

AMMONIAKLABORATORIUM OPEAU

6885

Labor.Bericht Nr. 1626  
22. Oktober 1940. Dr. Leithe/Edg.

Herrn Dr. Prof. Dr. K. L. Schilling  
z. Vorl.

Dr. Leithe./Dr. Eder

Ortsbestimmung der Doppelbindung in Olefinen  
aus der CO-H<sub>2</sub>-Synthese der Paraffinkrackung  
und der Paraffin-Dehydrierung.

St 40  
ZA-7286

St 10/11 7/1286

*ges. S. 112*

Ortsbestimmung der Doppelbindung in Olefinen  
aus der CO-H<sub>2</sub>-Synthese, der Paraffinkrackung  
und der Paraffin-Dehydrierung.

Übersicht

Die Oxydation der Olefine mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung liefert zur Ortsbestimmung der Doppelbindung auf einfache Weise eindeutige Ergebnisse.

Es wurde auf diesem Wege festgestellt, daß die Doppelbindung in den Olefinen der Paraffinkrackung und der Fischersynthese endständig angeordnet ist, während in Olefinen der Paraffindehydrierung die Doppelbindung gleichmäßig über die ganze Kette verteilt ist.

Ortsbestimmung der Doppelbindung in Olefinen  
aus der CO-H<sub>2</sub>-Synthese, der Paraffin-crackung  
und der Paraffin-Dehydrierung.

Als rasches und einfaches Verfahren zur Ortsbestimmung der Doppelbindung in ungesättigten Fettsäuren wird in den letzten Jahren die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung vielfach angewandt. Insbesondere haben Hilditch und Mitarbeiter auf diese Weise die Konstitution zahlreicher ungesättigter Fettsäuren aufgeklärt.

Für die Konstitutionsaufklärung von Olefinen wird bisher vorzugsweise die Ozonisierung empfohlen. Da dieses Verfahren aber ziemlich umständlich ist und zur richtigen Durchführung Übung und Erfahrung erfordert, haben wir uns der einfacheren und gefahrlosen Permanganatoxydation in Acetonlösung bedient und konnten bei einer Reihe von technischen Olefinen einwandfreie Ergebnisse erzielen. Das Verfahren liefert in guter Ausbeute unmittelbar gesättigte Monocarbonsäuren, aus deren Kettenlänge die Stellung der Doppelbindung in dem Ausgangsolefin erschlossen werden kann, wenn man von Olefinfraktionen mit engem Siedebereich ausgegangen ist.

Hierzu wurden 10 g Olefin (innerhalb 5 - 10° nochmals fraktioniert) in etwa 500 cm<sup>3</sup> reinstem Aceton gelöst und bei etwa 20 - 30° unter Rühren 40 g feingepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen im Verlauf von etwa 8 Stunden eingetragen. Das verdampfende Aceton wird von Zeit zu Zeit ergänzt. Man läßt noch etwa 12 Stunden, wozu man möglichst unter Rühren, bei Zimmertemperatur stehen, verdampft die Hauptmenge des Acetons, setzt ca. 200 cm<sup>3</sup> Wasser, Natriumbisulfitlösung und verdünnte Schwefelsäure bis zur Entfärbung zu, nimmt das ausgeschiedene Produkt mit Äther auf und erhält so die Summe aus unverändertem Ausgangsmaterial, neutralen und sauren Oxydationsprodukten.

Zur Abtrennung der sauren Oxydationsprodukte wird mit überschüssiger wässriger Kalilauge verseift und mit Äther extrahiert; aus der Seifenlösung werden durch Ansäuern die Fettsäuren ausgeschieden und mit Äther vollständig gewonnen. Durch fraktionierte Destilla-

tion und Bestimmung der Säurezahl sowie des Siedepunktes der einzelnen Fraktionen ergibt sich die Verteilung der Kettenlängen in dem erhaltenen Säuregemisch und daraus die Stellung der Doppelbindung im Ausgangs-Olefin. Zweckmäßig werden mehrere Fraktionen des Olefins gesondert untersucht.

### 1) Olefine der CO-H<sub>2</sub>-Synthese von Herrn Dr. Kotzschmar.

Ein Olefingemisch aus zahlreichen Einzelversuchen wurde in Fraktionen von 10° Siedintervall zerlegt und die Fraktion 190 - 200° (760 mm) durch nochmaliges Fraktionieren gereinigt. Sie zeigte folgende Kennzahlen: Jodzahl 104, Verseifungszahl 32, OH-Zahl 54, Mol.-Gewicht (Siedeverfahren in Benzol) 162. Daraus berechnet: Olefingehalt ca. 63 %, Alkoholgehalt ca. 20 %, Kettenlänge der Olefine C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>, der Alkohole C<sub>8,5</sub>.

Menge des eingesetzten Produktes: 10 g

Ausbeute: saure Oxydationsprodukte: 7 g

unverändertes Ausgangsmaterial + neutrale Oxydationsprodukte: 2,5 g.

Fraktionierung der sauren Oxydationsprodukte:

Siedegrenzen (17 mm Hg)	Gew. %	Säurezahl	Kettenlänge, aus SZ geschätzt
140-150°	18	372	C <sub>8,5</sub>
150-152	12	361	C <sub>8,8</sub>
152-157	20	335	C <sub>9,7</sub>
157-162	26	320	C <sub>10,2</sub>
162-166	16	309	C <sub>10,7</sub>
Rückst.	5		

Unter Berücksichtigung der oben genannten Kennzahlen der Olefin-Ausgangsfraction ergibt sich, daß die Doppelbindung vollständig oder zum mindesten nahezu vollständig endständig ist. Die Oxydationssäuren < C<sub>9</sub> entstammen offenbar den vorhandenen primären Alkoholen.

2) Olefine der CO-H<sub>2</sub>-Synthese von Herrn Dr. Michael (K 506)

Oxydiert wurden 10 g der Fraktion 200-210°, Jodzahl 110; Olefin-  
gehalt: 67 %, Kettenlänge C<sub>11,5</sub>

Eingesetztes Produkt: 10 g

Ausbeute: saure Oxydationsprodukte: 5,5 g

unverändertes Ausgangsmaterial u. neutrale Oxydations-  
produkte: 3,7 g (J.Z. 28, OH-Z. 56).

Fraktionierung der saueren Oxydationsprodukte.

Siedegrenzen (17mm)	Gew. %	Säurezahl	Kettenlänge, aus SZ geschätzt
128-145°	4	386	C <sub>8</sub>
145-155	30	363	C <sub>8,8</sub>
155-163	30	338	C <sub>9,6</sub>
163-180	28	315	C <sub>10,4</sub>
Rückst.	5		

Ergebnis: Auch die Syntheseolefine von Dr. Michael zeigen wie  
die vorstehenden Produkte von Dr. Kotzschmar vollständig oder  
zum mindesten nahezu vollständig endständige Doppelbindungen.

3) Krackolefine aus Riebeck-Weichparaffin (Dr. Baumeister).

a) Oxydiert wurden 20 g der Fraktion 205-210° (760 mm) entsprechend  
einer Kettenlänge von etwa C<sub>11,5</sub>.

Ausbeute: saure Oxydationsprodukte 15,3 g

unverändertes Ausgangsmaterial und neutrale Oxydations-  
produkte: 7,1 g

Fraktionierung der saueren Oxydationsprodukte.

Siedegrenzen (760 mm)	Gew. %	Säurezahl	Kettenlänge, aus SZ geschätzt
267-271°	40	318	C <sub>10,3</sub>
271-274	30	317	C <sub>10,3</sub>
274-278	20	313	C <sub>10,5</sub>
278-288	10	292	C <sub>11,4</sub>

b) 19 g Fraktion 210-220° (760 mm) JZ 155, Kettenlänge etwa C<sub>12</sub>.

Ausbeute: saure Oxydationsprodukte 11,7 g  
 unverändertes Ausgangsmaterial + neutrale Oxydations-  
 produkte 6 g.

Fraktionierung der sauren Oxydationsprodukte.

Siedegrenzen (760 mm)	Gew. %	Säurezahl	Kettenlänge, aus SZ geschätzt
261-275	16	326	C <sub>10</sub>
275-290	55	302	C <sub>11</sub>
290-308	25	289	C <sub>11,5</sub>

Ergebnis: Die Krackolefine Dr. Baumeister zeigen ausschließlich  
 endständige Doppelbindungen.

#### 4) Dehydrierungs-Olefine aus reinem Cetan (Dr. Conrad).

70 % des überreichten Dehydrierungsgemisches zeigten den einheitlichen Siedepunkt von 118° (0,4 mm). Aus der Jodzahl von 17 berechneter Gehalt an Hexadecylen: 15 %. Da die Isolierung des Olefins Schwierigkeiten bereitete, wurde das Hexadecylen-Hexadecangemisch unmittelbar oxydiert, zumal ein Modellversuch mit einem Gemisch aus Cetan-Cetan (s. Versuch 6) ergab, daß die Anwesenheit des gesättigten Kohlenwasserstoffs die Oxydation des Olefins nicht stört.

100 g der Fraktion Sdp. 118° (0,4 mm) wurden in 500 cm<sup>3</sup> Aceton mit 100 g KMnO<sub>4</sub> in der eingangs beschriebenen Weise oxydiert. Es wurden 12,6 g saure Oxydationsprodukte und 85 g unverändertes Ausgangsmaterial erhalten.

Fraktionierung der sauren Oxydationsprodukte.

Siedegrenzen	mm Hg	Gew. %	Säurezahl	Kettenlänge, aus SZ geschätzt
75-95°	760	6		
60-93	0,3	25	452	C <sub>6,7</sub>
93-123	"	26	336	C <sub>9,7</sub>
123-155	"	30	281	C <sub>12</sub>
Rückst.		8		

Ergebnis: Die Stellung der Doppelbindung in den untersuchten Dehydrierungs-Olefinen ist im Gegensatz zu den früher untersuchten Produkten nicht ausschließlich endständig, sondern etwa gleichmäßig auf die gesamte Kette verteilt.

5) Ceten (technisches Produkt aus Cetylalkohol durch Wasserabspaltung).

Es wurden 10 g einer Mittelfraktion des in Oppau gewonnenen technischen Cetens oxydiert und 9,4 g Fettsäure (Erstarrungspunkt  $32^{\circ}$ ) neben 0,4 g neutralen Produkten gewonnen.

Fraktionierung der Fettsäure.

Siedegrenzen (0,5 mmHg)	Gew. %	Erstarr.P.	Säurezahl	Kettenlänge, aus SZ geschätzt
95-140	15	$7,5^{\circ}$	351	$C_{9,1}$
140-150	25	$28,0^{\circ}$	280	$C_{12}$
150-160	40	$38,0^{\circ}$	255	$C_{13,4}$
Rückst.	20	$41,0^{\circ}$	225	$C_{15}$

Ergebnis: Entgegen der allgemein geltenden Ansicht besteht das untersuchte technische Ceten nicht ausschließlich aus Hexadecylen mit endständiger Doppelbindung, vielmehr ist diese zum großen Teil näher gegen die Mitte gerückt. Einen in gleicher Weise gedeuteten Befund teilte kürzlich Herr Dr. Nienburg (s. dessen Int. Bericht Nr. 16 vom 23. Juli 1940) mit.

6) Ceten in Mischung mit Cetan (Modellversuch zu 4)).

Es wurde eine Mischung aus 15 g Ceten und 85 g Cetan in  $500 \text{ cm}^3$  Aceton mit  $100 \text{ g K}l\text{m}n\text{O}_4$  oxydiert. Es wurden 14,6 g Rohsäure und 80 g neutrale Produkte (unverändertes Cetan) erhalten.

Fraktionierung der Rohsäure.

Siedegrenzen (0,6 mm Hg)	Gew.%	Säurezahl	Kettenlänge, aus der SZ geschätzt
60-145°	20	303	C <sub>10,9</sub>
145-152°	22	258	C <sub>13,2</sub>
152-156°	27	253	C <sub>13,6</sub>
156-162°	25	248	C <sub>13,9</sub>
Rückst.	4		

Das Ergebnis entspricht dem von Versuch 5. Das anwesende Cetan beeinflusst das Ergebnis nicht.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Als einfachstes Verfahren zur Ortsbestimmung der Doppelbindung in Olefinen wurde die Oxydation mit überschüssigem Kaliumpermanganat in Aceton befunden. Man erhält über 50 % der Theorie an Oxydations-Fettsäuren, deren Kettenlänge einen Schluß auf die Stellung der Doppelbindung in der Olefinmolekel gestattet.

Die Olefine der Paraffinracking (Dr.Baumeister) sowie die Olefine der CO-H<sub>2</sub>-Synthese (Dr.Kotzschmar, Dr.Michael) zeigten endständige Doppelbindung, während in den Olefinen der Dehydrierung (Dr.Conrad) die Doppelbindung über die ganze Kette verteilt ist.

Technisches Ceten besteht nicht ausschließlich aus Hexadecen-(1).

*Handwritten signatures and notes:*  
L. H. ...  
S. ...