

## Über Isomerisierung von Paraffinen.

Vortrag, gehalten von Dr.H.Koch im Institut für Treib- und Schmierstoffe, Strassburg (Els.) am 24.Juni 1943.

-----

In einem dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d.Ruhr erteilten Forschungsauftrag wurde uns die Aufgabe gestellt, ausgehend von den Primärprodukten der Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff durch geeignete Umwandlungsverfahren zu hochklopfesten Flugkraftstoffen zu gelangen. Unter den hierfür von uns vorgeschlagenen Prozessen der Isomerisierung, Alkylierung und Aromatisierung haben wir im vergangenen Jahr vor allem die katalytische Isomerisierung der Normalparaffine weiter zu entwickeln getrachtet. Bestimmend für diese Arbeitsrichtung war einerseits die Tatsache, dass im Benzinbereich der Syntheseprodukte die unverzweigten und damit wenigklopfesten n-Paraffine überwiegen, also grosse Mengen an Ausgangsmaterial für ein Isomerisierungsverfahren zur Verfügung stehen würden, andererseits die stark verzweigten i-Paraffine mit ihrer hohen Octanzahl, grossen Bleiempfindlichkeit und ihren sonstigen guten motorischen Eigenschaften für den Flugmotor den idealen Hochleistungskraftstoff darstellen.

Wie stark die Abhängigkeit der Klopfestigkeit von der Struktur der Paraffinkohlenwasserstoffe ist, sei an Hand der Tafel 1 noch einmal in Erinnerung gebracht. Bei den C<sub>4</sub>-Paraffinen n- und i-Butan, die ja Bestandteile des Treibgases sind und als Flugbenzinkomponenten unmittelbar keine Rolle spielen, ist der durch Isomerisierung erzielbare Octanzahlgewinn nur unbedeutend und würde einen grösseren Aufwand kaum lohnen. Bekanntlich wird jedoch das i-Butan als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Alkylierungsbenzin in grossen Mengen benötigt, während n-Butan für diesen Zweck nicht geeignet ist, und im Hinblick darauf ist die glatte Umwandlung von n- und i-Butan von grossem Interesse. Beim Übergang von n-Pentan in Methylbutan erhöht sich die Octanzahl um etwa 30 Einheiten, sodass das i-Pentan als wertvoller Mischungsbestandteil für ein Flugbenzin anzusehen ist und der Möglichkeit einer glatten Isomerisierung in diesem Falle grosse Bedeutung zukommt. In erhöhtem Masse gilt dies für die isomeren Hexane, wo der Octanzahlgewinn beim Übergang von n-Hexan zu den doppelt verzweigten Isomeren, den Dimethylbutanen, etwa 70 Ein-

heiten beträgt. Gehen wir in der Kettenlänge der Paraffine noch weiter, so ergibt sich für die unverzweigten Vertreter ein weiteres starkes Absinken der Kompressionsfestigkeit, während die stark verzweigten Isomeren unverändert höchste Octanzahl besitzen, wie das Beispiel des 2,2,4-Trimethylpentans beweist, das als i-Octan mit der Octanzahl 100 bekanntlich als klopfester Standardkraftstoff für die motorische Prüfung in Gebrauch ist.

#### Angaben des Schrifttums über die Paraffin-Isomerisierung.

Angeichts der grossen Verbesserung, die vorwiegend normalparaffinische Kraftstoffe durch eine weitgehende Umlagerung in die stark verzweigten Isomeren erfahren könnten, ist es nicht verwunderlich, dass die Isomerisierungsreaktionen bereits häufig bearbeitet und zum Gegenstand zahlreicher Patentanmeldungen gemacht worden sind. Bevor ich auf den heutigen Stand dieses Problems etwas näher eingehe, möchte ich kurz die Frage berühren, inwieweit sich auf Grund thermodynamischer Messungen Angaben über den wahrscheinlichen Verlauf der angestrebten Umlagerungen machen lassen. Die Bedeutung der dahin zielenden Untersuchungen ist offenbar, da es sich bei der Isomerisierung um die mehr oder weniger vollständige Einstellung von Gleichgewichten handelt und man nur dann mit der Entstehung der begehrten stark verzweigten Paraffine rechnen kann, wenn sie gegenüber den normalen und wenig verzweigten Kohlenwasserstoffen energetisch begünstigt sind. In den letzten Jahren sind nun derartige Berechnungen, gestützt auf ~~die~~ äusserst sorgfältige calorimetrische Messungen von Verbrennungs- und spezifischen Wärmen durchgeführt worden. Soweit sie das Butan- und Pentangleichgewicht betreffen stehen sie in guter Übereinstimmung mit den bereits experimentell verwirklichten Umlagerungen. Für die Hexane kamen Rossini u. Prosen<sup>1)</sup> zu dem interessanten Ergebnis, dass bei Raumtemperatur im Gleichgewichtsgemisch das unter dem Namen Neohexan bekannte 2,2-Dimethylbutan bei weitem vorherrschen müsste. Diese Voraussage stand im Gegensatz zu bis dahin veröffentlichten Messungen, die z.B. dem n-Heptan bei 25° C die grösste Stabilität unter den Isomeren zusprachen<sup>2)</sup>. Ich kann nun hier schon vorwegnehmend mitteilen, dass wir die Lage des Isomerisierungsgleichgewichts der Hexane im Verlauf unserer Arbeiten eindeutig festlegen konnten und die genannte Voraussage bezüglich des Neohexans ihre Bestätigung erfahren hat.

Betrachten wir nun ganz kurz die bisher erzielten praktischen Ergebnisse auf dem Gebiet der Paraffinisomerisierung, wie sie dem Schrifttum und der Patentliteratur zu entnehmen sind. In der überwiegenden Mehrzahl finden wir die Umlagerung bewirkt unter dem Einfluss von Katalysatoren, und zwar vor allem von Aluminiumchlorid und -bromid sowie ähnlich wirkenden Metallhalogeniden, bei verhältnismässig niedrigen Reaktionstemperaturen, im allgemeinen nicht über 150°. Nach anderen Verfahren<sup>3)</sup> soll die Isomerisierung unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie bei der katalytischen Hochdruckhydrierung durchgeführt werden. Nach allem, was wir heute wissen, dürfte eine rein thermische Umlagerung der Paraffinisomeren ineinander, wenn überhaupt möglich, kaum jemals praktische Bedeutung gewinnen können.

Als gemeinsames Merkmal aller bisher beschriebenen Verfahren, die sich der Aluminiumhalogenide oder ähnlich wirkender Verbindungen als Isomerisierungskatalysatoren bedienen, ist die Tatsache hervorzuheben, dass neben der erstrebten Umlagerung stets mehr oder weniger weitgehende Spaltungsreaktionen eintreten und dadurch die Wirksamkeit der Katalysatoren schnell beeinträchtigt wird. Voraussetzung für einen technisch durchführbaren Isomerisierungsprozess ist aber zweifellos, dass der Verbrauch an Katalysator möglichst gering gehalten wird, was darauf hinausläuft, die schädlichen Nebenreaktionen auszuschalten oder doch in engen Grenzen zu halten. Nach einem Vorschlag der Bataafschen Petroleum Gesellschaft<sup>4)</sup> soll in diesem Sinne die Anwendung von Wasserstoff unter Druck wirken, wobei allerdings auch die gewünschte Isomerisierung selbst zurückgedrängt wird. Aber auch bei Anwendung von Wasserstoff muss nach den im Laboratorium dieser Ölgesellschaft gewonnenen Erfahrungen stets ein Kompromiss zwischen reiner Isomerisierung und Disproportionierung geschlossen werden<sup>5)</sup>.

Da, wie erwähnt, alle bisherigen Beobachtungen ein stetes Nebeneinander von Isomerisierungs- und Spaltungsvorgängen ergaben, lag auch für die Deutung des Reaktionsmechanismus der Isomerisierung eine Verknüpfung dieser beiden Prozesse nahe. Die meist angenommene Formulierung, wie sie von Ipatieff, Egloff und anderen Forschern gegeben wurde<sup>6)</sup>, lässt dementsprechend den Isomerisierungsvorgang so verlaufen, dass das Paraffin-Molekül unter Aufspaltung einer Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung direkt oder über freie Radikale in je ein niedriger molekulares Paraffin und Olefin zerfällt. Diese Bruchstücke vereinigen sich dann in zweiter Stufe wieder durch Alkylierung

zung zu einem isomeren Paraffin. Da ausserdem das olefinische Spaltstück zunächst polymerisiert werden kann, bevor es zur Alkylierung kommt, und weiterhin auch die entstehenden Iso-  
paraffine erneut mit Olefinen reagieren können, ist als endgültiges Reaktionsprodukt ein recht kompliziertes Kohlenwasserstoffgemisch zu erwarten, wie es auch vor allem bei den mit höhermolekularen Paraffinen, z.B. Heptan, unternommenen Versuchen tatsächlich der Fall ist.

Die Frage, ob diese Annahme eines stufenweisen Verlaufes der Isomerisierung zutrifft oder nicht, vielmehr doch eine Umordnung innerhalb des Kohlenwasserstoffmoleküls ohne vorherigen Zerfall in mehrere Bruchstücke möglich ist, hat nicht nur wissenschaftliches Interesse, sondern auch erhebliche praktische Bedeutung, und zwar hinsichtlich des Katalysatorverbrauchs. Während der mit Spaltreaktionen verknüpfte Mechanismus, wie alle Versuche lehren, mit einem schnellen Unwirksamwerden des Aluminiumchlorids verbunden ist, lässt ein völlig spaltungsfreier Isomerisierungsverlauf die lange Aktivität des Katalysators durchaus möglich erscheinen.

#### Eigene Versuche.

Diese Überlegungen waren der Ausgangspunkt für unsere neuen Untersuchungen auf dem Gebiet der Paraffinisomerisierung. Früher hatten wir uns bereits eingehend mit der Umlagerung vor allem des Hexans, Heptans und Octans beschäftigt und dabei stets isomerisierende Spaltung und Aufbau im Sinne der destruktiven Alkylierung nach Ipatieff festgestellt. Als bevorzugtes leichtes Spaltprodukt fand sich immer Isobutan, das im Rahmen dieser Ab- und Aufbaureaktionen offenbar eine wichtige Stellung einnimmt. Bei der Feinfraktionierung der erhaltenen Benzine wurde gefunden, dass die einfach verzweigten Paraffinisomeren bei weitem vorherrechten, d.h. nur wenig von den klopffesten stark verzweigten Isomeren entstanden war. Danach musste es zweifelhaft erscheinen, ob mit Hilfe der Isomerisierung der höheren Paraffinkohlenwasserstoffe überhaupt ein hochklopffestes Flugbenzin hergestellt werden konnte.

#### Butan-Isomerisierung.

Wir wandten uns daher zunächst einmal dem n-Butan zu, dessen Umlagerung zum i-Butan schon im Hinblick auf das von uns entwickelte Alkylierungsverfahren mit Fluorwasserstoff als Katalysator besonders interessierte. Ausserdem war beim Butan bereits von amerikanischer Seite gefunden worden<sup>7)</sup>, dass hier eine Gleichgewichts-

einstellung zwischen n- und i-Paraffin bei Raumtemperatur mit Hilfe von Aluminiumbromid erzielt werden konnte, die allerdings über 2 Monate beanspruchte, jedoch bemerkenswerterweise ohne nennenswerte Nebenreaktionen und auch ohne äusserlich erkennbare Veränderung des Aluminiumbromids verlief.

Unsere ersten Versuche bestätigten die Angaben der Amerikaner bezüglich des Gleichgewichtes, indem wir ausgehend sowohl von n- als auch von i-Butan übereinstimmend zu einem Gemisch kamen, das bei 20° 81% der iso-Verbindung enthielt. Die Gleichgewichtsverhältnisse liegen mithin für die i-Butangewinnung recht günstig, eine Temperaturerhöhung bringt eine Verschiebung zuungunsten des i-Butans mit sich, jedoch beträgt auch bei 100° der iso-Gehalt noch über 70%.

An eine praktische Verwertung dieser Umlagerung war natürlich nur zu denken, wenn es gelang, die Reaktionszeit von einigen Wochen bedeutend abzukürzen, ohne dass jedoch Spaltungsreaktionen mit ihren schädlichen Wirkungen für den Katalysator auftreten durften. Unsere dahinzielenden Versuche ergaben, dass n-Butan bei einer Temperatur von 100° mit 50 Gew.-% Aluminiumbromid bereits innerhalb einer Stunde zu 30 bis 40% in i-Butan umgewandelt werden und der Katalysator für eine beträchtliche Zahl von Ansätzen wieder verwendet werden kann. Es wurde dabei in flüssiger Phase in mit Kupfer ausgekleideten Autoklaven gearbeitet und nach insgesamt 25 Umsetzungen nur ein Nachlassen der Katalysatoraktivität auf zwei Drittel des Anfangswertes festgestellt. Ein weiterer Versuch war darauf gerichtet, das entstehende i-Butan fortlaufend aus dem Reaktionsraum zu entfernen und dafür frisches n-Butan zuzuführen. Hierzu wurde das Reaktionsgefäss mit einer Druck-Fraktionier-Kolonne verbunden, an deren Kopf das i-Butan abgenommen werden konnte. Es zeigte sich jedoch, dass die Reaktion schon nach kurzer Zeit vollständig zum Stillstand kam, weil mit dem i-Butan auch die geringen aus dem Aluminiumbromid stammenden Mengen Bromwasserstoff abdestilliert wurden und reines Aluminiumbromid allein die Isomerisierung nicht zu katalysieren vermag.

Als wesentlich aussichtsreicher stellte sich dann im weiteren Verlauf unserer Arbeiten die Verwendung von Aluminium-

chlorid als Katalysator heraus, und zwar in Verbindung mit grossen Mengen Chlorwasserstoff. Aluminiumchlorid als relativ billiges grosstechnisches Erzeugnis war natürlich dem wesentlich teureren Bromid ohne weiteres vorzuziehen, wenn es als Katalysator ähnlich wirksam war. Für sich allein oder auch aktiviert durch geringe Mengen Chlorwasserstoff ist dies jedoch nicht der Fall, und erst die von uns gefundene spezifische Wirkung hoher Chlorwasserstoffkonzentrationen brachte die erstrebte Lösung dieser Frage.

Nach umfangreichen Versuchen über den Einfluss der verschiedenen Faktoren, wie z.B. Druck, Temperatur, Berührungzeit und anderes mehr, haben wir eine kontinuierliche Arbeitsweise zur Butanisomerisierung entwickelt, die sich auch als Grundlage für ein in grossem Maßstab arbeitendes Verfahren eignen dürfte.

In der Abbildung 1 ist die einfache Versuchsanordnung schematisch dargestellt. Aus dem Vorratsgefäss B tritt das flüssige Gemisch aus n-Butan und Chlorwasserstoff in das druckfeste Reaktionsrohr C, wobei der gewünschte Druck mit Hilfe des Druckminderventils der Stickstoffbombe A eingestellt wird. Der im Kontaktrohr befindliche Aluminiumchloridkatalysator wird durch den Blockofen D auf der günstigsten Reaktionstemperatur, etwa 80 bis 90° gehalten. Die Berührungsdauer beträgt einige Minuten. Anschliessend wird das Gas entspannt, der Chlorwasserstoff ausgewaschen und das Butangemisch in einer Gasuhr gemessen. Die Ermittlung des erzielten i-Butangehaltes erfolgt durch Tieftemperaturdestillation und Dampfdruckmessung.

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit dieser Arbeitsweise sei gesagt, dass bisher optimal etwa 350 g i-Butan stündlich je Liter Reaktionsraum erzielt wurden. Der Isomerisierungsgrad beträgt in diesem Falle rund 50%, d.h. das Gleichgewicht wird nur zu 2/3 erreicht. Das Ausmass der Nebenreaktionen ist unter den geschilderten Versuchsbedingungen sehr gering, immerhin war eine Propanbildung entsprechend 1/2 bis 1 Vol%  $C_3H_8$  im Endprodukt festzustellen. Was die Lebensdauer des Katalysators betrifft, so wurden in einem Dauerversuch über 100 g Aluminiumchlorid 4,5 kg i-Butan gewonnen, und dabei zum Schluss des Versuchs praktisch derselbe i-Butangehalt erzielt, wie zu Anfang. Lediglich eine etwas verstärkte Propanbildung deutete auf eine Veränderung des Katalysators hin.

Wir haben uns beim Butan zunächst mit diesen Ergebnissen begnügt, um auf Grund der gewonnenen Erfahrungen an die uns vor allem interessierende Isomerisierung der nächsthöheren flüssigen Paraffine heranzugehen. Es sei noch erwähnt, dass uns nach Abschluss der geschilderten Versuche eine amerikanische Veröffentlichung aus dem Jahre 1941 zugänglich geworden ist<sup>8)</sup>, die sich ebenfalls mit der kontinuierlichen n-Butanumlagerung befasst. Einzelheiten werden nicht mitgeteilt, jedoch ist zu vermuten, dass man einen ähnlichen Weg eingeschlagen hat, wie er von uns beschritten wurde.

#### Pentan-Isomerisierung.

Was nun unsere beim Pentan erzielten Ergebnisse betrifft, so ist vor allem die Erkenntnis hervorzuheben, dass auch hier die Umlagerung in i-Pentan ohne jede Nebenreaktion durchgeführt werden kann. Die erwähnte bisher herrschende Vorstellung von einem stufenweisen Reaktionsablauf über irgendwelche Spaltstücke ist also zweifellos nicht richtig, denn dies würde voraussetzen, dass aus jeder reagierenden n-Pentan-Molekel nach Aufspaltung von C-C-Bindungen durch anschliessende Zusammenlagerung ausgerechnet wieder nur eine Pentan-Molekel entsteht, was ganz unwahrscheinlich ist. Dass zwischen reiner spaltungsfreier Isomerisierung und einer isomerisierenden Spaltung scharf zu unterscheiden ist, ergab sich bei unseren Versuchen stets aus dem verschiedenen Verhalten des Aluminiumchloridkatalysators. Im Falle der reinen Isomerisierung zeigt das Aluminiumchlorid, abgesehen von verschiedenartiger Feinheit der Aufteilung, keinerlei Veränderung in Richtung der bekannten zähflüssigen Doppelverbindungen, dagegen ist die isomerisierende Spaltung unweigerlich mit der Bildung einer derartigen Doppelverbindung, also eine Verflüssigung des Aluminiumchlorids, verknüpft. Im Vergleich zum Butan ist diese Verflüssigungstendenz beim Pentan ungleich grösser, sodass wesentlich mildere Bedingungen bei der Isomerisierung angewandt werden müssen. Sind jedoch einmal die Voraussetzungen für eine spaltungsfreie Umlagerung erfüllt, so gelingt es, das Aluminiumchlorid monatelang mit dem Kohlenwasserstoff in Berührung zu lassen, ohne dass die Bildung einer Doppelverbindung erfolgt.

Die Anwendung einer hohen Chlorwasserstoffkonzentration ist für den schnellen Verlauf der reinen Isomerisierung auch beim n-Pentan sehr wichtig, wie aus der Abbildung 2 deutlich hervorgeht. Unter sonst gleichen Bedingungen wird durch Steigerung

der Chlorwasserstoffmenge der *i*-Pentangehalt stufenweise erhöht und optimal mehr als verdoppelt. Sehr charakteristisch wirkt eine Wasserstoffatmosphäre, worauf schon die Versuche der holländischen Forscher<sup>5)</sup> hindeuteten. Gegenüber 64% in Luft wird der *i*-Pentangehalt auf 20% erniedrigt. Noch stärker macht sich eine Erniedrigung der Temperatur von 20° auf 0° bzw. -10° bemerkbar, in diesem Falle erreichte die Isomerisierung nur 10 bzw. 6%.

Für das Pentan sind bekanntlich drei sich durch die Art der Atomverknüpfung unterscheidende Isomere bekannt, von denen jedoch bemerkenswerterweise das kugelförmig gebaute Tetramethylmethan, das Neopentan, im Isomerisierungsgleichgewicht nie, und zwar auch nicht spurenweise, gefunden wurde. Vielmehr handelt es sich bei Verwendung von Aluminiumchlorid in Gegenwart hoher Chlorwasserstoffkonzentrationen als Katalysator stets nur um das Gleichgewicht zwischen *n*-Pentan und Methylbutan. Es wurde von uns ausgehend von den reinen Isomeren mehrfach übereinstimmend gefunden, und zwar herrscht bei Raumtemperatur das *i*-Pentan mit 92,5% bei weitem vor. Diese Tatsache und unsere bisherigen Erfahrungen über die gute Dauerwirkung des Aluminiumchloridkatalysators lassen auch die Herstellung von klopffestem *i*-Pentan mit der Octanzahl 90 aus *n*-Pentan als sehr aussichtsreich erscheinen.

#### Hexan-Isomerisierung.

Beim Übergang zum nächsthöheren Paraffin, dem Hexan, erweist sich die Tendenz zur isomerisierenden Spaltung unter Verflüssigung des Aluminiumchlorids als noch viel ausgeprägter. Dies ist auch der Grund, warum bisher noch keine experimentellen Angaben über die Lage des Hexangleichgewichtes bei spaltungsfreier Umlagerung gemacht werden konnten. Gestützt auf die beim Butan und Pentan gewonnenen Erfahrungen haben wir jedoch in letzter Zeit auch diese vollkommen einheitliche Isomerisierung erzielen können und sind ausgehend von verschiedenen Isohexanen stets zu demselben Gleichgewichtsgemisch gelangt. Die Abbildung 3 zeigt links den typischen Destillationsverlauf einer bis zum Gleichgewicht umgelagerten Probe. Die Destillation beginnt ohne jeden Vorlauf bei 50°, dem Siedepunkt des Neohexans, das 57% des Isomerengemisches ausmacht. Wie die Aufstellung rechts weiter zeigt, entfallen auf das andere doppelt verzweigte Hexan etwa 9%, und auf die beiden Methylpentane zusammen 31%, während das *n*-Hexan nur mit rund 3% am Gleichgewicht beteiligt ist. Die Verhältnisse liegen also für eine Gewinnung

der hochklopfesten Isohexane, insbesondere des Neohexans, aus n-Hexan oder auch den Methylpentanen sehr günstig, da sie als niedrigst siedende Komponenten leicht durch Destillation abgetrennt werden können, worauf der Rest wieder in den Isomerisierungsprozess zurückgeführt wird.

Die Versuche über den zeitlichen Verlauf der Umlagerung haben uns gezeigt, dass die Isomerisierung offenbar nicht direkt vom n-Hexan zum Neohexan führt, sondern über die Zwischenstufe der Methylpentane. So waren bei einem Isomerisierungsgrad von insgesamt 50% nur 18% der Isohexane Neohexan und 40% 2-Methylbutan. Sehr aufschlussreich ist ferner das Ergebnis eines Versuches, bei dem n-Pentan und n-Hexan gemeinsam umlagert wurden. Es zeigte sich, dass die beiden Paraffine jedes für sich vollkommen einheitliche Isomerisierung erfuhren, also im Reaktionsprodukt nur isomere Pentane und Hexane vorlagen. Damit ist der einwandfreie Beweis erbracht, dass die reine Isomerisierung nicht, wie bisher meist angenommen, über irgendwelche Bruchstücke verläuft, die bei der Wiedervereinigung zu einem komplizierten Alkylierungsbenzin führen müssten. Vielmehr vollzieht sich die Umlagerung durch Verschiebung von Atomen und Atomgruppen unter völliger Erhaltung des Gesamt-molekülverbandes.

Die durch unsere Versuche erwiesene Möglichkeit der glatten Umwandlung von n-Hexan in Neohexan ist im Hinblick auf die Beschaffung der hochklopfesten Flugkraftstoffe zweifellos von grossem Interesse. Das Neohexan stellt infolge seines niedrigeren Siedepunktes von 50° eine sehr willkommene Ergänzung zum bekannten i-Octan dar. Erwähnung mag noch die aus amerikanischen Untersuchungen<sup>9</sup> hervorgehende ausserordentlich grosse Bleiempfindlichkeit dieses Kohlenwasserstoffs finden, von der die Abbildung 4 einen Anhalt gibt. Obwohl das Neohexan in reiner Form dem i-Octan an Klopfestigkeit etwas nachsteht, werden bei den für Flugbenzine üblichen Zusätzen an Bleitetraäthyl mit ihm sogar höhere Octanzahlen erreicht.

Ich möchte abschliessend noch erwähnen, dass wir uns auf Grund der beim Hexan erzielten Erfolge in letzter Zeit auch wieder den höhermolekularen Paraffinen zugewandt haben. Bisher ist jedoch den Versuchen, auch dort eine reine Isomerisierung zu erzielen, noch kein Erfolg beschieden gewesen. Der kurze Überblick, den ich heute über unsere Isomerisierungsarbeiten geben konnte, ist jedoch auch nicht als abschliessende Zusammenfassung gedacht, vielmehr als

Zwischenbilanz des bisher Erreichten, die, wie wir glauben, von der weiteren Fortführung dieser Versuche noch neue wertvolle Ergebnisse erwarten lässt. <sup>Aber</sup> Auch schon heute scheint es gerechtfertigt zu sagen, dass die katalytische Isomerisierung einen wichtigen Beitrag zur Beschaffung der isoparaffinischen Flugbenzine zu leisten vermag.

#### Schrifttum.

- 1) Rossini u. Prosen, J. amer. chem. Soc. 62, 2250 (1940),  
Prosen u. Rossini, Nat. Bur. Stand. J. Res. 27, 289 (1941),
- 2) vgl. z. B. Parks u. Huffman, The free energies of some organic compounds 1932, S. 73;  
W. Hückel, Theor. Grundlage d. organ. Chemie, 3. Aufl. (1941)  
Bd. 2, S. 17,
- 3) vgl. z. B. I. G. Farbenindustrie D. R. P. 706 934,
- 4) Bataafsche Petr. Maatsch. Franz. P. 858 630,
- 5) Schuit, Hoog u. Verheus, Rec. Trav. chim. Pays Bas 59, 793 (1940),
- 6) vgl. z. B. Ipatieff u. Grosse, Ind. Eng. Chem. 28, 461 (1936),
- 7) Montgomery, Mc. Ateer u. Franke, J. amer. chem. Soc. 59, 1768, (1937),
- 8) Coulthurst, Oil and Gas Journ. 39, 37 (1941),
- 9) Oberfell u. Frey, Refiner 18, 108 468 (1939).