst bald nach der Beendigung der Reaktion vorzunehmen ist, kann in einem einfachen Apparat durchgeführt werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

- 1) Anbringen einiger Änderungen in den Abmessungen der Destillationsapparatur, wodurch eine etwas bessere Kondensation und eine schärfere Trennung erzielt werden können.
- 2) Weitere Untersuchung der Zusammensetzung der erhaltenen Produkte; quantitative Bestimmung der vorhandenen Perverbindungen (Peressigsäure, Acetylperoxyd, H_2O_2). Wir nahmen bereits einige H_2O_2 -Bestimmungen in den Destillationsfraktionen nach Smit 1) und Bayer-Villiger 2) vor. Dabei traten jedoch Unregelmässigkeiten auf, die uns dazu veranlassen diese Frage einer näheren Betrachtung zu unterziehen.

1) Diss. Delft 1929, 66
2) Ber. 34, 854 (1901)

2) Vorbereitungen zur Messung der Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Peressigsäure.

EINLEITUNG.

Um möglichst bald einen Eindruck zu gewinnen über die Verwendbarkeit von Oxydationsgeschwindigkeitsmessungen zur Kennzeichnung von Olefinmischungen, entschlossen wir uns Versuche mit den von uns bereiteten Heptenisomeren anzustellen.

Es kam uns jedoch erwünscht vor, zunächst einige Blankoversuche zur Ueberprüfung der Beständigkeit und Reinheit der von uns verwendeten Reagenzien vorzunehmen, und zwar unter ähnlichen Bedingungen, wie sie bei den Oxydationsversuchen vorkommen. Auch beschlossen wir, zur Erzielung eines guten Anschlusses an die Arbeit von Stuurman, unsere Versuche mit Eisessig als Verdünnungsmittel und bei einer Temperatur (vorläufig) von 25°C durchzuführen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Wir führten eine Anzahl Blankoversuche mit Peressigsäure-reagenz in einem Milieu von chemisch reinem Eisessig als Verdünnungsmittel aus. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff fiel in den ersten Stunden ziemlich schnell, nahm danach jedoch langsamer ab. Daraus schlossen wir, dass der Eisessig eine durch Peressigsäure oxydierbare Substanz enthielt. Bei Gebrauch von destilliertem Eisessig (5% Vor- und Nachlauf wurden abgedestilliert) stellte sich heraus, dass die Abnahme des aktiven Sauerstoffgehaltes viel langsamer erfolgte. Die Ergebnisse mit wohl und nicht geschwärzten Reaktionskolben waren gleich, so dass eine etwaige Selbstzersetzung der Peressigsäure infolge des in den Kolben fallenden Lichtes nicht auftrat. Beim Vergleich des Gehaltes an aktivem Sauerstoff für verschiedene bei der Destillation erhaltene Fraktionen, fanden wir die stärkste Abnahme bei der ersten Fraktion, die jedoch geringer war als die Abnahme bei Gebrauch des nichtdestillierten Produktes. Dies deutet auf die Anwesenheit eines flüchtigen oxydierbaren Stoffes im "chemisch reinen" Eisessig. Bei der dritten und der letzten Fraktion des Eisessigs war die Abnahme des Gehaltes an aktivem Sauerstoff praktisch nihil.

Auf Grund obenstehender Angaben vermuten wir, dass der "chemisch reine" Eisessig etwas Acetaldehyd enthält (schätzungsweise angesichts der Oxydationsversuche etwa 0,02%).

SCHLUSSFOLGERUNG.

Zur Erzielung eines guten Blankoversuches ist der Eisessig zu destillieren, höchstwahrscheinlich zur Entfernung kleiner Mengen Verunreinigung (Acetaldehyd). Es ist nicht nötig dunkelgefärbte Reaktionskolben zu benutzen, da das in den Kolben tretende Licht die Ergebnisse der Blankoversuche nicht beeinflusst.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Da wir nunmehr unter Berücksichtigung der obenangeführten Angaben gute Blankoversuche erhalten können, haben wir mit der eigentlichen Untersuchung nach der Oxydationsgeschwindigkeit verschiedener Olefine angefangen. Diese Versuche sind augenblicklich in vollem Gange und wir hoffen im nächsten Bericht bereits eine Uebersicht der erhaltenen Resultate geben zu können.

APRIL 1942.

I B -12-

I B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG VON
 α , β , γ -OLEFINEN UND DI-OLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGESÄTTIG-
TER KOHLENWASSERSTOFFE MIT PERESSIGSAURE.

Die Bereitung der Kohlenwasserstoffe. (Fortsetzung von Seite
 I B 5-7)

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Wie im vorigen Monatsbericht mitgeteilt, haben wir mit der Bereitung von n-Hepten-2 und n-Hepten-3 angefangen. Um schnell über einige verhältnismässig reine Proben verfügen zu können, haben wir zuerst nicht die ganze ziemlich umständliche Synthese gemacht, sondern durch Rektifikation einiger verfügbaren Muster der beiden Kohlenwasserstoffe eine Reinigung ausgeführt.

Die vorliegenden Muster waren durch Dehydratieren erhalten worden und zwar das n-Hepten-2 aus n-Heptanol-2 und das n-Hepten-3 aus n-Heptanol-4. Bei einer solchen Dehydratierung kann man auf jeden Fall erwarten, dass ein Gemisch der Stereoisomeren cis- und trans-Modifikationen entsteht ungeachtet der Tatsache, dass auch eine Wanderung der Doppelbindung vorvornherein nicht ganz ausgeschlossen ist. Es sei weiter darauf hingewiesen, dass während n-Heptanol-4 bei der Dehydratierung primär immer n-Hepten-3 gibt, man bei n-Heptanol-2 sowohl n-Hepten-2 als n-Hepten-1 erwarten könnte. Unserer Erfahrung gemäss findet man jedoch letztere Substanz nur in sehr geringer Menge.

Auf Grund der Daten aus der Literatur kann man sich nun überlegen inwieweit eine Trennung der verschiedenen Isomeren möglich ist durch Rektifikation. Man findet für die Siedepunkte folgende Werte :

n-Hepten-1	93,5°C
n-Hepten-2 (cis + trans)	98 - 99°C
n-Hepten-3 (cis + trans)	95 - 96°C

Da wir die Destillation in einer Kolonne mit etwa 20 bis 25 theoretischen Böden ausführen, lässt sich folgern, dass in keinem Falle eine vollständige Trennung der cis- und trans-Modifikationen zu erwarten ist, höchstens kann man hoffen eine Anreicherung der cis- oder trans-Komponenten zu erreichen. Was die Trennung der Bandisomeren betrifft, ist die Lage weit günstiger; n-Hepten-1 und n-Hepten-2 können sicher getrennt werden und da wir (wie oben ausgeführt) keine Veranlassung haben eine starke Verunreinigung des n-Hepten-3 mit den anderen Bandisomeren zu erwarten, dürfte auch dieses Präparat durch Rektifikation weitgehend rein zu bekommen sein.

Die Rektifikation wurde in jedem Falle ausgeführt nachdem die Peroxyde entfernt waren. Es wurden in jedem Fall etwa 15 bis 20 Fraktionen erhalten, deren Cottrell Siedepunkte bestimmt wurden und die dann später teilweise vereinigt wurden. So erhielten wir aus jedem Muster:

- a) Vorlauf
- b) "trans"-Fraktion
- c) Hauptprodukt
- d) "cis"-Fraktion
- e) Nachlauf.

Angenommen wurde, dass in jedem Falle die trans-Modifikation den niedrigsten Siedepunkt besass und die niedrigste Dichte. Genaue Daten über diese Konstanten für die reinen Stereoisomeren gibt es zwar in der Literatur nicht, aber für n-Hepten-2 deuten die von B.Gredy +) angegebenen Werte darauf hin. Dieser Autor bestimmte gleichfalls Ramanspektren der mehr oder weniger reinen cis- und trans- Präparate, die er in Händen hatte.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass unsere "cis"- und "trans"-Fraktionen Gemische beider Isomeren sind und dass es nur in der Absicht lag Fraktionen zu erhalten, die, was die Lage der Doppelbindung anbelangt, identisch, was das Verhältnis der darin vorkommenden Stereoisomeren betrifft jedoch verschieden sein würden.

Eine Uebersicht der physikalischen Konstanten der schliesslich erhaltenen Produkte geben die folgenden Tabellen:

n-Hepten-2

Dest. 42 - 1252			
	"trans"-Fraktion	Hauptprodukt	"cis"-Fraktion
Siedepunkt 760 mm °C	96,62	97,06-98,10	98,10
n_D^{20}	1,4050	1,4054	1,4058
d_4^{20}	0,7017	0,7029	0,7041

n-Hepten-3

(zwei Muster wurden destilliert)

		Dest. 42-1248 R			Dest. 42-1249 R		
		"trans"-Fraktion	Hauptprodukt	"cis"-Fraktion	"trans"-Frakt.	Hauptprod.	"cis"-Frakt.
Siedepunkt 760mm °C		95,85	95,85-96,04	96,20	95,74	95,80-96,16	96,24
n_D^{20}		1,4059	1,4054	1,4056	1,4057	1,4056	1,4056
d_4^{20}		0,7049	0,7007	0,7014	0,7026	0,7017	0,7015

+) B.Gredy, Bull. Soc. Chim. 2, 1029 (1935)

Wir dürfen also schliessen, dass die Bereitung von reinem n-Hepten-2 und n-Hepten-3 höchstwahrscheinlich insofern gelungen ist, dass die eventuell anwesenden Bandisomeren entfernt worden sind. Die erhaltenen Produkte sind jedoch Gemische der cis- und trans-Verbindung in einstweilen unbekanntem Verhältnissen. Eine nähere Untersuchung nach den Mengen dieser Stereoisomeren wird erst dann nötig sein, wenn sich herausgestellt hat, dass diese bei Oxydation mit Peressigsäure eine verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. Dies wird sich z.B. bei der Untersuchung nach der Oxydationsgeschwindigkeit der Hauptprodukte und der cis- und trans-Fraktionen von n-Hepten-2 und n-Hepten-3 ergeben müssen.

Um auch über ein Präparat von n-Hepten-2 verfügen zu können, in dem das n-Hepten-3 mit Sicherheit als abwesend betrachtet werden kann, ist es erwünscht, dass ein Muster n-Hepten-2 auf eine Weise bereitet werde, bei der die Dehydratierung von n-Heptanol-2 vermieden wird, z.B. nach F.J.Soday & C.E.Boord +).

Ebenso wäre es wünschenswert, noch ein Präparat von n-Hepten-3 aus n-Heptanol-4 zu bereiten und dabei mit der grössten Sorgfalt zu dehydratieren zur Vermeidung von Verschiebung der Doppelbindung.

Für die Mehrzahl unserer Versuche werden aber die obenbeschriebenen Hauptprodukte sich wahrscheinlich gut bewähren.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Um einige Standardpräparate von n-Hepten-1 und n-Hepten-3 zu erhalten, deren Reinheit, was die Abwesenheit von Bandisomeren betrifft, möglichst hoch gesteigert ist, sind wir dazu übergegangen, die Alkohole n-Heptanol-1 und n-Heptanol-4 in einem hohen Reinheitsgrad zu bereiten. Ueber diese Arbeiten, sowie über die Synthese eines Präparates von n-Hepten-2, das auch dem obenerwähnten Anspruch genügt, hoffen wir nächstes Mal zu berichten.

+) F.J.Soday & C.E.Boord, J.Am.Chem.Soc. 55, 3293 (1933)

I B ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN:
TRENNUNG VON α , β , γ -OLEFINEN UND
DIOLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: Die Oxydationsgeschwindigkeit unge-
sättigter Kohlenwasserstoffe mit
Peressigsäure.

Die Messung der Oxydationsgeschwindigkeit.

EINLEITUNG:

Nachdem wir die nötigen Vorbereitungen für die Ausführung der Oxydationsversuchen getroffen hatten, sind wir zur Messung der Oxydationsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Peressigsäure mit reinen Olefinen geschritten. Um mit der Methodik vertraut zu werden, wurden diese Messungen auf die von Stuurman¹⁾ vorgeschriebene Weise ausgeführt. An erster Stelle wollten wir feststellen ob tatsächlich eine grosse Differenz in Oxydationsgeschwindigkeit besteht zwischen normalen Olefinen mit endständigen Doppelbindung einerseits und denen mit der Doppelbindung an der β oder γ -Stelle andererseits; einige von Stuurman gegebenen Resultate scheinen n.l. diese Voraussetzung zu rechtfertigen.

K.10³ (25,8°C)

n. Penteen-1	4.3
n. Hexen-1	4.9
n. Hepten-1	5.5
n. Buten-2	93
n. Penten-2	94
n. Hexen-2	99
n. Hexen-3	129

Wir machten unsere Versuche mit den Bandisomeren des n. Heptens. Infolge des Auftretens einer cis-trans Isomerie bei n-Hepten-2 und n-Hepten-3 ist es dabei schwer die Reinheit der Präparate zu beurteilen, während wir auch im ungewissen sind über eine eventuelle Differenz in Oxydationsgeschwindigkeit zwischen Stereoisomeren, die von dem selben Bandisomere abgeleitet sind.

Um trotzdem über Daten eines sehr reinen Olefins, das keine cis-trans-Isomerie aufweist und ausserdem eine grosse Oxydationsgeschwindigkeit besitzt, zu verfügen, haben wir das

¹⁾ Diss. Delft 1936, Seite 37-38

2-3 Dimethylbuten-1 mituntersucht.

Unsere ^{neu} Versuche haben ^{ausge} wir stets mit nahezu äquivalenten Konzentrationen des Olefins und der Peressigsäure ausgeführt. In diesem Falle ergibt die allgemeine Gleichung einer Bimolekularreaktion:

$$K \cdot t = \frac{1}{a} - \frac{1}{b} \quad \text{in} \quad \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

(wo a = Anfangskonzentration Peressigsäure und b = Anfangskonzentration Olefin) ungenaue Resultate.

Es ist daher besser und einfacher mit der folgenden Gleichung zu arbeiten:

$$K \cdot t = \frac{1}{c} - \frac{1}{x}, \quad \text{wo } c = \frac{a+b}{2}$$

Zusammenfassung der Untersuchung.

Wir bestimmten auf die von Stuurman angegebene Weise die Geschwindigkeitskonstante für die Oxydation einiger Alkenen mit Peressigsäure. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in untenstehender Tafel zusammengefasst:

Versuch Nr.	Kohlenwasserstoff	Reaktionskonstante $K \cdot 10^3$ Milieu: Eisessig Temp. : 25,0°C	$K \cdot 10^3$ (durchschnittlich)
1027	n-Hepten-1	5,7	
1034	"	6,0	
1035	"	5,2	5,6
1009	n-Hepten-2	92,4	
1013	"	89,3	
1014	"	96,0	
1015	"	93,0	
1020	"	89,7	
1021	"	93,4	92,3
1022	n-Hepten-3	97,2	
1024	"	93,3	
1028	"	91,0	
1029	"	96,1	
1030	"	90,9	
1037	"	95,5	
1038	"	94,8	
1039	"	94,9	94,2
1018	2-3 dimethylbuten-1	85,9	
1019	"	84,5	
1023	"	84,6	
1025	"	88,4	85,9

Aus obenstehenden Daten ergibt sich, dass die Reaktionskonstante sich mit guter Reproduzierbarkeit bestimmen lässt. Wir haben den Eindruck bekommen, dass die wichtigste Fehlerquelle in der Bestimmungsweise der Anfangskonzentration der Peressigsäure liegt, nl. durch Extrapolierung der durch Titration ermittelten Peressigsäuregehalte in Mustern welche kurz nach Anfang des Versuches gezogen worden sind.

Der für n-Hepten-1 gefundene Wert stimmt gut mit dem von Stuurman gegebenen überein, während die Geschwindigkeitskonstante, des n-Heptens-2 in dem selben Gebiete liegt als die vom Autor untersuchten, unverzweigten β -Olefinen mit 5 und 6 C-Atomen.

Stuurman hat auch noch festgestellt dass eine ziemlich bedeutende Differenz in Oxydationsgeschwindigkeit besteht zwischen n-Hexen-2 und n-Hexen-3. Dagegen fanden wir für die entsprechenden Heptene nur eine geringe Differenz. Dies wäre vielleicht auf das nicht identisch sein der Präparate, was die Anzahl der darin vorkommenden cis-trans Isomere anbelangt, zurückzuführen. Im übrigen war das Präparat von n-Hepten-3 wahrscheinlich das wenigst reine der von uns untersuchten Alkenen, sodass wir Folgerungen in Bezug auf Differenzen in Oxydationsgeschwindigkeit zwischen β - und γ -Olefinen erst endültig ziehen werden können sobald wir ein ganz reines Präparat von n-Hepten-3 untersucht haben.

Die Ergebnisse unserer Versuche mit n-Hepten-2 und n-Hepten-3 geben ^{weiterhin noch} ~~weiterhin noch~~ keinerlei Anweisung dass ~~keine~~ bedeutende Differenz in Oxydationsgeschwindigkeit zwischen den Stereoisomeren besteht.

Die für das 2-3 Dimethylbuten-1 gefundene Geschwindigkeitskonstante ist eine Bestätigung der von Sturman festgestellte Oxydationsgeschwindigkeitserhöhung eines α -Olefins durch Einführung einer Methylgruppe an das sek. C-Atom dass an der Doppelbindung grenzt.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

An Hand der Oxydationsversuche mit den Bandisomeren von n-Hepten hat es sich herausgestellt dass eine grosse Differenz in Oxydationsgeschwindigkeit besteht zwischen dem α -Olefin einerseits und den β - und γ -Olefin andererseits. *Ein β -Olefin reagiert 15-20 mal langsamer als ein α -Olefin.*

Ein verzweigtes α -Olefin mit einer an der Doppelbindung grenzenden Methylgruppe (2-Dimethylbuten-1) hat eine viel grossere Oxydationsgeschwindigkeit als ein unverzweigtes α -Olefin.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

An erster Stelle werden die für n-Hepten-2 und n-Hepten-3 gefundenen Geschwindigkeitskonstanten kontrolliert werden mittels Versuchen mit Präparaten dieser Alkenen, die wir speziell für diesen Zweck herstellen werden. Es wird bei diesen Synthesen dafür gesorgt werden dass keine Verunreinigung mit Bandisomeren stattfindet, während wir beabsichtigen Präparate mit wechselndem Verhältnis der Stereoisomeren herzustellen. Weiter werden Versuche gemacht werden mit verzweigten β -Olefinen, Diolefinen mit oder ohne konjugierte Doppelbindungen, und mit Cycloolefinen.

Was die technische Ausführung der Oxydationsversuche anbelangt, werden wir uns bemühen, die Bestimmung des Anfangswertes der Peressigsäurekonzentration auszubessern, und die Versuche in bedeutend kleinerem Umfang (mit 10 ccm statt 50 ccm Reaktionslösung) zu planen, das Letzte im Zusammenhang mit dem sehr beschränkten Vorrat Kaliumjodid der zu unserer Verfügung steht.

Mai 1942.

B ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN;
TRENNUNG VON α , β , γ -OLEFINEN UND
DI-OLEFINEN.

I B- 19 -

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGESÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE MIT PERESSIGSÄURE.

Die Bereitung der Kohlenwasserstoffe. (Fortsetzung von Seite I B 12-14).

1) Bereitung von 2-3-Dimethylbuten-1 (r. J. Verheus).

Um unsere Analysenmethoden erproben und weiter entwickeln zu können, ist es notwendig über eine Anzahl ungesättigter Kohlenwasserstoffe verschiedenen Typus, die entweder in reinem Zustande oder in Form synthetischer Gemische benutzt werden, zu verfügen.

Um festzustellen, ob die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Olefinen mit Peressigsäure zu reproduzieren ist, brauchten wir einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, der leicht in sehr reinem Zustande zu erhalten ist, eine ordentlich grosse Oxydationsgeschwindigkeit besitzt und keine cis-trans-Isomerie aufweist. Wir haben dazu das 2-3-Dimethylbuten-1 gewählt, da davon ein Präparat vorhanden war, das erwarten liess dass es leicht durch Destillation zu reinigen sein würde. Dieses Präparat war n.l. wie folgt erhalten: bei Dehydratierung reinen Pinakolyalkohols über Aluminiumoxyd entstehen ausschliesslich 2-3-Dimethylbuten-1 und 2-3-Dimethylbuten-2. Diese Verbindungen, die keine cis-trans-Isomerie aufweisen, haben Siedepunkte von 56 bzw. 73°C, so dass sie in unseren normalen Kolonnen (mit etwa 20 theoretischen Böden) sehr gut zu trennen sind. Die Anwesenheit einer Methylgruppe an der endständigen Doppelbindung des 2-3-Dimethylbutens-1 lässt erwarten, dass das Olefin eine ziemlich grosse Oxydationsgeschwindigkeit besitzen wird. Das andere Isomere erscheint uns zu unserem Zweck weniger geeignet - obwohl der höhere Siedepunkt wohl günstig wäre in Bezug auf das Auftreten von Verdampfungsverlusten bei der Handhabung des Präparates - wegen der vermutlich sehr grossen Oxydationsgeschwindigkeit.

Die Reinigung von 2-3-Dimethylbuten bestand daraus, dass wir aus einem unreinen Muster dieses Produktes erst mit Hilfe einer sauren Ferrosulfatlösung die Peroxyde entfernten und danach rektifizierten. Die Fraktionen, die weniger als 0.01°C in Siedepunkt differierten (40 ml., 27 g), wurden zusammengefügt und als reines Endprodukt betrachtet. Wir bestimmten davon einige Konstanten, die in untenstehender Tabelle, zusammen mit den von D.B. Brooks, F.L. Howard & H.C. Crafton ¹⁾ angegebenen

¹⁾ Journal of Research Natl. Bur. Standards 24, 44, 1940.

Werten, dargestellt sind.

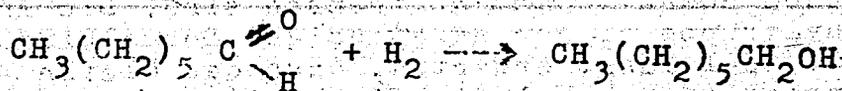
Siedepunkt, °C, 760 mm.	55.66	(55.62)
n_D^{20}	1.3900	(1.3902)
d_4^{20}	0.6779	(0.6780)

Aus 100 ml unreinem 2-3-Dimethylbuten-1 konnte mit einer Ausbeute von 40% durch Rektifikation ein sehr reines Präparat dieses Kohlenwasserstoffs erhalten werden.

2). Bereitung von Hepten-1. (Dr. G. Verberg).

Um ein reines Hepten-1 zu erhalten, müssen wir erst über reines Heptanol-1 verfügen (siehe Aprilbericht Seite I B 14). Für dessen Bereitung gingen wir aus von Oenanthol (erhalten nach der auf Seite III dieses Berichtes beschriebenen Methode), das einer Hydrierung unterworfen wurde.

Beim Arbeiten in einem rotierenden Autoklaven stellte sich heraus, dass bei 100°C und in Gegenwart von feinverteiltem Nickel als Katalysator bei einem Maximumdruck von 117 at die Wasserstoffaufnahme sehr glatt verläuft und zwar nach der Formel:



Das erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich bei Rektifikation als nahezu reines Heptanol-1. Die Ausbeute war gut und betrug etwa 80% der Theorie.

3). Bereitung von Hepten-3. (Dr. G. Verberg)

Der Synthese von Hepten-3, das wir durch Dehydrieren von Heptanol-4 erhalten wollten, liegt der Gedanke zugrunde, dass symmetrische sekundäre Alkohole durch Einwirkung von 2 mol Alkylmagnesiumhalogenide auf 1 mol eines ameisensauren Esters bereitet werden können. Bei der Ausführung haben wir ganz der Vorschrift für die Bereitung von Nonanol-5, wie im bekannten Werk "Organic Synthesis 15, 11 beschrieben, gefolgt.

Ausgehend von vorher getrocknetem und rektifiziertem n-Propylchlorid wurde mit Hilfe von Mg-Spänen und in Gegenwart von absolutem Aether, wie bei der Bereitung von Grignard-Verbindungen üblich, n-Propylmagnesiumchlorid bereitet. Die Reaktion, die anfangs überhaupt nicht einsetzte, wurde durch Zusatz einiger Tropfen n-Propylbromid in Gang gesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde ein Gemisch von rektifiziertem Aethylformiat und absolutem Aether hinzugetröpfelt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsproduktes und endgültiger Rektifikation stellte sich heraus dass die Ausbeute an Heptanol > 80% war Siedepunkt 148.8°C, $n_D^{20} = 1.4197$).

D

003019
JUNI 1942.

I. B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN. TRENNUNG I.B.-22-
VON α , β , γ -OLEFINEN UND DI-OLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGE-
SÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE MIT
PERESSIGSÄURE.

Oxydationsgeschwindigkeit von Spaltdestillatmustern.

EINLEITUNG.

Sowohl aus den Stuurman'schen wie aus unseren eigenen Versuchen betreffend die Oxydation einfacher, ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Peressigsäure geht hervor, dass die Geschwindigkeit, mit der die Oxydationsreaktion verläuft, stark abhängig ist von der Stelle, wo die Doppelbindung sich im Molekül befindet, und von dem Wohl- oder Nichtvorhandensein von Verzweigungen an den Kohlenstoffatomen, die an die Doppelbindung grenzen. Es war also zu erwarten, dass die in einem Dampfphasespaltdestillat aus paraffinischem Grundstoff vorhandenen ungesättigten Verbindungen (wenig verzweigtes Kohlenstoffskelett, Doppelbindung hauptsächlich endständig) viel langsamer oxydieren würden als diejenigen, die sich in einem Dubbs-Spaltdestillat (starker verzweigtes oder zyklisches Kohlenstoffskelett, Doppelbindung hauptsächlich zentraler gelegen) befinden. Die nachstehend beschriebenen Versuche dienten um diese Erwartung zu prüfen und einen Eindruck der Grössenordnung der Differenzen zu gewinnen, die auf diese Weise bei Spaltdestillaten von sehr verschiedenem Typus hervortreten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG :

Die Oxydationsversuche wurden ausgeführt mit den Fraktionen 90,0 - 100,0°C, die durch Rektifikation in einer Säule mit etwa 20 theoretischen Böden aus den beiden Spaltdestillaten isoliert waren. Vorher waren die anwesenden Peroxyde mit Hilfe einer angesäuerten Ferrosulfatlösung entfernt worden.

Um einen Vergleich mit den von uns vorgenommenen Versuchen mit reinen ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu ermöglichen, versuchten wir die Bedingungen der Oxydationsversuche möglichst an die obenerwähnten Versuche anzupassen. Die Oxydationsreaktion wurde also in Eisessigmilieu und bei 25,0°C ausgeführt. Weiter wurden bei den Versuchen mit reinen Alkenen immer nahezu äquivalente Konzentrationen von Kohlenwasserstoff und Peressigsäure benutzt. Im vorliegenden Fall haben wir es jedoch mit Kohlenwasserstoffgemischen zu tun, in denen neben Monoolefinen auch gesättigte Kohlenwasserstoffe, Aromate, Diolefine und dgl. vorkommen. Wir haben nun die der Reaktionsmischung zuzusetzende Kohlenwasserstoffmenge immer derart gewählt, dass eine der Peressigsäuremenge äquivalente Menge olefinischer Doppelbindungen in der Reaktionsmischung vorhanden war. Für die Bestimmung der Menge olefinischer Doppelbindungen in den Benzinfraktionen haben wir die Bromzahl nach McIlhiney

angewendet. Wir sind uns dessen bewusst, dass wir unseren Zweck damit nur annähernd erzielen können, da der Methode McIlhiney verschiedene Fehlerquellen anhaften und namentlich die Doppelbindungen von Diolefinen mit konjugierten Doppelbindungen nicht quantitativ mit Brom reagieren. Für unseren Zweck würde eine Bestimmung des Wasserstoffgehaltes dem Ideal am nächsten kommen, aber diese Bestimmung bringt eine schwierige und umständliche Technik mit sich. Da es sich bei diesen vorläufigen Versuchen um die Feststellung grösserer Unterschiede in Oxydationsgeschwindigkeit handelt, erschien uns die Methode McIlhiney genau genug. Aus diesem Grunde haben wir auch die Oxydation von nicht-Kohlenwasserstoffverbindungen (z.B. S-Derivaten) durch die Peressigsäure ausser Betracht gelassen. Die Quantitäten, in denen diese in Spaltdestillaten vorkommen, sind nicht so gross, dass eine Trübung des allgemeinen Eindrucks des Oxydationsbildes erwartet werden kann.

Aus der Reaktionsmischung (Vol. 500 ml) wurden von Zeit zu Zeit 50 ml. pipettiert und dann mit KJ-Lösung und Thiosulfatlösung titriert. In beigehender Graphik Nr. 5629-B4 sind die Volumina verbrauchter Thiosulfatlösung (0,1000 n.) gegen die Reaktionszeit ausgesetzt.

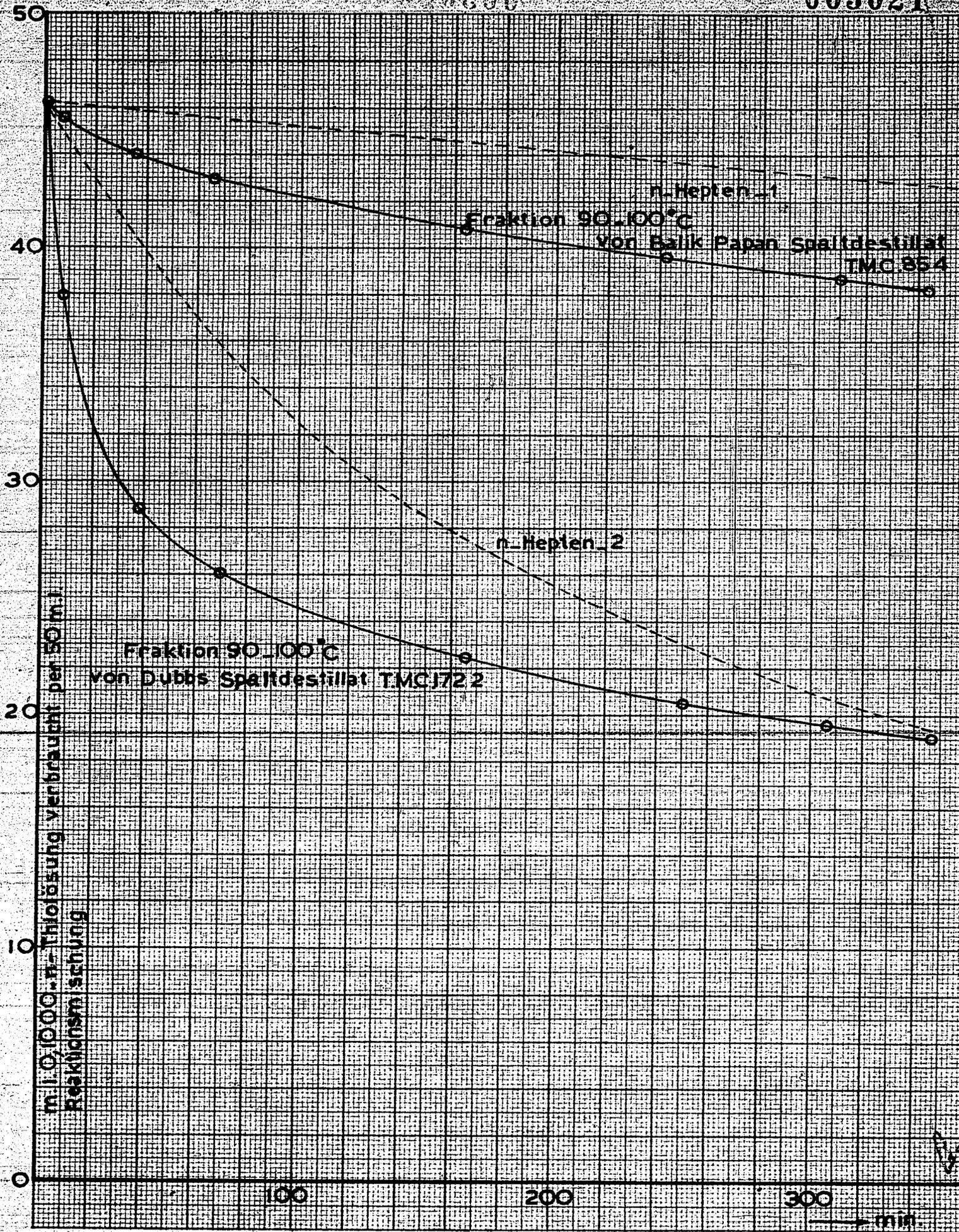
Bei der Betrachtung dieser Graphik fällt es gleich auf, dass - gemäss unserer Erwartung - im Dubbs Spaltdestillat viel mehr ungesättigte Verbindungen des stark reaktiven Typus vorkommen als im Balik Papan Spaltdestillat. Nach 5 Stunden haben beim Versuch mit dem erstgenannten Produkt bereits etwa 57% der Peressigsäure reagiert, beim zweiten Produkt nur etwa 16%.

In der Graphik ist ausserdem der Verlauf der Kurven für die Oxydation von n-Hepten-1 und n-Hepten-2 wiedergegeben. Qualitativ ist nun aus der Abbildung bereits abzuleiten, dass das Balik Papan Spaltdestillat neben vielen α -Olefinen doch auch eine Menge ungesättigter Verbindungen mit grösserer Reaktivität enthält.

Das Dubbs-Spaltdestillat enthält eine erhebliche Menge ungesättigter Verbindungen, die noch reaktiver sind als das unverzweigte β -Olefin (wahrscheinlich verzweigte β - und γ -Olefine und bestimmte Typen Zykylene und Diene). Nach Verlauf von etwa 5 Stunden ist die Oxydationsgeschwindigkeit hierbei jedoch kleiner geworden als die des n-Heptens-2, was darauf hinweist, dass das Dubbs-Produkt auch wenig reaktive ungesättigte Verbindungen (α -Olefine) enthält.

SCHLUSSFOLGERUNG :

Bei Oxydationsversuchen mit Peressigsäure von 90-100°C-Fractionen eines Balik Papan und eines Dubbs Spaltdestillates treten die Differenzen in der Struktur der ungesättigten Verbindungen dieser Produkte (überwiegend unverzweigte α -Olefine gegen überwiegend β - und γ -Olefine mit teilweise verzweigtem Kohlen-



stoffskelett) deutlich hervor.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG :

Mit den inzwischen eingegangenen Mustern Spaltdestillat der Rhenania Ossag A.G. werden Oxydationsversuche auf die obenbeschriebene Weise angestellt werden. Dabei werden sowohl mit den Mustern an sich wie mit daraus abgesonderten Fraktionen Versuche vorgenommen werden um Struktur-differenzen in den ungesättigten Verbindungen der Muster untereinander zu ermitteln und gleichzeitig einen Eindruck zu gewinnen über die Verteilung der mehr oder weniger reaktiven Komponenten über den Siedebereich. Ein Teil der Versuche ist bereits angestellt worden, die Resultate werden jedoch erst im nächsten Monatsbericht aufgenommen werden, um das dann komplette Versuchsmaterial von Schlussfolgerungen begleiten lassen zu können.

Oxydationsgeschwindigkeit von reinen Kohlenwasserstoffen.

Bei der Prüfung der Oxydationsgeschwindigkeit von reinen ungesättigten Kohlenwasserstoffen hat sich bei vorläufigen Messungen herausgestellt (siehe Maibericht Seite I B 15 ff.), dass die von uns gefundenen Oxydationsgeschwindigkeitskonstanten von n-Hepten-3 niedriger waren als auf Grund der von Stuurman angegebenen Werte zu erwarten war. Während wir auf das Fertigwerden eines sehr reinen Präparates von n-Hepten-3, das zur Ueberprüfung unserer früheren Beobachtungen dienen wird, warten, erschien es uns doch noch wichtig, über ein reines Präparat von einem anderen γ -Olefin verfügen zu können. Wir haben dazu ein Muster Okten-3 durch Rektifikation weiter gereinigt (siehe Seite I B -27- dieses Berichtes). Da die Dichte und Refraktion dieses "reinen" Oktens nicht unwesentlich von den von Campbell und Eby angegebenen Werten abweichen, ist auch die Reinheit dieses Produktes als unsicher zu betrachten.

I. B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN; TRENNUNG
VON α , β , γ -OLEFINEN UND DI-OLEFINEN.

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGE-
 SAETTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE MIT
 PERESSIGSÄURE.

Die Bereitung der Kohlenwasserstoffe.

Hepten-1. (Dr. G. Verberg)

In Anbetracht der Tatsache, dass Alkohole im all-
 gemeinen unter dem Einfluss von Schwefelsäure ein Molekül
 Wasser abtrennen können und dabei in Alken umgesetzt werden,
 entschlossen wir uns das von uns bereitete Heptanol-1 (siehe
 Maibericht Seite I B 20) auf diese Weise umzusetzen nach :

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

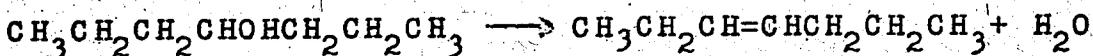
Diese Reaktion die bekanntlich leichter mit sek.
 und tert. Alkoholen als mit primären Alkoholen verläuft,
 kann auf einfache Weise ausgeführt werden, indem man den Al-
 kohol mit Schwefelsäure erhitzt.

Bei der Ausführung der Probe wird das Heptanol-1
 anfänglich mit verhältnismässig wenig Schwefelsäure erhitzt.
 Das Wasser, das während der Reaktion gebildet wird, destil-
 liert mit dem Hepten-1 ab, so dass die Konzentration der
 Schwefelsäure nicht abnimmt. Es stellte sich jedoch heraus,
 dass Heptanol-1 mit Schwefelsäure von niedriger Konzentration
 nicht umgesetzt wurde. Um die Wasserabtrennung mit einer
 besseren Geschwindigkeit verlaufen zu lassen, war eine ziem-
 lich hohe Konzentration erforderlich, wobei jedoch eine erheb-
 liche Verkohlung des Kolbeninhalts auftrat.

Nachdem vom erhaltenen Destillat die Wasserschicht
 abgetrennt worden war, stellte sich bei Rektifikation des
 Reaktionsproduktes heraus, dass die Siedepunkte der Fraktionen
 zwischen etwa 86°C und etwa 98°C variierten. Dieses Produkt
 war also ein Gemisch verschiedener Stoffe und bestimmt kein
 reines Hepten-1 (Siedepunkt 93,5°C). Angesichts des schlechten
 Resultats der Dehydratierung von Heptanol-1 mit Schwefelsäure
 beabsichtigen wir das Hepten-1 durch Pyrolyse von Heptanol-1-
 Acetat zu bereiten, wie von Wibaut und van Pelt *) beschrie-
 ben.

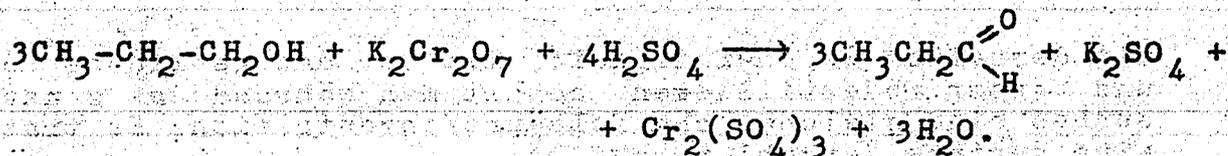
Hepten-3. (Dr. G. Verberg)

Nach dem gleichen Gedankengang wie oben für Hepten-1
 aufgeführt, haben wir zur Bereitung von Hepten-3, Heptanol-4
 mit Schwefelsäure behandelt:



Es zeigte sich, dass Heptanol-4 bei 170-180°C mit
 Hilfe von starker Schwefelsäure glatt dehydratiert wird. Das
 gebildete Wasser wird mit dem Hepten-3 abdestilliert. Indem
 man nunmehr während des Versuches immer Heptanol-4 zutröpfelt

*) Rec. 57, 1055 (1933).



Obwohl wir besondere Vorsorgen getroffen hatten um das gebildete Propionaldehyd möglichst schnell der Reaktionsmischung zu entziehen um eine weitere Oxydierung zu Propionsäure zu vermeiden, stellte es sich doch heraus, dass die Ausbeute an Aldehyd klein war, nämlich etwa 30%. Das erhaltene Produkt hatte nach erneuerter Destillation und Rektifikation einen $n_D^{20} = 1.3637$ und einen Siedepunkt = 47.7°C (nicht-korrigiert).

Weiter haben wir n-Butylbromid bereitet durch Behandlung von Butylalkohol mit PBr_3 nach :



Die Methode, Alkohole mit PBr_3 in Bromide umzusetzen, wird vielfach für sekundäre Alkohole angewendet. Bei primären Alkoholen benutzt man in der Regel eine Mischung von 48% HBr -Lösung und Schwefelsäure. Diese letzte Methode kann man bei sekundären und tertiären Alkoholen nicht anwenden, da die gebildeten Bromide durch die Schwefelsäure zersetzt werden. Bei der Bereitung von n-Butylbromid wurde von uns geprüft, ob diese Verbindung auch mit Erfolg aus Alkohol + PBr_3 bereitet werden konnte. Dies hat sich tatsächlich als möglich erwiesen.

Nach der Vorschrift aus "Organic Syntheses" XIII, Seite 20, arbeitend, erhielten wir eine Ausbeute von 70% n-Butylbromid, das nach Rektifikation einen $n_D^{20} = 1.4405$ und einen Siedepunkt = 101.6°C aufwies.

Bereitung von n-Okten-3. (Ir. J. Verheus)

Es wurde ausgegangen von einem Muster n-Okten-3, herührend vom Organischen Laboratorium der Gemeindegemeinde Universität Amsterdam, erhalten nach einem von J.P. Wibaut und H.P.L. Gitsels +) beschriebenen Verfahren. Die Reinigung dieses Musters erfolgte durch Rektifikation in einer Säule mit etwa 22 theoretischen Böden, nachdem die Peroxyde mittels Ferrosulfatlösung entfernt waren. Als etwa 20 Vol.% abdestilliert waren, wurde der Siedepunkt der Fraktionen praktisch konstant. Merkwürdigerweise war der Siedepunkt der letzten Fraktionen niedriger als der des erhaltenen Plateaus. Vermutlich ist dies auf die Zersetzung verunreinigender Bestandteile des Musters (Alkohole?) zurückzuführen. Als "reines" n-Okten-3 (wahrscheinlich eine Mischung von cis- und trans-Isomeren) konnten 47% des Ausgangsmaterials gewonnen werden.

+) Rec.Trav.chim. 59, 947 (1940)

Die physikalischen Konstanten dieses Produktes sind untenstehend aufgeführt; die eingeklammerten Werte der cis- und trans-Isomeren sind der Arbeit von K.N. Campbell und L.T. Eby ++) entnommen.

Siedepunkt °C, 760 mm	:	123,06	(122,3 ; 122,4*)
n_D^{20}	:	1,4140	(1,41246 ; 1,41241)
d_4^{20}	:	0,7194	(0,71888 ; 0,71630)

* bestimmt bei 741 mm.

Die Werte für n_D^{20} und $d_{20/4}$, die wir für unsere besten Fraktionen finden, liegen also ausserhalb des Gebietes, das von den Werten der obenerwähnten Verfasser bestrichen wird. Die Tatsache, dass die ursprüngliche Literatur momentan für uns nicht zugänglich ist, erschwert die Beurteilung. Es ist jedoch ratsam, damit zu rechnen, dass das von uns erhaltene Produkt noch nicht rein ist.

++)) J. Am. Chem. Soc. 63, 216 (1941)

000001
Juli 1942.

I B -29-

I.B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG VON
 α , β , γ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGESÄTTIGTER
KOHLENWASSERSTOFFE MIT PERESSIGSÄURE.

Oxydationsgeschwindigkeit von Spaltdestillatmustern.

EINLEITUNG:

Nachdem wir festgestellt hatten, dass es eine grosse Differenz in Aktivität in bezug auf Peressigsäure gibt zwischen den ungesättigten Verbindungen in analogen Fraktionen von verschiedenartigen Typen Spaltdestillaten, erschien es uns wichtig, zu prüfen

- a) inwiefern es Differenzen gibt bei den verschiedenen ungesättigten Verbindungen, die in verschiedenen Fraktionen eines gleichen Spaltbenzins vorkommen;
- b) welche Unterschiede zwischen den verschiedenen Rhenania-Spaltdestillaten an sich anwesend sind.

Als Prüfmaterial für die erste Untersuchung wählten wir eins der uns von der Rhenania eingesandten Spaltdestillate (V 1188, TMC 2677). Die Destillationskurven von aus Paraffin erhaltenen Dampfphasespaltbenzinen zeigen immer mehr oder weniger ausgesprochene Plateaus infolge der wichtigen Stelle, welche die unverzweigten Monoolefine (und besonders die α -Olefine) unter den anwesenden Bestandteilen einnehmen. In den Uebergangsstrecken zwischen diesen Plateaus werden Olefine mit verzweigtem und zyklischem Kohlenstoffskelett mehr in den Vordergrund treten. Wir haben deshalb danach gestrebt, bei der Destillation die verschiedenen Plateau- und Uebergangsfractionen getrennt zu erhalten, in der Erwartung, bei den ersteren eine viel kleinere Reaktivität in bezug auf Peressigsäure zu finden als bei den letzteren.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Zu a).

In Uebereinstimmung mit dem Obenstehendem haben wir eine Rektifikation mit einem Muster von 500 ml. Spaltdestillat in einer Säule mit etwa 22 theoretischen Böden durchgeführt. Für den Verlauf der Destillationskurve und die Weise, in der die Fraktionen bereitet wurden, sei auf Abb. 5643B4 verwiesen.

Von den Fraktionen 3 bis einschl. 8 bestimmten wir Oxydationsgeschwindigkeitskurven auf ganz ähnliche Weise wie im Junibericht (Seite I B 22 ff) für die Fraktionen aus dem Balik Papan und Dubbs Spaltdestillat beschrieben. Die Ergebnisse sind also auch unter dem dort erwähnten Vorbehalt zu akzeptieren.

Da die Anfangskonzentration der Peressigsäure nicht bei allen Versuchen ganz gleich war, haben wir durch kleine Korrekturen die Anfangswerte identisch gemacht, was ein Vergleich der Kurven erleichtert (siehe Abb. 5644B4).

Wie wir bereits erwarteten, gibt es eine bemerkenswerte Differenz in Reaktivität zwischen der Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure der in den Uebergangsfractionen (ungerade Nummern) anwesenden ungesättigten Verbindungen und der in den Plateaufractionen (gerade Nummern) befindlichen. Besonders bei den Fractionen 3 und 5 weist die anfänglich grosse Reaktionsgeschwindigkeit auf das Vorhandensein stark-reaktiver Bestandteile. Das Spaltdestillat enthält also Komponenten, die in bezug auf Peressigsäure noch bedeutend reaktiver sind als die β - und γ -Olefine mit unverzweigtem Kohlenstoffskelett und die sich bei der Rektifikation in den Uebergangsfractionen angehäuft haben.

Weiter ist man geneigt aus der Lage der Kurven der Fractionen 3, 5 und 7 zu schliessen, dass der Gehalt an diesen schnell oxydierenden Stoffen abnimmt je nach der Lage des Siedebereichs der betreffenden Fractionen höher liegt. Es soll jedoch der Möglichkeit Rechnung getragen werden, dass die Oxydationsgeschwindigkeitskonstante dieser Typen reaktiver Verbindungen bei Zunahme des Molekulargewichtes stark zurückgeht.

Die gegenseitige Unterschiede zwischen den Kurven der Plateaufractionen (4, 6 und 8) sind viel geringer, liegen jedoch in derselben Richtung wie bei den Uebergangsfractionen. Insoweit man diese Unterschiede auf die Anwesenheit sehr reaktiver Komponenten zurückführen will, findet man die Erklärung in obigen Auseinandersetzungen. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass die Unterschiede wenigstens teilweise auf eine Abwandlung im Verhältnis (α -Olefine) in bezug auf (β -Olefine + γ -Olefine) zurückzuführen sind, während sich hier auch der Einfluss des Molekulargewichtes auf die Oxydationsgeschwindigkeitskonstante der unverzweigten Monoolefine geltend machen kann.

Zur näheren Prüfung dieser Fragen ist es notwendig, dass eine Rektifikation des Spaltdestillates in einer Säule mit viel höherer Trennungsleistung als die jetzt benutzte und mit einem wesentlich grösseren Muster durchgeführt wird. Auf diese Weise wird es möglich sein Fractionen zu erhalten, in denen die uns besonders interessierenden stark-reaktiven Bestandteile konzentriert sind, so dass die Feststellung ihrer Beschaffenheit keine grossen Schwierigkeiten mehr ergeben wird.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

1. In den Benzinfractionen des Spaltdestillates V 1188 (TMC 2677) befinden sich Bestandteile, die in bezug auf Peressigsäure bedeutend reaktiver sind als die β - und γ -Olefine mit unverzweigtem Kohlenstoffskelett.
2. Diese Bestandteile häufen sich bei Rektifikation in den Uebergangsfractionen zwischen den Plateaus an.

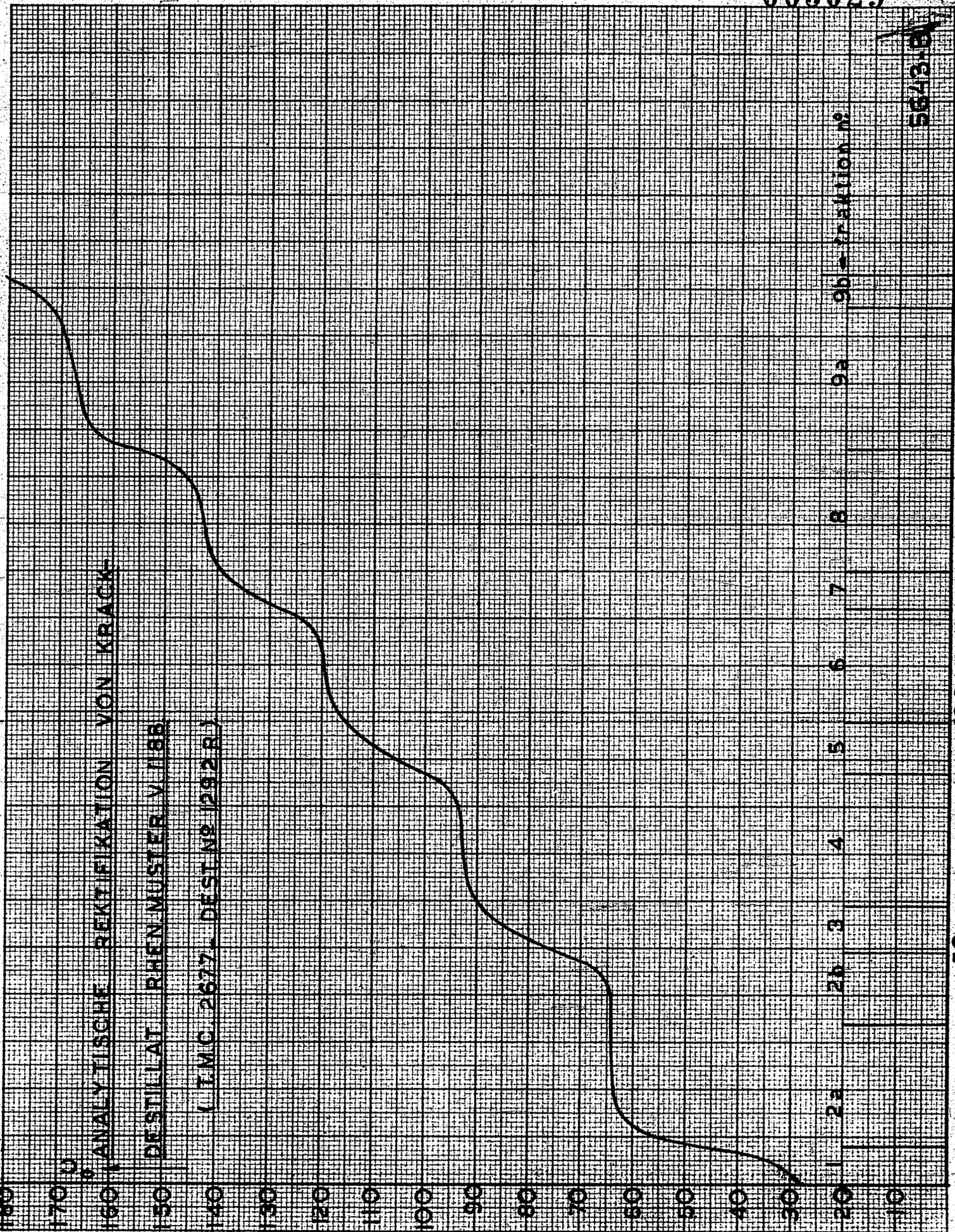
Zu b).

Auf ähnlicher Weise wie oben angegeben bestimmten wir die Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure der uns von der Rhenania eingesandten Spaltdestillate (V 1188 - 1189 - 1190 - 1191; resp. TMC 2677, 2679, 2681, 2683).

Wir hatten uns zuvor davon überzeugt, dass diese Spalt-

ANALYTISCHE REKTIFIKATION VON KRACK

DESTILLAT RHEIN-MUSTER V. 188
(I.M.C. 2677, DEST. NR. 292 R.)



5643.8
— m.l. destillat

003030

m.l. 0,1000 n. Thio-Lösung per 50 m.l. Reaktionsgemisch

40
30
20

Fr. 8
Fr. 6
Fr. 4
Fr. 7
Fr. 5
Fr. 3

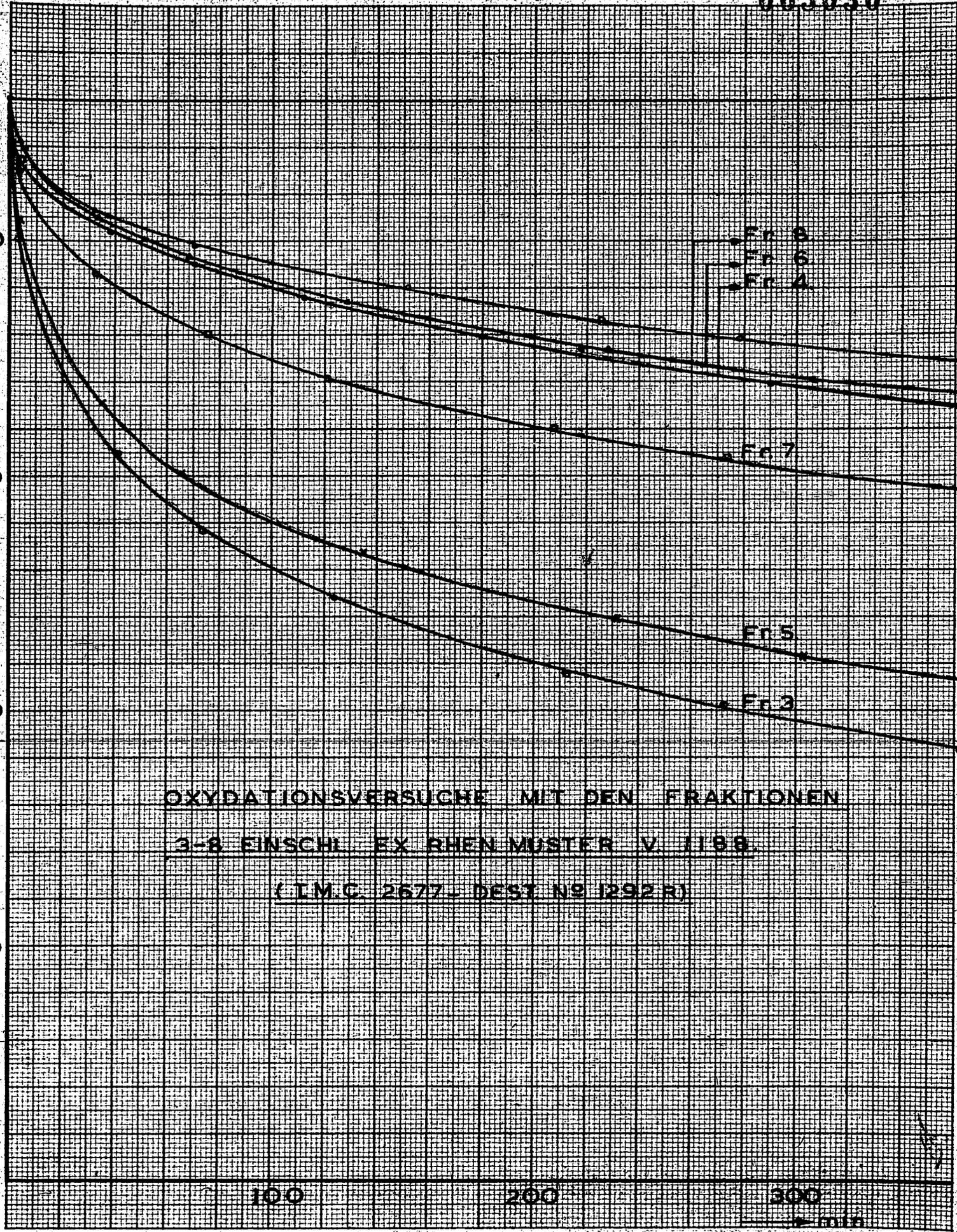
OXYDATIONSVERSUCHE MIT DEN FRAKTIONEN
3-8 EINSCHL. EX RHEN MUSTER V. 1198.
(I.M.C. 2677 - DEST NO 1292 R)

10
0

100 200 300

min

5644-B4



destillate keine bedeutenden Mengen Peroxyde enthielten. Die Ergebnisse der Oxydationsversuche können am besten an Hand der Abb. 5645B4 beurteilt werden. Dabei soll den im vorigen Bericht erwähnten Vorbehalten, die mit der befolgten Arbeitsweise verbunden sind, Rechnung getragen werden. Weiter hat das Arbeiten mit den gesamten Spaltdestillaten, wie im vorliegenden Fall, den Nachteil, dass kleine Unterschiede im Siedebereich, die sich bei den Rhenaniaprodukten vorfanden (das eine Muster enthielt z.B. mehr gasförmige Kohlenwasserstoffe als das andere), die Resultate beeinflussen und dass die Anwesenheit sehr flüchtiger Komponenten die allgemeine Genauigkeit beeinträchtigt.

Bei der Betrachtung der erhaltenen Kurven fällt es auf, dass diese sämtlich nahezu gleich aussehen. Der Tatsache, dass sie zu zweien praktisch zusammenfallen, soll u.E. aus obenangeführten Gründen nicht zu viel Bedeutung beigemessen werden. Der Prozentsatz Peressigsäure, der nach 5 Stunden reagiert hat, beträgt bei den Mustern V 1188 und V 1191 etwa 28%, bei den Mustern V 1189 und V 1190 etwa 32%. Die verhältnismässige Geringfügigkeit dieser Differenz, zusammen mit der grossen Uebereinstimmung in Form sämtlicher Kurven führt uns zu der folgenden

SCHLUSSFOLGERUNG:

Auf Grund der vorgenommenen Oxydationsversuche mit Peressigsäure ist es als unwahrscheinlich zu erachten, dass die untersuchten Spaltdestillate grosse Unterschiede in bezug auf die Gehalte der Gruppen ungesättigter Verbindungen aufweisen:

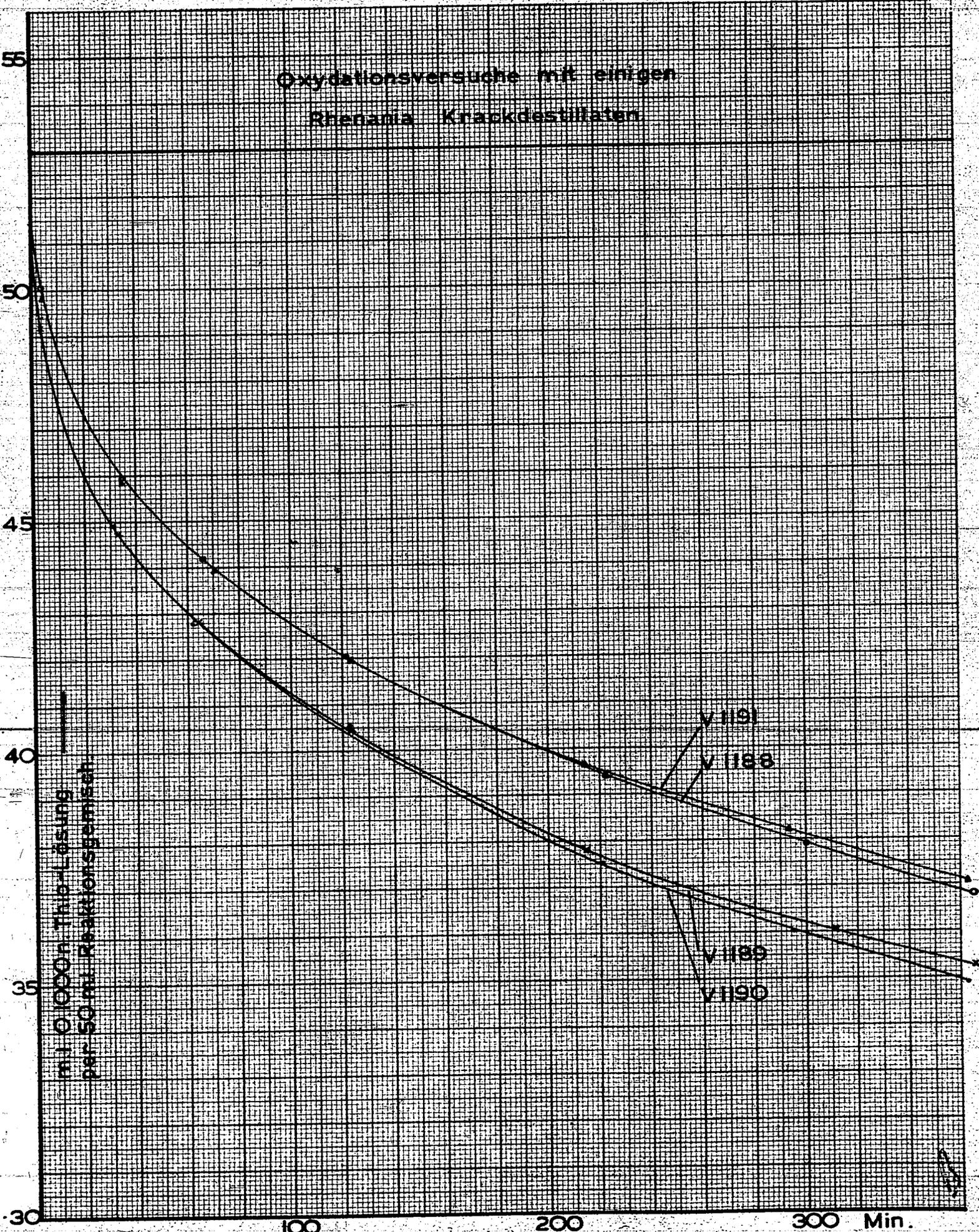
stark reaktiv in bezug auf Peressigsäure	(verzweigte und zyklische Strukturen)
mässig " " " " "	(unverzweigte β - und γ -Olefine)
schwach " " " " "	(unverzweigte α -Olefine)

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Da mit Hilfe von Oxydationsversuchen mit den gesamten Spaltdestillaten keine wesentliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Mustern gefunden wurden, während laut einer mündlichen Mitteilung des Herrn Prof. Zerbe das Muster V 1190 sich als Polymerisationsgrundstoff in ungünstigem Sinne unterscheiden sollte, kommt es uns erwünscht vor, die Untersuchung nach der Struktur der Bestandteile der Spaltdestillate wie folgt fortzusetzen:

1. Untersuchung nach dem Verhalten der Fraktionen 75-150°C der Rhenania Spaltdestillate bei Oxydation mit Peressigsäure um die Genauigkeit der Versuche zu steigern (bessere Vergleichbarkeit wegen Abwesenheit von flüchtigen Bestandteilen).
2. Sorgfältige Rektifikation eines "guten" und eines "schlechten" Spaltdestillates in einer sehr zweckmässigen Säule (etwa 100 theoretischen Böden). Hierdurch hoffen wir zu einer Konzentration der typischen Bestandteile in sehr engen Fraktionen zu kommen, die sowohl für Anwendung der Oxydationsmethodik wie für Strukturuntersuchung auf mehr physikalischem Wege geeignet sind. Weiter erschliesst sich hierdurch die Möglichkeit nähere Angaben über die Beschaffenheit der nicht-ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu bekommen.

Oxydationsversuche mit einigen
Rhenania Krackdestillaten.



AUGUST 1942.

I B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG VON
 α , β , γ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Ir. J. Verheus).

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGE-
SÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE MIT
PERESSIGSÄURE.

OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT VON SPALTDESTILLAT-FRAKTIONEN.

EINLEITUNG.

Bei den im vorigen Bericht beschriebenen, mit den gesamten Spaltdestillaten ausgeführten Oxydationsversuchen wurden keine auffallenden Unterschiede festgestellt. Da die Spaltdestillate nicht alle dieselben Mengen gasförmiger Komponenten enthielten und vielleicht auch keinen ganz identischen Endsiedepunkt hatten, kam es uns nützlich vor, die Versuche mit übereinstimmenden Fraktionen, die auf dieselbe Weise aus den Spaltdestillaten isoliert worden waren, zu wiederholen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Durch Destillation mit einer Säule mit etwa 12 theoretischen Böden isolierten wir die Fraktionen 75-150°C aus den Rhenania-Spaltdestillaten V 1188, V 1189, V 1190 und V 1191.

Wir bestimmten die Geschwindigkeit der Oxydation mit Peressigsäure bei diesen Fraktionen auf die übliche Weise. Die dabei erhaltenen Kurven (siehe Diagramm Nr. 5659-1-B4) zeigen wieder eine grosse gegenseitige Ähnlichkeit. Der Prozentsatz Peressigsäure, die nach 5 Stunden reagiert hat, beträgt für Muster V 1190 etwa 37%, für Muster V 1189 etwa 31%, für die beiden übrigen Muster etwa 34%.

Bei Vergleich der Versuche mit den gesamten Spaltdestillaten ergibt sich folgendes :

1. Die Streuung in Oxydationsgeschwindigkeit zwischen den äussersten Fällen ist bei den Fraktionen etwas grösser als bei den gesamten Destillaten (nach fünf Stunden 31-37% gegen 28-32%).
2. Im allgemeinen ist die Reaktivität der Fraktionen etwas grösser als die der gesamten Spaltdestillate.
3. Die Reihenfolge von Reaktivität ist bei den Fraktionen nicht die gleiche wie bei den gesamten Produkten. Diese Abweichung ist ganz auf das Muster V 1189 zurückzuführen, das als Gesamtprodukt fast gleich reaktiv ist wie V 1190, aber dessen Fraktion die geringste

Reaktivität besitzt. Das "schlechte" Spaltdestillat V 1190 erwies sich bei den Versuchen mit den Fraktionen mehr ausgesprochen als das Produkt mit der grössten Reaktivität.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Bei Peressigsäure-Oxydationsversuchen mit den Fraktionen 75-150°C einiger Rhenania-Spaltdestillate stellte sich heraus, dass die Fraktion aus dem "schlechten" Spaltdestillat die grösste Oxydationsgeschwindigkeit hatte. Die Unterschiede, die wir zwischen dem "guten" und dem "schlechten" Spaltdestillat fanden, sind jedoch so klein, dass wir kaum annehmen können, dass es grosse Unterschiede zwischen den Produkten in bezug auf die Mengen der verschiedenen Type ungesättigter Verbindungen gebe.

Jedenfalls ist unsere Methodik bei der Genauigkeit des momentan angewandten Verfahrens nicht empfindlich genug um unmittelbare Hinweise über "Gut"- oder "Schlecht"-Sein eines Spaltdestillates verschaffen zu können. Möglich bleibt allenfalls, dass das "Gut"- oder "Schlecht"-Sein eines Spaltdestillats nicht direkt mit dem Verhältnis α -Olefine zu ($\beta + \gamma$) Olefinen zusammenhängt.

OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT EINER MISCHUNG EINES SPALTDESTILLATES UND EINES REINEN OLEFINS.

EINLEITUNG.

Um festzustellen, ob die von uns bestimmten Oxydationskurven der Spaltdestillate eine einigermaßen empfindliche Anzeige für Schwankungen in den Gehalten der α -Olefine in bezug auf die β - und γ -Olefine ergeben können, schlug Herr Prof. Zerbe vor, einem der Spaltdestillate eine Menge (z.B. 10%) eines β - oder γ -Olefins zuzusetzen. Ein Vergleich der Oxydationskurven des ursprünglichen Produktes und des in dieser Weise zusammengestellten Musterelementes würde dann einen Eindruck betreffend die Empfindlichkeit der Methode geben.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Wir bestimmten auf die übliche Weise die Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure von :

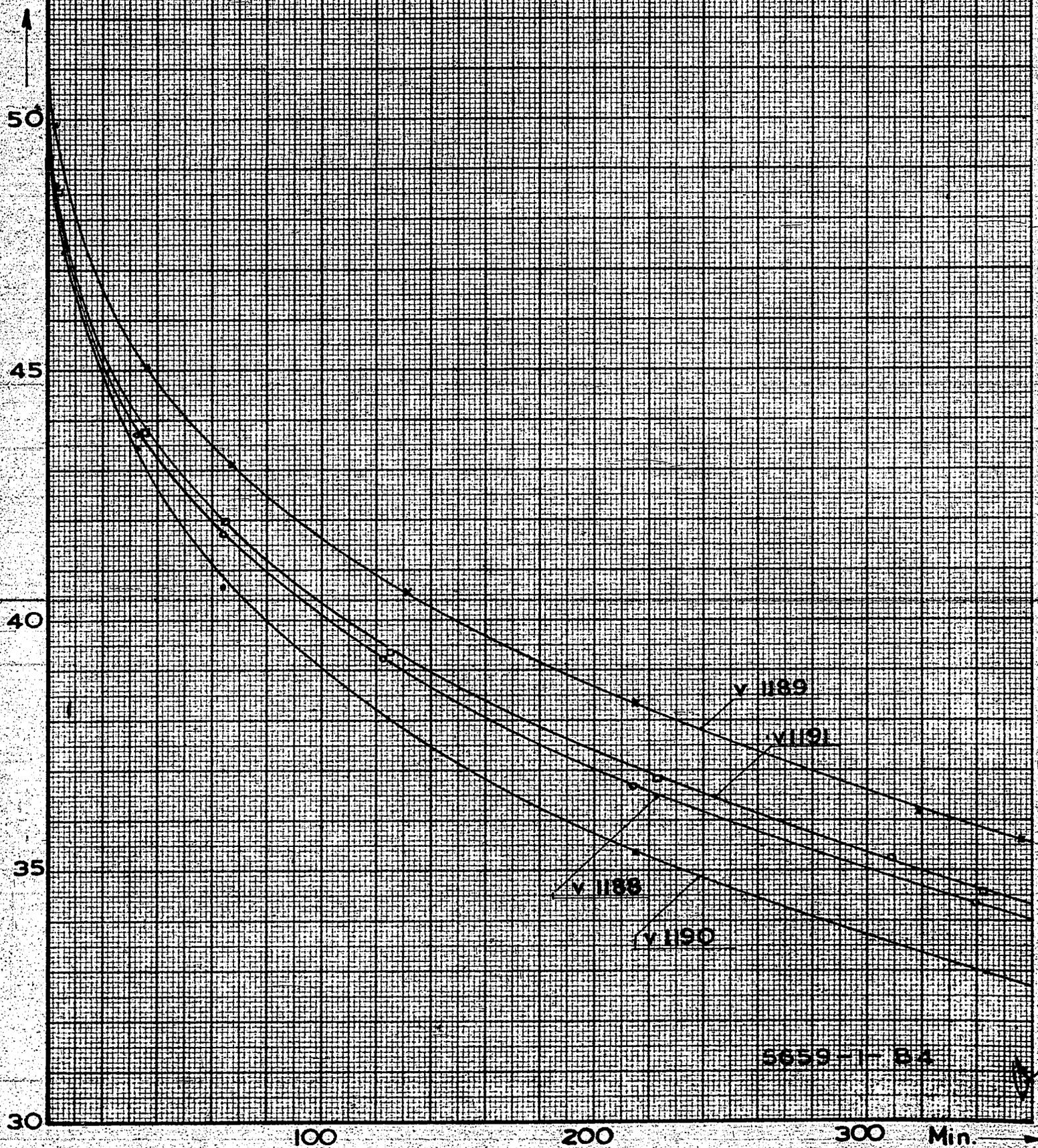
- a) einem Muster Spaltdestillat V 1190 ;
- b) einer Mischung von 90 Gew.-% Spaltdestillat V 1190 + 10 Gew.-% n.Hepten-3.

Die Ergebnisse der Versuche können am besten an Hand der Abbildung 5659-2-B4 betrachtet werden.

OXYDATIONSVERSUCHE MIT FRAKTIONEN 75-150°C

EINIGER RHENANIA SPALTDESTILLATE

ml. 0.1000 n-THIOLÖSUNG PER 50 ml. REAKTIONSMISCHUNG.



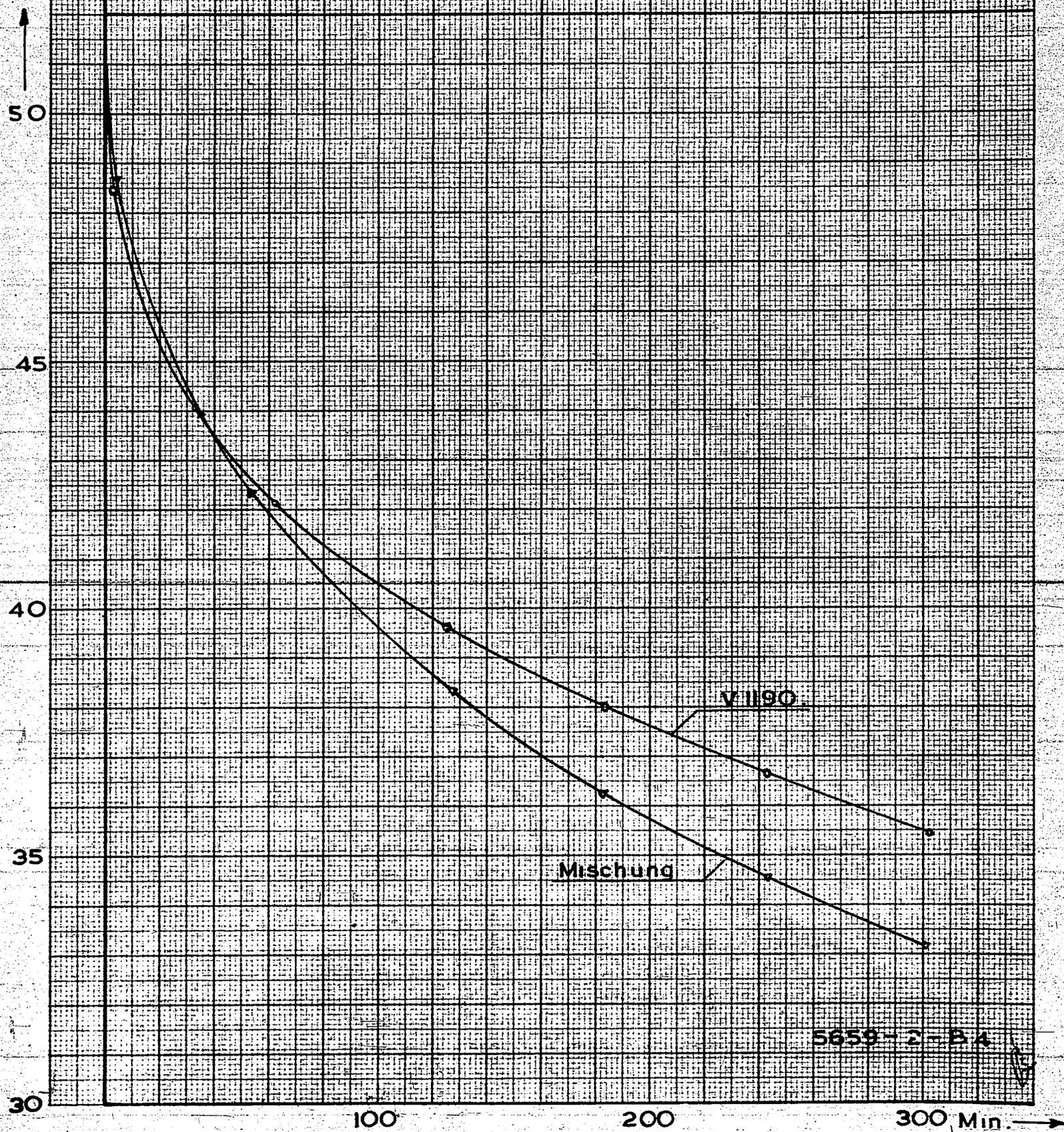
5659-1-B4

OXYDATIONSVERSUCHE MIT SPALTDESTILLAT

VII90 UND EINER MISCHUNG VON 90GEW % VII90 +

10 GEW % N-HEPTEN-3

ml. 0.1000 n-THIOLÖSUNG PER 50 ml. REAKTIONSMISCHUNG.



5659-2-B4

Eine Betrachtung der Kurven lehrt, dass der Verlauf der Linie bei V 1190 deutlich von dem der Linie der Mischung abweicht. Bei der Mischung ist die Oxydationsgeschwindigkeit anfänglich kleiner als beim Spaltdestillat an sich, später wird sie jedoch grösser. Dieser Verlauf ist zu erklären wenn man bedenkt, dass das Spaltdestillat ausser α -Olefinen (wenig reaktiv) und β - und γ -Olefinen (nebst Komponenten, die eine ähnlich mässige Reaktivität haben) auch eine Menge hochreaktiver Komponenten enthält. Im Vergleich zu dem ursprünglichen Spaltdestillat ist in der Mischung zwar das Verhältnis der mässig-reaktiven gegen die schwach-reaktiven Bestandteile zugenommen, aber der Gehalt an sehr reaktiven Bestandteilen um 10% abgenommen. Da der Verlauf der Kurve anfänglich stark vom Gehalt an sehr reaktiven Komponenten beeinflusst wird, ist die gegenseitige Lage der Linien jetzt wohl verständlich.

Andererseits ist aus Obenstehendem ersichtlich, dass diese Versuche (wegen der Anwesenheit sehr schnell reagierender Verbindungen im Spaltdestillat) kein ganz exaktes Bild der Empfindlichkeit der Methode in bezug auf Schwankungen nur im Verhältnis (α -Olefine) : (β - + γ -Olefine) geben. Wahrscheinlich ist diese Empfindlichkeit etwas grösser als aus der Abbildung hervorgeht. Jedenfalls gibt der Zusatz von 10% n.Hepten-3 eine sehr deutliche Verschiebung der Kurve und wir müssen annehmen, dass derartige Unterschiede in der Zusammensetzung von Spaltdestillaten durch unsere Methode klar hervorgebracht werden.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Die Oxydationsgeschwindigkeitskurve einer Mischung von 90% Spaltdestillat + 10% n.Hepten-3 zeigt sehr deutliche Unterschiede im Vergleich zu der des Spaltdestillates an sich. Die Versuche ergaben einen ungefähren Eindruck der Empfindlichkeit der Methodik gegen Unterschiede im Verhältnis α -Olefine zu β - + γ -Olefinen. Es scheint bei der heutigen Lage dieser Untersuchung nicht ausgeschlossen, dass das Verhältnis α - zu (β + γ) Olefinen nicht direkt mit dem "guten" oder "schlechten" Verhalten bei der Polymerisation zusammenhängt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Die Herrichtung einer Säule mit etwa 100 theoretischen Böden (siehe den vorigen Bericht) ist im Gange.

Weiter werden wir noch einige Oxydationsversuche mit Mischungen von α - und γ -Olefinen in wechselndem Verhältnis durchführen.

I B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE BESTIMMUNG DER BROMZAHL VON DAMPF-
PHASESPALTDESTILLATEN UND VON DAR AUS
GEWONNENEN SYNTHETISCHEN SCHMIERÖLEN.

Bei seinem Besuch am 7. Oktober 1942 an das Laboratorium in Amsterdam brachte Herr Prof. Zerbe das - in bestimmten Fällen - abweichende Verhalten der McIlhiney- und der Bromid-Bromat-Methode zur Sprache. Angesichts der Bedeutung einer zuverlässigen Bromzahlbestimmung für die synthetische Schmieröluntersuchung, würde Herr Prof. Zerbe grossen Wert darauf legen die Einsicht des Laboratoriums diesbezüglich zu erfahren. Untenstehend lassen wir deshalb eine Übersicht der Ergebnisse der U.O.P. und Shell Dev. Comp. und der von uns ausgeführten Versuche folgen; weiter wird eine ausführliche Beschreibung der sog. abgeänderten Francis Methode gegeben.

A. EINLEITUNG.

Das Ungesättigtheitsmass eines Kohlenwasserstoffgemisches wird gewöhnlich durch die Halogen- (Brom- oder Jod-) zahl angegeben, d. i. die in Gewichtsprozenten des Musters ausgedrückte Menge Halogen, die zu den olefinischen Doppelbindungen addiert werden kann. Von theoretischem Standpunkte aus ist also die einzige Anforderung, der eine Bestimmungsmethode für die Halogenzahl genügen soll: die Addition des Halogens zu den Doppelbindungen soll vollkommen sein und die dazu benutzte Menge Halogen soll genau bestimmt werden können.

Infolge des Auftretens von Nebenreaktionen, wovon die Substitution von Wasserstoff durch Halogen wohl die wichtigste ist, führt die Erfüllung dieser Anforderung in der Praxis zu grossen Schwierigkeiten. Davon zeugt die grosse Anzahl Vorschläge für Halogenzahlbestimmungsmethoden, die in den letzten fünfzig Jahren veröffentlicht worden sind.

Ein verhältnismässig rezenter Aufsatz von Koch & Hilberath *) enthält eine kritische Besprechung der Literatur über diesen Gegenstand. Ausserdem führten die Verfasser Vergleichsversuche mit verschiedenen der i. E. besten Bestimmungsmethoden an reinen Olefinen und synthetischen Schmierölen durch. Ihren Schlussfolgerungen entnehmen wir folgendes:

Die nach verschiedenen Methoden an einheitlichen Kohlenwasserstoffen erhaltenen Ergebnisse führten zu der Feststellung, dass keine der zur Untersuchung herangezogenen Vorschriften in allen Fällen theoretische Jodzahlwerte gewährleistet, dass jedoch die Jodrhodanmethode (Kaufmann & Grosse-Oethringhaus, Oel, Kohle, Erdöl, Teer 14, 199 (1938), Berichtes 70, 911 (1939)) als einzige dieser Forderung sehr nahekommt.

*) Brennstoff-Chemie 21, 185 (1940).

Zur genauen Bestimmung der Jodzahl von aliphatischen Monoolefinen und von Kohlenwasserstoffgemischen, deren ungesättigter Anteil praktisch ausschliesslich aus solchen Monoolefinen besteht, kommt unter den bisher vorgeschlagenen Jodzahlmethoden allein die Jodrhodanmethode nach Kaufmann & Grosse-Oethringhaus in Frage. Werden nur Näherungswerte verlangt, so ist die Bromid-Bromat-Methode von Francis geeignet."

Unter Jodzahlmethode versteht man hier alle Methoden, die auf der Addition von Halogen (oder sich analog verhaltenden Verbindungen) an die Doppelbindungen beruhen.

Aus Obenstehendem geht also hervor, dass nach den genannten Verfassern nur die Jodrhodanmethode vor der Kritik bestehen kann, jedoch mit dem Vorbehalt, dass die ungesättigten Verbindungen aus aliphatischen Monoolefinen zusammengestellt sind; gemäss ihren Versuchen ergibt diese Methode bei Anwendung auf Isopren und Cyclopentadien vollkommen unrichtige Werte.

Auch wir halten es dafür, dass es keine universal gültige Bestimmungsmethode für die Halogenzahl gibt. Die mit einer bestimmten Methode zu erzielenden Ergebnisse sind abhängig von dem Strukturtyp und vom Molekulargewicht der im Muster befindlichen ungesättigten Verbindungen. Man könnte dieser Schwierigkeit ganz zuvorkommen indem man die Bestimmung der Halogenzahl durch die der Wasserstoffzahl ersetzt (vgl. Sundry Methode C 33; de Kok, Waterman & van Westen, J. Soc. Chem. Ind. 55 (1936), Transactions 225 T). Die Technik dieser Methode ist jedoch sehr schwierig, und die Art der angewendeten Katalysatoren macht die Anwendung auf schwefelhaltige Produkte wenig vorteilhaft.

Wir sind also angewiesen auf die Bestimmung der Halogenzahl und müssen eine Wahl machen aus den bestehenden Methoden. Wir nehmen dabei insoweit einen anderen Standpunkt als Koch & Hilberath ein als die von uns zu wählende Methode den für eine Routinemethode geltenden Forderungen in Bezug auf Geschwindigkeit, einfache Ausführung, u. dgl. genügen muss. Dies trifft für die von obenangeführten Verfassern empfohlene Jodrhodanmethode bestimmt nicht zu (Einwirkungsdauer 18 Stunden, sehr grosse Empfindlichkeit des Reagens gegen Spuren Feuchtigkeit, hoher Kaliumjodidverbrauch). Andererseits braucht für eine Methode, die Kontrolldaten ergeben soll, die Genauigkeit nicht ausserordentlich hoch zu sein. In der Mehrzahl der Fälle wird u. E. eine maximale Abweichung von 5% vom theoretischen Wert zulässig sein; die Reproduzierbarkeit ist gewöhnlich viel höher.

Um zu einer befriedigenden Methodik für die Bestimmung von Halogenzahlen von Dampfphasespaltdestillaten und von synthetischen Schmierölen zu kommen, ist es vielleicht nützlich von der untenbeschriebenen Untersuchung, die einen Vergleich einiger bekannter Methoden bei Anwendung auf Benzinkohlenwasserstoffe umfasst, Kenntnis zu nehmen. Aus Obenstehendem geht hervor, dass für Dampfphasespaltdestillate und synthetische Schmieröle ~~vielleicht besser~~ verschiedene Methoden anzuwenden sind.

Zweck dieser Untersuchung war festzustellen inwiefern

es sich empfiehlt für die allgemeine Routineanalyse von ungesättigten Benzinen die Methode McIlhiney durch die Bromid-Bromat-Methode von Francis *) zu ersetzen.

Vergleichsversuche, die durch mehrere amerikanische Laboratorien mit verschiedenen Methoden auf dieselben Produkte eines katalytischen Spaltverfahrens ausgeführt waren, hatten die Universal Oil Products Co. nämlich zu der Schlussfolgerung geführt, dass diese spezielle (unter näher ausgeführte) Abwandlung von der Francis Methode zu bevorzugen wäre.

Weiter trug das absprechende Urteil vieler Verfasser (siehe Koch & Hilberath, l.c.) über die McIlhiney-Methode dazu bei, zu erwägen ob es erwünscht wäre unsere Standardmethode durch eine andere zu ersetzen.

Wir waren uns jedoch dessen bewusst, dass das Urteil der U.O.P. weit von massgebend war, da ihm Versuche zugrunde lagen, die ausschliesslich mit einem extremen Typus Benzin (nämlich dem eines katalytischen Spaltverfahrens) durchgeführt worden waren. Uebrigens treten die Folgen der oben-erwähnten Fehlerquellen, die so sehr das Urteil der meisten Verfasser bedingen, nur in hohem Masse auf bei Produkten, die entweder überwiegend ungesättigte Verbindungen eines sehr extremen Strukturtypes enthalten (z.B. Isobuten-Poly-mere) oder zu den Gasöl- und Schmierölgebiet gehören. Da es sich bei uns in der Hauptsache um die Anwendung auf Dampfphase-Spaltbenzine handelt, haben diese Nachteile der McIlhiney-Methode für uns weniger Geltung. In Anbetracht der vielen Vorzüge dieser Methode erschien es uns von vornherein zweifelhaft, ob es sich empfehle sie durch eine andere, die höchstens in einem Sonderfall zu beorzugen wäre, zu ersetzen.

B. BESPRECHUNG DER VERSCHIEDENEN METHODEN.

Die Methode nach McIlhiney, in der Form wie bei unserer Gruppe als Standardmethode vorgeschrieben (S.A.M. 8/38), hat u.E. die nachfolgenden Vor- und Nachteile:

Vorteile:

- a. Die Methode hat eine gute theoretische Grundlage: Korrektur für den Substitutionsfehler.
- b. Die Methode gibt in vielen Fällen wenn auch nicht sehr genaue, denn doch dem theoretischen Wert ziemlich gleichkommende Resultate, sogar für mehrere Type stark verzweigte ungesättigte Verbindungen (vgl. Hoog & Eichwald, Rec.trav. chim. 58, 5 (1939)).
- c. Die Ausführung der Methode ist einfach und erfordert wenig Zeit.
- d. Grosse Korrekturwerte für die Substitution geben oft eine Anzeige für Fälle, wobei die Methode schlechte Werte ergibt. Man wird also gewarnt vor möglichen Versagen der Methodik.
- e. Die Methode findet auch ausserhalb unserer Gruppe vielfach Anwendung.

*) Ind.Eng. Chem. 18, 821 (1926)

Nachteile:

Die Methode hat verschiedene Fehlerquellen:

- a. Die Addition verläuft in manchen Fällen unvollständig. Dies kann verursacht werden durch eine ungünstige Lage des Gleichgewichtes Olefin + Brom \rightleftharpoons Dibromid, oder durch eine sterische Hinderung der Bromaddition (siehe Leendertse, Diss. Delft 1938, Seite 83). Auch ist bekannt, dass Diene mit konjugierten Doppelbindungen nur etwa 1 Mol. Brom pro Molekül addieren.
- b. Es treten ausser der Substitution von Wasserstoff durch Brom nachträgliche oder Nebenreaktionen auf, die zu Halogenwasserstoffsäurebildung Anlass geben, wie:
 - α . Abspaltung von HBr aus den Dibromiden infolge der geringen Stabilität der Additionsprodukte (siehe Leendertse, l.c.);
 - β . Hydrolyse der Additionsprodukte (siehe u.a. Buckwalter, J. Am. Chem. Soc. 52, 5241 (1930));
 - γ . Reaktion des als Lösungsmittel verwendeten Tetrachlorkohlenstoffes mit den Kohlenwasserstoffen unter Bildung von HCl (siehe Hofmann, Z. Angew. Chem. 52, 99 (1939)).

Infolge dieser Faktoren fällt der Korrekturwert viel zu hoch aus und werden manchmal sogar negative Bromzahlen gemessen.

Trotz vieler Versuche ist es nicht gelungen die Methode derart abzuwandeln, dass diese Fehlerquellen beseitigt werden.

Bei der Methode nach Francis *) wird keine Korrektur für eventuelle Substitution von Wasserstoff durch Halogen angebracht. Daher bemüht man sich die Verhältnisse derart zu wählen, dass keine Substitution stattfindet. Als Halogenquelle dient eine angesäuerte KBr-KBrO₃-Lösung bekannten Titers, wovon nur ein geringes Uebermass gestattet ist; das Uebermass wird mit KJ und Thiosulfat bestimmt. Die Bildung des Halogens in der Wasserphase trägt dazu bei grosse Halogenkonzentrationen in der Oelphase zu verhindern. Die Methode hat viele Vorzüge vor der, welche auf einer direkten Titration mit Bromid-Bromatlösung beruhen, da man dabei mit grossem Uebermass Säure zu arbeiten hat (die Reaktion soll momentan verlaufen), wodurch stellenweise hohe Bromkonzentrationen auftreten können.

Zwei Modifikationen der Methode Francis, die nur in untergeordneten Punkten davon abweichen, sind die von Cortese **) und von Mullikan & Wakeman ***). Aus den Versuchsergebnissen dieser Verfasser und denen von Koch & Hilberath mit diesen Methoden geht hervor, dass sie gehörige Resultate für weitaus die meisten aliphatischen Monoolefine der Benzinreihe ergeben. Auch bei Diolefinen mit konjugierten Doppelbindungen /angeblich nahezu richtige Werte, dies im Gegensatz zu der McIlhiney-Methode. Für

*) Ind. Eng. Chem. 18, 821 (1926)

***) Rec. trav. chim. 48, 564 (1929)

****) Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7, 59 (1935)

ungesättigte Verbindungen vom Terpentypus und für Alkyne sind die Ergebnisse viel weniger günstig. Was die höhermolekularen Verbindungen betrifft sei bemerkt, dass nach Mullikan mit n-Hexadecen-1 gute Ergebnisse erzielt werden. Leendertse (l.c.) stellte jedoch eine ziemlich starke Abhängigkeit der Werte von der verwendeten Menge Uebermass Bromid-Bromatreagens fest, währenddem er für Isobutenpolymere überhaupt nicht zu konstanten Werten kommen konnte.

Die Methode Francis, abgeändert durch die U.O.P. und die Shell Dev.Co., hat in der Hauptsache die nachfolgenden Abwandlungen erlitten, die alle zum Zweck haben die Gefahr vor Substitutionsreaktionen zu vermindern:

- a. Der Kohlenwasserstoff wird in ein Verdünnungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff) gebracht. Dies kann für die Produkte aus der Gasöl- und der Schmierölreihe Schwierigkeiten mit sich bringen.
- b. Die Reaktion erfolgt bei niedrigen Temperaturen.
- c. Der Zusatz des Bromid-Bromatreagens erfolgt in kleinen Portionen.

Die Ausführung der Methode Francis, abgeändert durch die U.O.P. und die Shell Dev.Co., findet wie folgt statt:

Benötigte Reagenzien:

- KBr-KBrO₃-Lösung, etwa 0,50 n. (14 g KBrO₃ und 50 g KBr pro Liter)
- Thiosulfatlösung, etwa 0,1 n., gesättigte KJ-Lösung,
- Schwefelsäurelösung, 10%
- Tetrachlorkohlenstoff,
- StärkeLösung.

In einen Erlenmeyerkolben mit eingeschiffenem Stopfen (250 ml) bringt man 10 ml Tetrachlorkohlenstoff und 5 ml der Schwefelsäurelösung. Man stellt die Flasche in ein Eisbad und kühlt bis einige Grade über 0°C. Darauf fügt man 0,5 - 1 g des Musters - genau abgewogen - und weiter 5 ml der Bromid-Bromatlösung hinzu. Verschwindet die braune Farbe bei Schütteln nach etwa 1 Minute nicht, so ist das Muster wegzuwerfen, da dann ein zu grosses Uebermass an Bromid-Bromatreagens verwendet worden ist. Wird die Tetrachlorkohlenstoffphase jedoch farblos, so setzt man in Portionen von einigen ml weiter Bromid-Bromatreagens zu, bis fortwährend eine hellgelbe Farbe der Tetrachlorkohlenstoffphase erhalten wird. Es soll jedes Mal gut geschüttelt und eventuell wieder im Eisbad abgekühlt werden. Sodann fügt man schnell 15 ml der Schwefelsäurelösung und 5 ml der KJ-Lösung zu. Das nunmehr befreite Jod wird mit Thiosulfatlösung (Stärkeindikator) titriert, nachdem noch 2 g Natriumacetat zugesetzt worden sind.

$$\text{Bromzahl} = \frac{8(T_1 N_1 - T_2 N_2)}{\text{Gewicht Muster in g}}$$

- T₁ = ml Bromid-Bromatreagens
- N₁ = Titer "
- T₂ = ml Thiosulfatlösung
- N₂ = Titer "

C. IM AMSTERDAMER LABORATORIUM AUSGEFÜHRTE BESTIMMUNGEN.

Wir bestimmten Bromzahlen von:

- a. reinen Olefinen, gewöhnlich mit n-Heptan vermischt;
- b. zwei Spaltbenzinen verschiedener Herkunft (Dubbs-Verfahren und katalytisches Verfahren);
- c. Mischungen dieser Benzine mit reinen Olefinen oder n-Heptan.

Dabei wendeten wir die nachfolgenden Methoden an:

1. McIlhiney (S.A.M. 8/38). Wenn damit schlechte Ergebnisse erhalten wurden oder zu erwarten waren, wurde die Einwirkungsdauer (2') wohl bis 5' oder 20' verlängert.
2. Francis. Hauptsächlich wurde die Modifikation nach U.O.P.-Shell Dev. Co., mitunter jedoch auch die nach Mullikan-Bakeman geprüft.

Die Bestimmungen wurden in einem Tempo und unter Verhältnissen durchgeführt, die eine Beurteilung des Wertes der Methoden als Routinebestimmungen ermöglichen. Mit Rücksicht hierauf wurde nicht das Erreichen der höchstmöglichen Genauigkeit durch besondere Vorsichtsmaßnahmen angestrebt. Die Bromzahlen wurden auf 0,5 abgerundet.

Alle Daten betreffend die Art der untersuchten Produkte und die Bestimmungsergebnisse sind in beigehender Zahlentafel zusammengestellt. Die darin erwähnten theoretischen Bromzahlen der Mischungen reiner Kohlenwasserstoffe können maximal 2% zu hoch sein; die Reinheit der benutzten Olefine kann nämlich nicht höher als 98% gewährleistet werden. Zur Berechnung der theoretischen Bromzahlen der Mischungen von Spaltbenzin und Olefin wurde die nach der Methode Francis - U.O.P.-Shell Dev. Co. - für das Spaltbenzin gefundene Bromzahl angewendet.

D. UEBERSICHT DER ERGEBNISSE.

1. Die Methode nach McIlhiney ergab gute Resultate mit unverzweigten Olefinen. Mit stark verzweigten Olefinen wurden bald gute Ergebnisse erhalten (Trimethylbuten), bald viel zu niedrige Werte gefunden. Beim Dimethylpenten war die Methode brauchbar wenn die Einwirkungszeit bis 5 Minuten verlängert wurde, aber für das Diisobuten fielen die Werte sogar nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten noch bedeutend zu niedrig aus.

Die gute Uebereinstimmung zwischen den nach der Methode McIlhiney und nach der Methode Francis - U.O.P.-Shell Dev. Co. - erhaltenen Ergebnissen beim Dubbs Benzin zeugt dafür, dass in diesem Falle beide Methoden brauchbar sind. Bei Anwendung auf das katalytische Spaltprodukt blieben die Werte nach McIlhiney immer unter denen nach Francis-U.O.P.-Shell Dev. Co. Auf Grund der Resultate der amerikanischen Forscher sind wir geneigt der letztgenannten Methode den Vorzug zu geben.

In den Fällen, wo die Methode McIlhiney viel zu niedrige Werte ergab, erwies sich der Wert des Korrekturfaktors für die Substitution immer als abnorm hoch.

2. Die Methode nach Francis - U.O.P. - Shell Dev. Co. ergab immer gehörige Resultate, obwohl die Werte mitunter ziemlich niedrig sind. Dies war besonders bei den unverzweigten Olefinen auffällig. Vielleicht sind die günstigen Werte bei z.B. Diisobuten auf einen Kompensationseffekt zurückzuführen, der durch das Auftreten von Substitution verursacht wird. Da hier ja nicht für Substitution korrigiert wird, ist es wichtig zu bemerken, dass mit dieser Methode niemals wesentlich zu hohe Werte gefunden wurden, was darauf hinweist, dass die Massnahmen zur Unterdrückung der Substitutionsreaktion den verlangten Effekt haben.

Die mit dieser Methode verbundenen Vor- und Nachteile können wir wie folgt zusammenfassen:

Vorteile:

1. Die Methode ergab in allen geprüften Fällen gute Resultate.
2. Angesichts der Tatsache, dass nimmer bedeutend zu hohe Werte gefunden wurden, kann angenommen werden, dass die Substitutionsreaktion in hohem Masse unterdrückt wird.

Nachteile:

1. Die Methode hat keine theoretische Grundlage: man kann bei Produkten, wovon nicht bekannt ist, dass die Methode richtige Werte gibt, nur hoffen, dass die Substitutionsreaktion sich auch dabei in ihren Schranken hält und wird nicht gewarnt wenn Abweichungen auftreten.
 2. Die Methode fordert mehr Zeit (der Faktor beträgt 2 - 3) und mehr Sorgfalt als die Methode von McIlhiney.
 3. Die Methode ist schwieriger zu normalisieren als die Methode Mc Ilhiney, was sich in einer weniger guten Duplizierbarkeit ausprägt.
3. Die Methode Francis - Mulliken - Wakeman bewährte sich in dieser Hinsicht weniger gut: bei den verzweigten Olefinen fanden wir immer zu hohe Werte.

E. SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Zur Bestimmung der Bromzahl von Benzinen bildet die Methode von Francis in der Ausführungsform der U.O.P. - Shell Dev. Co. eine wertvolle Ergänzung der üblichen McIlhiney Methode. Es erscheint uns nicht empfehlenswert, erstgenannte Methode als Standardbestimmung allgemein vorzuschreiben, da sie wesentlich mehr Zeit fordert als die McIlhiney Methode. Auch ist die Ausführung schwieriger und weniger streng zu normalisieren, was sich in die weniger gute Duplizierbarkeit ausprägt. (Die McIlhiney Methode ergibt sogar oft übereinstimmende Duplowerte in Fällen, wo die Werte vollkommen unrichtig sind).

Unserer Ansicht nach soll die McIlhiney Methode, die für die meisten normalen Benzine gute Resultate gibt und auch weiter so viele Vorzüge hat, als Standardmethode aufrechterhalten werden. Hat die Anwendung jedoch eine abnorm grosse Substitutionskorrektur zur Folge, oder lässt der Ursprung des Musters ein Versagen der McIlhiney Methode erwarten, so kann es Zweck haben die Francis - U.O.P. Shell Dev. Co.-Methode anzuwenden.

Inwiefern unsere Schlussfolgerungen zutreffen wenn man die Methoden auf Spaltdestillate mit hohem Endsiedepunkt oder auf synthetische Schmieröle anwendet, können wir nicht voraussagen. Wir hoffen jedoch, dass die obenaufgeführten Angaben der Rhenania bei ihren Versuchen, auch für diese Produkte eine befriedigende Methodik zu entwickeln, von Nutzen sein werden.

BROMZAHLEN EINER ANZAHL KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHTE.

Art und Zusammen- setzung des unter- suchten Gemisches	theor. Brom- zahl	McIlhiney		Francis		
		SAM 8/38	Ein- wir- kungs- zeit 5'	Ein- wir- kungs- zeit 20'	Mod. UOP Co. Shell Dev. Co.	Mod. Mulli- kanWa- kaman
n-Hepten-2 (39.5 Gew.%) - n-Heptan	64.5	62.5 62			60 60.5 60	65.5 63
n-Okten-2 (45.3 Gew.%) - n-Heptan	65	65 65.5			61.5 62	
2-4-Dimethylpenten (39.5 Gew.%) - n-Heptan	64.5	41.5 41.7 46 48	63 61.5		60 59.5 60.5 62	77.5 73.5
2-2-3 Trimethylbuten (39.5 Gew.%) - n-Heptan	64.5	63.5 63.5		64.5 65.5	66 66.5	75.5
2-2-4-Trimethylpenten (Di- isobuten) 45.5 Gew.%) - n-Heptan	65	34.5 34.5		55 53	64.5 65 62.5	70.5
Diisobuten (22.3 Gew.%) - n-Heptan	32.5			27 27	32 32	
Diisobuten, rein	143				140 141	
Dubbs Spaltbenzin, Fraktion 80-150°C		57 57.5			57 58 57.5	75.5
Dubbs Spaltbenzin (81.2 Gew.%) - Diisobuten	74	65.5 66			73 75.5 76	
Dubbs Spaltbenzin (76.3 Gew.%) - n-Hepten-2	83	80.5 80.5			81 79 82	
Kat. Spaltbenzin Fraktion 80-150°C		92 93.5		94 95	99 100 99	
Kat. Spaltbenzin (10.4 Gew.%) - n-Heptan	10.5			10 10	10.5 10.5	
Kat. Spaltbenzin (65 G.%) - Diisobuten	114.5				113.5 114.5	

SEPTEMBER 1942.

I B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG VON
 α , β , γ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGESÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE MIT PERESSIGSÄURE.

Untersuchung nach Unterschieden in Zusammensetzung von "guten" und "schlechten" Spaltdestillaten.

EINLEITUNG.

Bei der Untersuchung nach der Struktur der in Spaltdestillaten vorkommenden ungesättigten Verbindungen erschien es uns wichtig die Menge und Art der anwesenden Schwefelverbindungen festzustellen; und zwar aus den folgenden Gründen:

1. Die Unterschiede zwischen "guten" und "schlechten" Spaltdestillaten könnten von Unterschieden in Beschaffenheit und Menge der Nicht-Kohlenwasserstoffe herrühren.
2. Für die Untersuchung nach der Anwesenheit von cyclischen Kohlenwasserstoffen werden wir Fraktionen der Spaltdestillate hydrieren müssen; mit Rücksicht auf die Wahl des Hydrierkatalysators ist Kenntnis des Schwefelgehaltes der Produkte erwünscht.
3. Mehrere Type Schwefelverbindungen (Merkaptane z.B.) reagieren mit Peressigsäure; bei den Oxydationsversuchen zur Bestimmung des Typus der in den Spaltdestillaten befindlichen ungesättigten Kohlenwasserstoffe könnten grössere Mengen Schwefelverbindungen also stören.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Der Schwefelgehalt wurde nach Methode S.A.M. 11 a/36 bestimmt und zwar von

- a. den Spaltdestillaten an sich;
- b. nach 15 Minuten Schütteln mit einem gleichen Volumen 10% NaOH-Lösung.

Untenstehende Zahlentafel stellt die Ergebnisse dar:

Spaltdestillat Nr.		Schwefelgehalt (Gew.%)	
Rhenania	B.P.M.	ohne NaOH- Behandlung	mit NaOH- Behandlung
V 1188	2677	0,05	0,04
V 1189	2679	0,05	0,04
V 1190	2681	0,27	0,24
V 1191	2683	0,04	0,04
V 1191	2687	0,04	0,04

Das "schlechte" Spaltdestillat V 1190 hat also offenbar einen erheblich höheren Schwefelgehalt als die "guten" Destillate V 1188, V 1189 und V 1191. Die Schwefelgehalte ändern sich durch Laugebehandlung praktisch nicht.

Die Gehalte an Schwefelverbindung wären von den "guten" Spaltdestillaten etwa 0,2%, von dem "schlechten" wäre der Gehalt gut 1%. Eine ernste Störung der Oxydationsversuche ist hierdurch nicht zu befürchten.

Die Hydrierungen werden jedoch nicht mit Edelmetallkatalysatoren ausgeführt werden können.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

1. Es gibt eine auffallende Differenz in Schwefelgehalt zwischen einem "schlechten" und drei "guten" Spaltdestillaten.
2. Die Schwefelgehalte der Produkte stehen der Anwendung der Peressigsäureoxydationsmethode nicht im Wege, aber werden die Hydrierung mit Edelmetallkatalysatoren wesentlich erschweren.
3. Die anwesenden Schwefelverbindungen haben keinen sauren Charakter.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Die Rektifikation der Spaltdestillate in einer Säule mit etwa 100 theoretischen Böden ist im Gange. Darüber wird nächstes Mal näher berichtet.

OKTOBER - NOVEMBER 1942.

I.B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG VON
 α , β , γ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGE-
SÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE MIT
PERESSIGSÄURE.

Untersuchung nach Unterschieden in Zusammensetzung von "gu-
ten" und "schlechten" Spaltdestillaten.

EINLEITUNG.

Bei der Anwendung unserer Methodik zur Bestimmung des Gehaltes an α - bzw. β - und γ -Olefinen mittels der Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure stellte sich heraus, dass der Verlauf der Oxydationsgeschwindigkeitskurve eines "schlechten" Spaltdestillates nur wenig von dem der "guten" Spaltdestillate abwich. Es erschien uns nicht unmöglich, dass der Unterschied in Eigenschaften bei der Polymerisation zu suchen ist in der An- oder Abwesenheit bestimmter Type Verbindungen, die bereits in kleinen Mengen den Polymerisationsgang beeinflussen. Es ist jedoch nicht zu erwarten, dass derartige Unterschiede mittels unserer Oxydationsmethodik bei Anwendung auf die Spaltdestillate an sich ans Licht gebracht werden können.

Um ein Anzeichen betreffend die Anwesenheit von Verbindungen, die bereits in kleinen Konzentrationen störend wirken könnten, zu erhalten, kam es uns erwünscht vor ein "gutes" und ein "schlechtes" Spaltdestillat in einer Säule mit vielen theoretischen Böden zu rektifizieren. Die dabei zu gewinnenden Fraktionen könnten dann weiter auf chemischem und physikalischem Wege untersucht werden.

Aus apparaturtechnischen Gründen mussten wir uns vorläufig auf eine Rektifikation der Bestandteile bis zu einem Siedepunkt von etwa 170°C beschränken.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Die Rektifikationen wurden in einer Säule vom Fenske Typus mit einer Nutzlänge von 3 m durchgeführt. Die Füllung besteht aus Stahlringen ("single turn helices"). Die Anzahl theoretischer Böden, mit denen die Wirkung dieser Säule übereinstimmt, beträgt gut 100 (mit Hilfe einer Mischung von n-Heptan und Methylcyclohexan bestimmt).

Ein Nachteil dieses Säulentypes ist der grosse Flüssigkeitsinhalt ("hold-up"). Wir haben diesen noch nicht bestimmt, schätzen ihn jedoch auf mehr als 100 ml.

Die Rektifikationen wurden mit je 4 l Spaltdestillat durchgeführt. Die Ablassgeschwindigkeit wurde auf 20 ml pro

Stunde konstant gehalten, das Rücklaufverhältnis betrug etwa 60 : 1. Die Verhältnisse, unter denen gearbeitet wurde, machten das Arbeiten mit einem variablen Rücklaufverhältnis äusserst schwierig. Nach der obenaufgeführten Methode arbeitend beanspruchte die Rektifikation etwa 4 × vierundzwanzig Stunden. Dabei wurden die Bestandteile mit Siedepunkten zwischen 25 und 170°C in Fraktionen von 20 ml aufgefangen. Die im Spaltdestillat anwesenden flüchtigen Kohlenwasserstoffe erwischen bei der Einstellung der Säule und wurden in auf -80°C gekühlten Kondensierfässern festgehalten. Die Zusammensetzung dieser Gaskondensate wurde durch Tieftemperaturdestillation, zusammen mit einer chemischen Gasanalyse, bestimmt.

Die untenfolgenden Rektifikationen wurden mit den Rhenania Spaltdestillaten V 1190 und V 1191 (TMC 2682 und 2685) durchgeführt; ersteres sollte ein schlechter, letzteres ein guter Polymerisationsgrundstoff sein.

Aus 4 Liter beider Produkte gewannen wir:

	V 1190		V 1191	
	ml	vol. %	ml	vol. %
Gaskondensat	83	2,1	130	3,2
Destillat < 170°C	1600	40,0	1680	42,0
Rückstand	2250	56,2	2070	51,8
Verlust	67	1,7	120	3,0

Da am Schluss der Rektifikationen noch etwas Rückstand in der Packung der Säule hängen bleibt, werden die wirklichen Verluste noch etwas geringer sein als oben angegeben.

Die Zusammensetzung der Gaskondensate der beiden Muster war insoweit verschieden, dass das Produkt V 1191 noch eine einigermaßen bedeutende Menge C₃-Kohlenwasserstoffe enthielt, während dieselben im Produkt V 1190 praktisch ganz fehlten. Die Gaskondensate beider Muster hatten nahezu den gleichen Butadiengehalt; da die Gasmenge bei V 1191 grösser war als bei V 1190 enthält erstgenannter Grundstoff also den höchsten Prozentsatz Butadien.

Während der Rektifikation wurde die Temperatur im oberen Teil der Säule jede halbe Stunde abgelesen. Obwohl diese Ablesung nur bis auf 1°C genau erfolgte, stellt der Verlauf der Temperatur im oberen Teil, ausgesetzt gegen die Menge Destillat, bereits ein Bild der Zusammensetzung der Produkte dar (siehe Abb. 5682 1-B4 und 5682 2-B4). Die ausgeprägten Plateaus deuten auf die Gegenwart wesentlicher Mengen bestimmter Type Olefine hin (und verzweigte α -Olefine). Der Verlauf der Temperatur in den Uebergangsgebieten lässt jedoch vermuten, dass sich auch dort noch Komponenten befinden. Dies findet seine Bestätigung im Verlauf des Brechungsindex (n_D^{20}) der Fraktionen, der jedesmal im Uebergangsgebiet ein Maximum aufweist.

Abb. 1

160 REKTIFIZIERUNG VON SPALTDISTILLAT

V 1190 (TMC 2682)

↑ 140 °C

Temperatur im oberen Teil der Säule (nichtkorrigiert)

↑ 20 n D

151

149

147

145

143

141

139

137

135

200 400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000

→ ml

5582-1.64

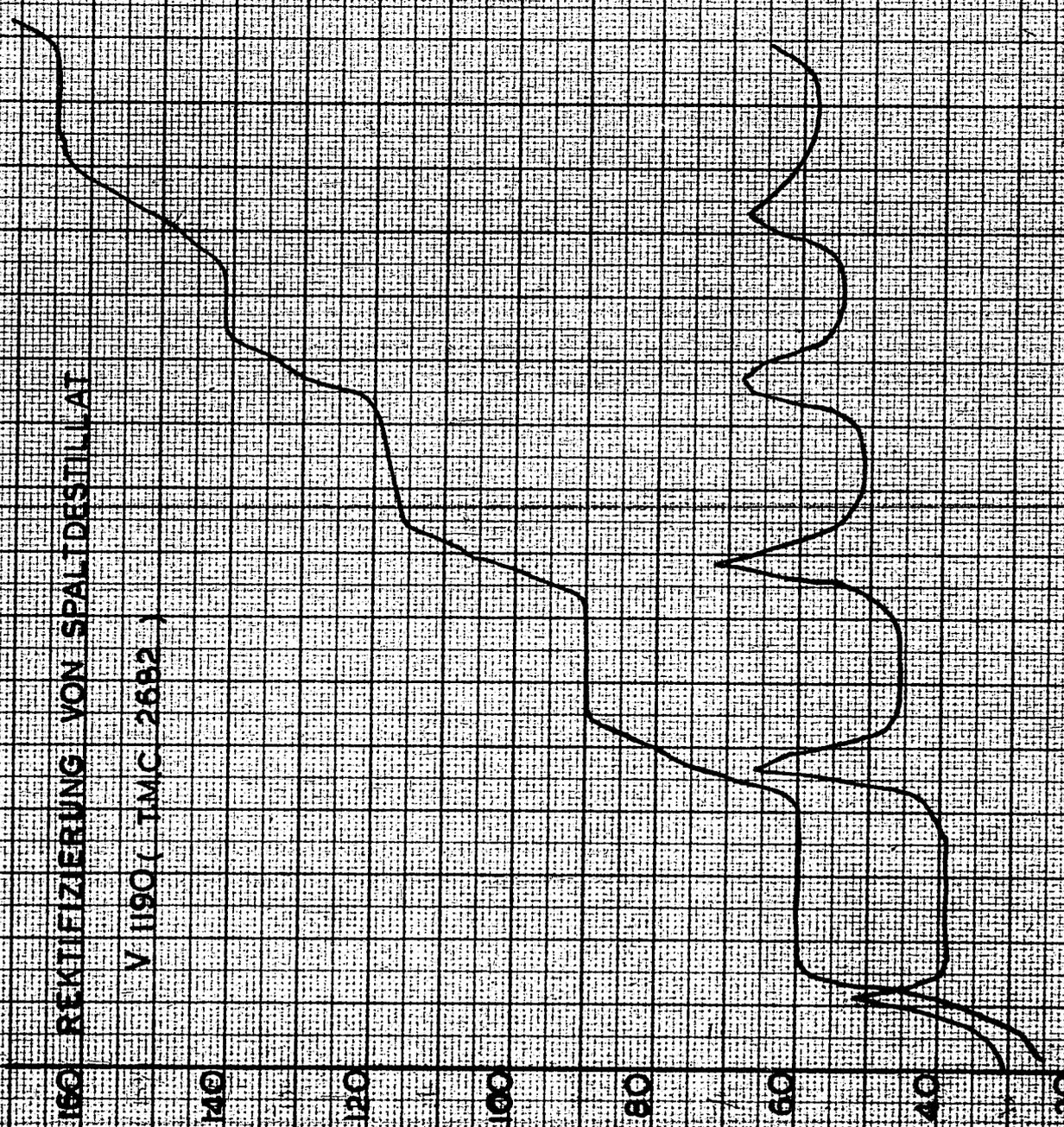
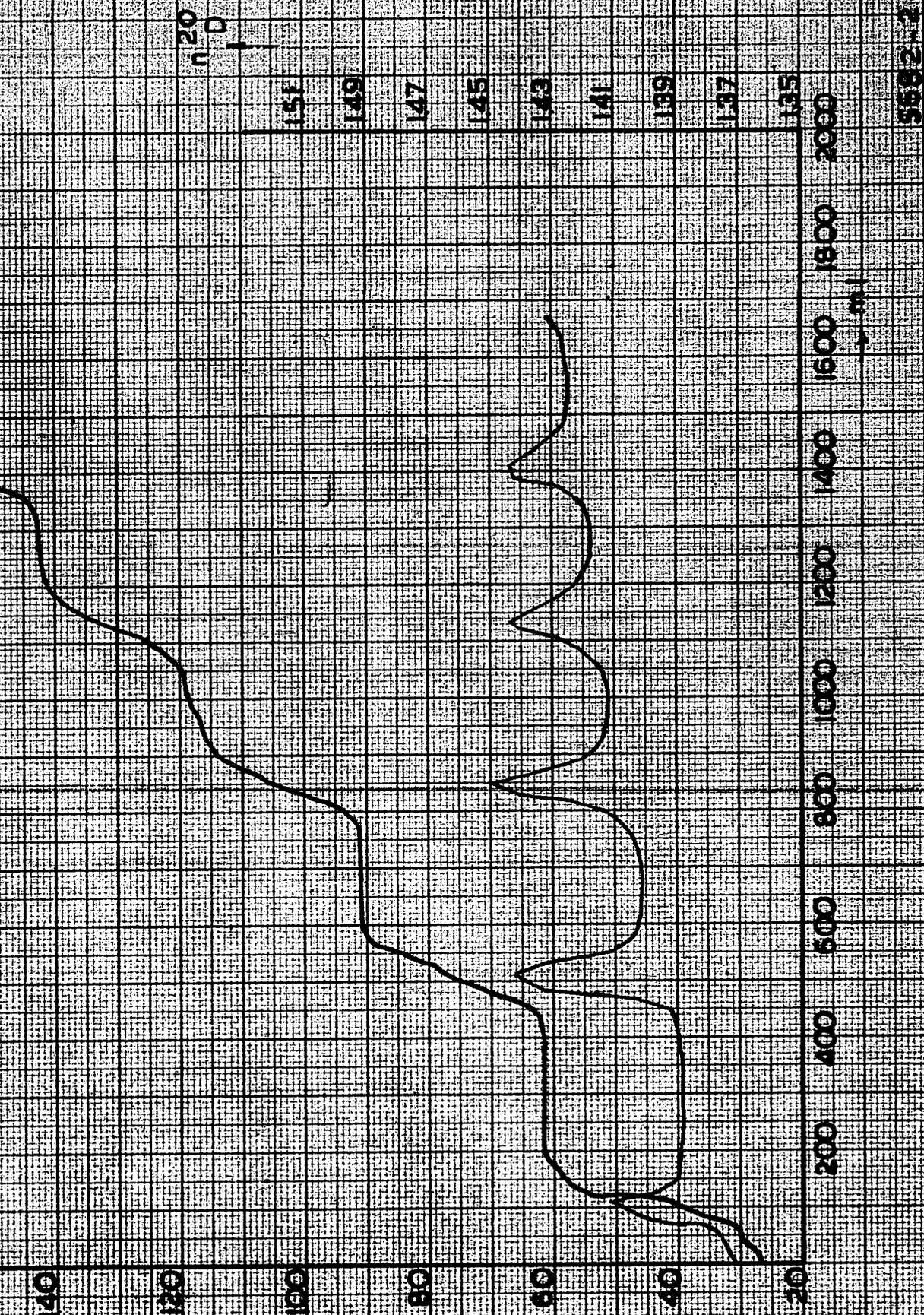


Abb. 2

160 REKTIFIZIERUNG VON SPALTDESTILLAT

V. 1191 (T.M.C. 2685)

Temperatur im oberen Teil der Säule (nicht korrigiert) °C



5682-2-54

Obwohl man geneigt wäre diesen hohen Brechungsindex auf die Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe zurückzuführen, gibt es zwei Anzeichen dafür, dass hier auch andere Type Verbindungen eine Rolle spielen sollten:

1. Ein Maximum des Brechungsindex liegt schon bei etwa 45°C.
2. Die Uebergangsfractionen enthalten Komponenten mit einer hohen Reaktivität in bezug auf Peressigsäure (siehe Monatsbericht Juli 1942).

Soweit uns bekannt, wird der Benzenkern nicht durch Peressigsäure angegriffen.

Es wird unserer Meinung nach bestimmt der Mühe wert sein diese Uebergangsfractionen einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Diese Prüfung wäre, insofern sie auf die Stelle der Doppelbindungen gerichtet ist, an den Fractionen selbst durchzuführen, während das Studium des Kohlenstoffskelettes der Bestandteile am besten an den Fractionen nach Hydrierung erfolgen könnte.

Uebrigens ist es auffallend wie sehr die Destillationskurven und die Kurven der Brechungsindizes des "guten" und des "schlechten" Spaltdestillates übereinstimmen. Zur näheren Erläuterung geben wir untenstehend einige physikalische Konstanten der Mittelfractionen der C₈-Plateaus nach Hydrierung über einen Nickel-auf-Guhr Katalysator bei 125°C.

	n_D^{20}	d_4^{20}	r_D^{20}
Fractionen 49/51 ex V 1191	1,3987	0,7060	0,3424
" 46/47 " V 1190	1,3992	0,7066	0,3425

Die gute Uebereinstimmung zwischen den spezifischen Refractionen deutet auf eine Aehnlichkeit des Gehaltes an Ringverbindungen hin, der übrigens nicht hoch ist (4-5% nach Methode C 40).

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Bei der Rektifikation eines "guten" und eines "schlechten" Spaltdestillates in einer Säule mit etwa 100 theoretischen Böden wurden keine wesentlichen Unterschiede in der Destillationskurve bis 170°C oder im Verlauf des Brechungsindex der Fractionen gefunden. Auch die Unterschiede in der Zusammensetzung der gasförmigen Komponenten erscheinen nicht wichtig genug um den Unterschied in Polymerisations-eigenschaften zu erklären.

Die Rhenania Spaltdestillate enthalten Komponenten mit hohem Brechungsindex, die sich in den Uebergängen zwischen den Destillationsplateaus anhäufen. Es ist unwahrscheinlich, dass diese Komponenten ausschliesslich aus Aromaten bestehen.

003053

I B - 48 -

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Zum Vergleich mit obenbeschriebenen Ergebnissen wird augenblicklich eine entsprechende Rektifikation eines aus Balik Papan Paraffinkuchen bereiteten Spaltdestillates durchgeführt.

Die bei dieser Rektifikation gewonnenen Fraktionen werden näher untersucht werden, sowohl ohne als mit vorhergehender Hydrierung; die Destillationsrückstände werden einer Prüfung unterworfen werden um etwaige Unterschiede in ihrer Zusammensetzung zu ermitteln.

DEZEMBER 1942.

I.B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG VON
 α , β , γ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGESAET-
TIGTER KOHLENWASSERSTOFFE MIT PERESSIG-
SAEURE.

Untersuchung nach Unterschieden in Zusammensetzung von
"guten" und "schlechten" Spaltdestillaten.

EINLEITUNG:

Mit im Zusammenhang mit den augenblicklich laufenden Spalt- und Polymerisationsversuchen kam es uns nützlich vor eine Rektifikation eines aus Balik Papan Paraffinkuchen gewonnenen Spaltdestillates auszuführen. Um eine gute Vergleichbarkeit der Resultate zu ermöglichen, wurden die Rektifikationsbedingungen möglichst den bei der Rektifikation der Rhenania Spaltdestillate (siehe Oktober-Novemberbericht) obwaltenden gleich gewählt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Das zur Verfügung stehende Balik Papan Spaltdestillat (TMC 8130) enthielt einen wesentlich geringeren Prozentsatz flüchtiger Bestandteile als die früher untersuchten Rhenania Spaltdestillate. Gasförmige Komponenten fehlten überhaupt. Um die Rektifikation der Bestandteile bis zu einem Siedepunkt von etwa 170°C möglichst gut an die früheren Rektifikationen anschliessen zu lassen, wurde diese mit einer Mischung des ursprünglichen Spaltdestillates und der leichtesten Fraktionen < 180°C aus dem gleichen Produkt ausgeführt und zwar in einem solchen Verhältnis, dass die Menge Destillat < 170°C ungefähr gleich gross war wie bei den Rhenania Spaltdestillaten. Dementsprechend rektifizierten wir ein Muster von 4 Liter, bestehend aus 3,3 l TMC 8130 + 0,7 l leichtesten Fraktionen < 180°C.

Dabei wurden gewonnen:

Destillat	1700 ml	(42,5 Vol.%)
Rückstand	224 "	(55,6 " ")
Verlust	76 "	(1,9 " ")

Für die Ausführungsweise der Rektifikation sei auf den vorigen Bericht verwiesen.

Der Verlauf der Temperatur im oberen Teil der Kolonne und des Brechungsindex der Fraktionen ist in beigeheider Figur dargestellt. Bei Vergleich mit den Kurven der Rhenania Spaltdestillaten ersieht man, dass es eine grosse Uebereinstimmung in Form gibt. Die Werte, die der Brechungsindex in den Fraktionen der Uebergangsgebiete erreicht, sind jedoch beim Balik Papan Spaltdestillat weniger hoch als bei den Rhenania Produkten.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Das untersuchte Balik Papan Spaltdestillat enthielt keine gasförmigen und einen wesentlich niedrigeren Gehalt an flüchtigen Komponenten als die Rhenania Spaltdestillate V 1190 und V 1191.

Bei Rektifikation dieses Balik Papan Spaltdestillates nach Zusatz der leichtsten Fraktionen $< 180^{\circ}\text{C}$ wurde ein Verlauf der Temperatur im oberen Teil der Kolonne und des Brechungsindex beobachtet, der dem bei der Rektifikation der Rhenania Produkte gefundenen ähnlich ist; der Brechungsindex der Übergangsfractionen war jedoch wesentlich niedriger als es bei den letztgenannten Spaltdestillaten der Fall war.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Untersuchung der Plateau- und Übergangsfractionen der Rektifikationen ist noch im Gange. Darüber wird nächstes Mal berichtet werden.

REKTIFIKATION VON BALIK JAPAN SPALEDESTILLAT (TMC 8130)

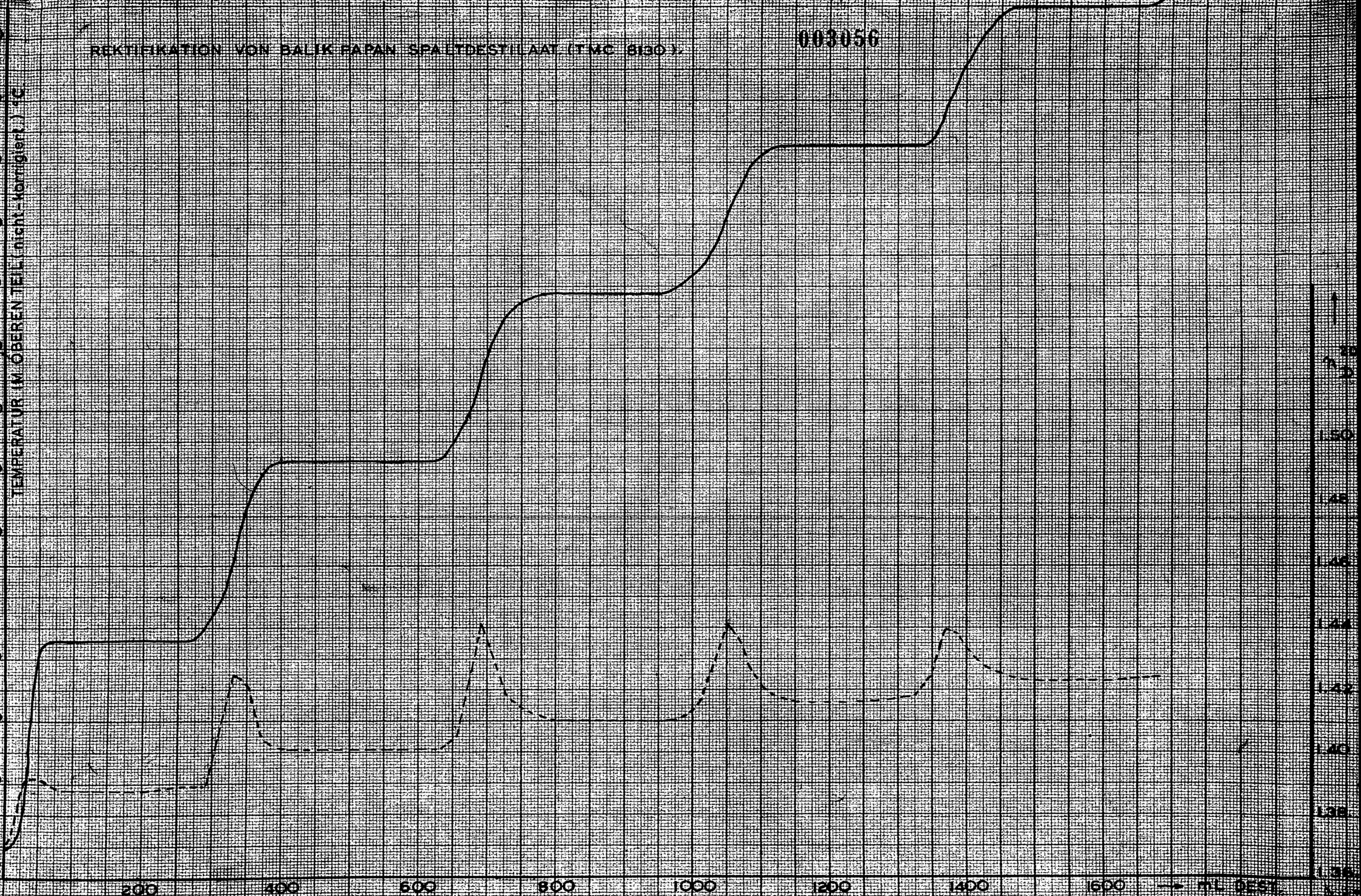
003056

TEMPERATUR (M. OBEREN TEIL (nicht-korrigiert)) °C

160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30

200 400 600 800 1000 1200 1400 1600 ml DES

↑
1.75
1.70
1.50
1.45
1.40
1.35
1.30



JANUAR 1943.I.B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG VON
 α , β , γ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG NACH DER STRUKTUR DER IN
SPALTDESTILLATEN VORKOMMENDEN UNGE-
SÄTTIGTEN VERBINDUNGEN.Untersuchung von Fraktionen, erhalten bei den Rektifikatio-
nen von zwei Rhenania Spaltdestillaten und einem Balik Papan
Spaltdestillat in einer Säule nach Fenske.EINLEITUNG.

Bei der Untersuchung nach der Struktur der ungesättigten Verbindungen in Spaltdestillatfraktionen muss man an erster Stelle über die Anwesenheit cyclischer Verbindungen in diesen Fraktionen orientiert sein. Dies ist notwendig, einerseits wegen der stark abweichenden Werte verschiedener, für die Analyse wichtigen physikalischen Konstanten von cyclischen Verbindungen im Vergleich zu denen aliphatischer Verbindungen aus demselben Siedebereich; andererseits sind verschiedene verzweigten Cyclenen durch eine besonders starke Reaktivität zu Peressigsäure gekennzeichnet. Auch für die Untersuchung mittels des Raman-Spektrums ist Vorkenntnis über die Anwesenheit dieser Strukturtypen sehr erwünscht.

Bei der Untersuchung von SO_2 -Extrakten eines Rhenania-Spaltdestillats (siehe Seite I F - 1) konnte die Anwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe einwandfrei nachgewiesen werden, während aus dem Verlauf des Brechungsindex der bei unseren Rektifikationen ¹⁾ erhaltenen Fraktionen deutlich hervorging, dass diese Aromaten in den Uebergangsgebieten zwischen den Plateaux konzentriert waren. Es ist nun eine sehr wichtige Frage, ob sich in den Plateaufractionen noch cyclische Verbindungen (Naphtenen, Cyclenen, u. dgl.) befinden, und zutreffendenfalls, ob bedeutende quantitative Differenzen bei dem "guten" und dem "schlechten" Rhenania-Produkt zu konstatieren sind, auch im Vergleich zu dem Spaltdestillat aus Balik Papan-Paraffinkuchen. Der geeignete Weg dazu ist eine Untersuchung nach der spezifischen Refraktion der diesbezüglichen Fraktionen nach Hydrierung. Die dabei zu erhaltenden, gesättigten Produkte eignen sich auch zur weiteren Untersuchung nach dem Kohlenstoffskelett der Aliphaten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Wir hydrierten Fraktionen, die wir bei den Rektifikationen in der Fenskesäule erhalten hatten, über einem Ni-auf-Guhr Katalysator. Die Hydrierung wurde bei atmosphärischem Druck durchgeführt und bei Temperaturen welche vom Siedepunkt der Fraktion und der Katalysatoraktivität abhängig sind, aber immer so niedrig waren dass keine Spaltreaktionen auftraten. Es wurde mittels des Brechungsindex festgestellt, ob die

¹⁾ Siehe Oktober/November- und Dezemberbericht.

vollständige Hydrierung erzielt war; die Behandlung wurde fortgesetzt bis diese Konstante sich nicht mehr änderte.

Die den Destillationsplateaux entnommenen Fraktionen der drei Spaltbenzine wurden so gewählt, dass sie sich soviel wie möglich auf übereinstimmende Teile des Destillationsbereiches bezogen.

Von den hydrierten Fraktionen bestimmten wir Brechungsindex, Dichte und spezifische Refraktion. Die dafür gefundenen Werte sind in einer Tabelle (Seite I B - 53) gesammelt, in der zu gleicher Zeit die der übereinstimmenden Normalparaffinen angegeben sind. Aus der spezifischen Refraktion wurde mittels der Methode C 40 den Naphtengehalt der Fraktionen bestimmt.

Bei Betrachtung der Resultate fällt es auf, dass die Naphtengehalte immer sehr niedrig sind. Wenn man dabei noch erwägt, dass die Paraffinkurve in der Graphik von Methode C 40 ausschliesslich auf Werten der normalen Paraffinen beruht (die spezifischen Refraktionen von isomeren Paraffinen sind nicht ganz identisch) und wenn man auch der Genauigkeit der benutzten Methode Rechnung trägt, so ist es klar, dass Naphtengehalte von einigen % keine reelle Bedeutung zu haben dürfen und dass auch eine Differenz in Naphtengehalt von 1 oder 2% als unwichtig anzusehen ist.

Aus unseren Resultaten geht also nur hervor - und dies ist für die weiteren Untersuchungen sehr wichtig - dass in den Spaltdestillaten cyclische Verbindungen mit etwa demselben Siedepunkt als die Normalolefinen nicht oder in unerheblichen Mengen vorkommen. Das "gute" und das "schlechte" Rhenania-Spaltdestillat weisen in bezug auf diese Cycloverbindungen u.E. keine Differenzen auf, die der grosse Unterschied im Verhalten bei der Polymerisation erklären könnten.

Es kann weiter festgestellt werden, dass die Werte für Brechungsindex und Dichte der hydrierten Fraktionen aus dem B.P. Spaltdestillat sich dichter an die der Normalparaffinen anschliessen als die Konstanten der hydrierten Fraktionen aus den Rhenania-Produkten. Dies könnte darauf hinweisen, dass die Rhenania-Spaltbenzine einen höheren Gehalt an verzweigten Aliphaten besitzen. Darüber wird vielleicht eine Untersuchung des Raman-Spektrums Auskunft geben können.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Es konnten keine bedeutenden Differenzen zwischen den Gehalten an Cycloverbindungen der Plateaufractionen eines "guten" und eines "schlechten" Rhenania-Spaltdestillats und eines Spaltdestillats aus B.P. Paraffinkuchen festgestellt werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

1. Nähere Untersuchung der Uebergangsfractionen.
2. Oxydationsversuche mit Peressigsäure auf Uebergangsfractionen und Plateaufractionen.
3. Raman-spektrographische Untersuchung von Plateaufractionen vor und nach Hydrierung.

Ausserdem werden wir den Bestandteilen mit Siedepunkt höher als 160°C unsere Aufmerksamkeit widmen. Die dafür benötigten Vakuumrektifikationen sind im Gange.

Physikalische Konstanten hydrierter
Fraktionen aus Spaltdestillaten.

Spalt- destillat	Umschreibung Fraktion	n_D^{20}	d_4^{20}	r_D^{20}	% Naph- tenen
Rh. 1190) Hexen Mittelfr.	1.3756	0.6612	0.3467	4
Rh. 1191		1.3757	0.6607	0.3471	1
B.P. .8130		1.3754	0.6602	0.3471	1
	n-Hexan	1.3751	0.6594	0.3472	
Rh. 1190) Hepten erste Fr.	1.3887	0.6863	0.3444	3
Rh. 1191		1.3888	0.6859	0.3447	1
B.P. 8130		1.3882	0.6850	0.3446	2
Rh. 1190) Hepten Mittelfr.	1.3886	0.6855	0.3447	1
Rh. 1191		1.3888	0.6855	0.3449	0
B.P. .8130		1.3881	0.6847	0.3447	1
Rh. 1190) Hepten letzte Fr.	1.3888	0.6870	0.3441	5
Rh. 1191		1.3901	0.6895	0.3439	7
B.P. .8130		1.3882	0.6855	0.3444	3
	n-Heptan	1.3877	0.6838	0.3449	
Rh. 1190) Okten Mittelfr.	1.3992	0.7066	0.3425	4
Rh. 1191		1.3987	0.7060	0.3424	5
B.P. .8130		1.3983	0.7043	0.3429	1
	n-Oktan	1.3976	0.7028	0.3431	

Februar 1943.

I. B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN,
TRENNUNG VON α , β , γ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG NACH DER STRUKTUR DER IN SPALTDESTILLATEN VORKOMMENDEN UNGESÄTTIGTEN VERBINDUNGEN.

Nähere Untersuchung der Uebergangsfractionen, erhalten bei Rektifikationen nach Fenske von Rhenania- und Balik Papan Spaltdestillaten.

EINLEITUNG:

Neben der Untersuchung der bei unseren Destillationen erhaltenen Plateaufractionen, über die wir im vorigen Monat berichteten, und die noch weiter fortgesetzt wird, kam es uns erwünscht vor, auch die Uebergangsfractionen zu prüfen. In diesen Uebergangsfractionen konnten wir die Anwesenheit von Aromaten erwarten, deren Siedepunkte zwischen den Temperaturen der Plateaus der unverzweigten Alkene liegen. (Siehe Einleitung des Januarberichtes). Weiter können erwartet werden: Cycloolefine, aliphatische Olefine mit verzweigtem Kohlenstoffskellett, Diene, m.a.W. ungesättigte Verbindungen mit grosser Reaktivität bei der Peressigsäureoxydation. Schliesslich können noch gesättigte Kohlenwasserstoffe (Paraffine und Naphtene) anwesend sein; diese sind für unsere Untersuchung weniger wichtig.

Die obengenannten "Uebergangskomponenten" sind im Verhältnis zu den "Plateaukomponenten" in relativ kleinen Mengen vorhanden. Da die Fenske-Säule, in der wir die Destillationen der Spaltdestillate ausführten, einen ziemlich grossen Flüssigkeitsinhalt besitzt, konnten die Uebergangskomponenten nicht in einem einigermaßen reinen Zustand isoliert werden. Wir entschlossen uns deshalb einige der Uebergangsfractionen einer Redestillation in einer Säule mit viel kleinerem Flüssigkeitsinhalt zu unterwerfen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Rektifikationen wurden in Säulen mit etwa 22 theoretischen Böden und einem Flüssigkeitsinhalt von etwa 12 ml durchgeführt. Es wurde jedesmal von etwa 150 ml Flüssigkeit ausgegangen; das Volumen der Fractionen betrug 5 ml. Die beobachtete Siedestrecke und der Brechungsindex (n_D^{20}) der Fractionen sind in beigegehenden Diagrammen dargestellt.

Umschreibung Spaltdestillat	Umschreibung Uebergangsfractionen	Diagramm Nr.
Rhenania V 1190	C6 - C7	5729-1-B4
" V 1191	C6 - C7	5729-2-B4
Balik Papan	C6 - C7	5729-3-B4
Rhenania V 1190	C7 - C8	5729-4-B4
" V 1191	C7 - C8	5729-5-B4

Betrachten wir zunächst die Diagramme 5729-1/2-B4. In beiden Fällen finden wir im Uebergangsgebiete zwei Hinweise auf Plateaus, nämlich bei etwa 76°C und bei etwa 80°C. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Siedestrecke aus unkorrigierten Temperaturen, die im oberen Teil der Säule beobachtet wurden, abgeleitet worden ist. Die wirklichen Siedepunkte liegen meistens 1 bis 3° höher. Aus dem Verlauf der Kurven der Brechungsindizes geht hervor, dass diese in der Nähe der ersten Plateauhinweise ein Maximum erreichen, während auch in der Nähe der zweiten Plateauhinweise noch Verbindungen mit einem hohen Brechungsindex übergehen.

Es folgt hier eine Aufstellung der Kohlenwasserstoffe, die bei etwa 80°C sieden und einen ziemlich hohen Brechungsindex haben.

Kohlenwasserstoff	Siedepunkt °C	n_D^{20}
Benzen	80,1	1.5012
Cyclohexan	80,7	1.4264
Cyclohexen	83	1.4465
Cyclohexadien-1-3	81	1.475

Die Beurteilung der Zusammensetzung an Hand von Siedestrecke und Brechungsindex wird hier infolge des Auftretens azeotropischer Gemische sehr erschwert. So ergeben z.B. Benzen und Cyclohexan einen Minimalazeotropen, dessen Zusammensetzung etwa 50 : 50 Gew.% beträgt. (A. Bouzat, M. Schmitt¹⁾). Zur weiteren Orientierung bestimmten wir die Siedepunkte des Benzen-Cyclohexensystems in verschiedenen Mischverhältnissen. Aus Diagr. 5729-6-B4 ist ersichtlich, dass auch in diesem Fall deutlich Minimalazeotropie vorliegt. Vielleicht kommt auch noch bei anderen, aus obengenannten Kohlenwasserstoffen zu bildenden binären Systemen Azeotropie vor, so dass sich über den Destillationsverlauf des quaternären Systems oder eines der ternären Systeme nichts im voraus sagen lässt.

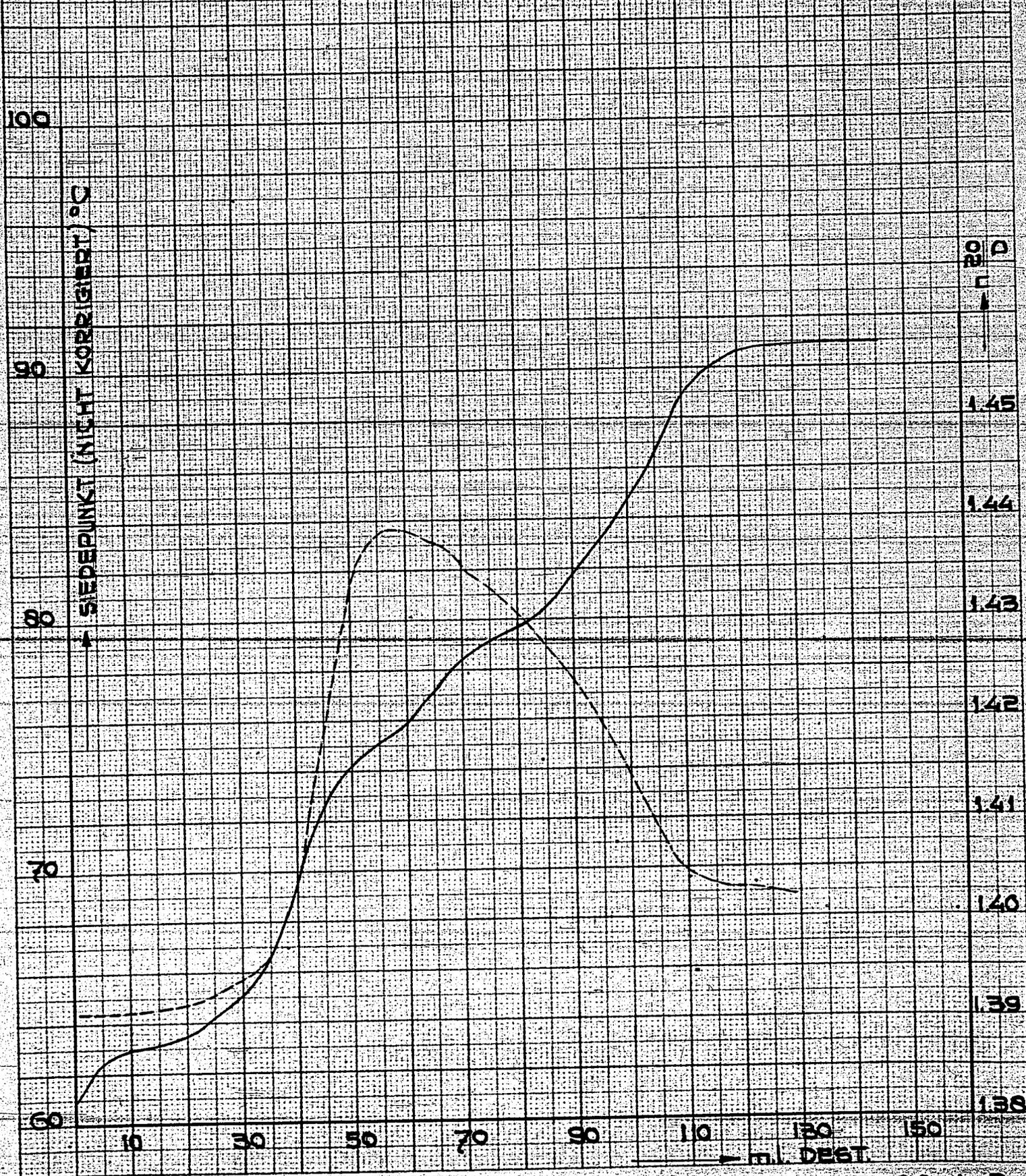
Es kommt uns sehr wahrscheinlich vor, dass Benzen und Cyclohexen dazu beitragen, dass die bei etwa 80°C übergehenden Fraktionen einen hohen Brechungsindex besitzen. Die quantitative Bestimmung dieser Komponenten ist wohl möglich, aber ziemlich zeitraubend. Da aus den Diagrammen 5729-1/2-B4 keine auffallenden Unterschiede an den Tag treten, möchten wir eine nähere Untersuchung vorläufig aufschieben.

Ueber den C6 - C7-Uebergang des Balik Papan Spaltdestillates (Diagr. 5729-3-B4) ist folgendes zu bemerken.

Hinweise auf Plateaus im Uebergangsgebiete können nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Auch in diesem Falle tritt ein sehr deutliches Maximum im Brechungsindex auf, das mit dem gleichen Siedepunkt der Rhenaniaprodukten übereinstimmt. Der Fall des Brechungsindex rechts vom Maximum ist beim Balik Papan-Produkt viel steiler als bei den Rhenania-Spaltdestillaten. Dies kann einerseits auf einen niedrigeren Gehalt an Cycloverbindungen im allgemeinen, andererseits

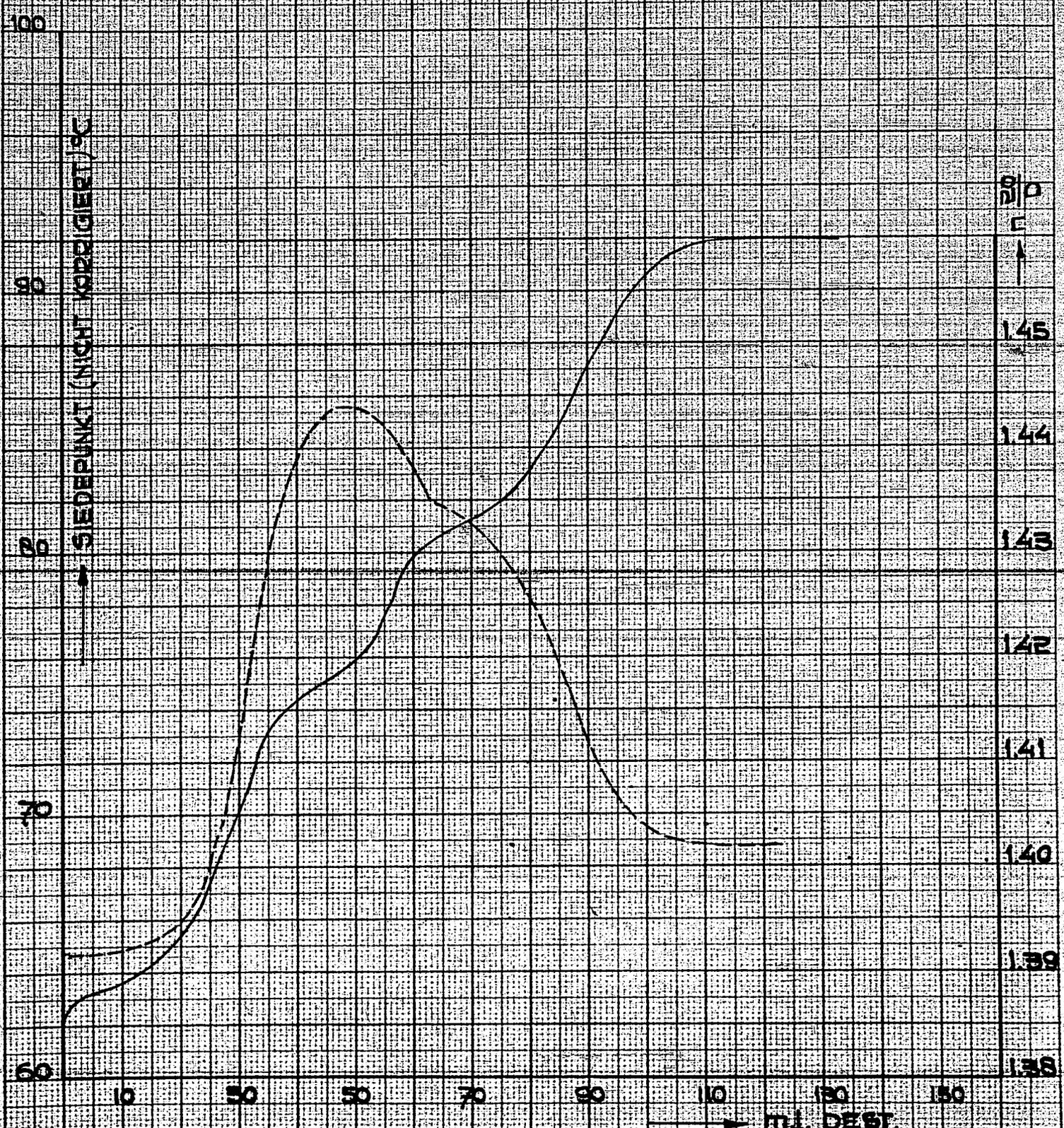
¹⁾ Compt. rend. 198, 1923 (1934).

REKTIFIKATION DER UEBERGANGSFRAKTIONEN C₆-C₇
AUS SPALDESTILLAT V. 1190 (TMC 2682)



REKTIFIKATION DER UEBERGANGSFRAKTIONEN C₆-C₇

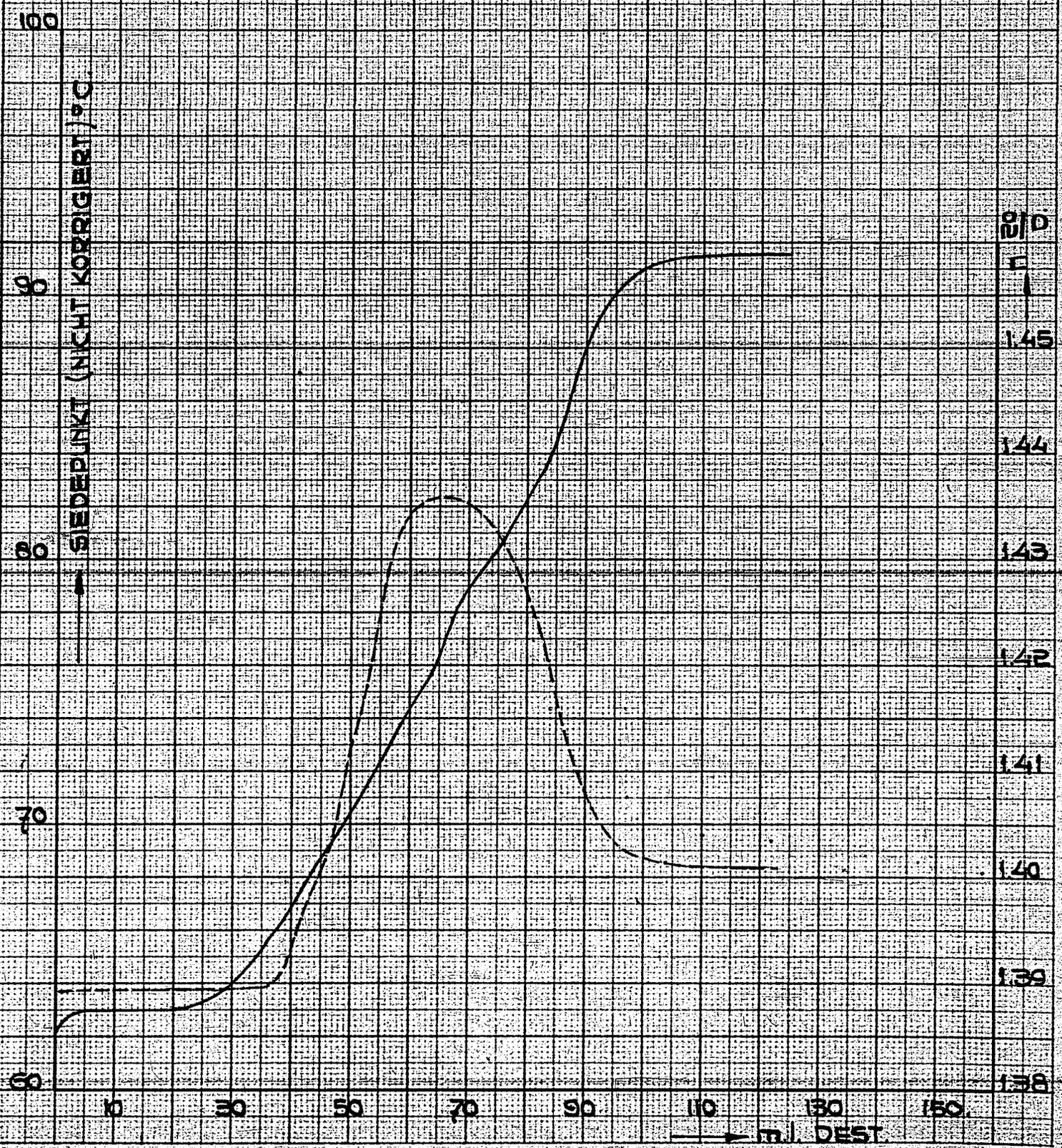
AUS SPALTDESTILLAT V. 1181 (TMC 6335)



003064

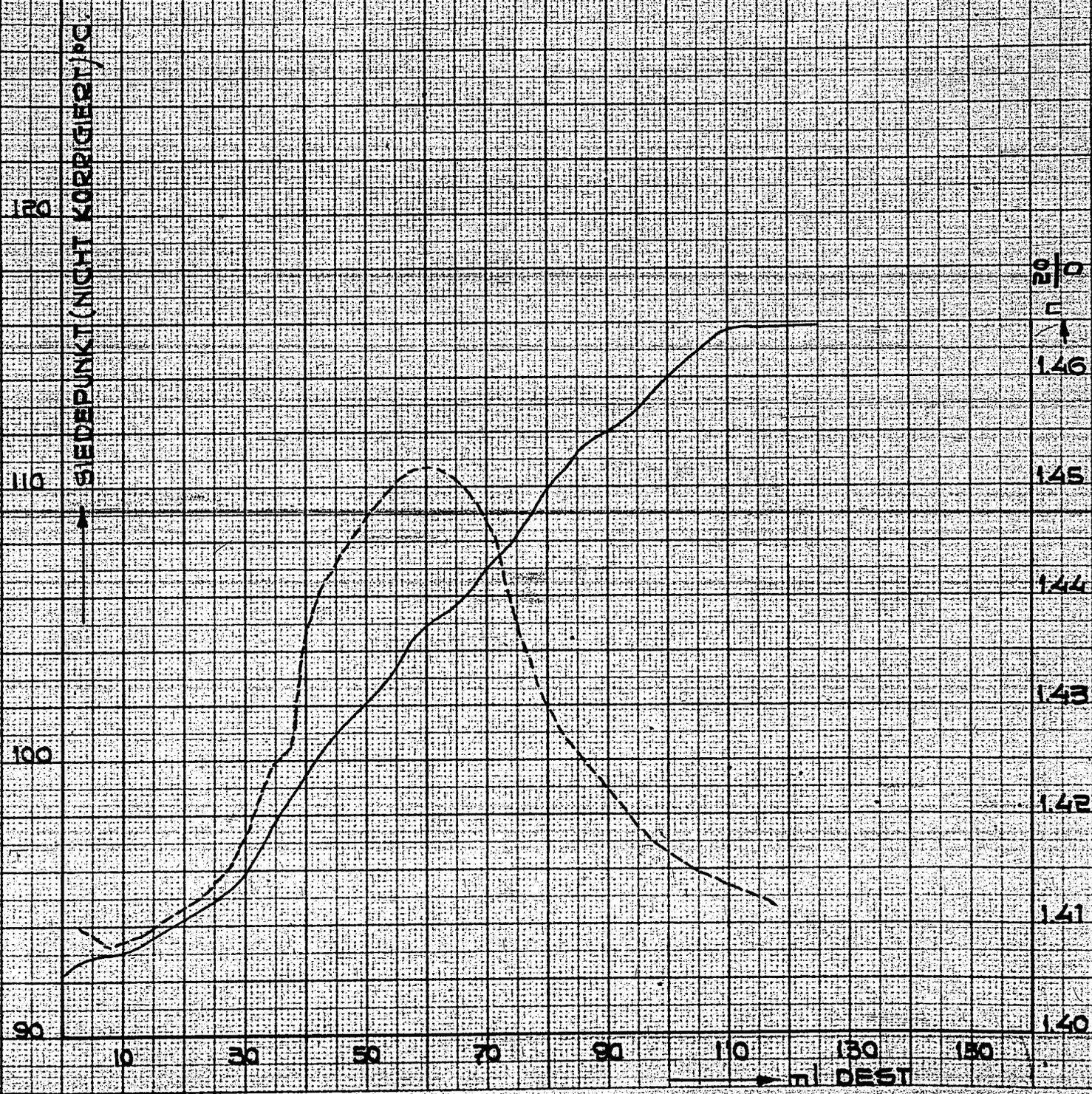
REKTIFIKATION DER UEBERGANGSFRAKTIONEN C₆-C₇

AUS SPALTDESTILLAT V 1190 (TMC 6130)



REKTIFIKATION DER UEBERGANGSFRAKTIONEN C₇-C₈

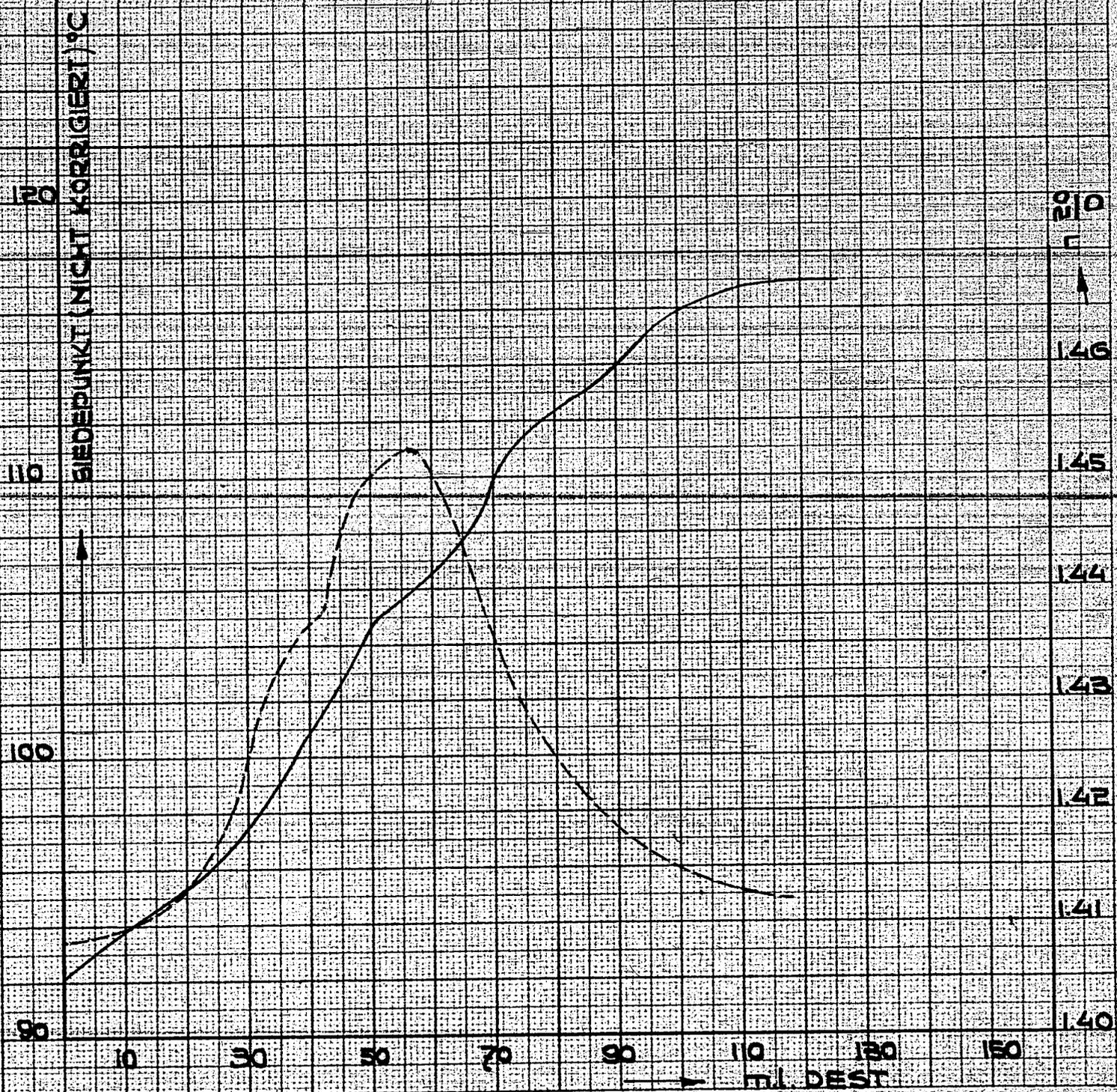
AUS SPALTDESTILLAT V. 1190 (TMC 2682)



003066

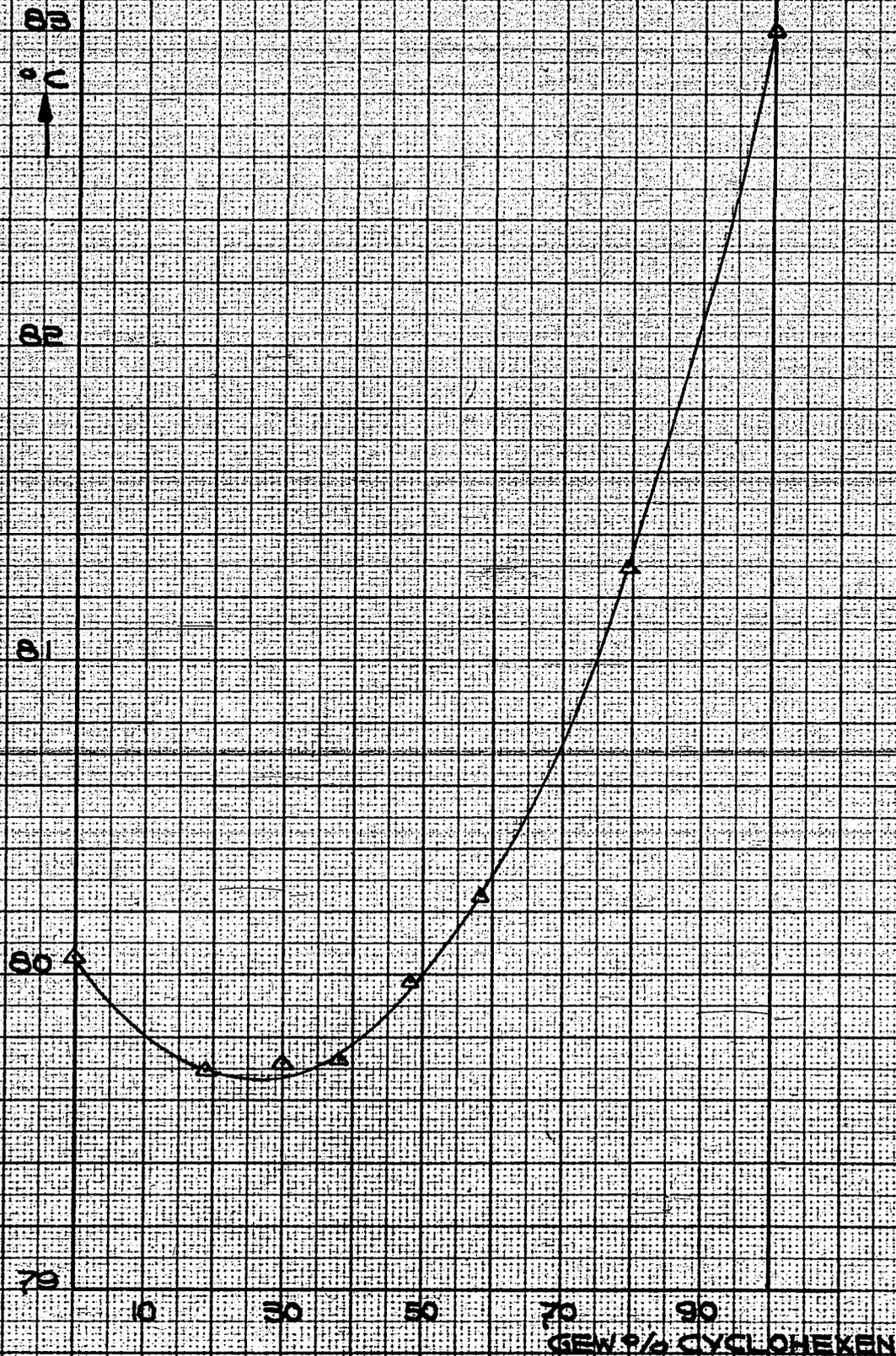
REKTIFIKATION DER UEBERGANGSFRAKTIONEN C₇-C₈

AUS SPALTDESTILLAT N 1191 (TMC 2685)



5729-5-B₄

SIEDEKURVE DES BENZEN - CYCLOHEXENSYSTEMS



auf Verschiebungen in den relativen Mengen von Benzen, Cyclohexen, u.s.w. zurückgeführt werden.

In den Destillationskurven der C7 - C8 Uebergangsfractionen der Rhenaniaprodukte (Diagr. 5720-4/5-B4) sind schwache Hinweise auf Plateaus bei 105°C und 112°C vorhanden. Erstere entsprechen den Maximums der Brechungskurven. Der Verlauf des Brechungsindexes der unter 105°C übergehenden Fractionen weicht einigermaßen ab. In diesem Falle ist die Interpretation noch viel schwerer als bei den C6 - C7-Uebergängen, da die Anzahl möglicherweise anwesender Cyclobestandteile hierbei viel grösser ist.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Bei Redestillation der C6 - C7 bzw. C7 - C8 Uebergangsfractionen eines "guten" und eines "schlechten" Rhenaniaspaltdestillates wurden für Siedepunkt und Brechungsindexkurven erhalten, aus denen sich keine wesentlichen Unterschiede in Zusammensetzung ergaben. Wegen des Auftretens azeotropischer Systeme ist es schwierig die Kurven zu interpretieren.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Siehe Januarbericht, Punkte 2 und 3.

I B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN,
TRENNUNG VON α , β , γ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

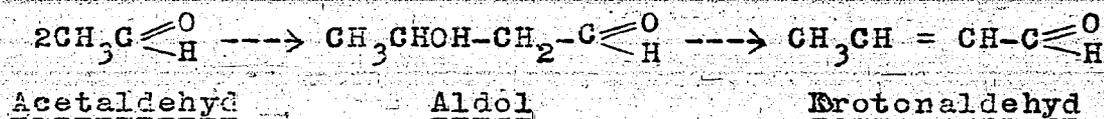
(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON HEXADIEN-2-4 UND DIALLYL.

EINLEITUNG:

Im Zusammenhang mit der Untersuchung nach der Anwesenheit von Dienen in Spaltdestillaten, ist es von grosser Wichtigkeit, dass wir über einige Muster Diene verschiedener Typen verfügen können. Dazu wollen wir zwei Diolefine, Leins mit konjugierten Doppelbindungen synthetisieren. Als Leins Diolefin mit einem konjugierten System wurde das Hexadien-2-4 $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-CH}=\text{CH-CH}_3$ gewählt; als Diolefin mit einem isolierten Doppelbindungssystem das Diallyl $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$.

Wir beabsichtigen die Bereitung von Hexadien-2-4, ausgehend von Krotonaldehyd. Weil wir jedoch nicht über ein gutes Krotonaldehyd-Präparat verfügten und es sehr fraglich ist, ob dieses Produkt in kurzem zu bekommen sein wird, wurde beschlossen selbst Krotonaldehyd zu bereiten und zwar nach dem Schema:



Die Kondensation von Acetaldehyd in Aldol findet unter Einfluss alkalisch reagierender Stoffe statt; die Bildung von Krotonaldehyd durch Wasserabspaltung bei Erhitzung.

Ueber die Kondensation zu Aldol gibt es eine ziemlich ausgedehnte Zeitschriftliteratur, u.a. Veröffentlichungen von Seyewitz und Bardin (1), Neuberg (2), Kyriakides (3), Grignard und Reif (4), Orndorf und Newbury (5), nebst einer Anzahl Patenten (6).

Die Aldol- bzw. Krotonaldehyd-Ausbeuten sind im allgemeinen ziemlich niedrig, was dadurch verursacht wird, dass:

1. das farblose Aldol unter Einfluss des Alkalis leicht eine weitere Kondensation unter Bildung eines gelben unlöslichen Aldehydharzes erfährt, was ins besondere bei höheren Temperaturen der Fall ist. Es ist meistens unmöglich nach Ablauf der Kondensation das Alkali restlos zu entfernen, so dass bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes z.B. durch Destillation sofort unter Gelbfärbung Harzbildung auftritt, wodurch die Ausbeute stark zurückgeht.

-
- (1) Compt. rend. 1905, 41, 259
 - (2) Biochem. Z. 1918, 92, 107
 - (3) J. Am. Chem. Soc. 1914, 36, 352
 - (4) Bull. Soc. Chim. France 1907, (4), 1, 114
 - (5) Monatshefte 1892, 13, 517
 - (6) u.a. D.R.P. 50.940

2. die Umsetzung von Aldol in Krotonaldehyd gleichfalls unter Bildung von Nebenprodukten verläuft, so dass auch diese Umsetzung keineswegs quantitativ ist.

Was die Entfernung des Alkalis aus dem Reaktionsgemisch anbelangt:

Seyewitz und Bardin führen diese aus, indem sie nach Ablauf der Kondensation Aether zusetzen und danach filtrieren. Es stellt sich jedoch heraus, dass nicht alles Kondensationsmittel, in diesem Falle Natriumsulfit, in dieser Weise entfernt wird. Man könnte deshalb versuchen das Natriumsulfit aus dem Filtrat, das eine ätherische Aldollösung ist, durch Ausschütteln mit Wasser zu entfernen. Es geht dann jedoch ein wichtiger Teil des Aldols verloren, weil dies ziemlich wenig löslich in Aether, dagegen in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar ist.

Kyriakides verwendet NaOH als Kondensationsmittel und entfernt dies nach der Aldolkondensation, durch Zusetzung einer berechneten feinverpulverten Weinstein säuremenge, welche nach Zusetzung von etwas Aether als Natriumtartrat abfiltriert wird.

Was die Umsetzung von Aldol in Krotonaldehyd anbelangt:

Nach Mac Leod (7) erhält man bei Erhitzung von Aldol bei atmosphärischem Druck das Krotonaldehyd nur in 37%-iger Ausbeute.

Nach Hibbert (8) steigert die Krotonaldehydausbeute sich bis auf 82%, wenn dem Aldol bei der Erhitzung eine Spur Jod zugesetzt wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bereitung von Aldol bzw. Krotonaldehyd.

Das für die Alalolbereitung benötigte Acetaldehyd haben wir bereitet, indem wir Paraldehyd ein wenig konz. Schwefelsäure zusetzten und im Wasserbad auf 55°C erhitzten.

Mit dem in dieser Weise bereiteten Acetaldehyd haben wir zuerst eine Anzahl Versuche ausgeführt mit Natriumsulfitlösung als Kondensationsmittel, in der von Seyewitz und Bardin beschriebenen Weise. Bei diesen Versuchen wurde sofort zu Krotonaldehyd aufgearbeitet, ohne das Aldol als Zwischenprodukt zu isolieren.

200 g Acetaldehyd, die auf 0°C abgekühlt waren, wurden allmählich 50 ml 15% Natriumsulfitlösung zugesetzt, während man darauf achtete, dass die Temperatur sich nicht über 2-3°C steigerte. Dazu muss das Sulfit sehr langsam zugesetzt werden, was zur Folge hat, dass die Krotonaldehydausbeute zurückgeht. Seyewitz und Bardin erwähnen, dass die Temperatur plötzlich anfängt zu steigen, wenn alles Sulfit zugesetzt worden ist. Wir haben jedoch davon nichts bemerkt. Nach der Kondensation muss die sehr viskös gewordene Flüssigkeit sofort aufgearbeitet werden um eine Verharzung zu verhindern. Wir haben nun der Flüssigkeit etwa 2 Volumen Aether zugesetzt und danach filtriert.

(7) Am. Chem. J. 1907, 37, 30
(8) J. Am. Chem. Soc. 1915, 37, 1758

Das Filtrat, das sich bei Aufbewahrung ziemlich schnell gelb färbt, haben wir sofort weiter behandelt, indem wir den Aether, sowie unumgesetztes Acetaldehyd auf dem Dampfbad abdestillierten. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei stark gelb. Danach wurde der Rückstand, welchem ein Korn J_2 zugesetzt worden war, destilliert. Das Destillat, das zwischen 70 und 105°C siedete, bestand aus einem Zweischichtensystem, die obere Schicht ist die Krotonaldehydschicht; diese wog 26,3 g; die untere Schicht ist die wässrige Schicht, aus der sich bei Sättigung mit Chlorcalcium 5 g Krotonaldehyd abtrennten. Im Kolben blieben 132 g eines viskosen, dunkelbraunen Rückstandes zurück.

Mit Rücksicht auf das schlechte Resultat obengenannten Versuches wurde versucht eine zu weit fortschreitende Kondensation dadurch zu verhindern, dass bei einer viel niedrigeren Temperatur gearbeitet wird, nämlich bei -17°C. Es zeigte sich bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes, dass viel ungeändertes Acetaldehyd überdestillierte, während sehr wenig Krotonaldehyd und nahezu kein Destillationsrückstand erhalten wurde; es hat bei dieser niedrigen Temperatur also praktisch keine Kondensation statt gefunden.

Wurde die Kondensation bei einer höheren Temperatur als +3°C ausgeführt, so ging die Krotonaldehydausbeute auch zurück.

Es wurde noch versucht bessere Ergebnisse zu erhalten durch Aufarbeitung des Kondensationsproduktes bei niedrigerer Temperatur, nämlich durch Abdestillieren des Aethers in Vakuo und danach des Rückstandes ebenfalls in Vakuo, so dass wir statt Krotonaldehyd, das Aldol erhalten würden. Dies missling jedoch, denn es destillierte nur ganz wenig über, während das überdestillierte Produkt kein Aldol war.

Darauf haben wir einige Versuche ausgeführt, wobei das Acetaldehyd mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, während K_2CO_3 als Kondensationsmittel verwendet wurde. Nach Ablauf der Kondensation bei maximal 30°C wurde mit Schwefelsäure genau neutralisiert. Auf diese Weise wurde das Kaliumcarbonat unschädlich gemacht; hierdurch wurde verhindert, dass das gebildete Aldol beim Aufarbeiten verharzen würde. Nach Zusetzung eines Kornes Jod wurde die Flüssigkeit destilliert. Es destillierte kein Zweischichtensystem über; es war also bestimmt nicht viel Krotonaldehyd gebildet worden. Ausserdem blieb nahezu kein Destillationsrückstand zurück. Wir können also wohl annehmen, dass wenig Kondensation des Acetaldehyds statt gefunden hat.

Auch die Bereitung nach Grignard und Reif und nach Neuberg ergab keine genügenden Ausbeuten. Schliesslich haben wir mit grösserem Erfolg die Bereitungsweise von Kyriakides ausgeführt, bei welcher das Acetaldehyd mit Hilfe einer 10% NaOH-Lösung kondensiert wird. Es hat sich herausgestellt, dass hierbei tüchtig gerührt werden muss, weil sonst keine Reaktion auftritt. Weiter haben wir bedeutend mehr NaOH verwenden müssen als die von Kyriakides erwähnte Menge.

200 g Acetaldehyd wurden bei 4 à 5°C tropfenweise und unter tüchtigem Rühren 5 ml 10%-ige NaOH-Lösung zugesetzt. Bei jeder Zusetzung steigerte sich die Temperatur. Darauf wurden noch 5 ml NaOH bei 10-15°C zugesetzt. Es trat wieder eine deutliche Temperatursteigerung auf, trotz der Kühlung

mit Eis. Danach wurde noch eine Stunde bei 4 - 5°C gerührt und dann 2 g feinverpulverte Weinsteinssäure zugesetzt. Die farblose Flüssigkeit war nun sehr viskös. Nach Verdünnung mit etwas Aether wurde filtriert und das Filtrat eine Nacht aufbewahrt. Am nächsten Tag wurde von der noch immer farblosen Flüssigkeit der Aether abdestilliert, indem der Kolben in einem Wasserbad von maximal 60°C gehalten wurde (bei höherer Temperatur geht das Aldol in Krotonaldehyd und Wasser über). Weiter wurde der Rest in Vakuo überdestilliert. Bei 89°C/15 mm destillierten 75 g Aldol über. Dieses Produkt ist farblos und sehr viskös. Es gab nahezu kein Destillationsrückstand.

Wir hatten zwar das Aldol nun in reinem Zustand erhalten, aber die Ausbeute ist geringer als die von Kyriakides.

Bei einem folgenden Versuch verwendeten wir mehr Lauge und erhielten dann eine gleiche Ausbeute wie Kyriakides. Nachdem wir nämlich 200 g Acetaldehyd 10 ml 10%-ige Lauge bei 5-10°C zugesetzt hatten, wurde bis 7°C abgekühlt, und noch 5 ml Lauge wurden zugesetzt. Aufs neue trat Wärmeentwicklung auf. Hieraus geht hervor, dass die Laugemenge beim ersten Versuch zu gering gewesen war. Nach Zusetzung der letzten Menge Lauge wurde noch während einer Stunde bei 4 à 5°C nachgerührt. Es wurde nun eine Ausbeute von 102 g erhalten.

Wir haben mit dem erhaltenen reinen Aldol einen Dehydrationsversuch ausgeführt durch Erhitzung von 100 g Aldol unter Zusetzung eines Kornes Jod in einem Destillierkolben. Es destillierten nur 48 g Flüssigkeit, die aus einem Zweisichtensystem bestand, über. Im Kolben blieb eine dunkle feste Masse zurück. Die Dehydratation des Aldols ist also auch noch ein Problem.

SCHLUSSFOLGERUNG:

~~Aldol kann in 50% iger Ausbeute durch Kondensation von Acetaldehyd mit 10% NaOH unter tüchtigem Rühren erhalten werden. Die Krotonaldehydbereitung aus Acetaldehyd verläuft mit einer sehr schlechten Ausbeute.~~

März 1943.

I.B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG VON α -, β -, γ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Ir.J.Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG NACH DER STRUKTUR DER IN SPALTDESTILLATEN VORKOMMENDEN UNGESÄTTIGTEN VERBINDUNGEN.

Untersuchung nach der Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure von bei der Destillation von Rhenania Spaltdestillaten in einer Fenske-Säule erhaltenen C₇-Plateaufractionen.

EINLEITUNG:

Die Untersuchung der hydrierten Plateaufractionen von Rhenania Spaltdestillaten, wie im Januarbericht erwähnt, lehrte, dass diese Plateaufractionen nur geringe Mengen cyclischer Verbindungen enthalten. Vielleicht werden die Raman-Spektren, welche jetzt von den hydrierten Fractionen aufgenommen werden, uns Aufschlüsse über Verbindungen mit verzweigtem Kohlenstoffskelett geben können. Zur Feststellung der Stelle der Doppelbindung in den Bestandteilen der ursprünglichen Fractionen sind die Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure am geeignetsten. Wir haben diese Messungen zunächst an einer Anzahl C₇-Fractionen aus einem "guten" und einem "schlechten" Rhenania Spaltdestillat ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir untersuchten von den Heptenplateaus der Rhenania Spaltdestillate V 1191 ("gut") und V 1190 ("schlecht") je drei Fractionen. Ueblicherweise wurde für die Berechnung der Konzentration der Doppelbindungen von der Bromzahl nach McIlhiney ausgegangen (vgl. Junibericht 1942 I B 22); diese Konzentration soll so gut wie möglich der Persäurekonzentration angepasst werden. Für die Bromzahlen der Fractionen wurden die nachfolgenden Werte gefunden:

Spaltdestillat	Umschreibung Fraktion	Bromzahl (SAM 8/38)
Rh 1191	(Hepten, erste Fr.	164
	(" , Mittelfr.	168
	(" , letzte Fr.	162
Rh 1190	(Hepten, erste Fr.	170
	(" , Mittelfr.	165
	(" , letzte Fr.	162

Merkwürdigerweise zeigen zwei der Fractionen eine Bromzahl, die nicht unwesentlich höher liegt als die von reinem n.Hepten (gut 163). Bei einer vor einigen Monaten ausgeführten Bestimmung wurde für die Bromzahl der Mittelfraktion von Rh 1191

sogar ein über 170 liegender Wert gefunden. Auf Grund der von uns angewandten Destillationstechnik ist es als ausgeschlossen zu bezeichnen, dass diese hohen Bromzahlen auf die Anwesenheit von Hexen (Bromzahl gut 190) zurückzuführen wären. Ebensovienig können die geringen Mengen Cyclo-Olefine (Bromzahl gut 166) daran Schuld sein. Es ist jedoch u.E. sehr wahrscheinlich, dass die Erklärung in der Anwesenheit von Hep-tadien (Bromzahl 333) zu suchen ist, das in kleinen Mengen bereits eine erhebliche Steigerung herbeiführen kann. Der festgestellte Rückgang der Bromzahl bei Stehen der Fraktionen könnte dann durch Polymerisation dieses Diens verursacht sein. (N.B. Die Fraktionen wurden im Dunkeln und gut von der Luft abgeschlossen aufbewahrt). Eine genaue Bestimmung des Diengehaltes aus der Bromzahl ist nicht möglich, da die Methode McIlhiney für Diene mit konjugierten Doppelbindungen nicht die theoretische Bromzahl liefert und übrigens auch mit der Anwesenheit von etwas gesättigtem Material (Paraffinen) in der Fraktion zu rechnen ist.

Die erhaltenen Oxydationskurven sind in beigegebenen Diagrammen dargestellt. Bei beiden Spaltdestillaten verläuft die Oxydation bei der Mittelfraktion am langsamsten und bei der letzten Fraktion am schnellsten. Die Streuung der Kurven ist beim "guten" Spaltdestillat etwas grösser als beim "schlechten" Produkt. Die Lage der Kurven der Mittelfraktionen ist bei beiden Spaltdestillaten gleich.

Für eine richtige Interpretation der Oxydationskurven ist es sehr wünschenswert, dass wir über eine zuverlässige Bestimmungsmethode für Diene und über Daten betreffend ihre Reaktivität in bezug auf Peressigsäure verfügen. Auch im Zusammenhang mit der Untersuchung nach der Zusammensetzung von SO₂-Extrakten aus Spaltdestillaten werden augenblicklich einige typische Vertreter der Dienengruppe synthetisiert.

Auf Grund der obenaufgeführten Ergebnisse halten wir es jedoch von vornherein für unwahrscheinlich, dass das schlechte Spaltdestillat einen bedeutend höheren Gehalt an β - und γ -Hepten enthalten sollte als das gute.

SCHLUSSFOLGERUNG:

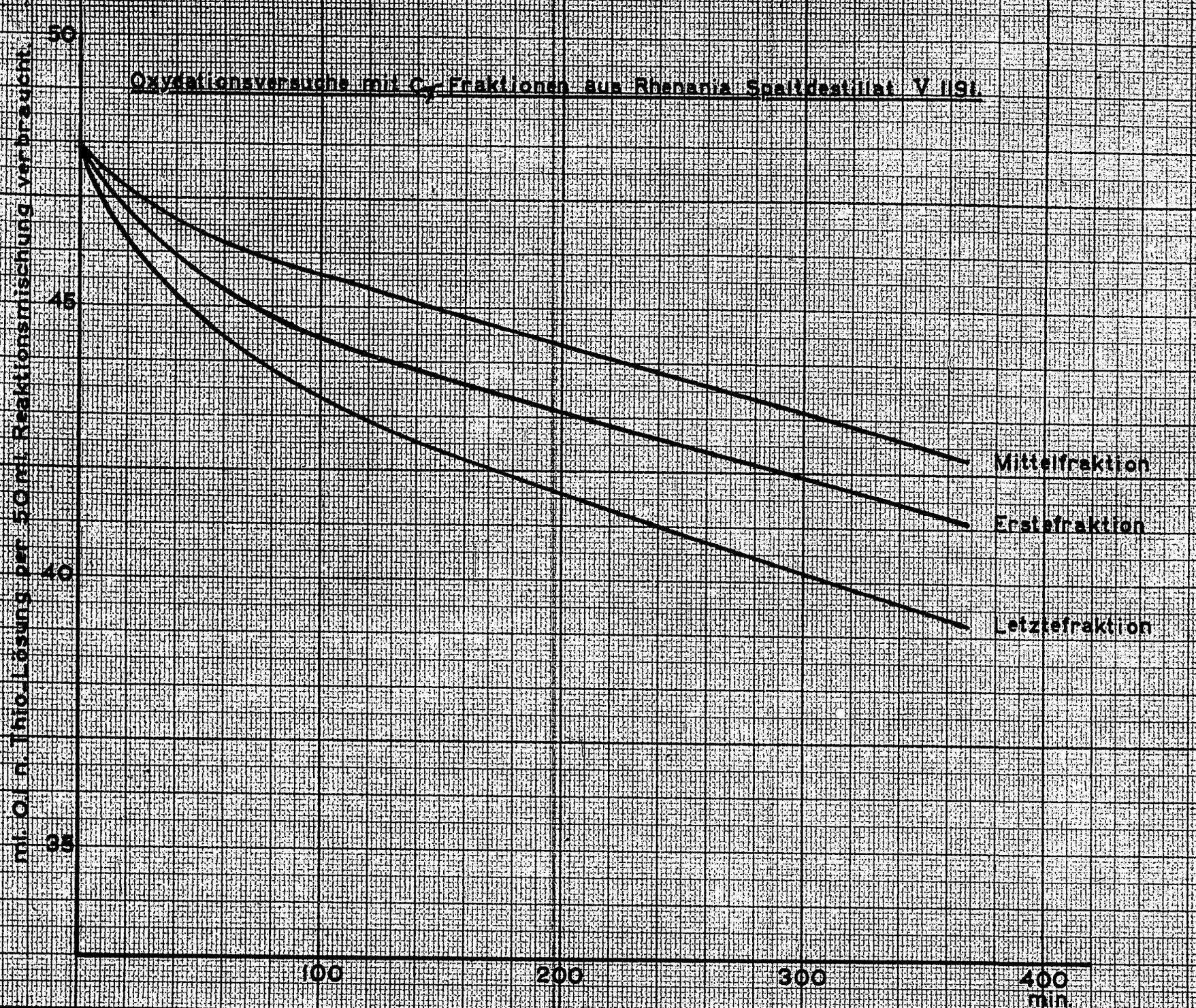
Die Oxydationskurven der Heptenfraktionen aus einem "guten" und einem "schlechten" Spaltdestillat bestätigen die Annahme nicht, dass das schlechte Produkt bedeutend mehr β - und γ -Hepten enthalten sollte als das gute.

Die Heptenfraktionen enthalten höchstwahrscheinlich Hep-tadien.

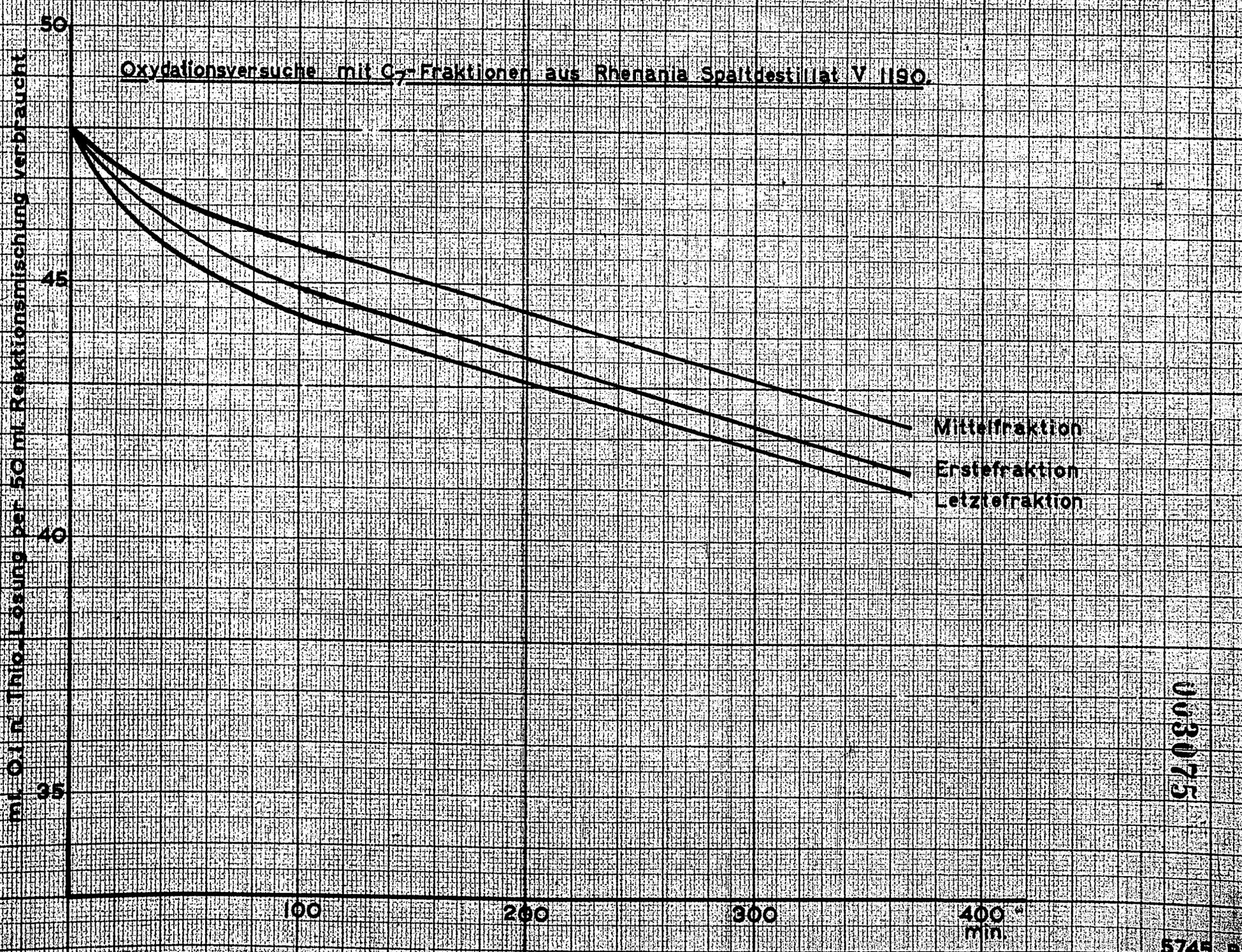
GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Studium der Reaktivität verschiedener Typen Diene in bezug auf Peressigsäure. Untersuchung nach einer geeigneten Bestimmungsmethodik für Diene. Siehe weiter Januarbericht, Punkte 2 und 3.

Oxydationsversuche mit C₇-Fraktionen aus Rhenania Spaltdestillat V 1191



Oxydationsversuche mit C₇-Fraktionen aus Rhenania Spaltdestillat V 1190



003075

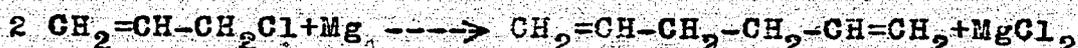
5745-B

März 1943.I B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG
VON α , β , γ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON DIALLYL.EINLEITUNG:

Wie auf Seite I B 57 vom Februarbericht erwähnt, wählten wir als Diolefin mit einem isolierten Doppelbindungssystem das Diallyl $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$, das wir nach der folgenden Reaktion bereiteten: In absolutem Aether gelöstes Allylchlorid liessen wir mit Magnesium reagieren:



Nach Ablauf der Reaktion wurden der Aether, das Diallyl und das nichtumgesetzte Allylchlorid abdestilliert. Aus den höchstsiedenden Fraktionen wurde durch Rektifizierung das Diallyl gewonnen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Der erste Versuch wurde mit rektifiziertem Allylchlorid ausgeführt ($n_D^{20} = 1.4151$). Beim zweiten Versuch wurde jedoch Allylchlorid verwendet, das nur auf Chlorkalzium getrocknet und danach in einer Vigreux Säule von 40 cm Länge destilliert worden war. In beiden Fällen war die Ausbeute zufriedenstellend.

Nach Ablauf der Umsetzung des Allylchlorids mit dem Magnesium wurde ~~die ganze Flüssigkeit in einer Vigreux Säule von 40 cm Länge abdestilliert.~~ Die erste Fraktion, die hauptsächlich aus Aether bestand, enthielt vermutlich noch ein wenig Diallyl. Die beiden folgenden Fraktionen wurden rektifiziert und daraus wurde ausser dem Diallyl auch noch ein wenig nichtumgesetztes Allylchlorid erhalten. Die Ausbeute an Diallyl betrug, wenn man dem nichtumgesetzten Allylchlorid Rechnung trägt, 60%.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Diallyl kann durch Einwirkung von Allylchlorid in absolutätherischer Lösung auf Magnesium in einer Ausbeute von 60% erhalten werden.

APRIL 1943.

I B - 64 -

I.B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN,
TRENNUNG VON α , β , γ -OLEFINEN
UND DIOLEFINEN.

(Ir.J.Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG NACH DER STRUKTUR DER IN
SPALTDESTILLATEN VORKOMMENDEN UNGESÄTTIGTEN
VERBINDUNGEN.

Untersuchung nach der Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure von bei der Destillation von Rhenania und Balik Papan Spaltdestillaten in einer Fenske-Säule erhaltenen Plateaufractionen.

EINLEITUNG:

In der vorigen Berichtsperiode wurden Oxydationsversuche mit C_7 -Plateaufractionen aus einem "guten" und einem "schlechten" Rhenania Spaltdestillat durchgeführt. Zum Vergleich wurden nunmehr ähnliche Versuche mit den entsprechenden Fractionen aus einem Balik Papan Spaltdestillat angestellt. Um unseren Schlussfolgerungen eine breitere Fundierung zu verleihen wurden gleichfalls Versuche mit C_6 - und C_8 -Plateaufractionen aus obengenannten Spaltdestillaten ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Oxydationskurven der drei C_7 -Plateaufractionen des Balik Papan Spaltdestillates (TMC 8130) sind in Diagramm 5762 - 1 - B 4 dargestellt. Auch jetzt wurde die Mittelfraction am langsamsten, die letzte Fraction am schnellsten oxydiert. Beim Vergleich mit den Kurven der entsprechenden Fractionen der Rhenania Produkte (siehe vorigen Bericht, Seite I B 62) stellt sich heraus, dass die Reaktivität der Balik Papan Fractionen immer die geringere ist. Das Balik Papan Produkt nähert sich der reinen α -Struktur also am dichtesten.

Von den C_6 Plateaufractionen wurden, mit Rücksicht auf den geringen Vorrat des Laboratoriums, nur die Mittel- und die letzten Fractionen geprüft. In diesen Fractionen kann man nämlich höhere Gehalte an β - und γ -Olefinen erwarten als in den ersten Fractionen der Plateaus. Etwasige Differenzen werden also auch in den erstgenannten Fractionen am meisten zum Ausdruck kommen. Diagramm 5762 - 2 - B 4 stellt die Kurven der Mittelfractionen dar. Die Kurven der Rhenania Produkte fallen praktisch zusammen; das Balik Papan Produkt zeigt wieder eine geringere Reaktivität in bezug auf die Peressigsäure. Letzteres war auch der Fall bei den letzten Fractionen der C_6 -Plateaus (siehe Diagramm 5762 - 3 - B 4). Hier gibt es jedoch auch eine Differenz zwischen den beiden Rhenania Fractionen: das "schlechte" Spaltdestillat enthält eine geringere Menge reaktiver Komponenten als das "gute".

Bei den Rektifikationen der Rhenania Spaltdestillate wurde nur eine C₈-Plateaufraktion abgedestilliert. Die Oxydationskurven dieser Fraktionen sind in Diagramm 5762 - 4 - B 4 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass das "schlechte" Produkt tatsächlich eine etwas grössere Reaktivität in bezug auf Peressigsäure besass als das "gute". Falls die Differenz in der Lage der Kurven ganz auf eine Schwankung im Verhältnis α -Olefine: (β - und γ -Olefine) zurückzuführen wäre, so bedeutet dies nur einen höheren Gehalt von etwa 4 % an β - und γ -Olefinen im "schlechten" Produkt. Das Balik Papan Produkt unterscheidet sich wieder von den beiden anderen durch eine deutliche geringere Oxydationsgeschwindigkeit.

Obwohl die Anwesenheit von Dienen in den Plateaufractionen (auch bei den C₆ und C₈-Fraktionen wurden manchmal zu hohen Bromzahlen festgestellt) zu Vorsicht bei einer quantitativen Interpretation der Oxydationskurven veranlasst, glauben wir auf Grund der Oxydationsversuche mit C₆, C₇ und C₈-Plateaufractionen folgendes schliessen zu dürfen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

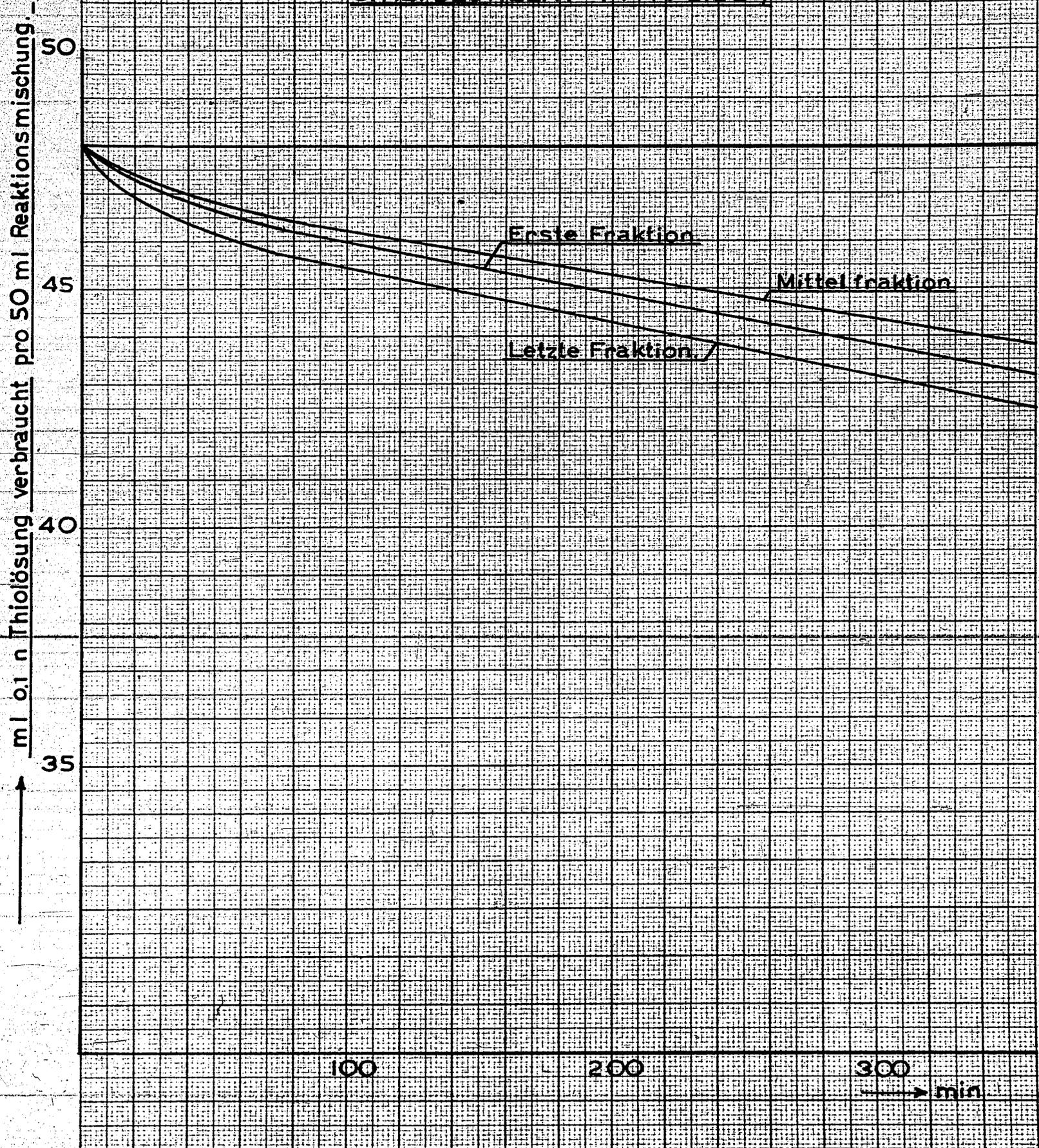
1. Die Oxydationskurven von entsprechenden C₆-, C₇- oder C₈-Plateaufractionen aus einem "guten" und einem "schlechten" Rhenania Spaltdestillat weisen nur geringe Differenzen auf. Selbst wenn mögliche Reproduzierbarkeitsfehler in Destillations- und Bestimmungstechnik unberücksichtigt bleiben und wir die Differenzen völlig einer Schwankung im Verhältnis α -Olefine: (β - und γ -Olefine) zuschreiben, sind die Differenzen im Gehalt an β - und γ -Olefinen immer klein. Ausserdem stellte sich heraus, dass in den meisten Fällen das gute Produkt den höchsten Gehalt an diesen unerwünschten Bestandteilen besass. Unter dem Vorbehalt einer möglichen starken Divergenz der Zusammensetzungen der Plateaus in den höheren Fraktionen, kann die Differenz im Polymerisationsverhalten der Spaltdestillate u.E. sich nicht aus Differenzen in den relativen Mengen der Bandisomeren der normalen Olefine ergeben.
2. Das untersuchte Balik Papan Spaltdestillat unterscheidet sich von den Rhenania Produkten durch eine geringere Reaktivität der Olefine in den Plateaufractionen. Die besseren Polymerisationseigenschaften können also eine Folge des niedrigen Gehaltes an β - und γ -Olefinen der Plateaubestandteile sein. Es will uns jedoch scheinen, dass der verhältnismässig geringe Gehalt an "Übergangbestandteilen" (Aromaten, Cyclenen, verzweigten Strukturen, usw.) hierfür von viel grösserer Bedeutung ist.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

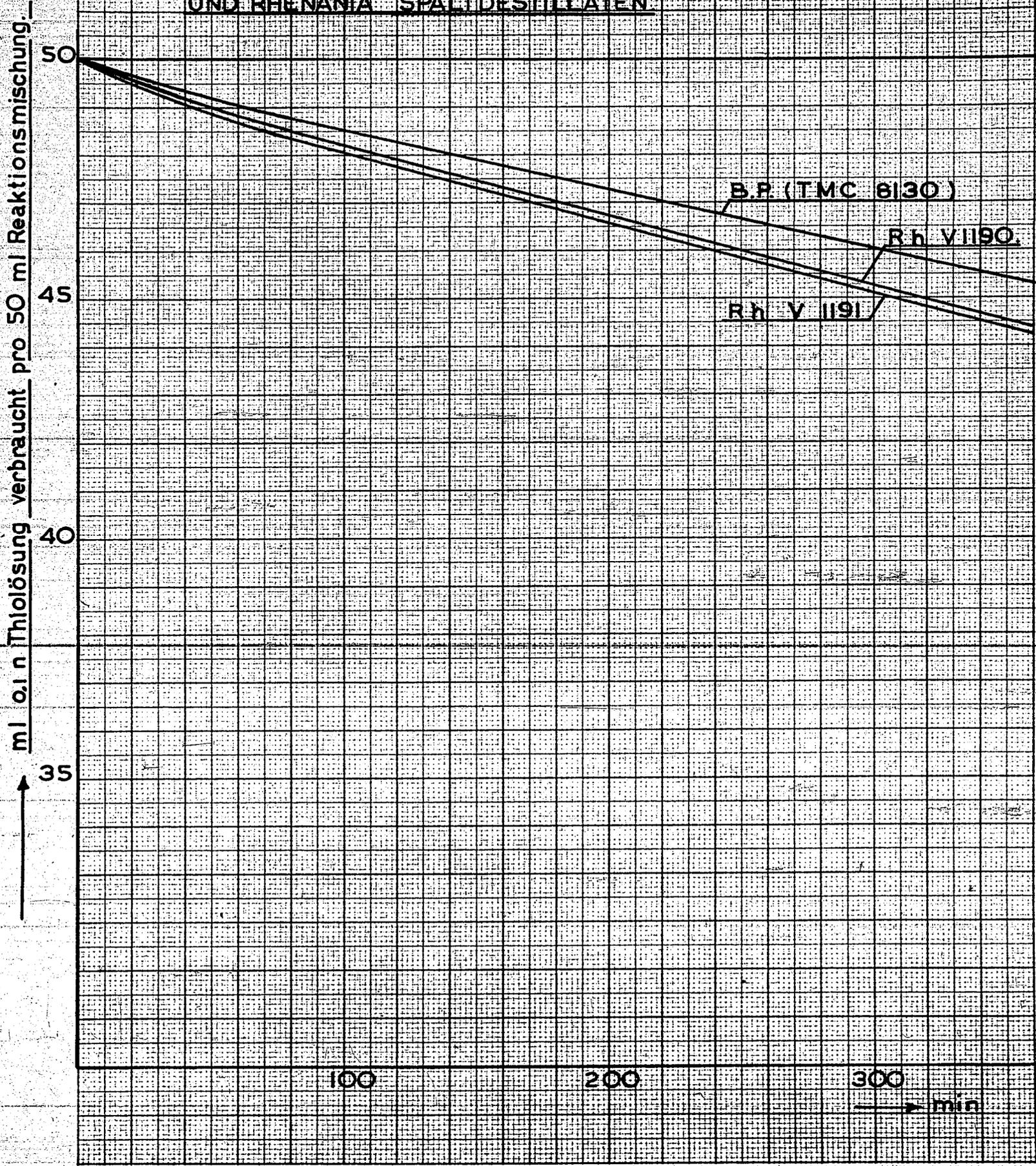
Die Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit einiger Typen Diene und sehr reaktive Alkene sind im Gange, doch noch nicht in einem für Berichterstattung geeigneten Stadium.

Es kommt uns erwünscht vor, die Bestandteile der Übergangsfractionen, die jedenfalls sehr schlechte Polymerisationseigenschaften besitzen, näher zu prüfen. Zu einer tiefergehenden Prüfung wäre eine vorhergehende Isolierung dieser Bestandteile mittels Extraktion sehr empfehlenswert. Siehe weiter Januar- und Februarbericht.

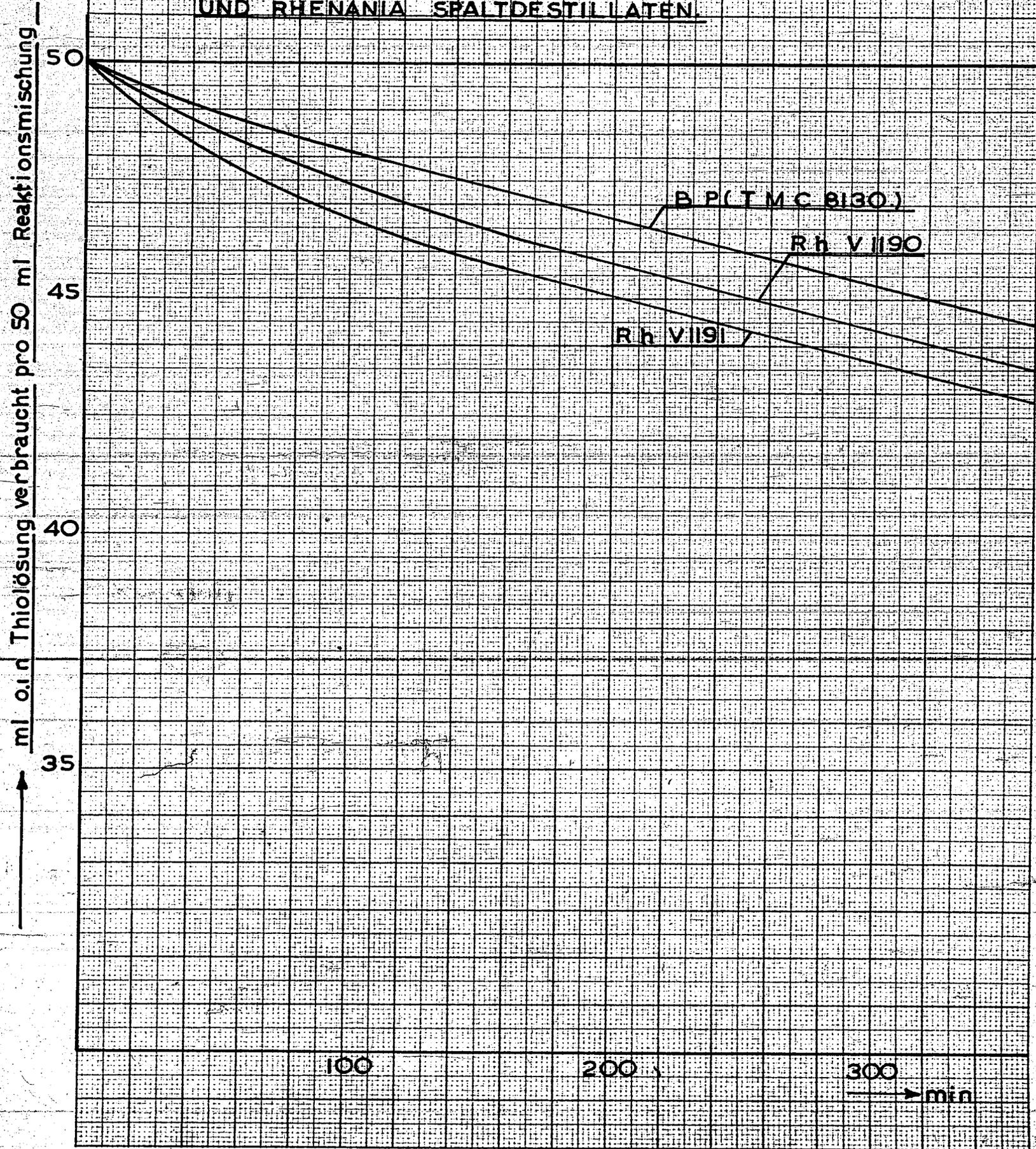
OXYDATIONS VERSUCHE MIT C₇-FRAKTIONEN AUS BALIK PAPAN
SPALTDESTILLAT (TMC 8130)

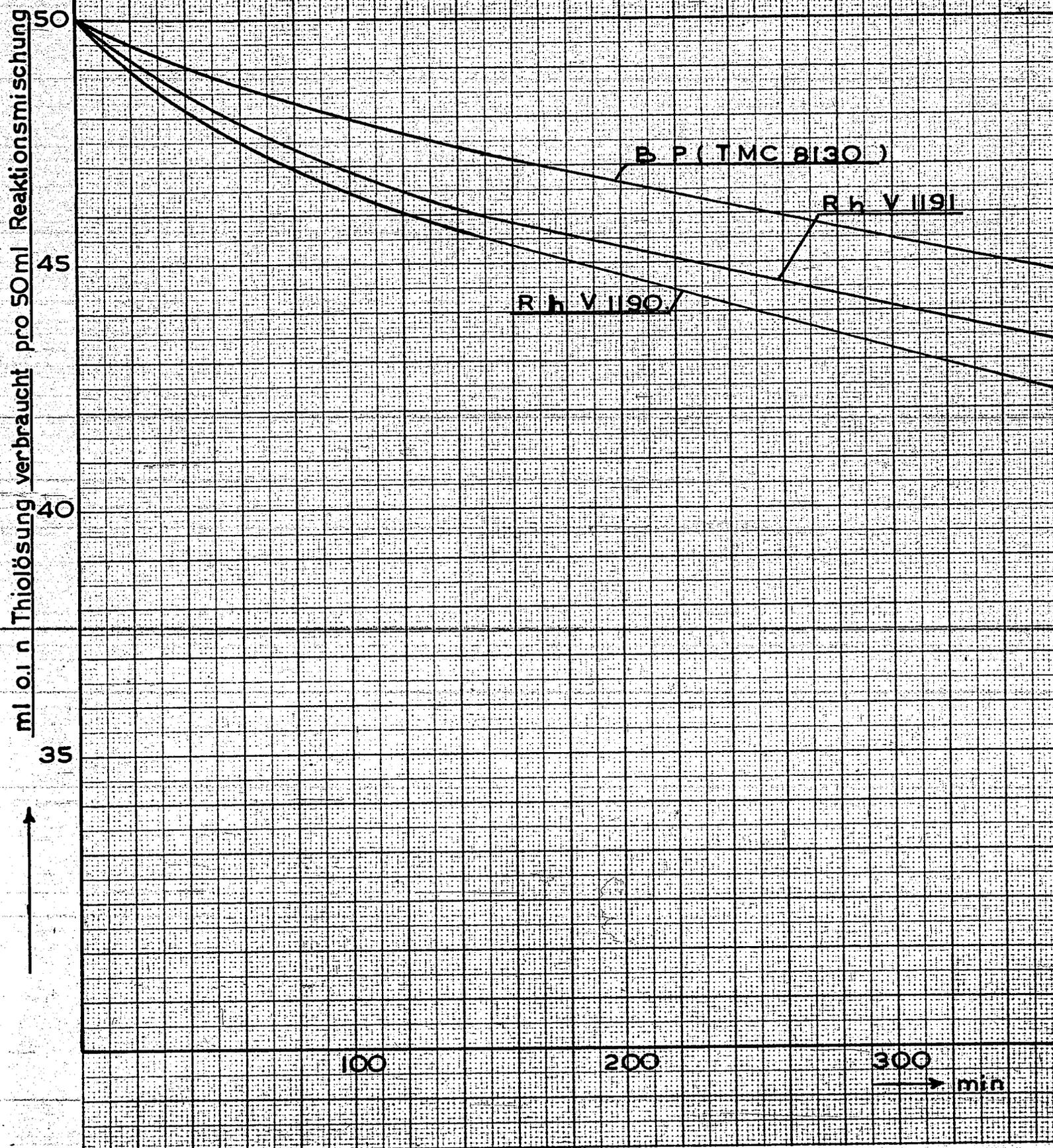


OXYDATIONSVERSUCHE MIT C₆-MITTELFRAKTIONEN AUS BALIK-PAPAN
UND RHENANIA SPALTDESTILLATEN



OXYDATIONSVERSUCHE MIT C_6 -LETZTENFRAKTIONEN AUS BALIKPAPAN
UND RHENANIA SPALTDESTILLATEN.



OXYDATIONSVERSUCHE MIT C₈-FRAKTIONEN AUS BALIK PAPAN
UND RHENANIA SPALTDESTILLATEN

April 1943

I. B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG
VON α , β , γ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Dr. G. Verberg)

A. UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON HEXADECEN-1.

EINLEITUNG:

Für die Untersuchung betr. die Reaktion von Alkanen mit Peressigsäure ist es erwünscht, über eine Menge Hexadecen-1 und Oktadecen-1 zu verfügen. Wir haben jetzt mit der Bereitung von Hexadecen-1 einen Anfang gemacht.

Für die Bereitung von α -Olefinen gibt es folgende Möglichkeiten:

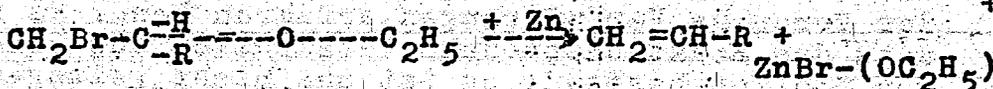
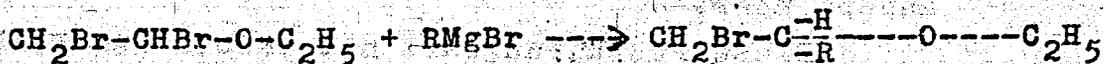
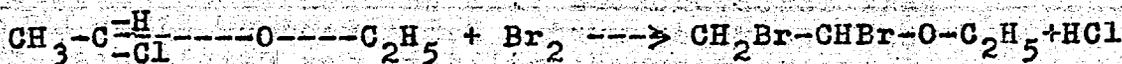
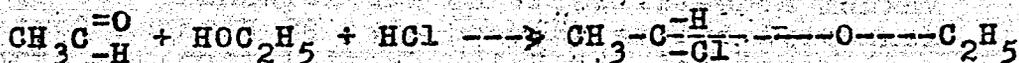
1. Durch Reaktion von Alkylmagnesiumbromid mit Allylbromid:



Diese Methode wurde von Suida¹⁾ für die Bereitung von Hexadecen-1 angewendet; er erhielt eine Ausbeute von 46% aus Tridecylbromid.

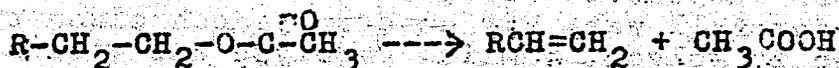
2. Nach der Brom-Äthermethode von Boord:

Bei dieser Methode wird folgendes Reaktionsschema angewendet:



3. Pyrolyse von Estern:

Ester gehen bei hoher Temperatur über in Alken und Säure, z. B.



Für die Bereitung von Hexadecen-1 und Oktadecen-1 nach der ersten Methode brauchen wir Tridecylalkohol bzw. Pentadecylalkohol. Weil diese Stoffe momentan nicht erhältlich sind, kommt diese Methode nicht in Betracht.

¹⁾ Ber. 1942, 75, 991.

Für die zweite Bereitungsweise ist als Ausgangsstoff $C_{16}H_{33}OH$ bzw. $C_{16}H_{33}OH$ benötigt. Wir verfügen nur über den letzteren. Weiter fragt es sich, ob die Methode von Boord, die bis jetzt nur für die Bereitung niedrigerer Alkene angewendet worden ist, auch für höhere Homologen benutzt werden könnte.

Die Pyrolyse von Estern ist von Wibaut und van Pelt¹⁾ auf die Acetate einer Anzahl niedrigerer Alkohole angewendet worden.

Auch für die Bereitung von Hexadecen-1 und Okta-decen-1 wird, der Literatur nach, die Pyrolysemethode öfters benutzt, u.a. durch Kraft +), Langedijk und Ste-dehouder *), Meyer x).

Da wir über eine Menge rektifiziertes Hexadecylacetat verfügten, haben wir die Bereitung von Hexadecen-1 nach der Pyrolysemethode in Angriff genommen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Ausführung dieses Versuchs verläuft ganz anders als die von Wibaut und van Pelt. Diese Forscher führten nämlich die Acetate in Dampfform über Glaswolle bei 400 bis 500°C. Weil diese Methode für einen nicht-flüchtigen Stoff wie Cetylacetat (Siedepunkt₁₅ = 200°C) ziemlich unständig ist, haben wir den Versuch viel einfacher ausgeführt und zwar indem wir Hexadecylacetat während längerer Zeit bei atmosphärischem Druck auf 330°C erhitzten. Die gebildete Essigsäure destillierte ab und nach Erhitzung während einiger Tage wurde das gebildete Alken in Vakuum abdestilliert. Es war notwendig die Erhitzung des Hexadecylacetats während etwa 30 Stunden fortzusetzen, weil sonst bei der Vakuumdestillation des erhaltenen Reaktionsproduktes viel unverändertes Hexadecylacetat zurückgefunden wurde. Bei Anwendung einer höheren Reaktionstemperatur destilliert das Cetylacetat fast unverändert über.

Diese Ausführungsart hat jedoch den Nachteil, dass das einmal gebildete Hexadecen infolge der langen Dauer des Versuchs Veränderungen erfahren kann. Es zeigte sich, dass das Reaktionsprodukt tatsächlich aus einem Gemisch von Stoffen bestand; es ist uns nicht gelungen durch Rektifikation reines Ceten-1 aus diesem Gemisch abzusondern.

Wahrscheinlich hätte unser Versuch bessere Resultate ergeben, wenn wir ihn derart ausgeführt hätten, dass das Cetylacetat nur während kurzer Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt wäre, wie beim Verfahren Wibaut-van Pelt der Fall war. Wir erwägen jedoch einem anderen Verfahren zu folgen, nämlich Pyrolyse des viel höher siedenden Hexadecylbenzoats. Wir könnten dies auf viel höherer Temperatur erhitzen und dennoch der einfachen Ausführungsweise der Destillation (eventuell unter erniedrigtem Druck) folgen.

1) Rec. trav. Chim. 1938, 57, 1055.

+) Ber. 1883, 16, 3023; Compt. rend. 1924, 178, 1562.

*) Rec. trav. Chim. 1937, 56, 526.

x) Helv. Chim. Acta 1937, 20, 1779.

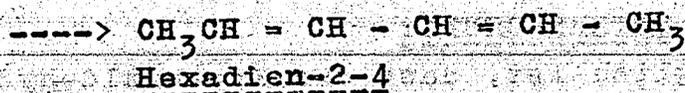
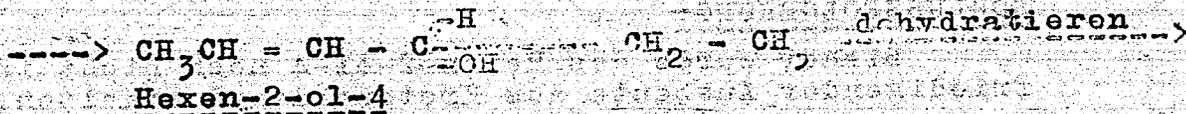
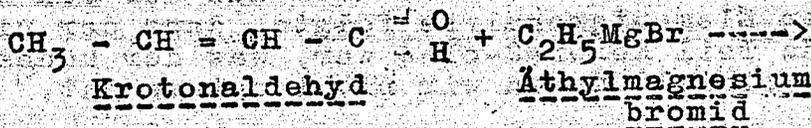
SCHLUSSFOLGERUNG:

Es ist nicht möglich Hexadecen-1 durch längere Erhitzung von Hexadecylacetat auf 330° zu bereiten.

B. UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON HEXADIEN-2-4.
(Fortsetzung von Seite I. B. -60).

EINLEITUNG:

Wir beabsichtigen die Bereitung dieses Kohlenwasserstoffes wie folgt auszuführen:



Wie aus der Literatur ersichtlich, kann Hexen-2-ol-4 auf diesem Wege in guter Ausbeute erhalten werden; Reif¹⁾, Adams²⁾ und Smith³⁾ erwähnen eine Ausbeute von 65-83%.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wurde von einem Krotonaldehydpräparat aus dem Handel ausgegangen. Wir haben darauf verzichtet diesen Stoff vor der Verwendung zu rektifizieren, weil hierbei eine starke Verharzung zu erwarten ist. Es wurde also nur eine Trocknung auf Chlorcalcium und eine einfache Destillation vorgenommen; dabei wurde die Fraktion mit einem Siedepunkt 101-104° als Ausgangsprodukt verwendet.

Das Äthylmagnesiumbromid wurde bereitet indem wir in trockenem Äther gelöstes Äthylbromid unter Rühren zu einem Kolben mit Magnesiumspänen und getrocknetem Äther zutröpfelten; nachdem Alles zugesetzt worden war, wurde noch während einer Stunde nachgerührt.

Danach wurde der Kolben in Eis gesetzt und eine Lösung von 70 g Krotonaldehyd in 150 ml Äther in 1½ Stunden hinzugefügt. Nach Entfernung des Eises wurde noch eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur nachgerührt. Darauf wurde der Kolben wieder in Eis gekühlt und wurden 300 ml Eiswasser und 300 ml Salzsäure 1:1 beigemischt. Nach Abtrennung der Ätherschicht, wurde die wässrige Schicht noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt; schliesslich wur-

¹⁾ Reif. Ber. 1906, 39, 1603
²⁾ Adams, J. Am. Chem. Soc. 1939, 61, 2083
³⁾ Smith, " " " " 1939, 61, 3079

den die vereinigten Ätherschichten nacheinander mit Wasser, 10%-iger Sodalösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen auf Natriumsulfat wurde der Ather unter atmosphärischem Druck und der Rest in Vakuum abdestilliert.

Wir haben diesen Versuch dreimal ausgeführt und die Gesamtausbeute rektifiziert. Hierbei erhielten wir eine Anzahl Fraktionen eines niedrigsiedenden Produktes und eine grössere Menge eines höhersiedenden Produktes. Der niedrigsiedende Teil, der sich beim Stehen gelb färbte, hatte einen Siedepunkt 59^{31} - 62^{32} ° und einen n_D^{20} 1,4342, was ziemlich gut mit den Literaturwerten übereinstimmt. Auch aus der von uns ausgeführten Elementaranalyse folgte, dass der niedrigsiedende Teil Hexen-2-ol-4 war, was der höhersiedende Teil enthielt haben wir nicht untersucht.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Bisher wurde das Hexen-2-ol-4 noch nicht in befriedigender Ausbeute aus Krotonaldehyd erhalten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Weil es möglich ist, dass das Krotonaldehyd beim Aufbewahren nach Destillation eine Veränderung erfahren hat, werden wir noch einen Versuch mit frisch destilliertem Krotonaldehyd ausführen.

Mai 1943.

I B, ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG VON α , β , γ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGESÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE MIT PERESSIGSÄURE.

Oxydationsgeschwindigkeit von reinen Kohlenwasserstoffen.

EINLEITUNG:

Im Maibericht 1942 erwähnten wir die Ergebnisse der Oxydationsgeschwindigkeitskonstantenmessungen von einigen reinen Alkenen. Weil unsere Untersuchung darauf gerichtet war, eine Analysemethode für Mischungen normaler α - und β -, bzw. γ -Olefinen zu finden, wurden an erster Stelle Vertreter dieser Strukturtypen untersucht. In Übereinstimmung mit den von Stuurman ¹⁾ erhaltenen Resultaten, führten die Ergebnisse unserer Versuche zu den nachfolgenden Folgerungen:

1. α -Olefine ohne Verzweigung an der Doppelbindung (C=C-C-) haben nur geringe Reaktivität in Bezug auf Peressigsäure: $K \cdot 10^3 \sim 5$.
2. β - und γ -Olefine ohne Verzweigung an der Doppelbindung (-C-C=C-) haben eine mässige Reaktivität in Bezug auf Peressigsäure: $K \cdot 10^3 \sim 100$.
3. α -Olefine mit Verzweigung an der Doppelbindung (C=C-C-) haben gleichfalls eine mässige Reaktivität in Bezug auf Peressigsäure.

Der Unterschied in Oxydationsgeschwindigkeit zwischen den unter 1. und 2. erwähnten Gruppen ist so gross, dass hierauf eine ziemlich genaue Analysemethode gegründet werden kann. Aus dem unter 3. Erwähnten geht jedoch schon hervor, dass Verbindungen von verschiedenem Skelett-Typus nahezu gleiche Reaktivität in Bezug auf Peressigsäure besitzen können. Für eine richtige Interpretation muss die Oxydationsmethodik also von Untersuchungen nach dem Skelett-Typus auf ¹⁾ anderem Wege unterstützt werden.

Weiter kann die Reaktivität der Olefine noch gesteigert werden durch Einführung von Alkylresten an die C-Atome der Doppelbindung in β - und γ -Olefinen. Dass in den Rhenania Spaltdestillaten Bestandteile mit hoher Reaktivität vorkommen, zeigt sich aus den Oxydationskurven der Übergangsfractionen (siehe Monatsbericht Juli 1942).

Um eine ^{bessere} Idee über die Grösse, die die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von verzweigten Strukturtypen annehmen kann, zu erhalten, ^{hätten wir es für} ~~nützlich einige dieser Typen zu untersuchen.~~ Wir ^{wählten} ~~wählten~~ dazu das 2-3 Dimethylbuten-2 und das Äthylcyclopenten-1. Weiter bestimmten wir noch die Oxydationsgeschwindigkeit von Cyclohexen.

¹⁾ Diss. Delft 1936.

Zu den quantitativ weniger in den Vordergrund tretenden Bestandteilen der Spaltdestillaten gehören die Di-Olefine. Was die Eigenschaften der zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen anbelangt, diese können stark von den der Mono-Olefinen abweichen, namentlich wenn die Doppelbindungen konjugiert sind. Es ist denn auch nicht ausgeschlossen, dass der Verlauf eines katalytischen Verfahrens wie die Polymerisation mit Aluminiumchlorid stark durch verhältnismässig geringe Mengen dieser Diene beeinflusst wird. Mit Rücksicht auf die Interpretation unserer Oxydationskurven achten wir es nützlich das Verhalten einiger typischen Diene mit Bezug auf Peressigsäure zu studieren. Als erster Schritt dazu folgen untenstehend einige Versuche mit Hexadien-1-5 (Diallyl).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

A. Oxydationsversuche mit 2-3 Dimethylbuten-2:

Dieser Kohlenwasserstoff entsteht neben das 2-3 Dimethylbuten-1 bei Dehydratierung von Pinakolyalkohol über Aluminiumoxyd. Das uns zur Verfügung stehende Präparat war in dieser Weise erhalten und durch scharfe Rektifikation gereinigt worden. Vor den Oxydationsversuchen wurde es zur Entfernung von eventuell gebildeten Peroxyden mit saurer Ferrosulfatlösung behandelt und nochmals destilliert.

Zunächst wurde ein Versuch ausgeführt mit den üblichen Peressigsäure- und Alkenkonzentrationen (etwa 0,05 Mole/l). Ebenso wie in allen nachfolgenden Experimenten verwendeten wir Eisessig als Reaktionsmedium, während die Temperatur 25,0°C betrug. Die Geschwindigkeit, mit der die Oxydation des 2-3 Dimethylbuten-2 verlief, war jedoch so gross, dass das genaue Verfolgen des Reaktionsvorgangs hier nicht möglich war. Die Peressigsäurekonzentration, die beim Anfang des Versuchs 0,048 Mole/l betrug war nach gut 7 Minuten schon bis auf 0,007 Mole/l herabgesetzt. Die Oxydationskurve (siehe Diagramm 5777-B4) fällt fast mit der vertikalen Achse zusammen, wenigstens in dem uns gewöhnlich interessierenden Konzentrationsgebiet.

Um eine einigermaßen genaue Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu ermöglichen, führten wir noch einen Oxydationsversuch aus, bei dem die Anfangskonzentrationen von Olefinen und Peressigsäure nur etwa 0,01 Mole/l betragen. Bei Bestimmungen, die nach 17 bzw. 51 Minuten ausgeführt wurden, fanden wir für die Reaktionskonstante ($K \cdot 10^{-3}$): 10570 und 10580. Hieraus zeigt sich also, dass es Mono-Olefine gibt mit noch bedeutend grösserer Geschwindigkeitskonstante als das von Stuurman gemessene Methylcyclopenten ($K \cdot 10^{-3} = 2220$).

B. Oxydationsversuch mit Äthylcyclopenten-1:

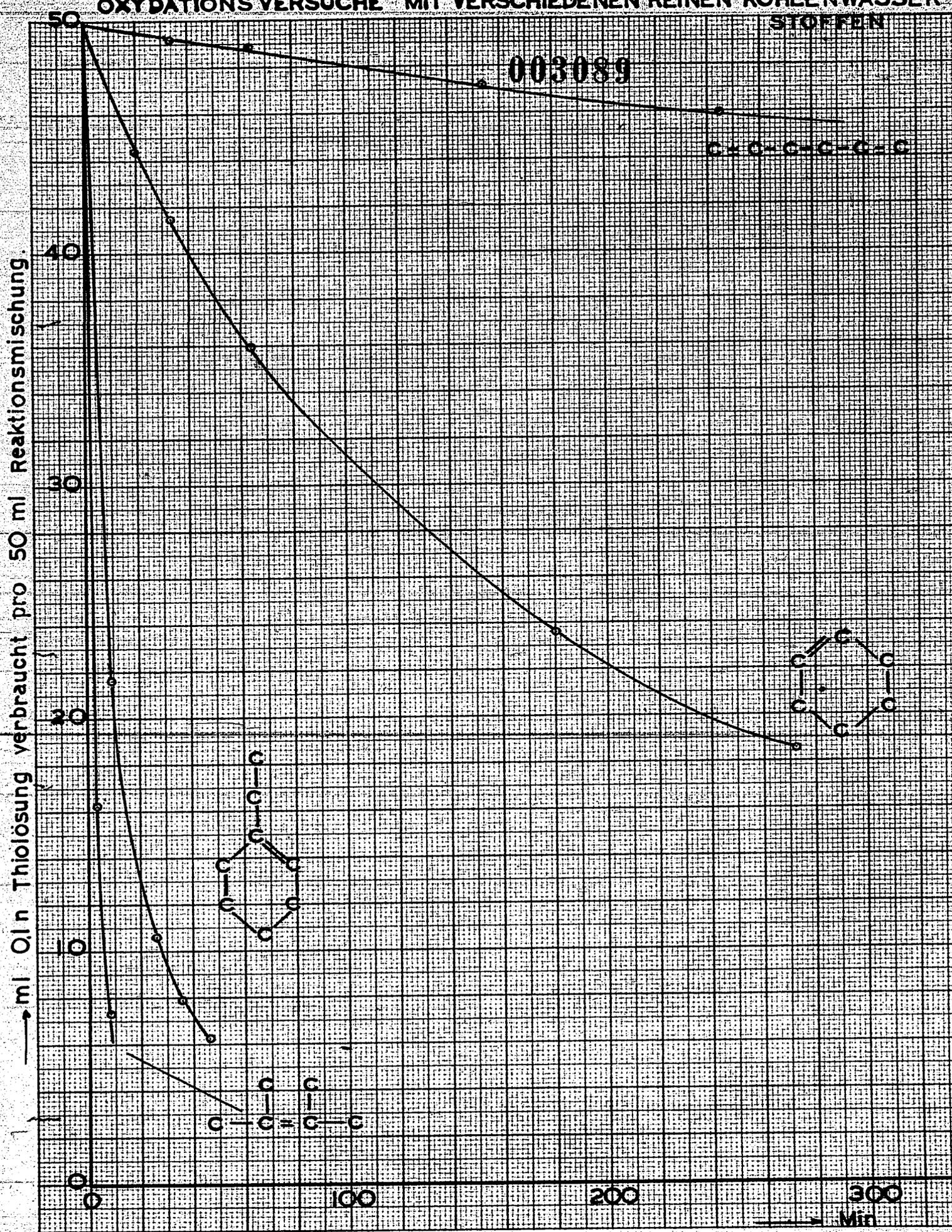
Das Präparat war bereitet nach dem Schema:



dehydratieren über --> Äthylcyclopenten-1.

p.Toluolsulfonsäure

OXYDATIONS VERSUCHE MIT VERSCHIEDENEN REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN



Das Präparat wurde vor der Verwendung peroxydfrei gemacht und rektifiziert.

Aus dem unter normalen Bedingungen ausgeführten Oxydationsversuch ging hervor, dass auch dieses Olefin eine hohe Oxydationsgeschwindigkeit besitzt. Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurden die nachfolgenden Ergebnisse erhalten:

Zeitpunkt der Analyse	$K \cdot 10^{-3}$
9,10 Min.	2953
25,23 "	3040
35,0 "	3137
45,15 "	3157

Wie man sieht, nimmt der K-Wert bei Zunahme der Reaktionszeit zu. Dies könnte durch das Auftreten einer Folge-reaktion verursacht werden. Es soll jedoch berücksichtigt werden, dass alle Wahrnehmungen bei verhältnismässig geringen Reaktionszeiten stattfanden, so dass die Zunahme der K-Werte auch durch Ungenauigkeiten in der Bestimmungstechnik verursacht sein könnte. Wir hoffen seinerzeit den Oxydationsversuch mit geringen Konzentrationen zu wiederholen; wir begnügen uns jedoch vorläufig mit dem Resultat, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($K \cdot 10^{-3}$) von Athylcyclopenten-1 gut 3000 beträgt. Auch in diesem Fall zeigt die Oxydationskurve ein sehr steiles Gefälle (siehe Diagramm 5777-B4).

C. Oxydationsversuch mit Cyclohexen.

Das Präparat wurde erhalten durch Dehydratierung von Cyclohexanol mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure. Es wurde gereinigt durch Behandlung mit saurer Ferrosulfatlösung und scharfe Rektifikation. Als Durchschnitt von 5 Wahrnehmungen fanden wir für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($K \cdot 10^{-3}$): 128,6. Dieser Wert stimmt mit dem von Stuurman erwähnten (129) gut überein. Das Cyclohexen schliesst sich also was seine Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure anbelangt, den unverzweigten aliphatischen β - und γ -Olefinen dicht an.

D. Oxydationsversuch mit n.Hexadien-1-5.

Für die von Herrn Dr. Verberg ausgeführte Bereitung des Präparates siehe Märzbericht 1943 (Seite I B, 63). Durch Rektifikation erhielten wir ein Produkt mit den nachfolgenden Konstanten:

Siedepunkt °C 760 mm:	59,5 (59,57)
n_D^{20}	: 1,4041 (1,4034)
d_4^{20}	: 0,6918 (0,6899)

Die eingeklammerten Werte rühren von Egloff¹⁾ her und sind Durchschnitte von ziemlich auseinanderlaufenden Literaturwerten. Betrachten wir für die Oxydation mit Peressigsäure die auftretende Reaktion wie eine einfache bimolekulare Reaktion, so finden wir einen nahezu konstanten K-Wert, der durchschnittlich 8 betrug, was mit dem von Stuurman gefundenen übereinstimmt. Hieraus zeigt sich genügend, dass die endständigen Doppelbindungen einander nicht oder nur sehr wenig beeinflussen. Um einen Eindruck des Einflusses der Molekülstruktur auf die Geschwindigkeit des Oxydationsverfahrens zu erhalten, ist das Oxydationskurvediagramm zu betrachten. Hierbei fällt am meisten der Unterschied zwischen den Kurven des n.Hexadien-1-5 und des 2-3 Dimethylbuten-2 auf, wobei zu erwägen ist, dass die Konzentration der Doppelbindungen beim Versuch mit dem erstgenannten Kohlenwasserstoff noch 2x so gross war als die beim letztgenannten!

SCHLUSSEFOLGERUNG:

Die Oxydationsgeschwindigkeit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Peressigsäure variiert sehr stark mit der Struktur des Moleküls. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($K \cdot 10^{-3}$) betrug für einige reinen Kohlenwasserstoffe:

2-3 Dimethylbuten-2	:	10500
Athylcyclopenten-1	:	gut 3000
Cyclohexen	:	129
n.Hexadien 1-5	:	8

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

1. Studiering des Oxydationsverlaufes bei Dienen mit konjugierten Doppelbindungen.
2. Studiering des Oxydationsverlaufes von Mischungen von schnell und langsam oxydierenden Komponenten; dies im Zusammenhang mit der Charakterisierung und Interpretation der Oxydationskurven von Spaltbenzinfractionen.

 1) Physical Constants of Hydrocarbons I,
 Seite 308.

Maï 1943.

I B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG
VON α -, β -, γ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON HEXADIEN-2-4.
(Fortsetzung von Seite I B -69)

EINLEITUNG:

Weil wir vermuteten, dass die bisher unbefriedigende Ausbeute an Hexen-2-ol-4 nachteilig durch Änderungen, die das Krotonaldehyd durch die Aufbewahrung nach der Destillation erleidet, beeinflusst werde, haben wir nun Versuche mit frisch destilliertem Krotonaldehyd ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wurde von denselben Mengen Äthylbromid, Krotonaldehyd und Magnesium ausgegangen wie bei vorigen Versuchen. Das Krotonaldehyd war jedoch gerade vor dem Zusatz ans Äthylmagnesiumbromid nochmals destilliert worden. Hierbei wurde Krotonaldehyd verwendet, das bei der vorigen Destillation zwischen 101 und 104°C überdestillierte. Bei der erneuten Destillation entstand ziemlich viel Vorlauf, während ein ziemlich grosser Destillationsrückstand zurückblieb. Es stellt sich also heraus, dass das Krotonaldehyd sich nach einigen Wochen stark geändert hat.

Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde in derselben Weise wie voriges Mal aufgearbeitet und danach rektifiziert.

Ergebnisse der Rektifikation:

17 ml	Siedepunkt	38°C/31	bis zu	60°C/32	n_D^{20}	1,4354
25 ml	"	60°C/32	"	61°C/32		1,4342
20 ml	"	61°C/32	"	"		1,4344
15 ml	"	61°C/32	"	96°C/32		1,4373
6 ml	Rückstand					

Die Fraktionen 2 und 3 (insgesamt 38 g) wurden als reines Hexen-2-ol-4 betrachtet; hieraus geht also hervor, dass es noch ein bedeutender Vorlauf und Nachlauf gibt. Dieser grosse Vorlauf wird vielleicht dadurch verursacht, dass das Präparat, - obwohl es mit Natriumsulfat behandelt worden war - nicht ganz trocken war. Wir konnten nämlich beim Anfang der Rektifikation Wassertropfen im Rückflusskühler konstatieren. Wenn wir besser trocknen, wird die Ausbeute an reines Hexen-2-ol-4 vielleicht grösser sein.

Wir haben noch einen Versuch ausgeführt mit frisch destilliertem Krotonaldehyd; die aus dem Äthylmagnesiumbromid und dem Krotonaldehyd entstandene Grignardverbindung wurde hierbei nicht - wie bei allen vorhergehenden Versuchen - mit verdünnter Salzsäure, sondern mit einer Lösung von 100 g Ammoniumchlorid in 150 ml Wasser, zerlegt. Es entstand eine dicke Magnesiumhydroxydmasse, deren Ätherschicht nicht abgetrennt werden konnte, auch nicht nach Zusatz von 250 ml Wasser; das

Präzipitat wurde mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde nach Abdestillieren des Äthers aufs neue auf Natriumsulfat getrocknet, um keine Schwierigkeiten bei der Rektifikation zu haben.

Ergebnisse der Rektifikation:

11 ml		n_D^{20}	1,4308
5 ml	Siedepunkt/30 = 59°C		1,4348
11 ml	" = 59-60		1,4344
11 ml	" = 60		1,4342
21 ml	" = 60		1,4342
10 ml	" = 60		1,4350
6 ml	" höher		1,4390

Es zeigte sich, dass die erste Fraktion trotz der Trocknung doch noch Wasser enthielt. Die Fraktionen 3, 4 und 5 wurden als reines Hexen-2-ol-4 betrachtet. Die Ausbeute ist nahezu ebenso gross wie beim vorigen Versuch.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Hexen-2-ol-4 kann in etwa 40%-iger Ausbeute durch Einwirkung von frisch destilliertem Krotonaldehyd auf Äthylmagnesiumbromid bereitet werden.

Juni 1943.

I B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG
VON α -, β -, γ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG DER STRUKTUR DER IN DEN SPALT-
DESTILLATEN VORKOMMENDEN UNGESÄTTIGTEN VER-
BINDUNGEN.

Untersuchung nach der Anwesenheit von Nicht-Olefinen in den
höchstsiedenden Bestandteilen von Rhenania-Spaltdestillaten.

EINLEITUNG:

Es liegt in der Absicht zu prüfen, ob die Zusammen-
setzung der höchstsiedenden Bestandteile der Rhenania Spalt-
destillate wesentlich anders ist als die der in die Benzinsiede-
strecke fallenden Fraktionen. Bei den letztgenannten kann man
durch scharfe Rektifizierung Plateau- und Übergangsfractionen
isolieren, wovon die erstgenannten nahezu ganz aus Monoolefinen
mit unverzweigtem Kohlenstoffskelett bestehen. Die Bromzahl der
Plateaufractionen ist meistens sogar etwas höher als die theo-
retische Bromzahl des entsprechenden reinen Olefins, was der
Gegenwart von Diolefinen zuzuschreiben ist. Die Bromzahl der
Fraktionen, welche ein Übergangsgebiet zwischen zwei Plateaus
umfassen, ist gewöhnlich erheblich niedriger als der Durch-
schnitt der Bromzahlen der angrenzenden Plateaus, was sich
aus der Gegenwart von Aromaten und gesättigten Verbindungen
im Übergangsgebiet erklären lässt. Da die "Übergangskomponenten"
in bezug auf die "Plateaukomponenten" weitaus in der Minderzahl
sind, weicht die Bromzahl einer willkürlichen Fraktion aus der
Benzinsiedestrecke nur wenig von der theoretischen Bromzahl,
die für das betreffende mittlere Molekulargewicht aus einer
reinen monoolefinischen Zusammensetzung folgen würde, ab.

Bei der Untersuchung nach der Zusammensetzung der höchst-
siedenden Bestandteile der Spaltdestillate, d.h. derer mit
Siedepunkt über 250°C , ist von Rektifizierungsversuchen wenig
zu erwarten. Zunächst wollen wir Aufschluss erhalten über die
Frage: bestehen diese hochsiedenden Komponenten auch überwie-
gend aus Monoolefinen? Dazu soll man:

- 1° diese Bestandteile unter derartigen Bedingungen absondern,
dass Spaltung und Polymerisation vermieden werden;
- 2° über eine zuverlässige Methode zur Bestimmung der "Menge
Doppelbindung" verfügen;
- 3° über eine gehörig genaue Methode zur Bestimmung des mitt-
leren Molekulargewichts verfügen.

Die Absonderung des Rückstandes über 250°C wird durch
Destillation in Vakuum erfolgen müssen, wobei genau auf even-
tuelle Zersetzungs- oder Polymerisationserscheinungen zu ach-
ten ist.

Die Bestimmung der Halogenzahl soll geprüft werden, was am besten mittels einer Vergleichung der Ergebnisse verschiedener Methoden erfolgen kann.

Zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erschien uns die kryoskopische Methode in Benzen am geeignetsten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Aus den Spaltdestillaten V 1190 und V 1191 entfernten wir die unter 250°C siedenden Bestandteile, indem wir diese abdestillierten, anfänglich unter atmosphärischem Druck, später unter einem Druck von 10 mm Hg. Die Erhitzung des Destillationskolbens erfolgte mit Hilfe eines elektrischen Heizbades, zur Vermeidung stellenweiser Überhitzung des Öls.

Zur Bestimmung der Halogenzahl der in dieser Weise erhaltenen Destillationsrückstände stösst man auf die Unsicherheit betreffend die Zuverlässigkeit der nach der Methode McIlhiney zu erzielenden Resultate. Um darüber einen Eindruck zu gewinnen, bestimmten wir Bromzahlen der Fraktionen 250-270°C aus Spaltdestillaten von Balik Papan Paraffin bzw. amerikanischem Paraffin. Die Methode McIlhiney wurde sowohl in der Standardform (S.A.M. 8/38, Einwirkungszeit 2 Minuten) wie mit einer Einwirkungszeit von 20 Minuten angewandt. Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

	Bromzahl 2' Einw.zeit	Bromzahl 20' Einw.zeit
Fraktion 250°-270°C ex B.P. Paraffin	76	78
Fraktion 250°-270°C ex amerik. Paraffin	75	77

Unter Annahme einer rein monocolefinischen Struktur würde die theoretische Bromzahl etwa 76 betragen. Dies entspricht also gut den gefundenen Werten, die auch gegenseitig angemessen übereinstimmen. Es liegt also einstweilen kein Grund vor, an der Zuverlässigkeit der Ergebnisse der McIlhiney-Methode zu zweifeln.

Zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der höher siedenden Bestandteile der Spaltdestillate auf kryoskopischem Wege wurde eine einfache Versuchsanordnung aufgestellt. Das benötigte Benzen wurde erhalten indem ein Handelsprodukt guter Qualität (thiophenfrei) einige Male umkristallisiert wurde. Zur Vermeidung des Einflusses von aus der Atmosphäre herrührender Feuchtigkeit, wurden die Bestimmungen in Gegenwart von anhydriertem Natriumsulfat ausgeführt. Da für unseren Zweck eine sehr grosse Genauigkeit nicht erforderlich ist, genügt die Bestimmung bei einer Konzentration (übereinstimmend mit einer Gefrierpunktserniedrigung von etwa 0,5°C). Die dementsprechende kryoskopische Konstante

wurde mit Hilfe von reinem n. Hexadekan experimentell bestimmt. Darauf überprüften wir die Methodik durch Bestimmung des Molekulargewichtes einiger reiner Kohlenwasserstoffe, u.a. n. Nonan und Diäthylcyclohexan. Die Ergebnisse wichen höchstens 2% vom theoretischen Wert ab, so dass eine für unsere Zwecke befriedigende Genauigkeit erreicht wurde.

Die Bestimmung der Bromzahlen und Molekulargewichte von Rückständen von Rhenania Spaltdestillaten ist noch im Gange. Darüber wird im nächsten Monat berichtet.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Durch Bestimmung der Bromzahl nach McIlhiney und des mittleren Molekulargewichtes kann der Gehalt an ungesättigten Verbindungen in den höheren Bestandteilen von Dampfphasespaltdestillaten wahrscheinlich mit sehr guter Genauigkeit ermittelt werden.

5

Junii 1943.I B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG
VON α -, β -, γ -OLEFINEN UND LIOLEFINEN.

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA; BEREITUNG VON HEPTEN-1.EINLEITUNG:

Da die Bereitung von Hepten-1 durch Dehydratieren von Heptanol-1 mit Schwefelsäure einen ungünstigen Verlauf hatte (siehe Junibericht 1942, Seite I-B-25), nahmen wir die Bereitung durch Pyrolyse von Heptylacetat in Angriff.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:Bereitung von Heptylacetat.

Es wurde ausgegangen von rektifiziertem Heptanol-1 und rektifiziertem Essigsäureanhydrid. Letzteres hatte einen $n_D^{20} = 1,3886$, Siedepunkt 138°C (nicht-korrigiert).

310 g rektifiziertem Heptanol-1 wurden 390 g rektifiziertes Essigsäureanhydrid zugesetzt. Es entstand ein Zweisichtensystem und es trat keine merkbare Reaktion auf. Darauf wurden zwei Tropfen starke Schwefelsäure zugegeben. Das Zweisichtensystem verschwand nun bald und nach etwa 15 Minuten wurde die Flüssigkeit sehr warm. Sodann wurde eine Stunde unter einem Rückflusskühler gekocht. Nach Abkühlen wurde in Wasser ausgegossen, die obere Schicht mit Wasser, mit einer 10%-igen Sodalösung und wieder mit Wasser ausgewaschen und schliesslich auf Chlorkalzium getrocknet. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug 420 g (nahezu quantitativ). Nach Trocknen wurde das Produkt in Vakuum rektifiziert.

Siedepunkt₂₂ = 84°C . Siedepunkt₂₈ = 98°C (nicht-korrigiert), $n_D^{20} = 1,4150$.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Heptylacetat kann in sehr guter Ausbeute bereitet werden durch Veresterung von Heptanol-1 mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer kleinen Menge Schwefelsäure.