

BAG No. 3896

HANNOVER

5. METHOD FOR
DETERMINATION OF
ISO-COMPOUNDS
IN MIXTURES OF
SATURATED HYDRO-
CARBONS.

BAG Tare t

Reichsinstitut für Erdölforschung
der Technischen Hochschule Hannover

3806 HANNOVER
Bermächtsauftragsnummer:
S 4891-5541 (1958/25 IV/43.)

Abtl. Holzleinden
An den Teichen 2.

"Gesättigte Kohlenwasserstoffe"

Doz. Dr. Dornow

1) Nachweis von iso- und alicyclischen Verbindungen in
gesättigten Kohlenwasserstoffen.

(Arbeitsbericht vom 12. 3. 45.)

Wie ich in früheren Berichten mitgeteilt habe, ist es mir
gelingen, Kohlenwasserstoffe mit tertiärem Kohlenstoff-
atom bei einer Empfindlichkeit bis zu 0,01 % durch eine
einfache Farbreaktion nachzuweisen.

Zum Nachweis läßt man auf 1 ccm des Kohlenwasserstoff-
gemisches 0,5 ccm n./2 AlBr_3 -Lösung in CS_2 und 0,075 ccm
einer 10 %igen Emulsion von Chlorsulfonsäureester in CS_2
bei Zimmertemperatur 5 Minuten aufeinander einwirken, gießt
von dem sich abscheidenden Öl ab und versetzt tropfenweise
mit geringen Mengen Methanol. Die Anwesenheit von Kohlen-
wasserstoffen mit tertiärem Kohlenstoffatom ist dann am
Auftreten einer Färbung (orange bis blau) zu erkennen.

Die reinsten n-Kohlenwasserstoffe ergaben keine Fär-
bung wie z.B. Pentan, das aus Petroläther durch mehrmalige
Destillation gewonnen wurde. Heptan konnte ebenfalls
völlig isomerenfrei aus Unanthol über das Hydraxon darge-
stellt werden. Cyclopentan (reinst) ergab gleichfalls bei
der Probe keine Farbreaktion, während alle untersuchten
aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe mit
tertiärem C-Atom eine deutliche Färbung zeigten.

Es war nun notwendig, weitere Beispiele zu erbringen,
um die allgemeine Anwendbarkeit der Nachweisreaktion zu
bestätigen oder aber die Reaktion in ihren Gültigkeits-
grenzen abzustecken.

Es wurde zunächst ein höherer n Kohlenwasserstoff, und zwar das n-Octa-decan, synthetisch dargestellt. Als Ausgangsmaterial hierfür diente die Stearinsäure (reinst z.A.) der Fa. Merck, die in üblicher Weise in den Äthylester übergeführt wurde. Der Ester wurde nach Bouveault-Blanc, bzw. nach einem von Werner Bleyberg und Helmut Ulrich (Ber. 64. 2504-13. (1931)) abgeänderten Verfahren reduziert, wonach in Benzin (Kp. 70-80°) als Lösungsmittel gearbeitet und die Wasserstoffentwicklung durch Umsetzung von Natrium mit n-Butanol benutzt wird. Die Ausbeute an Octa-decanol betrug 90 %. Durch Umsetzung des erhaltenen Octa-decanols mit Benzoylchlorid wurde der Benzoesäureester gewonnen, der nach Kurt H. Meyer und Pauli Streuli (Helv. 20. 1179-83 (1937)) bei 300° im Stickstoffstrom zersetzt, 1,2-Octa-decen lieferte. Diese Reaktion verlief mit schlechter Ausbeute. Aus 73 g des Esters konnten nur 5 g Octa-decen vom Kp. 18 177-179° gewonnen werden. (Die genannten Verfasser hatten keine Ausbeuten bei dieser Reaktion angegeben.) Zur Darstellung des Octa-decans wurde das Octa-decen mit Platin als Katalysator in Eisessig hydriert, zuerst mit 80 %iger, dann mit 100 %iger H₂SO₄ raffiniert und schließlich aus Methanol umkristallisiert. Das so von Dr. Jatzkewitz erhaltene, in farblosen Blättchen kristallisierende n-Octa-decan schmolz bei 29°.

Dieser Kohlenwasserstoff ergab jedoch noch eine deutliche Rotfärbung. Es konnte daran liegen, daß dieses "n-Octa-decan" nicht völlig isomerenfrei war, da namentlich die Zersetzung des Benzoesäureesters, wie, beschrieben, wenig übersichtlich verlief.

Zur Darstellung des n-Octa-decans wurde daher ein neuer Weg beschritten: Aus n-Caprinsäure wurde das Anhydrid dargestellt, aus diesem dann mit Bariumperoxyd das Di-n-Caprinyl-Peroxyd, das thermisch zersetzt, unter Abspaltung von Kohlendioxyd, das n-Octa-decan vom Schmelzpunkt 29,5° ergab.

BAG Taroot

1886 HANNOVER

Die Darstellung sei im folgenden genauer geschildert, da diese Gewinnung des n-Octa-decans bisher noch nicht beschrieben ist.

1) Caprinsäureanhydrid

100 g reine n-Caprinsäure (Haarmann & Reimer) wurden zweimal destilliert und die mittlere Fraktion von Kp. 152-155° im Gewichte von 80 g mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 6 Stunden auf freier Flamme unter Rückfluß erhitzt. Die entstandene Essigsäure wurde bei gewöhnlichem Druck und das überschüssige Essigsäureanhydrid bei schwachem Vakuum abdestilliert. Die Hauptfraktion von Kp. 212-215° bestand aus Caprinsäureanhydrid, das nach nochmaliger Destillation zur Darstellung des im folgenden beschriebenen Di-n Caprinyl-Peroxyd verwendet wurde.

2) Di-n Caprinyl-Peroxyd

45 g des frisch hergestellten Caprinsäureanhydrids (Kp. 212-215°) wurden in 200 ccm Äther gelöst und mit 47 g des frisch hergestellten Bariumperoxyds (aus Bariumhydroxydlösung und ca. 20 %igem Wasserstoffsperoxyd) 3 Stunden geschüttelt. Die angegebene Menge Bariumperoxyd enthält 55 % Peroxyd und 45 % Wasser, ungefähr entsprechend der Formel: $BaO_2 \cdot 8-H_2O$, und bedeutet ca. 15 % mehr als die berechnete Menge zur Bildung des Di-n Caprinylperoxydes.

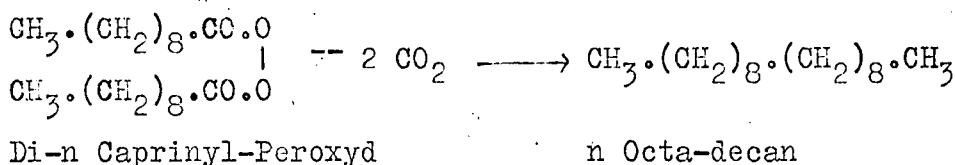
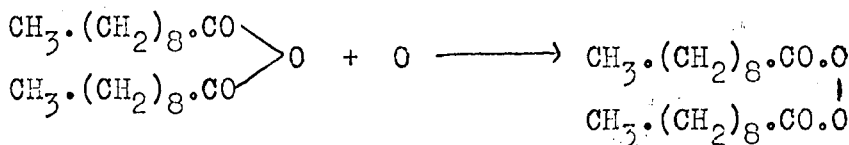
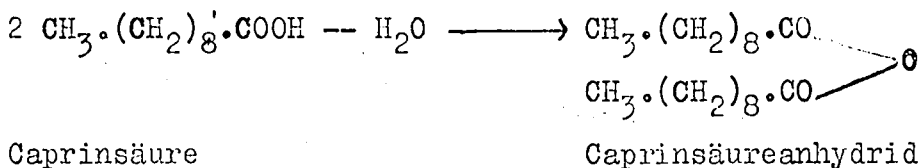
Das als Nebenprodukt entstandene Bariumcaprinat wurde abgesaugt und zur Entfernung des noch festgehaltenen Di-n Caprinylperoxydes mit Äther zwei- bis dreimal ausgewaschen. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit $CaCl_2$ getrocknet und der Äther im Vakuum bei Zimmertemperatur abgesaugt. Es hinterblieb ein gelbliches Öl von schwachem, unangenehmem Geruch. Ausbeute: 12 g.

3) Zersetzung des Di-n Caprinyl-Peroxyds

12 g Di-n Caprinyl-Peroxyd läßt man auf etwa 220-230° heißen Sand, der sich in einem Destillierkolben befand, auftropfen. Da die Reaktion sehr heftig verläuft, muß dies langsam und vorsichtig erfolgen. Nach der Zersetzung wurde der Kolbeninhalt mehrere Mal mit Äther ausgezogen. Die Ätherlösung wurde mit 80 %iger und dann zwei- bis dreimal mit konz. Schwefelsäure geschüttelt. Nach dem Waschen mit Wasser wurde die Lösung mit verdünnter Natronlauge, nochmal mit Wasser neutral gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und filtriert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand der Vakuum-Destillation unterworfen. Die Hauptfraktion von n-Octa-decan ging bei 155-160° und 9 mm über. Es wurde bei Zimmertemperatur fest. Aus Methanol unter Zugabe von wenig Äther kristallisierte das n Octa-decan in Blättchen vom Schmelzpunkt: 29,5°. Ausbeute: ca. 4 g.

BAG 1800 t
 3896 HANNOVER

4) Reaktionsgleichung



Aber das auch so durch Dr. Ali dargestellte n-Octa-decan zeigte noch immer eine deutliche Rotfärbung.

Nun war es denkbar, daß die höheren n-Kohlenwasserstoffe auch unter den Reaktionsbedingungen bereits von dem verwendeten AlBr_3 isomerisiert wurden.

(Es soll daher das n-Hexatriokontan ($\text{C}_{36}\text{H}_{74}$) synthetisiert werden, da dieses als hochschmelzende Substanz durch Umkristallisieren gut zu reinigen ist. Der Weg soll wieder von der Stearinsäure ausgehend über den Stearylalkohol und das Stearyljodid führen, das dann durch die Behandlung mit Natrium in Xylol nach Wurtz in den Kohlenwasserstoff $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ überzuführen ist.)

Außer diesen wurden auch andere Kohlenwasserstoffe mit tertiären C-Atom synthetisch dargestellt, und zwar zunächst einer mit 2 tertiären Kohlenstoffatomen, das 2,6-Dimethyloctan. Dieses wurde wie folgt von Dr. Farnow dargestellt:

Aus Citronellal wurde das Hydrazon gewonnen (L. Wolff (A. 394. 103 (1912))), dieses nach Lock und Stach (Ber. 76. 1252 (1943), Ber. 77. 293 (1944)) mit Ätzkali gespalten und das erhaltene 2,6-Dimethyloctan (Kp. 19 = 61°, Kp. 760 = 163°) in Eisessig mit Platin als Katalysator zum 2,6-Dimethyloctan (Kp. 760 = 158°) hydriert.

Dieses Produkt ergab bei der Reaktion, wie erwartet, eine tiefrote Färbung.

Als weiteres Beispiel eines cyclischen Kohlenwasserstoffes mit einem tertiären Kohlenstoffatom wurde das Camphan hergestellt. Dieser Körper ist insofern von Interesse, als es sich hierbei um eine bicyclische Verbindung handelt.

Camphan gab ähnlich wie Cyclohexan eine gelbe Färbung.

Es wurde in folgender Weise dargestellt:

Als Ausgangsmaterial diente Campher, synthetisch der Fa. Merck. Aus diesem wurde in bekannter Weise das Semikarbazon hergestellt (Wallach, A. 353, 214) und aus diesem dann durch Erhitzen mit der dreifachen Menge Ätzkali bis auf 300° entsprechend der Vorschrift von Lock und Stach für die Zersetzung von Hydrazonen das Camphan als Sublimat erhalten, das aus Äthanol umkristallisiert, bei 154° schmolz. (Dr. Farnow)

Ferner wurden das 1,1-Dimethylcyclohexan ($n_d^{20} = 1,4290$, $d_{20} = 0,78085$, Kp. unkor. = $118,7-118,8^{\circ}$), welches aus Dimedon über das Disemikarbazon (Dr. Seibert) durch Spaltung mit Ätzkali erhalten wurde und das n-Hexylcyclohexan untersucht. Beide ergaben eine tief rot-violette Färbung. Das 1,1-Dimethylcyclohexan sollte als Kohlenwasserstoff mit nur einem quarternären Kohlenstoffatom keine Farbreaktion ergeben. Möglicherweise war hier unter dem Einfluß des $AlBr_3$ Umlagerung eingetreten oder aber es lag schon von vornherein infolge der ungewöhnlichen Stellung der beiden Methylgruppen ein Gleichgewicht mit anderen Dimethylcyclohexanen vor. Derselbe Farbton war früher auch bei der Prüfung undefinierter Dimethylcyclohexane erhalten worden. Das oben erwähnte n-Hexylcyclohexan (Kp. 224° , $n_d^{20} = 1,4484$) war über das entsprechende Keton, das n-Amylcyclohexylketon, welches aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Caproylchlorid erhalten wurde, durch Reduktion nach Clemmensen gewonnen. (Dr. Seibert).

Auch hierbei könnte auf Grund der typischen rotvioletten Färbung ein Gleichgewichtszustand mit disubstituiertem Cyclohexan vermutet werden.

Es ist geplant, noch weitere Kohlenwasserstoffe zu untersuchen, die im Zusammenhang mit anderen Aufgaben hergestellt werden, wie z.B. das n-Octan, das durch Wasser-

BAG Tiedt
3896 HANNOVER

abspaltung vom Octanol und Hydrierung des entstehenden
n-Octens gewonnen werden.soll.

Es sind uns ferner über die Arbeitsgemeinschaft "Kohlen-
wasserstoffe" von den Herren Prof. Ziegler und Prof. Wulff
weitere Kohlenwasserstoffe für diese Untersuchungen zuge-
sagt worden.

27 Juli 1944

BAG

Tarct

Zusammenfassung

3896

HANNOVER

Über den Bericht zum Forschungsauftrag:

"Nachweis von Iso-und alicyclischen Verbindungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen".

Mit der von Dozent Dr. D o r n o w aufgefundenene Nachweis-Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit tertiärem Kohlenstoffatom (Isoverbindung) ist es möglich, die Reinheit von normalen Kohlenwasserstoffen nachzuweisen. Diese z.Zt. noch qualitative Methode ist indirekt für die Herstellung hochklopfester Flugbenzine mit isoparaffinischer Basis und für die Probleme der Schmierung von grundlegender Bedeutung. Eine quantitative Methode zur Bestimmung der isoparaffinischen Bestandteile im Gemisch mit anderen Kohlenwasserstoffen soll ausgearbeitet werden.

den Chemiker, wenn auch nicht zuletzt, so doch auch gewisse Teile
lege gewiesen, diese Stoffe zu isolieren und dann einer spez.
Untersuchung zu unterwerfen. Solche reaktive Stellen sind die
Doppelbindungen aromatischer und olefinischer Natur, sowie Sauer-
stoff-Schwefel- und stickstoffhaltige Gruppen. Für diese verfügt
die org.Chemie bereits seit langem über teilweise geradezu
klassisch zu nennende Methoden, die es erlauben, unter Anwendung
spezifischer Reaktionen einzelne Körperklassen zu isolieren.

Schwieriger wird jedoch jedes Lindringen in den chem. Aufbau
gesättigter, nur aus C und H aufgebauter K.K.-Stoffe, den Paraffin-
nen und Cycloparaffinen. Wie der Name bereits sagt, sind sie
durch Reaktionsträgheit den meisten chem. Reagg. gegenüber ausge-
zeichnet, wenn sie jedoch zur Reaktion gezwungen werden, sind die
Reaktionsbedingungen meistens so, daß bei der großen Zahl der
Isomeren keine einandrefreien Schlüsse über das Ausgangsmaterial
zulässig sind.

Man hat daher schon in den Anfängen der Erdölforschung ver-
sucht, durch Anwendung von physikalischen Methoden, nämlich durch
Destillation und Kristallisation aus den Vielfachgemischen gesättig-
ter K.K.-stoffe einzelne Individuen zu isolieren und hat, oder
glaubte es, solche isoliert. Das tiefere Eindringen in die Materie
und die Erkenntnis der Bedeutung struktureller Fragen für die

Zusammenfassender Bericht

zum Forschungsauftrag: "Nachweis von Iso- und alicyclischen Verbindungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen".

Kennwort: "Gesättigte Kohlenwasserstoffe"

Mehrheits-Auftrags-Nr.: S 4891-5541 (1956/25)-IV/43

Tagebuch-Nr.: S Bf 1169/43g vom 29.11.43

Betrachtet man die Literatur über die Untersuchungen an Erdöl- und Synthesekohlenwasserstoffen, so ist in allen Fällen das Bestreben zu erkennen, Aufschluß über die Zusammensetzung und die Struktur der in den verschiedenen Fraktionen enthaltenen Komponenten zu erlangen. Handelt es sich nun um Stoffe, die in ihrem chem. Aufbau besonders reaktive Gruppen enthalten, so sind dem Chemiker, wenn auch nicht leichte, so doch aber prinzipielle Wege gewiesen, diese Stoffe zu isolieren und dann einer spez. Untersuchung zu unterwerfen. Solche reaktive Stellen sind die Doppelbindungen aromatischer und olefinischer Natur, sowie Sauerstoff-Schwefel- und stickstoffhaltige Gruppen. Für diese verfügt die org. Chemie bereits seit langem über teilweise geradezu klassisch zu nennende Methoden, die es erlauben, unter Anwendung spezifischer Reaktionen einzelne Körperklassen zu isolieren.

Schwieriger wird jedoch jedes Eindringen in den chem. Aufbau gesättigter, nur aus C und H aufgebauter K.K.-Stoffe, den Paraffinen und Cycloparaffinen. Wie der Name bereits sagt, sind sie durch Reaktionsträgheit den meisten chem. Reagg. gegenüber ausgezeichnet, wenn sie jedoch zur Reaktion gezwungen werden, sind die Reaktionsbedingungen meistens so, daß bei der großen Zahl der Isomeren keine einwandfreien Schlüsse über das Ausgangsmaterial zulässig sind.

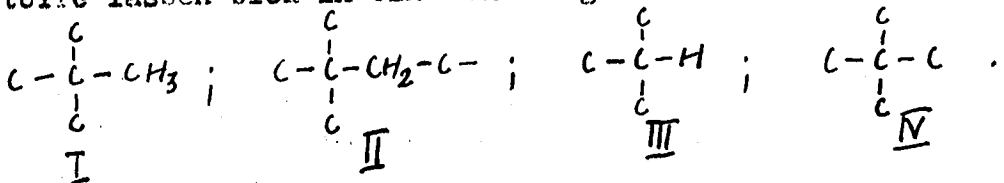
Man hat daher schon in den Anfängen der Erdölforschung versucht, durch Anwendung von physikalischen Methoden, nämlich durch Destillation und Kristallisation aus den Vielfachgemischen gesättigter K.K.-stoffe einzelne Individuen zu isolieren und hat, oder glaubte es, solche isoliert. Das tiefere Eindringen in die Materie und die Erkenntnis der Bedeutung struktureller Fragen für die

technischen Eigenschaften, liessen die Forscher immer schärfere Maßstäbe an die als rein angesprochene Stoffe anlegen.

Gerade die Tendenz der neuesten Zeit, die Ausnutzung der Erdöl- und Synthese-K.W.-stoffe immer rationeller zu gestalten, hat hier eine große Zahl Fragen aufgeworfen, die meist auch Fragen nach dem strukturellen Aufbau dieser Körperklassen sind. Das Bestreben, Verbrennungsmotore, seien es Otto oder Dieselmotore von immer größerem Nutzeffekt zu konstruieren, wirft ständig neue Probleme über den Zusammenhang zwischen Verbrennungsvorgang einerseits, und Zusammensetzung und strukturellen Aufbau andererseits auf. Ähnlich liegen die Probleme auf dem Gebiet der Schmierölfragen und der Verarbeitung der Paraffine zu Fettsäuren und anderen hochwertigen Erzeugnissen. Zwar ist schon viel Arbeit zur Erkenntnis der Zusammensetzung der K.W.-stoffe geleistet, aber trotz allem macht sich ein Mangel an geeigneten chem. Methoden, um näheren Einblick zu gewinnen, immer wieder bemerkbar. Die in der modernen Chemie stärker und stärker in den Vordergrund tretende Verwendung von Katalysatoren zur Isomerisierung, Aromatisierung, Cyclosierung, Synthese und Spaltung von K.W.-stoffen verlangt ebenfalls immer mehr nach scharfen analytischen Methoden, um auch kleine Veränderungen in der Zusammensetzung ihrer Produkte erfassen zu können.

Wir haben nun daraufhin die bisher bekannten Methoden, die Erkenntnisse über die Zusammensetzung und Isolierung von gesättigten K.W.-stoffen zu erschließen versuchen, gesichtet, sie alle von Mängeln behaftet gefunden und versucht, von der chem. Seite einen Beitrag zu liefern.

Alle gesättigten aliphatischen, und alicyclischen K.W.-stoffe lassen sich in eine der folgenden vier Gruppen einteilen:



Dabei besitzt erfahrungsgemäß das tertiär gebundene C-Atom den beweglichsten Wasserstoff und ist deshalb chem. Reaktionen zugänglich. Es ist daher oft versucht worden, chem. Agentien zu finden, die ihren Angriff spez. gegen dieses tertiäre C-Atom lenken, um so wenigstens diese Verbindungsgruppe erfassen zu können. Man hat versucht, mit Salpetersäure, rauchender Schwefelsäure, Mischsäure, Chlorsulfonsäure, Oxydationsmitteln wie z.B.

N_2O_4 diesen selektiven Umsatz zu erzwingen; aber sie sind alle durch zu wenig Spezifität ausgezeichnet.

Nur die Chlorsulfonsäure und das Antimonpentachlorid zeigen eine größere Differenzierung zwischen den tertiären K.W.-stoffen und den anderen, und es soll daher auf diese beiden Stoffe etwas näher eingegangen werden. Bereits Young (1) und Marcussen (2) haben die Chlorsulfonsäure benutzt, um aus Paraffinen die tert. Isoverbindungen zu entfernen. Später ist dann von der gleichen Reaktion von Holde und K.H. Schünemann (3) Gebrauch gemacht worden, um in Cerosinen einen Gehalt an n-Paraffinen nachzuweisen, indem durch Erhitzen mit Chlorsulfonsäure die Isoparaffine teilweise bis zur Verkohlung zerstört wurden. A.F. Sheppard (4) und Mitarbeiter verwandten ebenfalls dieses Reagens zur Isolierung von n-K.W. stoffen von n-Pentan bis n-Dodekan und gaben die Konstanten für die so gereinigten Verbindungen. Von Schaarschmidt (5) ist nun mit Recht darauf hingewiesen worden, daß alle die zur Reinigung dienenden Reagg. in den K.W.-stoffen unlöslich sind, daher nur schwer reagieren können und zu wenig Unterschiede in der chem. Einwirkung zeigen. Er stellte an ein solches Reag. die Anforderung der vollkommenen Löslichkeit in den K.W.-stoffen und eines spezif. Reaktionsvermögens gegenüber dem tert.C-Atom. Ein solches Reag. wurde nach seiner Ansicht in dem Antimonpentachlorid gefunden, das tatsächlich einen bevorzugten Angriff auf die tert.C-Atome erkennen läßt. Eine nähere Betrachtung der von Schaarschmidt und Mitarbeitern gemachten Angaben lassen jedoch einige Zweifel an der Brauchbarkeit ihrer Reaktion aufkommen, welches auch schon früher von Koch und Hilberath geäußert worden sind.(6)

Auf der Suche nach anderen Reagg. griffen wir den Gedanken eines Umsatzes mit Chlorsulfonsäure wieder auf. Wir verwandten jedoch den in K.W.-stoffen völlig löslichen Äthylester in der Hoffnung, die tert.K.W.-stoffe in ihre Sulfonsäureester überführen zu können.

- 1) Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. I S. 236
- 2) Chemiker Zeitung 29.611 (1915)
- 3) Zeitschrift für angew. Chemie 41.371 1928
- 4) Ind. and Ang. Chem. 22.356 (1930)
- 5) Amer. Soc. 53.1149 (1931)
- 5) Petr. 12.S.1. 1932
- 6) Brennstoff Chem. 22.135 (1941)

Als Beispiel eines solchen K.W.-stoffes mit tert.C-Atom wurde zunächst das Methylcyclohexan untersucht. Beim längeren Erhitzen äquimol. Mengen am Rückflußkühler (2-3 Tg.) zeigte sich eine deutliche Schichtenbildung. Beide Schichten wurden getrennt aufgearbeitet. Die obere Schicht zeigte den Siedepunkt des umgesetzten K.W.-stoffes, während die spez. schwerere Schicht Diäthylsulfat darstellte.

Um die Reaktionsdauer zu verkürzen und dadurch die Bildung des Diäthylsulfates zu vermeiden, wurde die Reaktion in Gegenwart von 1 Mol Aluminiumbromid durchgeführt. Dieses erschien besonders geeignet, da es sich gut in K.W.-stoffen löst. Hierbei war Kühlen notwendig, weil die Reaktion äusserst heftig unter Halogenwasserstoffentwicklung verlief. Es wurde mit Eiswasser zersetzt, wobei starke Verharzung auftrat. Danach wurde in Benzol oder Äther aufgenommen. Hierbei war starke Grünfärbung zu beobachten. Nach Abdampfen der Lösungsmittel wurde neben Ausgangsmaterial und Diäthylsulfat geringe Mengen eines höher siedenden Stoffes erhalten, der aber nicht näher untersucht wurde. Um die Möglichkeit von Ringaufspaltung oder Umlagerung auszuschließen, wurde Pentamethyläthan (Triptan) zur Reaktion herangezogen. Der Befund war im wesentlichen ähnlicher Natur wie beim Methylcyclohexan.

Die Beobachtung, daß beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches stets unveränderter K.W.-stoff aufgefunden wurde, führte zur Annahme eines unvollständigen Reaktionsverlaufes oder einer rückläufigen Spaltung evtl. entstehender Verbindungen.

Auf der Suche nach milder wirkenden, wasserähnlichen Stoffen wurden zur Zersetzung zunächst Alkohole herangezogen. Dabei zeigte sich, daß nach Zugabe von Methanol (oder anderen Alkoholen) zu den Umsetzungsprodukten von Triptan eine rotviolette Färbung auftrat. Allgemein konnte beobachtet werden, daß reine, vor allem auch olefinfreie K.W.-stoffe mit tert.C-Atom nach der Reaktion typische Farbreaktionen ergab.

Diese Reaktionen wurden zunächst derart ausgeführt, daß Aluminiumbromid zu einem Gemisch von K.W.-stoff und Chlorsulfonsäureester gegeben wurde, wobei starke Erwärmung und damit unter Einwirkung des Aluminiumbromids wahrscheinlich Isomerisierung eintrat. So ergab auch das Cyclohexan,

das an sich kein tert.-C-Atom enthält, (wenn man von dem mit ihm im Gleichgewicht stehenden Methylcyclopentan absieht) dabei eine blaugrüne Färbung. Wir deuteten dies im Sinne einer Isomerisierung. Spätere Untersuchungen ergaben, daß das verwandte Cyclohexan nicht rein genug war.

Um die Isomerisierung nach Möglichkeit auszuschließen, wurde die Reaktion unter gemilderten Bedingungen ausgeführt, indem man das $AlBr_3$ in gelösten Zustand hinzugab und dann wenige Tropfen Chlorsulfonsäureester zufügte. Dabei erwies sich eine Lösung von Aluminiumbromid in Schwefelkohlenstoff als geeignet. Durch Änderung der Konzentration konnte erreicht werden, daß zunächst auch im Falle des Cyclohexans keine Farbreaktion mehr auftrat. Bei Anwendung einer $1/2$ mol. Aluminiumbromidlösung war dieses erreicht. Die Reaktion wurde nun so durchgeführt, daß zu ungefähr 0.1 ccm K.W.-stoff annähernd 5 ccm $m/2$ $AlBr_3$ (in Schwefelkohlenstoff) ca 5 Tr. Chlorsulfonsäureester zugesetzt und zu dem nach 3 min. Reaktionsdauer ausgeschiedenen Öl Methanol gegeben wurde.

Bei der Untersuchung des Cyclohexans trat keine Färbung auf, während beim Methylcyclohexan eine deutliche Grünfärbung beobachtet werden konnte.

Die Untersuchung von n-Octan, rein synth., der Firma Schering zeigte eine deutliche Rotfärbung, die auf das Vorhandensein von Beimengungen von K.W.-stoffen mit tert.-C-Atom hindeutete. Es wurde daher dieses Octan nochmals auf dest. Wege gereinigt, wobei sich herausstellte, daß die höhersiedenden Anteile nach der angegebenen Untersuchungsmethode keine Farbreaktionen mehr zeigten.

Um nun die Empfindlichkeit der Reaktion auf Isoverbindungen festzustellen, war es nötig, Gemische von reinsten n-Paraffinen mit Isoverbindungen zu überprüfen. Wir untersuchten also das durch Dest. gereinigte n-Octan synth. der Firma Schering im Gemisch mit 2,5-Dimethylhexan synth., rein. Dabei ergab sich, daß sowohl eine 1% wie auch 0.1% Lösung von diesem Isooctan in n-Octan deutliche Farbreaktion aufwies, wenn man zu 1 ccm dieses Gemisches die gleiche Menge $m/2$ $AlBr_3$ in Schwefelkohlenstoff und 0.25 ccm einer 10% Emulsion von Chlorsulfonsäureester in Schwefelkohlenstoff 3 Min. zur Reaktion brachte und in angegebener Weise mit Methanol zersetzte. Bei einer 0.01% Lösung konnte man unter gleichen Bedingungen

eine schwach rosa Färbung feststellen, die aber auch beim n-Octan selbst auftrat. Es war somit wahrscheinlich, daß auch das angewandte n-Octan in geringen Mengen Isoverbindungen enthielt, die auf die etwas empfindlicher gestaltete Reaktionsausführung ansprachen oder aber, daß durch das AlBr_3 während der 3 Min. dauernden Reaktion Isomerisierung eingetreten war.

Ähnlich waren die Versuchsergebnisse mit einem käuflichen n-Heptan reinst der Firma Heyl & Co. Hierbei wurde ein Gemisch von Methylcyclohexan in n-Heptan untersucht. Es zeigte sich, daß selbst eine 0.1% Lösung von Methylcyclohexan in n-Heptan eine deutliche Grünfärbung ergab, wenn man zu 2.5 ccm dieser Lösung die gleiche Menge m² AlBr_3 gab, mit einem Tropfen Chlorsulfonsäure versetzte und 3 Min. reagieren ließ. Das n-Heptan selbst gab unter gleichen Bedingungen ebenfalls eine schwach grüne Färbung, die nach etwa 1/2 stündigem Stehen des Umsetzungsproduktes mit Methanol auftrat. Danach konnte also auch das n-Heptan geringe Mengen von Isoverbindungen enthalten haben.

Bei einem Gemisch von Methylcyclohexan in Cyclohexan konnte eindeutig in einer 0.1% Lösung das Methylcyclohexan durch eine deutliche Grünfärbung nachgewiesen werden, während das inzwischen besser gereinigte Cyclohexan unter gleichen Bedingungen eine goldgelbe Färbung zeigte, auf die später eingegangen werden soll.

Um nun die Empfindlichkeitsgrenzen genauer festzulegen und klarzustellen, ob während der Reaktion die Bildung von Isomeren eintritt, war es notwendig, einen reinsten K.W.-stoff herzustellen. Zu diesem Zwecke wurde Önanthol mehrmals über eine 1 m lange mit Glasringen gefüllte Rektifizierkolonne destilliert. Die bei gleichbleibender Temp. siedende Fraktion (Siedep. 71.8-72.0) 49 mm wurde nach bekannten Methoden in das Hydrazon überführt, dieses mit Ather gewaschen und bei 35° 25 Stunden getrocknet. Danach wurde mit einem Mol Natriumäthylat auf 160° erhitzt und das dabei sich bildende n-Heptan gleichzeitig über eine Vigreuxkolonne (50cm) abgetrieben. Das erhaltene Destillat wurde mit Wasser, Schwefelsäure 1.84, Lauge und wieder Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und von Natrium durch die vorher beschriebene Kolonne abdestilliert. Das so gewonnene n-Heptan zeigte einen Brechungsindex $n_D^{20} = 1.3878 \pm 0.0001$.

Dieses n-Heptan aus Onanthol ergab in der Blindprobe keine Farbreaktion. Eine 0.01% Lösung von 2.2.4-Trimethylpentan (I.G. $n_{20}^D = 1.3920$) in n-Heptan zeigte Rotfärbung, wenn man 2 ccm dieses Gemisches mit 0.5 ccm m/2 $AlBr_3$ und Schwefelkohlenstoff und 0.075 ccm einer 10% Lösung Ester in Schwefelkohlenstoff 5 Min. einwirken ließ. 2,5-Dimethylhexan konnte in 0,01 % Lösung 2,2,3-Trimethylbutan (Triptan) nur in 0,1 % Lösung nachgewiesen werden, wahrscheinlich da die Methylgruppen das tert.-H-Atom zu stark sterisch behindern. Die Prüfung von 2 ccm einer 0.01% Lösung von Methylcyclohexan in Heptan ergab nach 5 Min. eine deutliche Farbreaktion, in diesem Falle: Grünfärbung.-

Isoverbindungen mit quaternären C-Atom lassen sich durch diese Farbreaktion nicht nachweisen, untersucht wurden hierauf Tetramethylbutan und 2,2-Dimethylbutan, das wir über Pinakolin durch Spalten mit Natriumalkoholat erhielten und durch die Kolonne von Koch-Hilberath destillierten.

Pentan aus Petroläther durch Destillation gewonnen, zuletzt in der gleichen Kolonne, ergab praktisch keine Farbreaktion. Wir haben fernerhin Paraffinöl D.A.B.5 und feste Handelsparaffine unserm Nachweis unterworfen und konnten dabei ebenfalls Farbreaktionen beobachten.

In einer anderen Versuchsreihe wurde nun Cyclohexan reinst von $n_{20}^D = 1.4267$ untersucht. Dieses ergab, in der zuletzt angeführten Weise geprüft, schwach rötliche Tröpfchen, die in eine goldgelbe Färbung übergingen. Diese Farbreaktion ließ vermuten, daß auch in scharf fraktionierten Cyclohexan bei gewöhnlicher Temp. in nachweisbaren Mengen Methylcyclopentan enthalten ist. Thermodynamische Berechnungen zeigen, daß bereits bei Zimmertemp. im Gleichgewicht einige Prozente Methylcyclopentan enthalten sind, und Nenitzescu(7) hat experimentell gezeigt, daß bei dem Siedepunkt des Cyclohexans ungefähr 22,8 % Methylcyclopentan im Gleichgewicht vorliegen. Von Mizoshina und Mitarb.(8) konnte auf Grund von Raman-Spektren als einziges Isomeres Methylcyclopentan nachgewiesen werden.

7) Ber.66 1097 (1933)

8) Scientif.Pap.Inst.Phys.Res.(Tokyo) 1941 401

3896 HANNOVER

Wir stellten uns deshalb nach den von Konitzescu (1.0) angegebenen Verfahren Methylcyclopentan her und dest. dieses sorgfältigst. Unverdünt und in Konz. bis 1% (n-Heptan) trat eine rotorange Färbung auf, die bald in ein schmutziges Rotbraun überging. Bei größerer Verdünnung (0.1%) bleibt die Farbe goldgelb, so daß man die goldgelbe Färbung des Cyclohexans durch einen geringen Gehalt an Methylcyclopentan erklären kann. Wir haben trotzdem ein Gemisch von Methylcyclohexan in Cyclohexan untersucht. Die grüne Färbung des Methylcyclohexans überdeckte dabei die goldgelbe Färbung des Methylcyclopentans, das sich nach dem vorher ausgeführten in Cyclohexan befindet. Es zeigte sich bei einer 0.01% Lösung eine grüne Färbung mit bräunlicher Nuance (bedingt durch das Vorhandensein des Methylcyclopentans).

Cyclopentan, ($n_{20}^D = 1.4064$) fraktioniert in der Kolonne nach Koch-Hilferath ergab keine Reaktion im Gegensatz zum Cycloheptan ($n_{20}^D = 1.4450$) das eine tiefgrüne Färbung aufwies, vermutlich weil das Siebenringssystem unbeständig ist und das Cycloheptan schon bei gewöhnlicher Temp. im Gleichgewicht mit Methylcyclohexan steht.

Ebenso konnte beim Dimethylcyclohexan und beim Cyclooctan eine bordeauxrote Farbe beobachtet werden, doch stellten letzteren beiden Präparate keine wohldefinierten Körper dar.

Bei höheren Paraffinen und cyclischen K.M.-stoffen haben wir die Empfindlichkeitsgrenzen noch nicht bestimmt, da uns die notwendigen Ausgangsmaterialien zur Darstellung solcher Verbindungen z.Zt. noch nicht zugänglich waren.

Wir haben ferner versucht, mit Hilfe dieser Reaktion zunächst höhere käufliche Paraffine zu reinigen. Diese Versuche haben bisher schon zu befriedigenden Resultaten geführt. Hierüber soll später in einer Arbeit mit Herrn Dr. Schünemann berichtet werden.

Auch dieses Problem ist von Schaarschmidt und Mitarbeiter bearbeitet worden, die die Antimonpentachlorid-methode sogar zum Teil zur annähernd quantitativen Bestimmung von Isokohlenwasserstoffen heranzogen. Wir haben allerdings mit unserer Reaktion festgestellt, daß nach den Angaben von Schaarschmidt weder eine völlige Reinigung noch eine quantitative Bestimmung möglich ist.

Schaarschmidt hatte zu diesem Zweck eine Mischung von

50% n-Heptan und 50% Methylcyclohexan wiederholt mit "soviel Antimonpentachlorid" behandelt, daß das Methylcyclohexan "quantitativ umgesetzt werden konnte". Er kam zu einem Gemisch, daß nach der Anilinpunktmethode einen Gehalt von etwa 2% an Isoverbindungen aufwies, woraus er schließt, daß hier eine Reinigung möglich ist, da die Anilinpunktmethode nach seinen Angaben eine Genauigkeit der gleichen Größenordnung zeigt.

Wir sind daher gleich von einem Gemisch n-Heptan mit 2% Methylcyclohexan ausgegangen und haben dieses nach den Angaben von Scharschmidt mit 2 Mol Antimonpentachlorid behandelt. Dabei ergab der zurückgewonnene K.S.-stoff nach unserer Reaktion eine tiefgrüne Färbung mit violetterm Schimmer, ein Zeichen, daß einerseits das Methylcyclohexan auf diese Weise nicht entfernt war und wahrscheinlich, wie auch Scharschmidt vermutete, bei dieser Reaktion der n-K.S.-stoff gleichfalls angegriffen wird. Diese Reinigung wurde mit 30% zurückgewonnenen noch zweimal wiederholt und ergab auch dann noch immer eine kräftige Farbreaktion. Somit ist es sicher, daß diese Reaktion wohl zu annähernden, nicht aber zur totalen Reinigung zu benutzen ist.

n-Heptan selbst wird übrigens auch nach 2 stündiger Einwirkung von Antimonpentachlorid bei 60° nicht angegriffen. Dieses tritt also nur in Gegenwart einer Isoverbindung ein, wie es auch Scharschmidt schon vermutete.

Auch was den qualitativen Nachweis der Isoverbindungen mit unserer Reaktion anbetrifft, dürfte hier ein Fortschritt zu verzeichnen sein. Es ist eine bequem und schnell durchzuführende Reaktion, die es gestattet, unter Verwendung von nur 1 ccm eines Gemisches in den meisten Fällen einen Gehalt an 0,01% Isoverbindungen zu bestimmen. Scharschmidt gibt nach seiner Methode eine Empfindlichkeitsgrenze von "bis etwa 0,1%" an, wobei er sich darauf stützt, daß in einem Versuch an einem n-K.S.-stoff erst nach 24 Stunden und an dem gleichen K.S.-stoff mit einem Gehalt von etwa 0,1% Isoverbindung nach 20 Stunden Beginn einer Reaktion zu erkennen war.

Kommt es nun darauf an, die Anwesenheit von K.S.-stoffen mit tert.-C-Atom in Gemischen nachzuweisen, so dürfte diese Reaktion mit Chlorsulfonsäureester sogar den bekannten physikalischen Methoden an Empfindlichkeit überlegen sein.

Es ist geplant, diese Reaktion auf eine noch breitere Basis zu stellen und zu untersuchen, ob vielleicht Unterschiede bei Stellungsisomeren z.B. bei den Dimethylcyclohexanen aufzufinden sind und festzustellen, inwieweit diese Reaktion als quant. Bestimmungsmethode für Isoverbindungen heranzuziehen ist.

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'Schneider', is written in dark ink on the right side of the page.

Sachbearbeiter:

Dozent Dr. A. B o r n o w.

Nachweis von Iso- und alicyclischen Verbindungen in gesättigtenKohlenwasserstoffen.Keyword: "Gesättigte Kohlenwasserstoffe"Lehrmochauftragsnummer: S 4391-5541 (1956/25) IV 43Sachbearbeiter: Dr. Bornow

Bei der großen Bedeutung, die dem Erdöl und den synthetischen Kohlenwasserstoffen, sowohl für den Betrieb von Verbrennungsmaschinen, als Schmiermittel und auch als Ausgangsmaterial für chemische Untersuchungen zukommen, ist es bereits seit langen das Ziel von Untersuchungen, näheren Einblick in die Zusammensetzungen zu bekommen. Während in der neueren Zeit wesentliche Fortschritte auf dem Gebiet der destillativen Trennung der Kohlenwasserstoffe erzielt wurde, zeigten die chemischen Trennungs- und Nachweismethoden in den letzten 10 Jahren keine größeren Erfolge. Wenn auch die analytische Erfassung und Isolierung von Olefinen und Aromaten bereits weit gediehen ist, so bietet die Untersuchung von gesättigten Kohlenwasserstoffen dem Chemiker noch immer wichtige Probleme, welche besonders vorwiegend dadurch werden, daß in dieser Gruppe Körperklassen vorliegen, die Träger technisch bedeutender Eigenschaften sind. Es sei u.a. erwähnt, die Abhängigkeit der Klopffestigkeit und der Viskosität von der Konstitution solcher Kohlenwasserstoffe. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, die geringen Unterschiede in Reaktionsvermögen bei gesättigten Kohlenwasserstoffen als Grundlage zur Trennung zu benutzen. Am erfolgreichsten waren die Methoden mit Hilfe von Chlorsulfonsäure oder Antimonpentachlorid wenigstens jene gesättigten Kohlenwasserstoffe zu erfassen, die mindestens ein tertiäres C-Atom besitzen. Die Umsetzung mit Chlorsulfonsäure, die bei höherer Temperatur erfolgt, versetzt die Kohlenwasserstoffe mit tert. C-Atom. Die Chlorsulfonsäure selbst ist mit Kohlenwasserstoffen nicht mischbar, wodurch entsprechend lange Reaktions-

Anmer

Reaktionsdauer und mehrmalige Behandlung erforderlich wird. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse bei der Umsetzung mit Antimonpentachlorid, das sich in K.W.-stoffen leicht löst und schneller reagiert. Die Reaktion zeigt aber eine "Induktionswirkung", wobei auch ein Angriff von K.W.-stoffen mit unverzweigter Kette auftritt.

Aus der Erwägung heraus, daß der Chlorsulfonester mit K.W.-stoffen in jedem Verhältnis mischbar ist, wurde dieser Stoff auf seine Reaktionsfähigkeit gegenüber tert. K.W.-stoffen einer näheren Untersuchung unterzogen, wobei es als möglich erachtet wurde, den ungesättigten K.W.-stoff in seinen Sulfonester überzuführen. Letzteres gelang bisher nicht, doch zeigte die Reaktion andere bemerkenswerte Ergebnisse.

Als Beispiel eines solchen K.W.-stoffes mit tert. C-Atom wurde zunächst das Methylcyclohexan untersucht. Beim längeren Erhitzen Aquicel. Mengen an Rückflußkühler (2-3 kg) zeigte sich eine deutliche Schichtenbildung. Die Schichten wurden getrennt aufgearbeitet. Die obere Schicht zeigte den Siedepunkt des nicht ungesättigten Kohlenwasserstoffes, während die spez. schwerere Schicht Diäthylsulfat darstellte.

Um die Reaktionsdauer zu verkürzen und dadurch die Bildung des Diäthylsulfates zu vermeiden, wurde die Reaktion in Gegenwart von 1 Mol Aluminiumbromid durchgeführt. Dieses erschien besonders geeignet, da es sich gut in Kohlenwasserstoffen löst. Hierbei war Kühlen notwendig, weil die Reaktion äußerst heftig unter Halogenwasserstoffentwicklung verlief. Es wurde mit Eiswasser zersetzt, wobei starke Verharzung auftrat. Danach wurde in Benzol oder Äther aufgeschwemmt. Hierbei war starke Gelbfärbung zu beobachten. Nach Abdampfen der Lösungsmittel wurde neben Ausgangsmaterial und Diäthylsulfat geringe Mengen eines höher siedenden Stoffes erhalten, der aber nicht näher untersucht wurde. Um die Möglichkeit von Ringaufspaltung oder Umlagerung auszuschließen, wurde Pentamethyläthan (Triptan) zur Reaktion herangezogen. Der Rückstand war im wesentlichen ähnlicher Natur wie beim Methylcyclohexan. -

Die Beobachtung, daß beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches stets unveränderter Kohlenwasserstoff aufgefunden wurde, führte zur Annahme eines unvollständigen Reaktionsverlaufes oder einer rückläufigen Spaltung evtl. entstehender Verbindungen.

Auf der Suche nach wilder wirkenden, wasserhellen Stoffen wurden zur Zeretzung zunächst Alkohole herangezogen. Dabei zeigte sich, daß nach Zugabe von Methanol (oder anderen Alkoholen) zu den Umsetzungsprodukten von Tripten eine rotviolette Färbung auftrat. Allgemein konnte beobachtet werden, daß reine, vor allem olefinfreie K.W.-stoffe mit tert. C-Atom nach der Reaktion typische Farbreaktion erhalten. Es zeigten aliphatische Isoverbindungen mit tert. C-Atom die beim Tripten beobachtete Färbung, während naphthenische K.W.-stoffe tiefer gefärbte, (grüne - blaugrüne oder blauviolette) Färbungen ergeben.

Diese Reaktionen wurden zunächst derart ausgeführt, daß Aluminiumbromid zu einem Gemisch von Kohlenwasserstoff und Chlorsulfonsäureester gegeben wurde, wobei starke Erwärmung und damit unter Einwirkung des Aluminiumbromids Isomerisierung eintrat. So ergab auch das Cyclohexan, das an sich kein tert. C-Atom enthält (wenn man von dem mit ihm in Gleichgewicht stehenden Methylcyclopentan absieht) dabei eine blaugrüne Färbung.

Um die Isomerisierung nach Möglichkeit auszuschließen, wurde die Reaktion unter gewilderten Bedingungen ausgeführt, in dem man das $AlBr_3$ im gelöstes Zustand hinzugeb und danach wenige Tropfen Chlorsulfonsäureester zufügte. Dabei erwies sich eine Lösung von Aluminiumbromid in Schwefelkohlenstoff als geeignet. Durch Änderung der Konzentration konnte erreicht werden, daß auch im Falle des Cyclohexans keine Farbreaktion mehr auftrat. Bei Anwendung einer $1/2$ molaren Aluminiumbromidlösung war dieses erreicht. Bei der so durchgeführten Nachweisreaktion traten nach einiger Zeit (wenige Minuten) schwer lösliche ölige Ausscheidungen auf, die auch nach Abgießen der darüberstehenden Lösung sogar in verstärktem Maße nach Zusatz von Methanol die typischen Färbungen ergeben.

reinen
Vergleichsversuche mit verschiedenen K.K.-stoffen ergeben
folgendes Resultat: Die zur Verfügung stehenden aliph. K.K.-
stoffe mit tert. C-Atomen (Isocetan, Triptan, wie auch aus Pe-
troleum od. Synthesubstanzen gewonnene Fraktionen) ergaben
die bereits beschriebene Rotfärbung.

Daneben trat bei chemisch nicht eindeutigen Individuen wie
z.B. beim n-Heptan aus Petroleum nach einigen Stehen eine grün-
ne Farbe auf, die auf die Anwesenheit von Methylcyclohexan
schließen läßt, denn Methylcyclohexan ergab selbst eine Grün-
färbung. Dimethylcyclohexan unbekannter Konstitution zeigte
eine tiefblauviolette Farbreaktion, die sich aber deutlich
von der rotvioletten "Farbe der Isoparaffine" unterscheidet.

Im Gegensatz zu den Isoverbindungen der aliph. Reihe ergab
sympathisches n-Octan sowie auch n-Heptan unter gleichen Be-
dingungen keine Farbreaktion. Auch mit Tetramethylbutan trat
keine Färbung auf.

Ob im Falle der Dimethylcyclohexane eine Abhängigkeit des
Farbtones von der Stellung der Methylgruppen zueinander be-
steht, müßten Versuche mit definierten Dimethylcyclohexanen
ergeben.

Eine Veränderung der Farbreaktion an aliph. K.K.-stoffen in
Abhängigkeit von der Stellung der tert. C-Atome scheint nicht
zu bestehen.

Zur Erfassung der Empfindlichkeit dieser Reaktion soll nun
die Ausführung der Reaktion genauer festgelegt werden, wobei
besonders darauf zu achten ist, daß eine Isomerisierung durch
 $AlBr_3$ ausgeschlossen wird. Ferner müßten weitere reine K.K.-
stoffe der aliph. u. naphthen. Reihe zur Prüfung herangezogen
werden. Es wäre unter anderem auch von Interesse Naphthene
mit größerem Ringsystem oder gesättigte bicyclische Verbin-
dungen zu untersuchen.

Inwieweit die Reaktion zur Darst. reiner K.K.-stoffe geeignet
ist, wird z.Bt. untersucht.

Hannover, den 26. Februar 1944

Darstellung von isoparaffinfreien

3806 HANNOVER
Kohlenwasserstoffen.Keyword: "Isoparaffinfreie Kohlenwasserstoffe"Schriftlaufnummer: 33 4891-9940 (1957/25) IV/43.Nachbearbeiter: Dr. Schlemmer

Eine große Anzahl technischer und wissenschaftlicher Probleme der Erdölchemie beruht auf ihrer Klärung als Ausgangsmaterial reine normale Kohlenwasserstoffe. Es sei hier nur an das weitgehende Interesse an n-Heptan zur Gewinnung von Toluol, sowie an die Bedeutung für die Synthese geradkettiger Fettsäuren zur Herstellung von Fetten für die menschliche Ernährung erinnert. Ferner interessieren diese Kohlenwasserstoffe den Wissenschaftler bei der Untersuchung der Wirksamkeit von Isomerisations-Katalysatoren. Die bisherigen Wege um zu dieser Körperklasse zu gelangen, sind größtenteils mühsam. Es ist daher naheliegend nach Methoden Ausschau zu halten, die es ermöglichen, die Normal-Kohlenwasserstoffe zu isolieren, da sie in diesen oft in großen Mengen enthalten sind. Neben Chlorsulfonsäure ist das Antimonpentachlorid bisher in der Hauptsache zu diesem Zwecke herangezogen worden. - (Siehe Bericht unter Keyword: Gesättigte Kohlenwasserstoffe)

Auf Grund der von Dr. Bernow in unserem Institut gemachten Beobachtung, daß Chlorsulfonsäureester in Gegenwart von $AlBr_3$ ein spez. Reaktionsvermögen für tertiäre Kohlenwasserstoffe zeigt, wurden Versuche unternommen, diese Reaktion zu einem Reinigungsverfahren von Kohlenwasserstoffen auszubauen. Natürlich können dabei nur Kohlenwasserstoffe mit tertiären C-Atomen aus einem Gemisch entfernt werden. Es verbleiben in diesem Gemisch jedoch die quaternären Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkte sich ausreichend von denen der Normal-Kohlenwasserstoffe unterscheiden, sodass eine Abtrennung bei dem derzeitigen Stand der Destillationstechnik durchaus möglich ist.

Zur Untersuchung gelangten zunächst Handelsparaffine unbekannter Herkunft, die mit Chlorsulfonsäureester und $AlBr_3$ umgesetzt wurden. Dabei tritt die Ausscheidung eines zähflüssigen $AlBr_3$ enthaltenden Öles auf, nach dessen Abtrennung aus dem als Lösungsmittel verwandten CS_2 durch Fällung mit Alkohol und mehrmalige Reinigung damit ein Paraffin gewonnen wurde, das nach der von Hr. Dornow s. St. entwickelten Nachweismethode für tertiäre Kohlenwasserstoffe keine Farbreaktion zeigte. Ein nach gleicher Methode umgesetztes Paraffin konnte durch Adsorptions-Methoden von dem abgetrennten Öl restlos befreit und so in einem Arbeitsgang von tertiären Isoverbindungen befreit, erhalten werden.

Auch Versuche mit Cetan und Octan waren bereits erfolgreich, jedoch sind die Ausbeuten bei dem derzeitigen Stand der Aufarbeitung noch mangelhaft, da die ungünstigeren Löslichkeitsverhältnisse die Isolierung erschweren. Da $AlBr_3$ selbst isomerisierend wirkt, werden Versuche durchgeführt, um die jeweils günstigsten Versuchsbedingungen in Abhängigkeit vom ungefähren Molegewicht des zu reinigenden Kohlenwasserstoffes zu ermitteln. Im Falle der höheren Paraffine kann man diese Methode wahrscheinlich auch zu einer quant. Best. ausarbeiten, was für die Untersuchung v. Ceresinen und Anal. Produkten ebenfalls von Interesse ist.

Versuche darüber sind in Angriff genommen.

Hannover, den 24. Februar 1944

Hannover, den 27. Juli 1944

BAG T 100 t

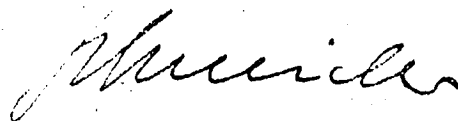
3896

HANNOVER

Kurzb e r i c h t

zum Forschungsauftrag: "Darstellung von isoparaffinfreien
Kohlenwasserstoffen".
Kennwort: "Isoparaffinfreie Kohlenwasserstoffe"
Wehrmachtsauftrags-Nr. S 4891-5540 (1957/25)IV/43
Tagebuch-Nr. S Hf 1158/43g vom 29.11.43

Für viele großtechnische Probleme ist die Herstellung von n-paraffinischen Kohlenwasserstoffen von grundlegender Bedeutung. Es wurden aus diesem Grunde Kohlenwasserstoffgemische durch Zusatz von Chlorsulfonsäureester unter Verwendung von Aluminiumbromid als Katalysator von den iso-paraffinischen Kohlenwasserstoffen größtenteils befreit. Ein guter Reinheitsgrad konnte erzielt werden. Da jedoch für wissenschaftliche Versuche vielfach restlose iso-Paraffinfreiheit notwendig ist, sollen die Untersuchungen fortgesetzt werden.



Die Reinigung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Chlorsulfonsäureester und Aluminiumbromid ergab bereits einen hohen Reinheitsgrad.

Einführung

zum Forschungsauftrag:

"Darstellung von isoparaffinfreien Kohlenwasserstoffen"

Eine große Anzahl technischer und wissenschaftlicher Probleme der Allgemeinen- und der Erdöl-Chemie benötigt zur Klärung wichtiger Fragen reine normale Kohlenwasserstoffe als Ausgangsmaterial. Besondere Bedeutung haben diese zwecks Herstellung künstlicher Fette für die menschliche Ernährung.

Die Reinigung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Chlorsulfonäureester und Aluminiumbromid ergab bereits einen hohen Reinheitsgrad.

Hannover, den 7. Juli 1944

BAG Taget

3896 HANNOVER

B e r i c h t

zum Forschungsauftrag: "Darstellung von isoparaffinfreien Kohlenwasserstoffen".

Kennwort: "Isoparaffinfreie Kohlenwasserstoffe"

Wehrmachauftrags-Nr.: B 4891-5540 (1957/25) IV/43

Tagebuch-Nr. S Rf 1168/43g vom 29.11.43

Bei der Weiterentwicklung der von Dornow gefundenen Nachweisreaktion für Isoparaffine konnte diese auf eine Empfindlichkeit von 0.1.....0.01% Isoverbindung gebracht werden.

Es wurden die mit Chlorsulfonsäureester und Aluminiumbromid gereinigten Paraffine nochmals einer genaueren Prüfung unterworfen, wobei sich ergab, daß sie schon von bedeutend größerer Reinheit als das Ausgangsmaterial waren, jedoch nicht als isomerenfrei angesprochen werden konnten. Es war deshalb von erheblichem Interesse, die^{se} Reinigung annähernd quantitativ zu verfolgen. Bei der Suche nach einer geeigneten Methode stießen 1) wir auf eine russische Arbeit von B.L. Moldawski u.S.E. Liwschitz, welche die von Schaarschmidt angegebene Reaktion des Antimonpentachlorids mit Isoparaffinen ausnutzt: Die Verfasser verwenden zur Bestimmung der Isomeren des Hexans und Octans, Antimonpentachlorid und titrieren unter Verwendung einer Bezugslösung (Bromat), das auf Grund der erfolgten Chlorierung gebildete Antimontrichlorid. Da jedoch in der angegebenen Arbeit erzielte Genauigkeit zu Zweifel Anlaß gab, wurde die Bestimmungsmethode einer Überprüfung unterzogen.

Es zeigte sich dabei, daß das benutzte Titrierverfahren für die angegebene Genauigkeit zu wenig reproduzierbar war. Darauf wurde es durch eine andere bekannte Bestimmungsmethode +) ersetzt, wobei sich im Blindversuch gut übereinstimmende Werte ergaben. Eine Anwendung des erwähnten Bestimmungsverfahrens für Isokohlenwasserstoffe ergab jedoch nicht die von den Verfassern angegebenen Resultate, vielmehr differierten die Werte teilweise erheblich. Es wurde daher vermutet, daß ein

1) Journ.f.allg. Chem. (russ.) 5 1935, 422-431

+) mit Thiosulfat

Zusammenhang ungefähr eines Reduktions-Oxydations-Systems zwischen dem Verhältnis von Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid auf den Verlauf der Reaktion bestehen können. Daher wurden Antimonpentachloridlösungen gleicher Konzentration mit verschiedenem Gehalt an Antimontrichlorid zur Reaktion benutzt, wobei das Verhältnis von Antimonpentachlorid (0,5 n Lösung) zu Antimontrichlorid zwischen 90 : 1 bis 0,4 : 1 variiert wurde. Es zeigte sich dabei, daß der Verbrauch an Antimonpentachlorid bei gleichem Gehalt an Isoverbindungen unbedingt von dem Verhältnis Antimonpentachlorid zu Antimontrichlorid beeinflußt wird und andererseits bei konstantem Titerverhältnis der Verbrauch an Antimonpentachlorid nicht dem Isomergehalt entsprach. Dies ist auch verständlich, da gefunden wurde, daß ein höherer Gehalt an Antimontrichlorid den Verbrauch an Antimonpentachlorid fördert und bei der Reaktion gerade Antimontrichlorid gebildet wird. Damit scheidet die Methode von Moldawski als quantitative Bestimmungsmethode für Isokohlenwasserstoffe aus.

Da es aber auf diesem Wege nicht möglich war, Aufschlüsse über den noch vorhandenen Rest an Isomeren in den Kohlenwasserstoffen zu erlangen, wurde die Darstellung von reinen Normalparaffinen angestrebt um künstliche Gemische mit Isoparaffinen herstellen zu können. Zu diesem Zwecke griffen wir das Verfahren der Reduktion von Aldehyden und Ketonen nach Kishner-Wolff auf. Zunächst wurden einige n-Kohlenwasserstoffe des Benzinsiedebereichs hergestellt, da die dafür benötigten Aldehyde am leichtesten zugänglich waren. So wurde z.B. aus Heptanal, (Önanthol) welches wir Dank der Freundlichkeit der Firma Haarmann & Reimer, Holzminden aus deren Restbeständen erhalten konnten - wegen der Gewinnung aus Ricinusöl ist der Aldehyd z.Zt. nicht im Handel - nach sorgfältiger Fraktionierung im Vakuum, wobei größere Verluste wegen der längeren Dauer der Fraktionierung auftraten, das Hydrazone hergestellt und dieses in n-Heptan größter Reinheit überführt. Da andere Aldehyde nicht oder nur in geringen Mengen zugänglich waren, wurde die Reduktion geeigneter Ketone versucht. Jedoch konnten weder die Hydrazone noch die Semicarbazone ohne Druckgefäß entsprechend reduziert werden. Versuche in Bombenrohren führten zu keinem Ergebnis, da die Drucksteigerung infolge der Stickstoffbildung zu plötzlich eintrat. Es

soll versucht werden, einen Autoklaven zu beschaffen und dann die Umsetzung in diesem durchzuführen.

Infolge der Unmöglichkeit geeignete Aldehyde und Ketone in größeren Mengen und ausreichender Reinheit aus dem Handel zu beziehen, wurden Versuche angesetzt, diese selbst auf synth. Wege herzustellen. Es wurden techn. reine Alkohole als Ausgangsmaterial benutzt. Sie wurden in einer 1 m langen Füllkörperkolonne unter Anwendung eines hohen Rückflußverhältnisses fein-fraktioniert und dann mit Chromsäurelösung oxydiert. Die Ausbeuten sind bei diesem Verfahren allerdings meist nicht sehr hoch, vor allem wegen der Schwierigkeit, die schon verhältnismäßig hochsiedenden Aldehyde aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Versuche, die Oxydation mit einer gleichzeitigen Wasserdampfdestillation zu verbinden, gaben kaum eine Verbesserung der Ausbeuten.

Die katalytische Dehydrierung von Alkoholen bei höheren Temperaturen von 300 - 400° am Kupfer oder Oxyden schien prinzipiell ungeeignet, da bei diesen Temperaturen die Gefahr einer Isomerisierung bereits erheblich ist, anderenteils die Reaktion sehr viel Spezialerfahrung zu ihrer Durchführung benötigt.

Eine andere Möglichkeit zu Aldehyden von Normalkohlenwasserstoffen zu kommen, bildet die Überführung der entsprechenden Kohlenstoffnitrile in ihre Aldehyde nach Stephen. (Red. mit Zinnchlorür). Diese Umsetzung soll mit guten Ausbeuten verlaufen, ist jedoch an das Vorliegen genügend reiner Fettsäuren gebunden. Eine Überprüfung der zugänglichen Fettsäuren zeigte jedoch, das dieselben auf Grund ihrer physikalischen Daten noch nicht einheitlich waren. In einem Falle (n-Caprylsäure) wurde die sorgfältig fraktionierte Säure in ihr Kupfersalz überführt und dieses aus Chloroform-Methanol umkristallisiert. Die daraus gewonnene Menge Säure schien rein gewesen zu sein, doch erwies sich dieser Weg für Gewinnung größerer Mengen als reichlich mühsam. Versuche aus der Industrie reine Fettsäuren zu bekommen, scheiterten, da die einschlägigen Firmen über keine Bestände an solchen verfügten.

Mit den gleichen Schwierigkeiten waren Versuche zur Darstellung von Ketonen durch Ketonisierung von Fettsäuren behaftet. Sie wurden in Anlehnung an die Verfahren von Easterfield und Taylor und Grün u. Mitarb. in 75% Ausbeute als "reine Ketone"

gewonnen. Augenblicklich laufen Versuche, dieselben zu K.W.-
stoffen zu reduzieren, wobei zunächst der größeren Übersicht-
lichkeit wegen das etwas langwierigere Verfahren nach Clemens
benutzt wird.

Es soll nun in Zukunft versucht werden, reine Fettsäuren
durch destillative Trennung ihrer Ester in wirksamen Kolonnen
als Ausgangsmaterial herzustellen, diese in die Ketone bzw.
Aldehyde und dann in die K.W.-stoffe zu überführen. Gleich-
zeitig sollen so gewonnene Ketone durch Grignardierung in
Karbhole überführt werden, und daraus die entsprechenden
Isokohlenwasserstoffe hergestellt werden (Pogacnik, Diss.
T.H. Berlin 1932) An so hergestellten künstlichen Gemischen
soll neben den Versuchen zur direkten Reinigung von Paraffinen
nach unserem Verfahren dieses auf seine Wirksamkeit überprüft
werden.



Sachbearbeiter:

Dr. Heinz Schünemann

A b s c h l u ß b e r i c h t .

zum Forschungsauftrag: "Darstellung von isoparaffinfreien Kohlenwasserstoffen".
 Kennwort: "Isoparaffinfreie Kohlenwasserstoffe"
 Wehrmachtsauftrags-Nr.: S 4891-5540 (1957/25)IV/43
 Tagebuch-Nr. S Rf 1168/43g vom 29.11.43

Auf Grund der von Dr. Dornow gemachten Beobachtung, daß Chlorsulfonsäureester, in Gegenwart von $AlBr_3$ ein spez. Reaktionsvermögen für tertiäre Kohlenwasserstoffe zeigt, wurden Versuche unternommen, diese Reaktion zu einem Reinigungsverfahren von Kohlenwasserstoffen auszubauen.

Es wurde dabei beobachtet, daß die Isoparaffin enthaltenen Kohlenwasserstoffe unter Abscheidung eines braunen, dickflüssigen und Aluminiumhalogenid enthaltenen Öles reagieren. In der Annahme, daß dieses Öl im Wesentlichen ein Umsetzungsprodukt der Isoparaffine ist, wurde versucht, durch Abtrennung dieser Ausscheidung Kohlenwasserstoffe, die frei von tertiären Kohlenwasserstoffen sind, zu gewinnen. Mit einer Entfernung der quaternären Kohlenwasserstoffe aus diesen Gemischen ist allerdings dabei nicht zu rechnen, doch sind deren Siedepunkte ausreichend von denen der Normal-Kohlenwasserstoffe entfernt, so daß eine Abtrennung bei dem derzeitigen Stand der Destillationstechnik durchaus möglich erscheint.-

Es wurden verschiedene Handelsparaffine mit $AlBr_3$ und Chlorsulfonsäureester umgesetzt und nach Abtrennung von dem Öl ein Kohlenwasserstoffgemisch erhalten, das auf Grund der von Dr. Dornow gefundenen Farbreaktion erheblich weniger Isoparaffine enthielt.

Um die Abnahme der Isoparaffine quantitativ verfolgen zu können, wurde das von B.L. Moldawski und S.E. Liwschitz (russ. Journal für allgemeine Chemie 5, 422-31, 1935) angegebene Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Isoparaffinen mit Hilfe von $SbCl_5$ herangezogen. Es wurde zu diesem Zwecke reinstes Heptan und Cyclohexan hergestellt und im Gemisch mit Isoparaffinen die Eignung der Methode untersucht, wobei sich zeigte, daß sie vollkommen unrichtige Werte ergab, wie das bereits in einem früheren

Bericht angegeben wurde. Es konnte daher nur mit der qualitativen Prüfung nach Dornow, als der z.Zt. empfindlichsten Reaktion auf diesem Gebiet, der Erfolg der Arbeiten weiter geprüft werden.

Da dieselbe im günstigsten Falle eine Empfindlichkeit von 0,01% zeigt, lag die Annahme nahe, daß entweder ein Teil der Iso-
paraffine noch nicht umgesetzt war oder aber, daß ein geringer Teil des ausgeschiedenen Reaktionsproduktes beim Aufarbeiten rückläufige Zersetzung erlitt. Es wurden deshalb die Versuche mit großem Überschuß an Reagenzien, wie auch unter mehrmaliger Wiederholung bei weitgehender Variation hinsichtlich Temperatur, Zeit und Konzentration durchgeführt, ohne zu einem völlig isomerenfreien Produkt zu gelangen. Und zwar war dies weder bei Hartparaffin noch bei Paraffinkohlenwasserstoffen niederen Siedebereichs möglich. Auch eine Absorption des ausgeschiedenen Umsetzungsproduktes an aktiver Tonerde, - wobei eine besonders milde Zersetzung des überschüssigen $AlBr_3$ eintrat, - brachte keinen wesentlichen Fortschritt.

Um die prinzipielle Möglichkeit des Reinigungsverfahrens überprüfen zu können, wurden Versuche angestellt, über die Ketone durch Reduktion nach Clemmenden (Gattermann 30. Aufl. S. 371; A. Müller Journ. chem. Soc. Ld. 127, 600); zu reinen Kohlenwasserstoffen zu gelangen. Ausgangsmaterial waren Fettsäuren der Deutschen Hydrierwerke, sowie natürliche Stearinsäure. Zur Gewinnung der Ketone wurden verschiedene Verfahren herangezogen (Easterfield+ Taylor Journ. chem. Soc. Ld. 99, 2298 (1911); N. Zelinski Mitarbeiter B. 57, S 1932 vergl. die Darstellung von Paraffinen M. Pogacnik Diss. T. n. Berlin 1932). Die durch Reduktion der Ketone gewonnenen Kohlenwasserstoffe erwiesen sich nicht als isoparaffinfrei.

Damit war die prinzipielle Prüfung der Möglichkeit der untersuchten Reaktion äusserst behindert. Die Darstellung reiner gradkettiger Fettsäuren würde zeitraubende synthetische Arbeit erfordern und wurde daher im Rahmen der Konzentration der Forschung zunächst abgebrochen.

Sachbearbeiter: Dr. Schünemann.

