

000328

1. März 1943

bt. HL-Rg/Ps

7.4. 43/314

Die Olefinsynthese unter Verwendung einer mittels Brom dehydrierten C7-Fraktion des A.K. Benzins und einige damit im Zusammenhang stehende konstitutionelle Fragen.

Wie schon vor längerer Zeit berichtet wurde /31.III.4/ gelingt die Dehydrierung von Paraffinen glatt und in guter Ausbeute, wenn man in Anwesenheit von Halogenen, beispielsweise Chlor oder Brom bei erhöhten Temperaturen /ca. 500°C/ und Katalysatoren /z.B. Sterkamol, Bauxit, Bimstein usw./ arbeitet. Einige aus den erhaltenen Reaktionsprodukten hergestellte Ole ergaben eine ausgesprochen schlechte Polhöhe /Tab. 1/ ausserdem waren die Ausbeuten an Ol sehr mässig. Um die Ursache hierfür festzustellen, wurde eine Serie neuer Versuche durchgeführt, über die nachstehend berichtet werden soll.

Eine hydrierte C7-Fraktion des A.K. Benzins mit einer J.Z.O. wurde mit Brom über Sterkamol sowie Bimstein dehydriert, ferner ein I.G.-Heptan ebenfalls über Bimstein mit Brom dehydriert. Einzelheiten über die Versuchsbedingungen siehe Tab. 2.

Die Reaktionsprodukte mit einem ungefähren Olefingehalt von 30% wurden nun zur Olefinsynthese eingesetzt, über deren Verlauf Tab. 3 nähere Angaben macht.

Bestätigt werden bei Probe A und B - Ausgangsprodukt hydr. A.K. Benzin - die schon früher gefundenen schlechten Ausbeuten von nur 30% und tiefer, bezogen auf den anfänglichen Olefingehalt. Auch die Polhöhen sind sehr schlecht - 2,6 gegen ungefähr 1,6 bei normalen endständigen C7-Olefinen-. Demgegenüber über ist die unter Verwendung eines mittels Brom dehydrierten n-Heptans durchgeführte Olefinsynthese in allen Phasen besser, die Ausbeute liegt bei 54% bezogen auf die eingesetzten Olefine, auch die Polhöhe weist einen Anstieg um 0.2 Einheiten auf.

Dies verschiedene Verhalten des hydrierten A.K. Benzins einerseits und des n-Heptans andererseits nach der Dehydrierung mit Brom kann etwa folgendermassen gedeutet werden: in einer Arbeit von Koch und Hilberath sind die Ausbeuten an Schmieröl und dessen Konstanten bei Verwendung von

1- bzw. 2- Hepten angegeben. Ein Öl aus reinem 2-Hepten besitzt eine Vph von 2,43 bei einer Ausbeute von 75% bezogen auf eingesetzte Olefine, sowie einer V50 = 26 cSt. Die Dichte beträgt 0,837. Vergleicht man mit diesen Werten die Zahlen des Oles C, das aus dehydriertem n-Heptan hergestellt wurde, so zeigen Vph und Ausbeute eine größenordnungsmäßig recht befriedigende Übereinstimmung. Allerdings ist die Dichte höher /0,861/ ebenfalls die V50 /ca.60 cSt./. Es dürfte dies darauf zurückzuführen sein, dass neben 2-Heptan noch beträchtliche Mengen 3-Hepten entstanden sind, was durch eine weitere Verschlechterung der Qualität zwangslösig erklärt würde. Es könnte diese Vermutung auch durch einen oxydativen Abbau des Olefingemisches erhärtet werden, wie weiter unten noch gezeigt wird.

Vergleicht man nun die Konstanten der Oles A u und B hiermit, so fallen sofort das starke Absinken der Ausbeuten, die schlechtere Vph und höheren Viskositäten auf. Die Dichten sind in beiden Fällen etwas gesunken, in den anderen praktisch gleich geblieben. Zieht man nun Vergleiche mit den Ergebnissen von Koch und Hilberath, so haben diese gefunden, dass Olefine mit einer Doppelbindung an einer Verzweigung besonders schlechte Ole sowie Ausbeuten ergeben. Rückschliessend wäre also anzunehmen, dass die geringen Ausbeuten und Ole aus der C7-Fraktion des A.R.-Benzins auf die sicher dort ursprünglich vorhandenen gewesenen verzweigten Paraffine (oder vor der Hydrierung: Olefine) zurückzuführen sind, die mit Brom zu den entsprechenden Olefinen dehydriert wurden. Eine Isomerisierung während der Reduktion mit Halogen ist also weitgehend unwahrscheinlich da sonst das n-Heptan ebenfalls eine schlechte Ausbeute usw. ergeben haben müsste. Für eine von der Doppelbindung weit entfernte Verzweigung - solche Produkte geben nach K. und H. noch relativ gute Ole - liegen keine Anzeichen vor, ihre Bildung unter den Versuchsbedingungen ist auch weitgehend unwahrscheinlich, vorallem thermodynamisch. In einer kürzlich erschienenen Patentmeldung der I.G. wird sogar ein Verfahren beschrieben, das aus

Isobutylchlorid unter Abspaltung von HCl bei Temperaturen über 500° n-Butylen gewinnt, also ein Vorgang bei dem aus iso-Verbindungen gradkettige Olefine entstehen.

Andererseits wird in einer kürzlich erschienenen Arbeit von P-Baumgarten an der Doppelbindung auf die kusest leichteste Verschiebbarkeit der Doppelbindung in gradkettigen Olefinen sogar in der Kälte z.B. unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure hingewiesen.

Es scheint daher gesichert zu sein, daß aus n-Paraffinen bei der Dehydrierung mit Halogenen und Temperaturen über 450° keine verzweigten Olefine gebildet werden. Dagegen ist sehr wahrscheinlich, dass die Doppelbindung in den vorhandenen gradkettigen Olefinen nicht oder nur in sehr geringem Maße in 1-Stellung anwesend ist, bei Hepten werden praktisch nur 2- und 3-Olefine entstanden sein.

Um diese Frage weiter zu klären wurde ein mit Isobrom dehydriertes n-Hepten mit einem Olefingehalt von 31% nach der im Hptl. entwickelten Methode des oxydativen Abbaues durch HNO₃ (Ber. vom 15.VI.42),- hierbei tritt eine Sprengung des Moleküls an der Doppelbindung ein und es werden zwei Moleküle Kohlen Säure mit zusammen gleicher C-Zahl entsprechend dem vorhandenen Olefin gebildet- analysiert. Von den theoretisch möglichen Kohlen Säuren mit 2-15 C-Atomen konnten alle aufgefunden werden. Da die Versuchsführung sich eng an die in dem oben erwähnten Bericht angegebene Ausführung der Methode anlehnt, sei hier auf die Wiedergabe von Einzelheiten verzichtet.

Interessant war es nun, dass die Säuren bis zu 5 C-Atomen und oberhalb 10- C Atomen in nur geringem Masse festgestellt werden konnten. Mengenmäßig ergeben sich 30% dies entsprach also der Ges. Menge sämtlicher ursprünglich vorhanden gewesener 1 bis 5-Olefinen Von der C₆-Säure wurden ca. 7-8% gefunden, an C₇-Säure lagen gleichfalls annähernd 8% vor, während von der C₈-Säure knapp 40% festgestellt wurden.

000331

- 4 -

Von der C₉- und C₁₀- Säure war wieder jeweils weniger nachzuweisen.

Die analoge Aufarbeitung eines mittels Brom dehydrierten n-Heptans ergab mit Sicherheit das Vorhandensein von C₃-, C₄-, und C₅- Säure. Hieraus wäre auf die Bildung von 2- und 3 Hepten bei der Dehydrierung zu schliessen, was schon oben erwähnt wurde. C₆-Säure konnte nicht gefunden werden, auch C₂-Säure war nur wenig nachzuweisen, doch bedürfte diese Analyse der Wiederholung, da infolge zu geringer Mengen an Ausgangsmaterial die letzten Feinheiten bei der Trennung der einzelnen Säuren nicht angewandt werden konnten.

Damit konnte die bereits geäußerte Vermutung, dass die Doppelbindung bei entbromierten bzw. mit Halogen dehydrierten Produkten weitgehend mittelständig vorhanden sein würde, auch analytisch bzw. präparativ bestätigt werden.

W. H. H. H.

000332

Tabelle I.

S. nthese mit dehydrierten Fraktionen.

<u>Einsetzprodukte:</u>	<u>Olefin-</u> <u>gehalt</u>	<u>Blausäure</u> <u>bezog. auf</u> <u>Olefine</u>	<u>VpH</u>	<u>V50</u>	<u>D20</u>
Mit Brom dehydr. 87 Fraktion über Al ₂ O ₃	27%	20%	-	-	-
Mit Chlor dehydr. Ceten über Eimstein	68%	70%	1.77	15.32	0.861
Mit Brom dehydr. 87 Fraktion über Cetanol	18%	25%	3.24	6.79	0.876
Mit Brom dehydr. 87 Fraktion über Eimstein	24%	13%	2.77	6.71	0.928

Tabelle II.

Versuchsbedingungen bei der Dehydrierung mit Brom

<u>Einsetzpro.</u>	<u>Reaktions-</u> <u>temp.</u>	<u>Kontakt</u> <u>Belastg./h</u>	<u>Kontakte</u>	<u>Druck</u> <u>in mm</u> <u>abs.</u>	<u>CO₂-</u> <u>aktions-</u> <u>prod.</u>	<u>Olef-</u> <u>gehalt</u>	<u>us-</u> <u>beute</u> <u>in Gw-</u> <u>z</u>
87 aus A.K. Benzin hydr.	540°	400 Vol %	Eimstein	150mm	0,743	28%	ca 98%
87 aus A.K. Benzin hydr.	540°	300 Vol %	"	"	0,750	34%	ca 97%
n-Heptan	540°	400 Vol %	"	"	0,720	26,5%	ca 98%

Tabelle III

<u>Probe</u>	<u>Restolef.</u> <u>bez. auf</u> <u>Ges.Olef.</u>	<u>Blausäure</u> <u>bez. auf</u> <u>Ges.Olef.</u>	<u>D20</u>	<u>V50</u> <u>70</u>	<u>VpH</u>
A	10%	25%	0,866	12,4	2,66
B	14%	31%	0,851	8,5	2,66
C	6%	54%	0,861	8,1	2,46