

TITLE PAGE

14. Bericht über die bisherigen Versuche zur Isolierung
v. Olefinen aus Primärprodukten.
Report on experiments to date to isolate olefins
out of primary products. Dec. 23, 1943.

Frame Nos. 107 - 109

Oxo-Gesellschaft
23 DEZ 1943

Bericht
über die bisherigen Versuche zur Isolierung
von Olefinen aus Primärprodukten

Es sei vorweggenommen, daß es sich bei diesen Arbeiten lediglich um Orientierungsversuche für später vorzusehende Arbeiten handelte, mit- hin eine genaue Ausbutebestimmung nicht erfolgte. Sie gliedern sich in zwei Teile und zwar:

- 1) Isolierung von Olefinen aus Primärprodukten,
- 2) Herstellung von Olefinen aus Alkoholen durch Dehydratisierung

Zu 1): Das für diese Versuche verwendete Primärprodukt entstammte der Mittelrucksynthese und zeigte:

d_{20} : 0,7624 OH-Zahl: 14,3
Jodzahl: 49,4 SPL: 49,5%

Aus etwa 7 l dieses KW-Gemisches, umfassend einen Siedebereich von 150-300°C, wurden durch mehrmaliges Fraktionieren über eine Végreux- und Widmer-Kolonie unter Anwendung von etwa 15 mm Vakuum engsiedende Fraktionen herausgeschnitten, die ihrer Siedelage und sonstigen physikalischen Daten nach den K.W. ihrer Molekülgröße C₁₀ bis C₁₄ entsprechen. Die folgende Zusammenstellung enthält die ermittelten Kennzahlen dieser Fraktionen:

Fraktionen:	1	2	3	4	5
C-Zahl:	10	11	12	13	14
d_{20} :	0,7432	0,7417	0,7551	0,7661	0,7717
nD_{20} :	1,4181	1,4219	1,4261	1,4292	1,4317
Jodzahl:	69,4	61,5	55,6	50,5	45,6
OH-Zahl:	27,8	29,5	26,1	23,2	19,0

Es galt zunächst, aus diesen Fraktionen die in ihnen enthaltenden Olefine in möglichst großer Reinheit zu isolieren bei weitgehender Ausschaltung irgend welcher Strukturänderungen. Zwei Methoden haben sich anscheinend hierfür in der Praxis als brauchbar erwiesen und zwar:

- 1) Die Überführung der Olefine in die Dibromide nach Engler und Lehmann und Rückverwandlung in die Olefine durch Wiederabspaltung des Broms durch Zinkstaub und Eisessig oder Alkohol.
- 2) die Überführung der Olefine in ihre Quecksilberdoppelverbindungen mittels Hg-Acetat und deren Zersetzung durch verdünnte Mineralsäure.

Für unsere Untersuchungen wurde die letztere angewandt. Das hier zu benötigte Quecksilbersalz wurde aus vorhandenem Hg Cl_2 selbst hergestellt. Die ersten Versuche wurden mit Fraktion 3, Jdzahl: 55,6 entspr. 36,8% Olefine, durchgeführt.

- a) 188 g Primärprodukt (=69,2 g C_{12} -Olefin) mit 250 cm³ Amylalkohol verdünnt und nach Zusatz von 131 g Hg-Acetat 2 Std. geschüttelt. Die Aufarbeitung liefert ein Produkt mit JZ = 72,5.

Die Ursache für die nur geringe Olefinanreicherung kann sein: Verwendung von nicht einwandfreiem Hg-Acetat; zu kurze Reaktionszeit; Verwendung von Amylalkohol an Stelle von CH_3OH , Abtrennung der Paraffine anstatt durch Vakuum-Destillation durch eine Wasserdampfdestillation; Benutzung von NaCl statt NaBr. Der nächste Versuch wurde unter Berücksichtigung der aufgezeigten Mängel durchgeführt.

- b) 205,6 g Primärprodukt (= 75,5 g C_{12} -Olefin) nach Vermischung mit 250 cm³ Butylalkohol mit 150 g Hg-Acetat (Kierck) zur Umsetzung gebracht. Das Endprodukt zeigte JZ = 82,2.

Das angestrebte Ziel, ein paraffinfreies Olefin zu erhalten, wurde auch im letzten Falle bei weitem nicht erreicht. Der nächste Versuch wurde mit Fraktion 2, Jdzahl: 61,5 entspr. 37,4% C_{11} -Olefin, durchgeführt.

- c) 250 cm³ Primärprodukt, mit 500 cm³ CH_3OH + 160 g Hg-Acetat 2-3 Std. geschüttelt. Erhalten wurde ein Endprodukt mit JZ = 95,0.

Die Quecksilberacetatmethode, die meines Wissens bisher nur auf Olefinmische bis zu C_8 angewandt wurde, ist offensichtlich auf die höhermolekularen Stoffe, die zudem in wesentlich verdünnter Form vorlagen, nicht ohne weiteres übertragbar. Die Versuche mit den eingangs erwähnten Fraktionen des Primärproduktes wurden darum nicht fortgesetzt, statt dessen solche aufgenommen, die die Herstellung von Olefinen aus Alkoholen durch Dehydratisierung bezweckten.

Zu 2.): Bei den verwendeten Alkoholen handelte es sich um Produkte der Oxo-Synthese mit Reinheitsgraden bis zu 98%. Ihre Molekülgröße entsprach den C-Zahlen 10 bis 14. Zunächst wurde versucht, die bekannten Wasserabspaltungskatalysatoren (Zinkchlorid, Phosphorsäure, Aluminiumoxyd usw.), die gleichzeitig auch polymerisierend wirken, durch andere zu ersetzen. Zur Anwendung gelangte nach G a t t e r m a n n hergestellte p-Toluolsulfonsäure,

die aber selbst bei Temperaturen von 200-250° sehr schlechte Olefinausbeuten ergab. Es wurde deshalb auf Zinkchlorid zurückgegriffen und die günstigsten Reaktionsbedingungen zu ermitteln versucht, unter denen die Olefinbildung vor sich geht. Eine Ausbeutebilanz bei einem C₁₁-Alkohol ergab:

angew.: 790 g Alkohol, OH-Z = 320;
Kator: Zn Cl₂ (115 g); Temp.: 230°.

Roholefin: 623 g, Jodzahl = 137,3, entspr. 83,5%
Rückstand: 166 g (=21%), JZ = 116,3; OH-Z = 0; Mol.Gew. = 278.

Das erhaltene Olefin wurde daraufhin in der schon geschilderten Weise mit H₂-Acetat von den Begleitstoffen abzutrennen versucht:

Angew.: 50 g Olefingemisch (= 41,7 g C₁₁-Olefin), mit 95 g H₂-Acetat (zuvor in 200 cm³ CH₂Cl₂ gelöst) 2 Std; geschüttelt.

Die Aufarbeitung liefert ein Produkt mit JZ = 156,9 = 95,3% Olefin und OH-Z = 15,3, entspr. 4,7% Alkohol. Eine völlige Abtrennung von den sauerstoffhaltigen Verbindungen ist also nicht restlos gelungen, in einem solchen Produkte würde man eben diese letzten Anteile mit Na-K-Legierung entfernen können.

Diese Versuche werden, soweit Betriebsanalysen nicht vorliegen, auf die höheren Homologen der Alkohole ausgedehnt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß versucht wurde, in einer größeren Menge Primärprodukt auf dem Wege über die Ozonide und Abbau derselben zu den entsprechenden Fettsäuren Aussagen über die vorliegenden Olefine machen zu können. Daß dieser Versuch nicht ganz gelang, dürfte daran gelegen haben, daß 1.) der Olefingehalt des Primärproduktes mit 30% zu niedrig und damit die Menge der zu erwartenden Fettsäuren ebenfalls zu gering war und 2.) die Aufarbeitung des Ozonisierungsproduktes nur in Anteilen von 15 g erfolgen konnte, weil die vorhandene Menge H₂O₂ eine Aufarbeitung auf einmal nicht zuließ. Hierdurch standen die Ozonide, die an sich schon ziemlich unbeständig sind, zu lange herum und würden zum Teil zersetzt. Sobald uns bessere Ausgangsmaterialien zur Verfügung stehen, werden die Versuche auch in dieser Richtung wieder aufgenommen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die bekannte Quecksilberacetatmethode der Olefinabtrennung von Paraffinen, die bisher nur bei niedermolekularen Stoffen angewandt worden ist, bei Berücksichtigung besonderer Maßnahmen auch auf die höhermolekularen K.W. mit Erfolg benutzt werden kann.