

TITLE PAGE

16. Über die Isolierung und Reindarstellung höhermolekularer Olefinen aus Primärprodukten.  
The isolation and purification of the higher molecular weight olefins from primary products.  
Nov. 9, 1943.

Frame Nos. 113 - 114

Über die Isolierung und Reindarstellung höher-  
molekularer Olefine aus Primärprodukten.

113

=====

Im Rahmen unserer Oxo-Synthese wird es nicht uninteressant sein, zu wissen, aus welchen Olefinen unsere Fettalkohole aufgebaut sind, vor allem, welche Struktur diese Olefine aufweisen, in welchem Umfange sie verzweigt-kettig aufgebaut sind bzw. an welcher Stelle ihres Moleküls sich die unsatzfähige Doppelbindung befindet. Das der K.W.-Synthese entstammende Benzingerisch ist schon mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen mit dem Ziel, Aussagen über seine Zusammensetzung machen zu können. So berichten schon 1929 T r o p s c h und K o c h (vgl. Brennst.Chemie 10, 337, 1929) "Über das synthetische Benzin aus Wassergas." Die Arbeit erstreckte sich allerdings nur auf den bis 150° siedenden Anteil des K.W.-Gemisches, also bis zur Molekülgröße C<sub>9</sub>. Als wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchung verdient die elegante Methode der Abtrennung der Olefine von den Paraffinen mit Hilfe von Hg-Acetat hervorgehoben zu werden.

Die Untersuchung der Dieselölfraktion, also von der Molekülgröße C<sub>10</sub> bis C<sub>18</sub>, hatte eine Arbeit von K o c h zum Ziel (vgl. Brennst.Chem. 16, 185 und 190 (1935)). Hierbei wurde die Isolierung einheitlicher Kohlenwasserstoffe durch mehrfaches fraktioniertes Destillieren anzustreben versucht. Das Ausgangsgemisch wurde jedoch vorher der Hydrierung unterworfen, so daß die Olefin-K.W. als solche nicht mehr vorhanden waren.

Die neueste Veröffentlichung in dieser Richtung (vgl. die Dissertation von Hilberath: Untersuchungen über die Zusammensetzung des synthetischen Benzins aus CO und H<sub>2</sub> usw.) befaßt sich ebenfalls wie die bereits erwähnte Arbeit von T r o p s c h und K o c h mit der Untersuchung des leicht siedenden Anteils des Primärproduktes und zwar bis zur Molekülgröße C<sub>7</sub>, wobei eingehend die Hg-Acetatmethode der Olefinabtrennung geschildert wird.

Aus diesen Schriftumsangaben geht hervor, daß man bisher nicht versucht hat, eine Isolierung und Identifizierung der höhermolekularen Olefine des Primärproduktes, wie sie für unsere Oxo-Synthese in Frage kommen, durchzuführen. Ebenso wenig ist mir bekannt geworden, daß von anderer Seite über diesen Gegenstand gearbeitet worden ist.

b.v.

Mit diesen Hinweisen gibt sich die Kennzeichnung der gestellten Aufgabe zu erkennen. Um zum Ziele zu gelangen, gibt es nun folgende Möglichkeiten:

- 1.) die destillative Trennung des Primärproduktes,
- 2.) den oxydativen Abbau des Primärproduktes über die Ozonide zu Fettsäuren und Überführung der letzteren in Amide, Hydrazide usw.
- 3.) den Abbau der synthetischen Alkohole zu den entsprechenden Olefinen entweder durch Dehydratisierung oder Überführung in bekannte Verbindungen (Acetone usw.)

Was die experimentelle Durchführung betrifft, so läßt sich hierzu folgendes sagen:

Zu 1.) In den meisten Fällen wird es nun so sein, daß der Olefinanteil 50 % des Primärproduktes nicht übersteigt. Eine Anreicherung der Olefine durch Fraktionierung anzustreben, wird wohl zwecklos sein, da die Siedepunkte der Olefine und Paraffine einheitlicher Molekülgröße zu nahe beieinander liegen bzw. sich vielfach überschneiden. Zweckmäßiger wird man so verfahren, daß man zunächst mit Hilfe von Hg-Acetat die Olefine von den Paraffinen abtrennt, aus den Hg-Verbindungen durch Säure die Olefine in Freiheit setzt und nunmehr das paraffinfreie Olefingemisch der Fraktionierung unterwirft.

Zu 2.) Liegen olefinreiche Primärprodukte vor, kann man sofort versuchen, hieraus durch Ozonisation die Ozonide der vorhandenen Olefine herzustellen. Anschließend können in bekannter Weise die entsprechenden Fettsäuren hergestellt werden, die ihrerseits wieder nach vorheriger Fraktionierung in bekannte Abkömmlinge umgewandelt werden können. Im Falle, daß ein zu <sup>Olefin</sup> Primärprodukt vorliegt, wird man auch hier erst den Weg über die Hg-Olefinverbindung gehen müssen und anschließend erst die Ozonide darstellen.

Zu 3.) Neben den bekannten Wasserabspaltungsverfahren zur Herstellung von Olefinen aus Alkoholen mittels  $H_2PO_4$ ,  $CaO$  und  $Al_2O_3$  könnte man diesen Reaktionsablauf zu verbessern suchen z.B. durch Anwendung neuartiger Katalysatoren. Das erhaltene Olefin könnte anschließend nach Punkt 1. bzw. 2. weiter aufgearbeitet werden. Die direkte Umsetzung der Alkohole zu andersartigen Verbindungen, die Identifizierung und Vergleich mit Vertretern gleichen Aufbaues aber anderer Herstellungsart würde ebenfalls Rückschlüsse auf die Konstitution des Ursprungs-olefins zulassen.