

000162

Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim a. d. Ruhr

000163

2810 - 30/6.01 - 2 000105

000164

BEITRAG ZUR KENNNTNIS DER
KATALYTISCHEN ISOMERISIERUNG
VON OLEFINEN.

DISSERTATION
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
der Technischen Hochschule zu
Prag.

Tag der mündlichen Prüfung:

7. VII

1942

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Herbert Richter
aus Karwin.

0001656

Berichterstatter: Prof. Dr. Brass

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Waldmann

Tag der mündlichen Prüfung: 7. XII. 1942

mit Auszeichnung

000166

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

000167

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn
Geh.Reg.-Rat Prof.Dr.Franz F i s c h e r in der Zeit von
September 1940 bis Juni 1942 im Kaiser-Wilhelm-Institut
für Kohlenforschung zu Mülheim a.d.Ruhr mit Mitteln des
Institutes ausgeführt.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Geh.Reg.-Rat Prof.Dr.
Franz F i s c h e r bin ich für das meiner Arbeit bewiesene
Interesse zu grossem Danke verpflichtet.
Herrn Abteilungsleiter Dr.Herbert K o c h möchte ich an
dieser Stelle für die mir erteilten wertvollen Ratschläge
bei der Durchführung der Arbeit und bei der Abfassung des
Manuskriptes meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Einleitung.....	1
I. Isomerisierung von Butenen.....	3
Literaturübersicht über die Dehydratisierung von Butanolen...	3
Literaturübersicht über die Isomerisierung von Butenen.....	15
Berechnung der Gleichgewichtslage der isomeren Butene auf Grund thermischer Daten.....	27
Beschaffung der Ausgangsprodukte für die eigenen Versuche...	30
Analytische Methoden.....	31
A. Wanderung der Doppelbindung ohne Verzweigung des Kohlenstoffskelettes.....	37
1.) Versuche im Autoklaven.....	39
a.) Aluminiumoxyd als Katalysator.....	40
b.) Kogasinsynthesekontakt als Katalysator.....	44
2.) Strömungsversuche.....	47
a.) Bestimmung der Gleichgewichtslage der n-Butene über einem Kogasinsynthesekontakt bei 190°.....	49
b.) Aktivkohle als Isomerisierungskatalysator.....	53
c.) Aktivkohle als Dehydrierungskatalysator.....	55
B. Verzweigung des Kohlenstoffskelettes.....	58
1.) Phosphorhaltige Kontakte und Chromoxyd als Katalysator...	58
2.) Aluminiumoxyd als Katalysator.....	66
3.) Kinetische Betrachtung zur Verzweigungsreaktion.....	71
4.) Dehydratisierung von Butanol-1 über Aluminiumoxyd.....	74
II. Isomerisierung von Penten-1 und n-Hexenen.....	76
Literaturübersicht über die Isomerisierung von Pentenen...	76
Literaturübersicht über die Isomerisierung von Hexenen.....	78
Beschaffung der Ausgangsprodukte für die eigenen Versuche...	82
Analytische Methoden.....	85

A. Wanderung der Doppelbindung ohne Verzweigung des Kohlenstoffskelettes.....	87
1.) Versuche im Autoklaven.....	87
a.) Kogasinsynthesekontakt als Katalysator.....	87
b.) Aluminiumoxyd als Katalysator.....	89
c.) Wirkung von Kupfer in Anwesenheit von molekularem Wasserstoff.....	90
2.) Strömungsversuche.....	94
a.) Aktivkohle als Katalysator.....	94
b.) Dehydrierung und Aromatisierung von n-Hexan.....	97
B. Verzweigung des Kohlenstoffskelettes.....	100
1.) Isomerisierung von Hexen-2 über Aluminiumoxyd.....	100
2.) Isomerisierung von Penten-1 über Aluminiumoxyd.....	103
<hr/>	
III. Aufbereitung eines an einem Eisenkatalysator hergestellten Synthesebenzins.....	106
1.) Isomerisierung im Autoklaven bei 250° über Al ₂ O ₃	106
2.) Isomerisierung und Spaltung bei 400° über Al ₂ O ₃	109
<hr/>	
IV. Bestimmung von α -Olefinen neben β -Olefinen.....	113
1.) Analytische Auswertung der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Olefine mit Peressigsäure.....	115
2.) Bestimmung des α -Olefingehaltes durch die Reaktion mit Merkurisalz.....	118
3.) Abtrennung der α -Olefine aus einer Wassergasbenzinfraction mit Merkuriazetat in Eisessiglösung.....	121
<hr/>	
V. Das Verhalten von Butenen unter den Bedingungen der Benzinsynthese.....	124
1.) Kritik der in der Dissertation von E. Ruschenburg beschriebenen Ergebnisse.....	124
2.) Eigene Versuche.....	126

* 000170

3.) Beziehungen zwischen den Synthesebedingungen und dem
Olefincharakter bei der Benzinsynthese.....132

VI. Theorie des Reaktionsverlaufes bei Kohlenwasserstoff-
reaktionen.....134

Zusammenfassung.....145

Schrifttum

Einleitung.

In der aliphatischen Grossindustrie besteht der Wunsch, über chemisch möglichst einheitliche Ausgangsmaterialien zu verfügen, da nur dann ein einheitlicher Reaktionsverlauf bei verhältnismässig leicht zu übersehenden optimalen Bedingungen zu erwarten ist. Dieser Wunsch kann z.B. dann nicht erfüllt werden, wenn der zur Verfügung stehende Rohstoff ein unentwirrbares Gemisch der Isomeren darstellt.

Oft unterscheiden sich die aus den einzelnen Isomeren gebildeten Reaktionsprodukte wesentlich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. So wurde durch Untersuchungen von H. Koch und F. Hilberath (1) klargelegt, dass α -Olefine bei der Polymerisation mit Aluminiumchlorid ein bedeutend höherwertiges Schmieröl liefern als β -Olefine. Da als Ausgangsmaterial für diese Schmierölsynthese häufig ein Gemisch verschiedener Olefine vorliegt, ist es von Interesse, über die Bedingungen unterrichtet zu sein, unter denen eine Umwandlung der Isomeren in einander (Isomerisierung) möglich ist. Bei Einhaltung dieser Isomerisierungsbedingungen wird sich das thermodynamische Gleichgewicht der unter den betrachteten Bedingungen ineinander überführbaren Isomeren einstellen. In diesem Gleichgewichte herrscht, wie später genauer ausgeführt, das Isomere mit der kleinsten freien Energie vor. Da die Temperaturabhängigkeit der freien Energie für die einzelnen Isomeren verschieden ist, wird die Lage des Gleichgewichtes durch die Temperatur verschoben. Wenn bei einer Temperatur, bei der

Isomerisierung möglich ist, das erwünschte Isomere eine bedeutend kleinere freie Energie hat als die anderen Isomeren, dann wird das Gleichgewicht weitgehend zu seinen Gunsten verschoben sein und es kann in befriedigender Reinheit durch Isomerisierung gewonnen werden. Bei ungünstiger Lage des Gleichgewichtes kann eine vollständige Umwandlung in das gewünschte Isomere dadurch erzwungen werden, dass dieses dem Gleichgewichtsgemisch durch chemische Reaktion oder durch physikalische Abtrennung (z.B. Destillation) kontinuierlich entzogen wird.

Eine andere Möglichkeit, ein einheitliches aliphatisches Material zu erhalten, ist, bei dessen Bildung Bedingungen einzuhalten, bei denen die Bildungsgeschwindigkeit des gewünschten Isomeren bedeutend grösser ist, als die der anderen Isomeren. Das vorwiegend entstehende Isomere braucht in diesem Falle durchaus nicht das bei der gewählten Temperatur energieärmste zu sein. Nach der Ostwaldschen Stufenregel soll sogar bevorzugt das energiereichste Produkt entstehen. Wenn auf Grund der grössten Bildungsgeschwindigkeit ein einheitliches Material erhalten werden soll, darf bei den hierzu eingehaltenen Bedingungen keine Isomerisierung möglich sein, da sich ja dann das für die herrschende Temperatur geltende Isomerengleichgewicht einstellen würde.

Die Frage der Entstehung der verschiedenen Isomeren interessiert nicht nur bei der Herstellung von Zwischenprodukten, sondern auch bei der Herstellung von Fertigprodukten. Es ist z.B. bekannt, dass Kohlenwasserstoffe mit verzweigtem Kohlenstoffskelett eine höhere Klopffestigkeit besitzen als solche mit normalen Ketten. Die Wirksamkeit vieler Spalt- und Reformingprozesse besteht zum Teil darin,

dass das gebildete Benzin einen hohen Gehalt an Iso-
kohlenwasserstoffen besitzt. (155,157)

Die Aufgabe vorliegender Arbeit ist es, die Bedin-
gungen festzustellen, unter denen eine Isomerisierung
von Olefinen möglich ist. Untersucht wurden einheitli-
che Monoolefine des C_4 , C_5 und C_6 -Bereiches, die aus
einem olefinreichen Kogasin isoliert worden waren. Die
Versuchsergebnisse sind entsprechend der erzielten Iso-
merisierung (A. Wanderung der Doppelbindung ohne Verzwei-
gung des Kohlenstoffskelletes. B. Verzweigung des Koh-
lenstoffskelletes.) in zwei Gruppen zusammengefasst.

Schliesslich sollte versucht werden, auf Grund der
beobachteten und der in der Literatur beschriebenen Reak-
tionen von Kohlenwasserstoffen, ein einheitliches Bild
für den möglichen Reaktionsmechanismus zu gewinnen.

I. Isomerisierung von Butenen.

Literaturübersicht über die Hydratisierung von Butanolen.

Bei der katalytischen Dehydratisierung von Alkoholen
ist häufig beobachtet worden, dass nicht nur jene Olefine
entstehen, die durch Abspaltung der Elemente des Wassers
von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen gebildet werden,
sondern dass auch isomere Olefine auftreten. Die Butyl-
alkohole sind die einfachsten Alkohole, bei deren Dehy-
dratisierung das Auftreten isomeren Olefine möglich ist.
Gillet (4) stützte experimentell die Ansicht, dass in der
ersten Phase der Reaktion das zu erwartende Olefin ent-
steht, das dann sekundär durch katalytische Einflüsse
in das Isomere umgelagert wird. Für die vorliegende Unter-

suchung über die Isomerisierung der Butene war daher die Kenntnis der in der Literatur vorliegenden Beobachtungen über die Dehydratisierungsprodukte von Butylalkoholen von Interesse.

In nachfolgender Literaturübersicht sind die Angaben, die sich auf den gleichen Alkohol und den gleichen Kontakt beziehen, chronologisch geordnet. Falls Angaben zugänglich sind, ist in Stichworten die Analyseermethode gekennzeichnet.

Dehydratisierung von Butanol-1.

Katalysator	Temp. °C	cis	trans	iso	Analyseermethode	Autör
$H_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$	10%	90%	-	-	Dichlorbutane	2
60% H_2SO_4	150°	0,1%	31,5%	68,4%	Dibromide Reakt.m.KJ	3
60% H_2SO_4	etw.	35%	65%	-	Epoxybutane Dest.	7
$Al_2(SO_4)_3$	300°	etw.	hauptsächl.	-	Dibromide Dest.	4
$Al_2(SO_4)_3$	53%	47%	-	-	Dibromide Dest. 15mm	5
$Al_2(SO_4)_3$	400°	etw.	hauptsächl.	-	Dibromide Dest.	6
$Al_2(SO_4)_3$	400°	10%	90%	-	Dichlorbutane	2
Konz. H_3PO_4	350°	-	hauptsächl.	-	Dibromide Dest.	8
H_3PO_4 auf Bimsstein	350°	etw.	hauptsächl.	-	Dibromide Dest.	9
H_3PO_4 auf Bimsstein	300°	etw.	hauptsächl.	-	Dibromide Dest.	4
H_3PO_4 auf Bimsstein	275°	10-15%	85-90%	-	Dibromide Dest. b. hydr. rein. n.	10
H_3PO_4 auf Bimsstein	400°	19,1%	33,2%	47,7%	Dibromide Reakt.m.KJ	3
H_3PO_4 auf Bimsstein	400°	27,5%	72,5%	-	Olefine Dest. Hydrol. d. Monov brombutane	11
H_3PO_4 auf Al_2O_3	250°	45%	55%	-	Olefine Dest.	11
"	"	(25%)	(63%)	-	Dibromide Dest.	11

Katalysator	Temp. °C	cis ^β trans iso			Analysemethode	Autor
H ₃ PO ₄ auf Diatomeenerde	300°	12- 35%	65-88%	-	Olefine Dest.	12
H ₃ PO ₄ auf Al ₂ O ₃	427°	20- 30%	70-80%	-	Olefine Dest.	13
HPO ₃	300°	etw. hauptsächl.			Dibromide Dest.	4
P ₂ O ₅	300°	etw. hauptsächl.			Dibromide Dest.	4
P ₂ O ₅	130°	0,2%	30,1%	69,7%	Dibromide Reakt.m.KJ	3
P ₂ O ₅		etw. hauptsächl.				13
AlFO ₄	320°	73%	-	27%	H ₂ SO ₄ +1/2 H ₂ O Hydr.Cu.280°	14
AlFO ₄	350°	haupt.	etwas	-	Dibromide Dest.	4
AlFO ₄		80-90%	etwas	-	Dibromide Dest.	6
AlFO ₄	450°	56%	14,8%	29,2%	Dibromide Reakt.m.KJ	3
CrFO ₄	350°	haupt.	etwas	-	Dibromide Dest.	4
Infusoriener- de + Ton	400°	etw. hauptsächl.			Dibromide Dest.	15
japan.Ton	300°	13- 33%	66-87 %	-		16
ZnCl ₂		12%	88 %	-	H ₂ SO ₄ +1/2H ₂ O Dibromide Dest.	17
ThO ₂	400°	40%	66%	-		18
Al ₂ O ₃	500°		30 %	70%	H ₂ SO ₄ +1/2H ₂ O	19
Al ₂ O ₃	350°	haupt.	etwas	-	Dibromide Dest.	4
Al ₂ O ₃ auf Bimsstein	375°	etw. hauptsächl.				20
Al ₂ O ₃		78%	22%	-	Dibromide Dest. 15mm	5
Al ₂ O ₃	250°	haupt.	etwas	-	Dibromide Dest. b.Hydr.rein.n- Butan	10
Al ₂ O ₃	350°	65%	35%	-	Bromierungsge- schw. in CCl ₄	21
Al ₂ O ₃	350°	72,9%	15,0%	12,1%	Dibromide Reakt.m.KJ	3
Al ₂ O ₃	340°	68%	12%	20%	Dibromide Dest. 50mm	22
Al ₂ O ₃	410°	59%	41%	-	Dichlorbutane	2

Katalysator	Temp.	α	cis ^{β}	trans	iso	Analysenmethode	Autor
Al_2O_3	400°	100%	-	-	-	Olefine Dest.	23
Al_2O_3	427°	100%	-	-	-	Olefine Dest.	12
Al_2O_3	400°	haupt.	-	-	-	Olefine Dest.	24
Al_2O_3 mit $NaHCO_3$ gew.	380°	89%	11 %	-	-	Dibromide Dest. Oxyd. zu Diazetyl	25
Al_2O_3 mit $Al_2(SO_4)_3$ gew.	380°	8%	92 %	-	-	Dibromide Dest.	25
Al_2O_3 mit Dest. H_2O gew.	380°	30%	70 %	-	-	Dibromide Dest.	25
Al_2O_3 durch Erhitzen d. vorst. Kontaktes auf 650°	380°	80%	20 %	-	-	Dibromide Dest.	25
Al_2O_3 aus $Al_2(SO_4)_3 + Na_2CO_3$	380°	90%	10 %	-	-	Dibromide Dest.	25
Al_2O_3	400°	85%	15 %	-	-	Olefine Dest.	26
Pyrolyse des Tetramethylammoniumhydroxyd.	250°	100%	-	-	-	Olefine Dest.	56
Pyrolyse des Azetates	500°	100%	-	-	-	Olefine Dest.	27

Dehydratisierung von Butanol-2.

Katalysator	Temp.	α	cis ^{β}	trans	iso	Analysenmethode	Autor
60 % H_2SO_4	130°	-1,1%	43,1%	58,0%	-	Dibromide Reakt.m.KJ	3
60 % H_2SO_4	?	38%	62%	-	-	Olefine Dest. d. ersten 15% verworfen	28
konz. H_2SO_4	100°	etw.	hauptsächl.	-	-	Olefine Dest.	29
63 % H_2SO_4	120°	etw.	hauptsächl.	-	-	Olefine Dest.	26
86 % H_3PO_4	120°	etw.	hauptsächl.	-	-	Bromierungs- geschw. in CCl_4	21
85 % H_3PO_4	120°	-2,1%	42,2%	59,9%	-	Dibromide Reakt.m.KJ	3
H_3PO_4	210°	haupt.	-	-	-	Dibromide Dest.	29
H_3PO_4 auf Bimsstein	340°	15,2%	37,4%	47,4%	-	Dibromide Reakt.m.KJ	3
H_3PO_4 auf Bimsstein	400°	47,5%	52,5%	-	-	Olefine Dest.	11

Katalysator	Temp.	α	cis	trans	iso	Analysemmethode	Autor
P ₂ O ₅ auf Bimsstein	450°		28 %		72%	Verseifen des Monojodides	40
Roter P.	360°		auch n-Buten			Verseifen des Monojodides	41
AlPO ₄	310°	31,5%	-	-	68,5%	H ₂ SO ₄ +1/2 H ₂ O Hydr. Cu 280°	14
Porzellan-erde	510°		17 %		83%	Verseifen des Monojodides	19
Jap. Erde	350°		etwas		haupt.		42
ZnCl ₂			haupt.		etw.	Dibromide Dest.	43
ZnCl ₂			20 %		80%	H ₂ SO ₄ +1/2 H ₂ O Dibromide Dest.	17
ZnCl ₂			33 %		66%	H ₂ SO ₄ +5 Gew. teile H ₂ O	45
ZnCl ₂			etw. 7 %	13%	80%	Dibromide Dest. Spaltungsgeschw. mit KOH	44
ZnCl ₂	450°				100%	Verseifen des Monojodides	40
ZnCl ₂	360° 550°		25 %		75%	Verseifen des Monojodides	19
Jod			auch n-Buten				46
Graphittä- gelmasse	550°		33 %		66%	H ₂ SO ₄ +1/2 H ₂ O	47
Graphittä- gelmasse od. Al ₂ O ₃	550°				100%	H ₂ SO ₄ +1/2 H ₂ O Verseifen des Monobromides	19
Graphit	500°	etw.	Rest		55%	H ₂ SO ₄ +2/3 H ₂ O Dibromide Dest.	38
Al ₂ O ₃	500°	etw.	Rest		70%	H ₂ SO ₄ +2/3 H ₂ O Dibromide Dest.	38
Al ₂ O ₃ auf Bimsstein	500°	3 - 30 %			haupt.	50% H ₂ SO ₄ Dibromide Dest.	48
Al ₂ O ₃	300°				100%	Hydr. reines Isobutan	10
Al ₂ O ₃	400°				100%	Olefine Dest.	23
Graphittä- gelmasse			etw.		haupt.	Olefine Dest.	35
Al ₂ O ₃	400°		5 %		95%	Olefine Dest.	35

Dehydratisierung von Tertiär Butylalkohol.

Katalysator	Temp.	n-But.	iso-But.	Analysemmethode	Autor
konz. H_2SO_4	83°	-	100 %	$H_2SO_4 + 1/2 H_2O$	49
konz. H_2SO_4			haupt.	Olefine Dest. Gefrierpunkt	24
H_3PO_4 auf Schafotte	260°	3,6 %	96,4 %	68% H_2SO_4	30
Oxalsäure	100°		100 %		21
Oxalsäure			100 %		26
$AlPO_4$	200°		100 %	$H_2SO_4 + 1/2 H_2O$	14
Bimsstein	500°		100 %	Verseifen des Monojodides	40
$ZnCl_2$ auf Bimsstein	400°		100 %	Verseifen des Monojodides	40
Graphittie- gelmasse	500°		100 %	Verseifen des Monobromides	47
Kupfer	280° 400°		100 %	$H_2SO_4 + 1/2 H_2O$	50

Die angeführten Literaturdaten widersprechen sich teilweise, was einerseits auf analytische Schwierigkeiten, andererseits auf nicht genau gleiche Dehydratisierungsbedingungen (Katalysator, Berührungszeit, Temperatur) zurückzuführen ist. (176). In manchen Fällen ist auch die Reinheit des als Ausgangsprodukt verwendeten Alkohols zweifelhaft.

Eine Isobutenbildung aus n-Butylalkohol wird von Ipatieff⁽³³⁾ ($ZnCl_2$ und Al_2O_3), Senderens⁽¹⁴⁾ ($AlPO_4$) und Frost⁽³⁰⁾ (H_3PO_4) beschrieben. Ipatieff führt den Isobutengehalt des Butens in seinem Versuch mit Butanol-1 und Al_2O_3 ⁽¹⁹⁾ auf den Gehalt des benutzten Butanols an Isobutylalkohol zurück.

Die meisten Autoren finden bei der Dehydratisierung von n-Butylalkohol kein Isobuten.

Andererseits wird bei der Dehydratisierung von Isobutanol meist auch das isomere Olefin, n-Buten, gefunden. Am höchsten

ist der n-Butengehalt bei Verwendung saurer Kontakte. Mit Aluminiumoxyd wird nach Ipatieff⁽¹⁹⁾ reines Isobuten gewonnen. Den in seinen ersten diesbezüglichen Versuchen (47) gefundenen n-Butengehalt des Gases führt Ipatieff auf die damals verwendete ungeeignete Analysenmethode zurück.

Bei den Arbeiten mit sauren Kontakten und insbesondere bei den älteren Arbeiten sind die Ausbeuten an Olefin bezogen auf den eingesetzten Alkohol oft recht gering und es bilden sich beträchtliche Mengen Polymere. Da bekannt ist, dass Isobuten rascher polymerisiert wird als n-Buten (51), findet so eine Anreicherung des Gases an n-Buten statt. Es ist daher erklärlich, dass bei stattfindender Polymerisation die Konzentration von n-Buten in einem aus Isobutylalkohol hergestellten Olefin grösser ist, als die von Isobuten in einem aus n-Butylalkohol hergestellten Olefin, auch wenn die Isomerisierungsgeschwindigkeit in beiden Fällen die gleiche ist.

Über die Zusammensetzung der gebildeten n-Butene lässt sich nach den Literaturangaben folgendes sagen: Bei den aus Isobutylalkohol entstandenen n-Butenen liegt ein Gemisch von viel Buten-2 und wenig Buten-1 vor. Nach Untersuchungen von Wislicenus (44) besteht das gebildete Buten-2 zu $\frac{2}{3}$ aus der trans-Verbindung. Die von Senderens (14) gefundene ausschliesslich Buten-1-bildung ist zweifelsohne auf die ungeeignete Analysenmethode (partielle Hydrierung über Kupfer bei 280°) zurückzuführen.

Bei der Dehydratisierung von Butanol-1 wird mit sauren Kontakten vorwiegend Buten-2 erhalten, bei der Dehydratisierung mit neutralen Kontakten vorwiegend Buten-1. Ipatieff, Pines und Schaad (12) sowie Pines (23) geben an, dass bei der Dehydratisierung mit Aluminiumoxyd 100 % Buten-1 entsteht. Bei längerem Gebrauch des Kontaktes beobachten Ipatieff

und Mitarbeiter auch die Bildung geringer Mengen Buten-2, die sie auf die Isomerisierende Wirkung eines sauren Oxydationsproduktes zurückführen, das sich durch Einwirkung von Luft auf den Alkohol am Kontakt gebildet hat. Matignon, Moureu und Dodé (25) konnten aber auch mit einem sorgfältig gereinigten Aluminiumoxyd kein Buten-2-freies Buten-1 herstellen. Die von Senderens (14) festgestellte Abwesenheit von Buten-2 ist auf die ungeeignete Analyse-methode (selektive Hydrierung) zurückzuführen. Auch die von Young und Lucas (3) angegebenen teilweise sehr niedrigen Buten-1-Gehalte dürften auf die von ~~ihnen~~ ^{ihnen} verwendete Analyse-methode zurückzuführen sein. Aus ihren Versuchsergebnissen kann man vielleicht dennoch schliessen, dass isomerisierende Kontakte umsoweniger Buten-1 erzeugen, je niedriger die Dehydratisierungstemperatur ist.

Bei der Dehydratisierung von Butanol-2 bildet sich sowohl mit sauren als auch mit neutralen Kontakten ein Gemisch von viel Buten-2 und wenig Buten-1. Die von Young und Lucas (3) in manchen Fällen festgestellte Abwesenheit von Buten-1 ist, wie auch bei ihren Dehydratisierungsversuchen von Butanol-1, auf die Analyse-methode zurückzuführen.

Die Untersuchungen über die Zusammensetzungen des Buten-2 zeigen in den meisten Fällen, dass das trans-Buten-2 vorherrscht.

Wie schon erwähnt, vertritt Gillet (4) die Ansicht, dass primär eine Dehydratisierung des Alkohols zum erwarteten Olefin eintritt, welches dann in einer sekundären Reaktion isomerisiert wird. Damit ist der Mechanismus der Isomerenbildung auf den für die Isomerisierung der Olefine geltenden zurückgeführt.

Im Gegensatz hierzu nimmt Ipatieff (41) an, dass durch

energisch wasserentziehende Agentien (Zinkchlorid, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd) dem Alkohol die Elemente des Wassers auch von nicht benachbarten Kohlenstoffatomen entzogen werden können. Dadurch kommt es zur Bildung von Methylcyclopropan, das dann in Isobuten und n-Butene zerfällt. Ipatieff kam zu dieser Auffassung, da es ihm nicht gelang, eine Isomerisierung der Butene unter den Bedingungen zu beobachten, bei denen eine Isomerisierung Verzweigung des Kohlenstoffskelettes bei der Alkoholdehydratisierung eintrat. Dass Methylcyclopropan über Aluminiumoxyd bei 350° in der angegebenen Weise zerfällt, wurde von Dojarenko (52) gezeigt. Nach Ipatieffs Auffassung wäre aber eine mit der Berührungszeit zunehmende Isomerisierung nicht zu erklären.

Bei der Olefinbildung wird dem Alkohol eine OH-Gruppe und ein Wasserstoff entzogen. Das Kohlenstoffatom, dem die OH-Gruppe entzogen wird, ist durch die Struktur des Alkohols festgelegt. Das Kohlenstoffatom, dem der Wasserstoff entzogen wird, wird durch die Bindungsverhältnisse dieses Kohlenstoffatoms bestimmt. Man kann im allgemeinen sagen, dass ein tertiäres Wasserstoffatom leichter abgespalten wird, als ein sekundäres und dieses leichter als ein primäres.

Church, Whitmore und McGrew (57) stellten bei Dehydratisierungsversuchen an tertiären Alkoholen fest, dass der für die Wasserbildung nötige Wasserstoff vorwiegend von der kleineren Alkylgruppe geliefert wird, falls diese nicht Methyl ist. Falls die Entstehung eines α -Olefines möglich ist, entsteht dieses in der kleinsten Menge.

Tuot (53) formuliert die Gesetzmässigkeiten wie folgt:
Bei verzweigten sekundären Alkoholen mit einem tertiären Kohlenstoffatom in α -Stellung zu dem das Hydroxyl tragenden Kohlenstoffatom bildet sich das Olefin fast ausschliesslich

000183

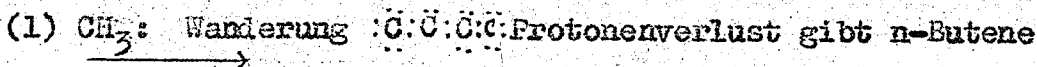
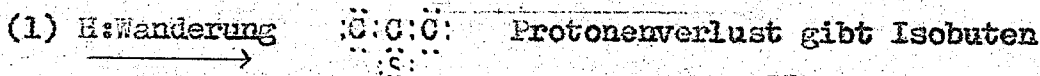
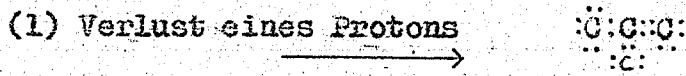
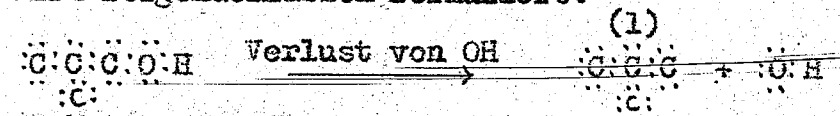
durch Abspaltung des tertiären Wasserstoffatoms. Liegt ein tertiäres Kohlenstoffatom in β -Stellung oder γ -Stellung, dann bildet sich die Doppelbindung in Richtung auf das tertiäre Kohlenstoffatom. In diesem Falle kann auch durch Doppelbindungswanderung zur Verzweigungsstelle das an der Doppelbindung verzweigte Olefin entstehen. Bei Alkoholen mit unverzweigter Kette bildet sich die Doppelbindung so, dass sie im kürzeren Teile der Kette liegt.

Whitmore und Rohrmann (54) zeigten bei der Dehydratisierung von $\text{C}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ mit wasserfreiem Kupfersulfat, das 80 % $\text{C}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$, 10 % $\text{C}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ und Spuren $\text{C}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ entstehen. Die Anwesenheit eines quaternären Kohlenstoffatoms ist also auch bestimmend für die Wasserstoffabspaltungstendenz.

Goldwasser und Taylor (55) nehmen bei der Dehydratisierung von Alkoholen die intermediäre Bildung von Körpern mit einem 3-Ring an, da ihrer Auffassung nach aus sterischen Gründen die Elemente des Wassers von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen nicht entfernt werden können. Durch verschiedenartige Spaltung des 3-Ringes wird die Entstehung isomerer Olefine erklärt. Ein Alkohol soll umso leichter dehydratisierbar sein, je mehr sekundäre Wasserstoffatome in β -Stellung zu dem das Sauerstoffatom tragenden Kohlenstoffatom vorhanden sind. Aus ihren Dehydratisierungsversuchen mit Hexanol-1 geht hervor, dass die Isomerisierung unerheblich ist, solange noch unzersetzter Alkohol im Reaktionsprodukt vorhanden ist. Die Isomerisierung wird erst beträcht-

lich, wenn der Kontakt nicht mehr mit einem Alkoholfilm bedeckt ist, Mit wachsender Berührungszeit wächst auch die Menge der gebildeten isomeren Olefine. Diese Beobachtungen bestätigen, dass die Bildung umgelagerter Dehydratisierungsprodukte nicht durch den Mechanismus der Wasserabspaltung aus dem Alkohol gedeutet werden kann, sondern dass eine sekundäre Isomerisierung der gebildeten Olefine stattfindet.

Eine umfassende Theorie für intramolekulare Umlagerungen wurde von Whitmore (39) gegeben. Nach dieser Theorie ist es wesentlich, dass als Zwischenprodukt der Reaktion ein Molekülfragment auftritt, das ein Atom mit einem "offenen Sextett" besitzt. Dieses Molekülfragment kann sich unter Elektronenwanderung stabilisieren. Bei einer solchen Elektronenwanderung wandern die durch diese Elektronen gebundenen Substituenten ebenfalls. Das umgelagerte Zwischenprodukt reagiert dann weiter und führt zu einem isomeren Reaktionsprodukt. Die Dehydratisierung von Isobutylalkohol wird folgendermassen formuliert:



Zuerst wird durch die Entfernung der negativ geladenen OH-Gruppe, in der das Sauerstoffatom ein komplettes Elektronenoktett mit sich führt, ein Molekülfragment mit einem offenen Sextett am Kohlenstoffatom gebildet. Dieses Fragment (1) kann durch Verlust eines Protons Isobuten, das normale Dehydratisierungsprodukt, geben.

Wenn das Kohlenstoffatom mit dem offenen Sextett infolge seiner sonstigen Bildungsverhältnisse eine stärkere Anziehungskraft für Elektronen besitzt als das Nachbarkohlenstoffatom, dann wird es diesen Elektronen entreissen und ein vollständiges Elektronenoktett bilden. Durch das Wandern der Elektronen ist aber auch ein Wandern der durch diese Elektronen gebundenen Substituenten (H, CH_3) bedingt. Bei Wanderung eines H -Anions und anschliessendem Protonverlust entsteht auch Isobuten, da es in diesem Falle gleichgültig ist, ob sich die Doppelbindung in 1-2 oder 2-3-Stellung befindet. Bei der Wanderung eines CH_3 -Anions entsteht durch den Protonverlust ein Gemisch der n -Butene.

Literaturübersicht über die Isomerisierung von Butenen.

Bei den Butenen können vier Arten der Isomerie auftreten.

1.) cis-trans Isomerie

2.) Verschiebung der Doppelbindung

3.) Änderung der Struktur der Kohlenstoffkette

4.) Ringschluss

Durch die erste Art der Isomerie entstehen nur bei Buten-2 verschiedene Produkte (cis und trans-Buten-2).

Durch die zweite Art gehen Buten-1 und Buten-2 ineinander über.

Durch die dritte Art erfolgt die Umlagerung der n -Butene in Isobuten und umgekehrt.

Die vierte Art ermöglicht die Bildung von Zyklobutan und Methylcyklopropan. Diese Bildung von Ringsystemen ausgehend von Butenen wurde aber bisher nicht beobachtet.

In der folgenden Literaturübersicht ist im ersten Teil

die erste und zweite Art der Isomerie behandelt, im zweiten Teil die dritte Art.

Verschiebung der Doppelbindung und der
cis-trans-Isomerie.

Buten-1

Katalysator	Temp.	α	cis	trans	Analysenmethode	Autor
$Al_2(SO_4)_3$	270°	etw.	haupts.		Dibromide Dest.	4
$AlPO_4, CaO$ Bauxit usw.	400° 500°	etw.	haupts.			58
-	600°	100%	-	-	Olefine Dest. Deniges Reagenz	28
-	650°	79%	8%	13%	Olefine Dest. Deniges Reagenz	28
-	700°	84%	16%		Olefine Dest. Deniges Reagenz	28
H_3PO_4 100%	26°	96%	4%		Olefine Dest.	12
H_3PO_4 100%	78°	88%	12%		Olefine Dest.	12
H_3PO_4 100%	100°	66%	34%		Olefine Dest.	12
H_3PO_4 100%	135°	40%	60%		Olefine Dest.	12

Druck Berühr.zeit Autor

H_3PO_4 auf Diatomeenerde	100° 99°	64% 79%	36% 21%	2,45 at 8,0 at	83 sec. 244 sec.	12 12
Kontakt I	126° 149° 200° 249°	26% 16% 5,5% 0,0%	74% 84% 94,5% 100,0%	7,8 at 7,8 at 7,8 at 7,8 at	255 sec. 226 sec. 208 sec. 206 sec.	12 12 12 12
H_3PO_4 auf Diatomeenerde	250° 250°	2,5% 28%	97,5% 72%	7,8 at 8,2 at	270 sec. 1015 sec.	12 12
Kontakt II	250° 300° 300° 325° 325°	27% 21% 21% 28% 23%	73% 79% 79% 72% 77%	7,8 at 7,8 at 7,8 at 8,0 at 8,1 at	270 sec. 220 sec. 205 sec. 224 sec. 1022 sec.	12 12 12 12 12
H_3PO_4 auf Al_2O_3	427°	20- 30%	70- 80%	Olefine Dest.		12
Perchlorsäure 70 %	21°	79%	21%	Olefine Dest.		12
Benzolsulfo- säure 75 %	76°	87%	13%	Olefine Dest.		12

Katalysator	Temp.	α	cis ^{β}	trans	Analysenmethode	Autor
ZnCl ₂ in H ₂ O (95%)	100°	95%	5%		Olefine Dest.	12
Eisessig od. Chloressigs.	100%	-			Olefine Dest.	12
Al ₂ O ₃ od. H ₃ PO ₄			Buten-2 u. Isob.			61
-	550°		87%			58
-		Beginn der Zersetzung. 325-350°				62
-	1100°- 1400°		kein Isobuten	63% H ₂ SO ₄		69
Ni-Kontakt + Wasserstoff	133°		Bildg. v. Buten-2	Dampfdruck bei - 78°		59
H ₃ PO ₄ + Wasserstoff	330°		Bildg. v. Isobutan	Destillation		60

Buten-2.

Ausgangsm.	Katalysator	Temp.	α	cis ^{β}	trans	Analysenmethode	Autor	
62 % tr 38 % cis	-	650°	16%	33%	51%	Olefine Dest. Deniges Reag.	28	
"	-	700°	30%	26%	40%	Olefine Dest. Deniges Reag.	28	
100 % cis	H ₃ PO ₄ 100%	100°	6,6%	87,4%	4%	Olefine Dest.	12	
100 % cis	12 Tage belich- tet	20°	-	100°	-	Olefine Dest.	12	
100 % cis	über Cl-Butanol, Epoxybutan, Buntandiol, Butandiol diazetat, Dibrombutan, ergibt 100 % trans-Buten-2						7	
100 % trans	dieselbe Reaktionsfolge ergibt 100% cis-Buten-2						7	
	Druck	Zeit						
	mm	min.						
100 % cis	103	338	418°	-	96,6%	3,4%	Schmelzpunkt	64
"	202	235	418°	-	96,0%	4,0%	"	64
"	403	240	418°	-	91,0%	9,0%	"	64
"	102	440	390°	-	96,5%	3,5%	"	64
"	1440	1055	390°	-	84,0%	16,0%	"	64
	Katalysator							
100 % cis	KNa+Stilben in Ather		-	100°	-		68	

Ausgangsm.	Katalysator	Temp.	α	cis	trans	Analysenmethode	Autor
8,5 % cis 91,5 % tr.	AgNO ₃ in H ₂ O	20°	-	10,9%	99,1%	Dibromide Reakt.m.KJ	69
52,2 % cis 47,8 % tr.	AgNO ₃ in H ₂ O	20°	-	51,5%	48,5%	Dibromide Reakt.m.KJ	69
Buten-2	-	1100° 1400°	kein Isobut.	63%	H ₂ SO ₄		63
Buten-2	-	350° - 375°	Beginn der Zersetzung				62
n-Butan	-	575°	57,5%	14%	28,5%	Olefine Dest.	70
n-Butan	Cr ₂ O ₃	350°	24%	28%	48%	Olefine Dest.	71
n-Butan	Cr ₂ O ₃	400°	26%	30%	43,5%	Olefine Dest.	71
n-Butan	Cr ₂ O ₃	450°	35%	28%	39%	Olefine Dest.	71
n-Butan	Cr ₂ O ₃	500°	25%	74%		Olefine Dest.	71

Buten-1 ist nach einer Angabe von Dunstan (62) bis 325° thermisch beständig. Eine Verschiebung der Doppelbindung tritt nach Hurd und Goldsby (28) rein thermisch erst bei Temperaturen über 600° auf. Andererseits besteht ein Patent der I.G. Farben (58), wonach Buten-1 beim Leiten durch ein leeres Quarzrohr bei 550° zu 87 % in Buten-2 umgewandelt wird, Es sollen dabei nur 2 % flüssige Produkte entstehen.

Durch Katalysatoren wird die Temperatur, bei der Verschiebung der Doppelbindung eintritt, stark herabgesetzt. Nach Gillet (4) bewirken nur saure Kontakte eine Verschiebung der Doppelbindung. Als allgemeinen Mechanismus der Olefinisomerisierung nimmt Gillet die intermediäre Bildung eines 3-Ringes an.

Ipatieff und Mitarbeiter (12) untersuchten die Isomerisierung von Buten-1 mit verschiedenen Säuren bei verschiedenen Temperaturen und Drucken. Sie fanden, dass über mit Phosphorsäure getränkte Diatomeenerde bei einem Druck von 7,8 at, einer Temperatur von 249° und einer Berührungszeit von 206 sec. eine 100%-ige Umwandlung von Buten-1 in Buten-2 möglich ist.

Polymerisation soll nicht stattfinden. Dass in weiteren Versuchen die Umwandlung nur bis zu einem Buten-2 Gehalt von 70 - 80 % stattfand, führten sie auf ein Nachlassen der Kontaktaktivität zurück. Ipatieff ist also nicht der Ansicht, dass sich über diesem Kontakt ein Gleichgewichtszustand einstellt, in dem nachweisbare Mengen Buten-1 (seine Analysen sind auf 0,1 % genau angegeben) enthalten sind.

Bei der Besprechung der Versuchsreihe II, die mit einer anderen Kontaktprobe durchgeführt wurde, wird andererseits festgestellt, dass die geringe Abhängigkeit der Zusammensetzung des isomerisierten Butens von der Berührungzeit auf das Vorhandensein eines Gleichgewichtes hindeutet.

Als erste Stufe der Isomerisierungsreaktion ist nach Ipatieff eine Esterbildung anzunehmen. Bei dieser Esterbildung tritt das Sauerstoffatom der Säure an jenes Kohlenstoffatom des Olefins, welches die wenigsten Wasserstoffatome gebunden hat. Durch Zerfall des Esters wird dann das isomere Olefin gebildet.

Dass die Verschiebung der Doppelbindung auch ohne intermediäre Esterbildung vorsichgehen kann, wird durch die Versuche von Twigg (59) gezeigt, auf die später noch zurückgekommen wird.

Die Bildung von Buten-2 über einigen neutralen Metalloxiden und Salzen bei 400 - 500° beschreibt ein Patent der I.G. Farben (58). Dies steht im Widerspruch zu der Ansicht von Gillet (4), der nur sauren Kontakten eine isomerisierende Wirkung zuschreibt.

Buten-2 ist nach Dunstan (62) thermisch etwas beständiger als Buten-1, bei 350° soll die Zersetzung beginnen. Nach Hard und Goldsby (28) tritt eine Wanderung der Doppelbindung rein thermisch erst bei Temperaturen über 600° ein.

Die Bildung von 6,6 % Buten-1 und 6,0 % trans-Buten-2 aus reinem cis-Buten-2 wird über 100%-iger Phosphorsäure bei 100° wird von Ipatieff und Mitarbeitern (12) beschrieben.

Die nächsten Arbeiten befassen sich mit der cis-trans-Isomerie.

Ipatieff und Mitarbeiter stellten fest, dass durch 12-tägiges Belichten keine Veränderung von cis-Buten-2 zu beobachten war. Die rein thermische Umwandlung der Stereoisomeren hat nach Kistiakowski und Smith⁽⁶⁴⁾ erst bei 390° eine merkliche Geschwindigkeit. Aus ihren Messungen ergibt sich, dass die Abhängigkeit der Reaktion von der Zeit erster Ordnung ist, die vom Druck zweiter Ordnung. Sie vermuten daher, dass die Isomerisierung über einen Kettenmechanismus verläuft. In einer Bemerkung zu dieser Arbeit stellt Harkness (65) fest, dass die Messungsergebnisse von Kistiakowski und Smith auch mit einer bimolekularen Reaktion verträglich sind. Harkness gibt aber keinen Reaktionsmechanismus an. Mager und Mitarbeiter (66) erklären die bei dieser Isomerisierungsreaktion beobachtete kleine Aktivierungsenergie durch quantenmechanische Überlegungen und bringen sie mit der geringen Reaktionsgeschwindigkeit in Verbindung. Über die grosse thermische Beständigkeit der Tetraederkonfiguration des Kohlenstoffatoms liegen Untersuchungen von v. Weber (88) vor, der bis zu Temperaturen von 400° keine Racemisierung von d-Methylhexan oder d-Amylalkohol fand. Dies weist auch darauf hin, dass die beobachtete cis-trans-Umlagerung keine einfache monomolekulare Reaktion ist.

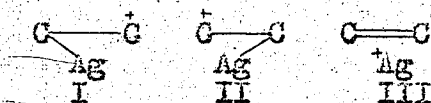
Kistiakowski und Smith⁶⁴ finden, dass im Gleichgewicht bei 390° 52,8 % trans-Buten-2 neben 47,2 % cis-Buten-2 bestehen. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Temperatur soll nur gering sein.

(4)
 Wilson und Lucas stellen fest, dass durch eine geeignete Reaktionsfolge reines cis-Buten-2 durch Waldens'sche Umkehrungen in reines trans-Buten-2 umgewandelt werden kann und umgekehrt. Das Auftreten eines Zwischenproduktes, das die Einstellung ~~ein~~ des thermodynamischen Gleichgewichtes ermöglicht, ist daher auszuschliessen. Das gleiche lässt sich aus den Versuchen von ~~Bassstein~~ Winstein (67) schliessen, der aus den bei der Bromierung von cis bzw. trans-Buten-2 gewonnenen Dibromiden mit Kaliumjodid die Ausgangsbutene unverändert wiedergewinnt. Die Butenbildung aus den Dibrombutanen soll durch Abspaltung eines positiven Bromions eingeleitet werden.

Bei der Wasserstoffaufnahme von Butadien in Gegenwart von Alkalimetallen und Aminen finden Ziegler und Mitarbeiter (68) die Bildung von reinem cis-Buten-2. Eine isomerisierende Wirkung von Alkalimetall oder von Stilbendikalium auf cis-Buten-2 wurde nicht gefunden und dies auf die Unfähigkeit des Buten-2 zurückgeführt, Alkaliadditionsprodukte zu bilden.

Silberionen bewirken nach Untersuchungen von Winstein und Lucas trotz Existenz eines komplexen Silberolefinions (69) keine Umlagerung von cis-Buten-2 in trans-Buten-2. Es darf daher bei der Entstehung der Anlagerungsverbindung kein Zwischenprodukt entstehen, das ein offenes Sextett an einem Kohlenstoffatom besitzt.

Die drei möglichen Formen der Ladungsverteilung zwischen einem Silberion und einer Doppelbindung sind:



Formel I und II kommen wegen der dann möglichen Umlagerung nicht in Frage, aber auch Formel III nicht, da das Silber

im organischen Ion enthalten ist. Die Verfasser folgern daraus, dass in dem tatsächlich vorhandenen Ion alle drei Formen miteinander in Resonanz stehen. Dadurch wird das Fehlen von Isomerie und Polymerisation in dem untersuchten Falle erklärt. Die Annäherung der Elektronenverteilung an einen der drei möglichen Grenzzustände I, II und III ist in hohem Masse von der Grösse und der Elektronegativität des koordinierten Atoms (im untersuchten Falle Silber) abhängig. Durch Ersatz des Silbers durch ein anderes Ion (z.B. durch ein Proton) können auch Ionen entstehen, die am Kohlenstoffatom ein offenes Sextett besitzen und daher zur Umlagerung und Polymerisation befähigt sind.

Bei der rein thermischen Dehydrierung von n-Butan bei 575° bilden sich nach Frey und Hepp⁽⁷⁰⁾ nur n-Butene. Bei einer Berührungszeit von 25,2 sec. wurde 11,3 % des Butans zersetzt. 1,13 Mol% des durchgesetzten Kohlenwasserstoffes waren Butene. Den überwiegenden Buten-1-gehalt dieser Butene erklären Frey und Hepp durch die Annahme, dass für die Zusammensetzung des Butengemisches die Bildungswahrscheinlichkeiten massgeblich sind und die Wahrscheinlichkeit der Buten-1-bildung (Dehydrierung der 1-2 oder der 3-4-Bindung) grösser ist als die der Buten-2-bildung, für die nur eine C-C-Bindung, nämlich die 2-3-Bindung zur Verfügung steht.

Bei der Dehydrierung von n-Butan über Chromoxyd konnten Frey und Huppke (71) das Gleichgewicht sowohl von der n-Butan als auch von der Buten-1 + H₂ Seite einstellen. Die Butene dieses Gleichgewichtsgemisches müssen sich bezüglich der C-H-Bindungen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Eine Isobutenbildung wurde nicht festgestellt.

Anderung der Struktur der Kohlenstoffkette.

Isobuten.

Katalysator Temp. sec. n-But. Isobut. Analysenmethode Autor

Katalysator	Temp.	sec.	n-But.	Isobut.	Analysenmethode	Autor
ZnCl ₂	600°	-	100%		Verseifen des Monojodides	19
Graphittiegel- masse od. Al ₂ O ₃	500- 600°	-	100%		Verseifen des Monojodides	19
H ₂ PO ₄ auf Schamotte	294°	532	34,9%	65,1%	68% H ₂ SO ₄	30
"	"	210	34,0%	66,0%	68% H ₂ SO ₄	30
"	"	240	34,8%	62,5%	68% H ₂ SO ₄	30
Ton, Al ₂ (SO ₄) ₃ H ₂ PO ₄ auf Holzkohle usw.	265- 426°	-	Bild.v.n-Buten		68% H ₂ SO ₄	30
BeCl ₂	200°		Bild.v.n-Buten		Olefine Dest.	152
HCl	400°		Bild.v.n-Buten			79
-	1100°	16,1%	Propen + n-Buten		63% H ₂ SO ₄	63
-	650°	-	100%		63% H ₂ SO ₄	80

n-Butene.

Ausgangsm. Katalysator Temp. sec. n-But. iso-But. Bemerkung Autor

Ausgangsm.	Katalysator	Temp.	sec.	n-But.	iso-But.	Bemerkung	Autor
n-Butene (0-3,7%)	H ₂ PO ₄ auf Schamotte	294°	525	71%	29%	68% H ₂ SO ₄	30
"	"	"	224	78%	22%	68% H ₂ SO ₄	30
"	"	"	268	56,5%	40,8%	68% H ₂ SO ₄	30
"	"	"	283	74,6%	24,5%	68% H ₂ SO ₄	30
"	"	"	277	71,6%	25,5%	68% H ₂ SO ₄	30
"	"	"	276	66,5%	28,0%	68% H ₂ SO ₄	30
"	"	"	250	91,0%	6,8%	68% H ₂ SO ₄	30
"	"	"	288	56,7%	38,9%	68% H ₂ SO ₄	30
"	"	"	144	49,7%	44,5%	68% H ₂ SO ₄	30
"	"	355°	262	65,6%	34,4%	68% H ₂ SO ₄	30
n-Butene	Ton, Al ₂ (SO ₄) ₃ saure Phosphate usw.	265- 426°		Bild.v. Isobuten		68% H ₂ SO ₄	30
n-Butene	Hydrate von P ₂ O ₅ od. P ₂ O ₃		50	66%	33%	Buten:H ₂ O =1:1	73
n-Butene	P-M-Säure P-Mo-Säure			Bild.v. Isobuten			74

Ausgangsm.	Katalysator	Temp.	sec.	n-But.	iso-But	Bemerkung	Autoc
n-Butene	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	385°	6,9	89,5%	9,6%	64% H_2SO_4	36
"	"	400°	18	79,2%	16,1%	"	36
"	"	450°	15,5	67,6%	22,6%	"	36
"	"	500°	15,5	63,7%	25,6%	"	36
"	"	550°	16	63,7%	23,3%	"	36
"	"	600°	17,5	62,5%	23,8%	"	36
"	"	600°	3,1	70,1%	23,8%	"	36
n-Butene	Permutite Zeolithe	275° - 500°	183	Bild.v. Isobuten		Buten: Butan= 1:1	75
51% n-But. 16% iso-But.	Permutit	400°	58	48,9%	17,1%	65% H_2SO_4 HCl 1:1	76
31,2% n-But. 28,8% iso-But.	Permutit	400°	59	31,3%	25,7%	"	76
31,2% n-But. 28,8% iso-But.	Permutit	400°	170	29,5%	21,5%	"	76
n-Butene	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ + TiO_2	390° - 600°	0,01 - 4	Bild.v. Isobuten			77

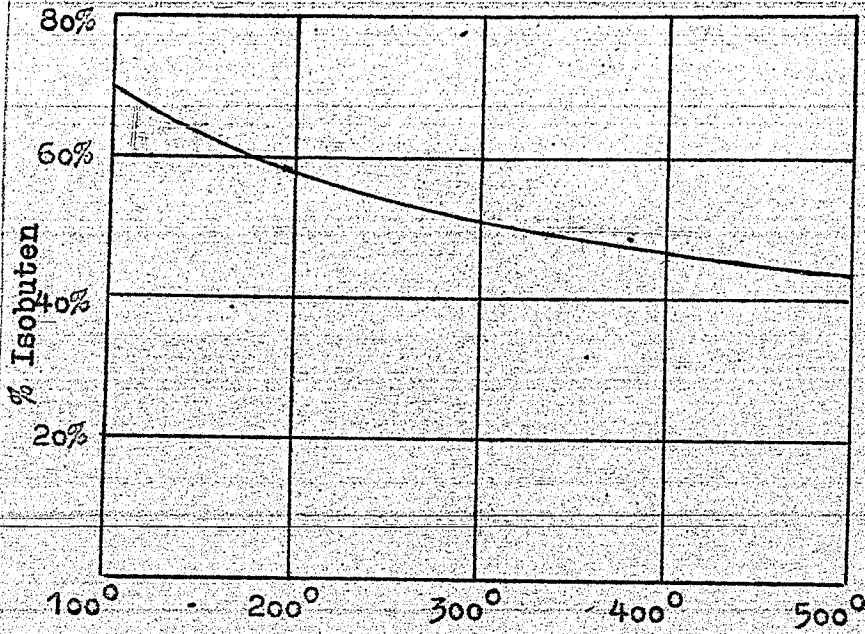
Nach Tropsch und Mitarbeitern (68) findet eine rein thermische Umlagerung von Buten-2 in Isobuten auch bei Temperaturen von 1100 bis 1400° nicht statt. (32)

Ipatieff (19) stellte im Jahre 1903 fest, dass Isobuten bei 500 - 600° über ZnCl_2 , Al_2O_3 oder Graphittiegelmasse geleitet, kein n-Buten gibt. Diese Ansicht ist auch noch in seinem 1936 erschienenen Buche (41) vertreten. Ursache dieses unwahrscheinlichen Resultates dürfte die von Ipatieff angewandte analytische Methode sein, da sekundäres Butyljodid eine nicht zu vernachlässigende Löslichkeit in Wasser aufweist. (33).

Frost (30) war der erste, der die reversible Umwandlung $\text{Isobuten} \rightleftharpoons \text{n-Buten}$ über verschiedenen Kontakten (Phosphorsäure, Aluminiumsulfat, Ton,) beschrieb. In seiner grundlegenden Arbeit verwendete er als Katalysator Phosphorsäure auf Schamotte. In einem Temperaturbereich von 265 - 426° konnte er das Gleichgewicht sowohl von der n-Buten als auch

000195

Fig.1



Isobutengehalt des Gleichgewichtes

" n-Butene -- Isobuten ".

von der Isobutenseite aus erreichen, bei niedrigeren Temperaturen störte die starke Polymerisation, bei höheren die starke Spaltung. Aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes berechnete er die Umwandlungswärme zu 1390 Kalorien/Mol. In Figur 1 sind die Isobutengehalte des Gleichgewichtsgemisches in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Wie aus den angegebenen Daten ersichtlich, wurde das Gleichgewicht ausgehend von den reinen Komponenten nicht erreicht. Bei der Bestimmung der Gleichgewichtslage ging Frost daher von Gemischen aus, deren Zusammensetzung in der Nähe der Gleichgewichtszusammensetzung lag. Zwecks Zurückdrängung der Polymerisation wurde dem Buten Wasserdampf zugesetzt.

Egloff und Mitarbeiter⁽³⁶⁾ beschrieben die Isomerisierung von n-Buten über einem $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ Kontakt und fanden ein "Pseudogleichgewicht", das 24,1 % Isobuten enthält. Diese Arbeit wird später noch näher besprochen.

Schuit, Hoog und Verheus⁽⁷⁶⁾ verwendeten als Kontakt Permutit und als Verdünnungsmittel Butan. Zur Bestimmung der Gleichgewichtslage gehen sie von n-Buten-Isobutengemischen aus und aus der Grösse der Änderung des n-Buten-Isobutenverhältnisses beim Überleiten über den Kontakt schätzen sie die Lage des Gleichgewichtes. Das Gleichgewicht selbst wird nicht erreicht. Für 400° geben sie einen Gleichgewichtsgehalt von 36 % Isobuten an. Die Fehlerquellen dieser Gleichgewichtsbestimmung sind aber beträchtlich, da hier auch das Verhältnis der Polymerisationsgeschwindigkeit von n-Buten und Isobuten eine Rolle spielt. Bei Temperaturen unter 400° werden der starken Polymerisation wegen keine Gleichgewichtsbestimmungen durchgeführt.

In einem Patent der I.G. Farben (79) wird beschrieben, dass beim Behandeln von Isobuten + HCl bei 400° n-Buten entsteht. Auch hier ist die intermediäre Bildung eines Körpers anzunehmen, der umlagerungsfähig ist. Im Gegensatz zu den vorher besprochenen heterogenen Reaktionen handelt es sich aber anscheinend hier um eine homogene Reaktion. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, dass bei der rein thermischen oder durch Kalziumchlorid katalysierten Olefinbildung aus n-Monochlorbutanen kein Isobuten entsteht (83), während bei der Spaltung von n-Monochlorbutanen über Aluminiumchlorid auch Isobuten beobachtet wird. (78)

Bei der thermischen oder katalytischen Dehydrierung von Isobutan bildet sich nach Frey und Hepp⁽⁷⁹⁾ sowie nach Frey und Huppke (71) nur Isobuten. Auch bei der thermischen Zersetzung von Tertiärbutylazetat und von Isobutylazetat bildet sich nach Hürd und Blunck (81) nur Isobuten.

Dementjewa und Mitarbeiter (82) finden dagegen bei der katalytischen Dehydrierung von Isobutan über Chromoxyd auch geringe Mengen n-Buten.

Ergänzend seien nun noch einige Reaktionen angeführt, aus deren Verlauf auf die intermediäre Bildung eines Umlagerungsfähigen Zwischenproduktes zu schliessen ist:

Bei der Alkylierung sowohl von n-Buten als auch von Isobuten mit Isobutan bei Anwesenheit von Schwefelsäure kommt man zu einem ähnlichen Endprodukt, das hauptsächlich aus 2-2-4-Trimethylpentan besteht (84).

Bei der Reaktion Buten-2 + CO + H₂O über Phosphorsäure bei 200° und 200 at wird ein Gemisch von Trimethyllessigsäure und Methyläthyllessigsäure erhalten (85).

Wird nach Martineau und Prevost (87) Tertiärbutylalkohol bei 130° über einen ThO₂-Cu Katalysator geleitet, dann

entsteht auch etwas Methyläthylketon und Wasserstoff.

Bei der Behandlung von 2-3-Butylenglykol mit 25%-iger Schwefelsäure erhält Akabori (86) ein Gemisch von Isobutyraldehyd und Methyläthylketon.

Berechnung der Gleichgewichtslage der isomeren Butene auf Grund thermischer Daten.

Bei einer Isomerisierungsreaktion $A \rightleftharpoons B$ verläuft die Reaktion von links nach rechts, wenn die freie Energie des Stoffes A grösser ist als die des Stoffes B. Ist die freie Energie der rechten Seite aber grösser als die der linken, dann verläuft die Reaktion rückläufig.

Die freie Energie eines idealen Gases kann man in einem druckabhängigen und einen druckunabhängigen Teil zerlegen. $F = F_0 + RT \ln p$. F_0 gibt dann die freie Energie des Gases bei einem Druck von einer Atmosphäre an. Die Differenz der freien Energien bei der Isomerisierungsreaktion lässt sich so in zwei Glieder aufspalten. $F_B - F_A = F_B^0 - F_A^0 + RT \cdot \ln \frac{p_B}{p_A}$. Da beim Gleichgewicht $F_B - F_A = 0$ ist, gilt für diesen Zustand: $F_B^0 - F_A^0 = +RT \cdot \ln K_p$. K_p ist hier so definiert, dass der entstehende Stoff (rechte Seite der Reaktionsgleichung) im Nenner steht. Wenn man also die freien Energien zweier Isomeren bei gleicher Temperatur und einem Druck von 1 at kennt, dann kann man die Zusammensetzung ihres Gleichgewichtsgemisches bei dieser Temperatur angeben. Sind die freien Energien gleich, liegt das Gleichgewicht bei 50 %. Sind die freien Energien verschieden, dann überwiegt im Gleichgewichtsgemisch das Isomere mit der kleineren freien Energie.

Für die Berechnung der Gleichgewichtslage ist nicht die Kenntnis der freien Energien selbst, sondern nur die ihrer Differenz notwendig. In der Literatur wird als Mass für die freie Energie einer chemischen Verbindung bei einer bestimm-

bestimmten Temperatur die Änderung der freien Energie bei ihrer Bildung aus den Elementen bei einer Atmosphäre und der angegebenen Temperatur benutzt. Diese Grösse wird mit ΔF_T^0 bezeichnet. Die Differenz dieser Grössen ist identisch mit der Differenz der freien Energien.

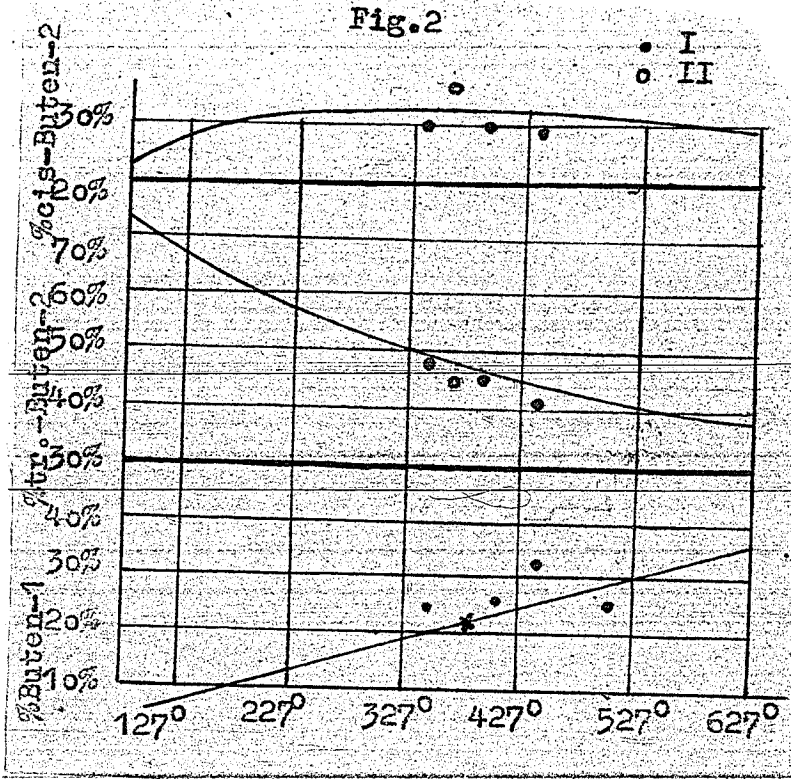
$$F_B^0 - F_A^0 = \Delta F_B^0 - \Delta F_A^0 = \Delta F_{A \rightarrow B}^0$$

Die das Gleichgewicht bestimmende Gleichung kann daher in folgender Form geschrieben werden:

$$\Delta F_{A \rightarrow B}^0 = -RT \ln K_p \quad \text{oder} \quad R \ln K_p = - \frac{\Delta F_{A \rightarrow B}^0}{T}$$

Die Berechnung der Grösse $-\frac{\Delta F_{A \rightarrow B}^0}{T}$ für die isomeren Butene bei verschiedenen Temperaturen wurde von Frost (89) nach der von Pitzer (90) angegebenen Methode durchgeführt. Pitzer nutzt für die Berechnung thermodynamischer Grössen die auf spektroskopischem Wege gefundenen Werte für die Schwingungsfrequenzen in der Kohlenwasserstoffmolekel aus. Die für die Rechnung nötigen Trägheitsmomente, die die Rotationsenergie bestimmen, sind aus der Abmessung und der Form der Kohlenwasserstoffmolekel berechnet. Atomgruppen, die an der Doppelbindung sitzen, sind an der Rotation behindert und führen nur Torsionsschwingungen aus. Aber auch die Rotation um die einfache C-C-Bindung ist durch Potentialbarrieren gestört. Die Grösse dieser Potentialbarrieren legt Pitzer so fest, dass die Berechnung der Entropie Übereinstimmung zeigt mit der Entropieberechnung auf Grund thermodynamischer Daten nach dem dritten Hauptsatz, sowie auf Grund der Gleichgewichtsdaten für die Dehydrierung von n-Butan und Isobutan (71). Die für die Rechnung nötigen Bildungswärmen der Butenisomeren aus den Elementen wurden aus den Bildungswärmen der entsprechenden Butane (91) und den von Kistiakowski und Mitarbeiter (24) bestimmten Hydrierungswär-

000200



Gleichgewicht der n-Butene.

men berechnet.

Die Formeln von Pitzer bieten die Möglichkeit, durch Festlegung von Konstanten die freie Energie von Kohlenwasserstoffen für verschiedene Temperaturen zu berechnen. Die Berechnung der freien Energie auf Grund thermischer Messungen ist insbesondere für hohe Temperaturen ungenau, da die experimentelle Bestimmung thermischer Daten bei hohen Temperaturen grosse Schwierigkeiten bereitet.

In Figur 2 geben die ausgezogenen Linien die Prozentgehalte der n-Butenisomeren im Gleichgewichtsgemisch in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Ausserdem sind in dieser Figur die experimentellen Werte von Frey und Huppke (I)⁽⁷¹⁾ sowie von Kistiakowski und Smith (H)⁽⁶⁴⁾ eingetragen. Die Übereinstimmung ist als gut zu bezeichnen.

Bei der Berechnung des Gleichgewichtes n-Butene - Isobuten auf derselben Grundlage ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment schlechter. Experimentell wird bei 300° 50 % Isobuten im Gleichgewichtsgemisch gefunden, nach der Rechnung nur 36 %. Frost (89) führt diese schlechte Übereinstimmung auf den Fehler des in die Rechnung eingehenden Wertes für die Isomerisierungswärme von n-Butan zu Isobutan zurück. Wird dieser Wert ($\Delta H_{298} = -1630 \text{ cal}$) ersetzt durch $\Delta H_{298} = -2270 \text{ cal}$, dann zeigt die Rechnung eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Da die Differenz der $\Delta F_{\text{T}}^{\circ}$ -Werte verglichen mit ihrer absoluten Grösse klein ist, der prozentuelle Fehler dieser Differenz aber massgebend für die Fehlerbreite der Gleichgewichtsbestimmung ist, muss für die $\Delta F_{\text{T}}^{\circ}$ -Werte eine hohe Genauigkeit gefordert werden.

$$\Delta H_{298} = -24 \pm 0.2$$

$$\Delta F = -2380 + 4.58 T$$

Beschaffung der Ausgangsprodukte für die eigenen
Versuche.

Das Buten-2 wurde aus Gasol der Fischer-Tropsch-Synthese durch Destillation isoliert. Zur Verfügung stand ein aus einer Druckdestillation stammender Blasenrückstand, der 67,2 % Olefine enthielt. Das in dem ursprünglichen Gasol vorhanden gewesene Buten-1 war weitgehend abdestilliert, da bei der Fraktionierung bereits viel n-Butan abgenommen worden war, das etwa 6° höher siedet als Buten-1. Isobuten war durch die Reaktion von Deniges⁽²⁸⁾ nicht nachweisbar. Der Destillationsrückstand bestand also aus n-Butan, einem Gemisch von cis und trans-Buten-2 und C_5 -Kohlenwasserstoffen.

2,6 l^(flüssig) dieses Kohlenwasserstoffgemisches wurden an einer mit Füllkörpern gefüllten 3 m hohen Druckkolonne eingesetzt und bei einem Staudruck von 300 mm Kohlenwasserstoffgemisch mit einer Geschwindigkeit von 5 - 10 l gasförmigen Kohlenwasserstoffes in der Stunde abgenommen. Die erste Fraktion wies einen Olefingehalt von 24 % auf.

Auch hier war die Anwesenheit von Isobuten nicht festzustellen. Nachdem 40 % des eingesetzten Materials abdestilliert war, war der Olefingehalt des Destillates grösser als 99 %. Bei der Abnahme weiterer 35 % änderte sich der Druck in der Kolonne nur wenig (0,49 atü bei $13,2^{\circ}$), um dann bei weiterer Abnahme wieder stark abzufallen. Etwa 20 Gewichtsprozent des eingesetzten Materials waren C_5 -Kohlenwasserstoffe. Der von 65 - 75 Gewichtsprozent des eingesetzten Materials übergewandene Kohlenwasserstoff wurde gesondert aufgefangen und eine Probe davon der Tieftemperaturdestillation unterworfen. Das Material ging bei

einem konstanten Siedepunkt von $+ 5,7^{\circ}$ über, war also reines cis-Buten-2.

Buten-1 und Isobuten standen zur Verfügung. Buten-1 war aus einer durch Druckdestillation von Synthesegasol gewonnenen Buten-1-Isobuten-Fraktion durch Entfernung des Isobutens mit 64%-iger Schwefelsäure hergestellt worden. Isobuten war durch Dehydratisierung von tertiärem Butylalkohol mit Oxalsäure gewonnen worden.

n-Butan und Isobutan standen ebenfalls zur Verfügung und waren durch Druckdestillation aus Gasolen erhalten worden. Zur Entfernung des restlichen Butens wurde das n-Butan nachhydriert.

Analytische Methoden.

Zur Olefinbestimmung wurde eine Methode verwendet, die von Treadwell und Tauber (92) zur Bestimmung des Äthylens in Gemischen von Äthylen - Azetylen und Benzol ausgearbeitet worden war. Schulze und Weller (93) zeigten, dass diese Methode auch zur quantitativen Bestimmung der C_3 - und C_4 -Olefine neben Paraffinen gut geeignet ist. In dem Buche "Gasanalyse" von Fritz Bayer (1941) ist diese Olefinbestimmungsmethode nicht erwähnt.

Als Absorptionsmittel dient eine Lösung von 20 g Merkurinitrat in 100 ccm 2n-Salpetersäure, die mit Natriumnitrat gesättigt ist. Eigene Versuche zeigten, dass auch eine Silbernitratlösung (17 g $AgNO_3$ in 100 ccm H_2O) für diesen Zweck Verwendung finden kann.

100 ccm des von Kohlendioxyd befreiten Gases wurden in eine Bunte-Bürette gebracht und die Sperrflüssigkeit (gesättigte Kochsalzlösung) durch Unterdruck aus dem Reaktionsraum entfernt. Dann wurden 10 ccm der Quecksilbersalz-

Lösung zugefügt und 5 Minuten geschüttelt. Nach Entfernung des verbrauchten Absorptionsmittels wurde das Restvolumen des Gases bestimmt. Die Behandlung mit Quecksilbernitratlösung wurde solange fortgesetzt, bis keine Absorption mehr stattfand. War der Olefingehalt des Gases grösser als 90 %, dann wurden dem Gase 10 ccm Stickstoff zugesetzt, um den in der Bunte-Bürette während der Absorption herrschenden Druck zu erhöhen.

Es wurde festgestellt, dass die für eine Analyse benötigte Zeit bei Athylen, Propen, Buten-1 und Isobuten kleiner war als bei Buten-2. Nach Untersuchungen von Winstein und Lucas (69) ist anzunehmen, dass das Gleichgewicht $c(A_g - \text{Olefin})^+ \rightleftharpoons p\text{Olefin} + c \text{Ag}^+$, das bei der Anwendung einer Silbernitratlösung neben der Reaktionsgeschwindigkeit massgebend für die Dauer einer Analyse wäre, bei β -Olefinen ungünstiger für die Bildung des Silberkomplexes liegt als bei α -Olefinen. Bei den Quecksilber-Olefinkomplexen scheinen ähnliche Verhältnisse vorzuliegen.

~~Das cis- und trans-Buten-2 auch eine unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit mit Quecksilbersalzen aufweisen, geht aus Untersuchungen von Thomas und Wetmore (94) hervor. Diese Autoren schliessen aus ihren Untersuchungen, dass das niedriger siedende Buten-2 Isomere als trans-Buten-2 anzusprechen ist. Diese Bezeichnungsweise ist auch in vorliegender Arbeit eingehalten.~~

Bei Anwesenheit von Isobuten tritt bei der beschriebenen Olefinbestimmung mit Quecksilbernitrat ein gelber Niederschlag auf, falls nur Spuren Isobuten anwesend sind, ist Gelbfärbung zu beobachten. Diese gelbgefärbte Quecksilberverbindung wurde zuerst von Denigès (95) beobachtet, der sie zum Nachweis von tertiärem Butylalkohol in Butylalkohol empfiehlt. Hurd und Goldsby (28) geben an, dass durch diese

Reaktion noch 0,1 % Isobuten in n-Buten nachgewiesen werden können und dass 2-Methyl-Buten-2 keinen Niederschlag gibt. Newton und Buchler (96) beschreiben eine quantitative Isobutenbestimmung, die die Reaktion von Denigès zur Grundlage hat.

Bei der Absorption von Buten-2 mit Quecksilbernitratlösung bleibt die Lösung vollkommen klar und farblos. Durch Zusatz von Kochsalzlösung wird das schwerlösliche Chlorid der Buten-2-Quecksilberverbindung in Form eines weissen Niederschlages ausgefällt. Bei Anwesenheit grösserer Mengen Buten-1 entsteht auch in Abwesenheit von Chlorionen ein weisser Niederschlag, der sich bei längerem Stehen unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt. Die Buten-1-Quecksilberverbindung ist schwerer löslich als die Buten-2-Quecksilberverbindung, eine Eigenschaft, die, wie später beschrieben, den Quecksilberverbindungen der α -Olefine allgemein zukommt.

Bei den vorliegenden Untersuchungen war häufig die Aufgabe gestellt, Isobuten neben n-Butenen und Butanen quantitativ zu erfassen. Zu diesem Zwecke wurde die Absorption des Isobutens mit 64%-iger Schwefelsäure gewählt, die in der Literatur vielfach beschrieben ist. Matuszak (97) gibt eine Ausführungsform an, in der der Hauptteil des Isobutens mit 60 - 62%-iger Schwefelsäure, der Rest mit 70%-iger Schwefelsäure absorbiert wird. Die Menge der zur Absorption verwendeten Säure wird möglichst klein gehalten, um eine physikalische Lösung grösserer Mengen Kohlenwasserstoffes zu vermeiden. In vorliegender Arbeit ^{wurde} die Analyse nach einer Methode durchgeführt, die in einem von der U.O.P. Gesellschaft herausgegebenen Laboratoriumsbuch beschrieben ist. (98)

Die Absorption des Isobutens findet in einer mit 64%-iger

Schwefelsäure gefüllten Hempelpipette statt, die zwecks Vergrösserung der Oberfläche mit Glasperlen gefüllt ist. Die n-Butene werden anschliessend in einer zweiten gleichartigen Hempelpipette absorbiert, die mit 87%-iger Schwefelsäure gefüllt ist. Eine Gasprobe (100 ccm) wird in jeder Pipette zweimal je 3 Minuten mit der Absorptionsflüssigkeit in Berührung gebracht. Diese Operation hat den Zweck, eine Sättigung der Schwefelsäure mit den in der betreffenden Säure nicht absorbierbaren Gasen herbeizuführen und so die durch physikalische Lösung bedingten Fehler zu verkleinern. Eine zweite Probe von 100 ccm dient nun zur Ermittlung des Prozentgehaltes an Isobuten und n-Buten. Das Volumen, das nach einem Aufenthalt von zweimal 3 Minuten in der 64%-igen Säure absorbiert wird, wird als Isobutengehalt gewertet. Nach zweimaligem Aufenthalt von je 3 Minuten in der 87%igen Schwefelsäure und Entfernen etwaiger Säurespuren durch Einleiten in die Kalilaugepipette wird abermals das Volumen abgelesen und die Volumdifferenz als n-Buten gewertet. Für jede Bestimmung wird frische Säure verwendet und die beschriebene vorherige Sättigung durchgeführt. Dies ist notwendig, da eine verbrauchte Säure einerseits grössere Mengen C_4 -Kohlenwasserstoffes lösen kann, andererseits aber auch Kohlenwasserstoffe abgeben kann. Bei einer verbrauchten 87%-igen Säure scheidet sich nach kurzer Zeit ein öliges Polymerisat ab, das grosse Mengen Kohlenwasserstoffes löst.

Für die quantitative Bestimmung kleiner Isobutenmengen neben viel n-Buten ist die Methode nicht geeignet, da Gemische von n-Butenen, die mit Quecksilbernitratlösung keine Reaktion auf Isobuten geben, nach vorstehend beschriebener Methode in 64%-iger Schwefelsäure 1,5 - 2,5 % Absorption zeigen. Bei nie-

drigen Isobutengehalten ist daher eine entsprechende Korrektur anzubringen, da sonst ein zu hoher Isobutengehalt gefunden wird.

Bei Anwesenheit von C_5 -Olefinen werden 2-Methyl-Buten-2 und 2-Methyl-Buten-1, also die an der Doppelbindung verzweigten Olefine, zusammen mit Isobuten absorbiert. Die n-Pentene und 3-Methyl-Buten-1 werden erst von der 87%-igen Schwefelsäure absorbiert. (99)

Der Wasserstoffgehalt von Gasen wurde durch fraktionierte Verbrennung über Kupferoxyd nach Jaeger bestimmt, die Kohlenstoffzahl nach der von Tropsch und Dittrich (100) angegebenen Methode.

Falls der Aufschluss, den die chemische Analyse eines Gases gab, nicht genügte, wurde es der fraktionierten Destillation unterworfen. Die einzelnen Fraktionen wurden dann chemisch untersucht und durch die Kenntnis des Siedepunktes und der chemischen Eigenschaften der Fraktionen konnte die Zusammensetzung des Gesamtproduktes ermittelt werden. Die Tieftemperaturdestillationen wurden an den von Koch und Hilberath (101) beschriebenen Tieftemperaturdestillationskolonnen durchgeführt.

Das zu untersuchende Gas wurde nach Trocknung über Kalziumchlorid und Magnesiumperchlorat in das an der Kolonne angeschlossene Tieftemperaturkölbchen einkondensiert. Eine sorgfältige Trocknung des Kohlenwasserstoffes ist nötig, da bei Anwesenheit von Wasser im Tieftemperaturkölbchen bei der Abnahme der Zwischenfraktion zwischen C_3 und C_4 -Kohlenwasserstoffen eine Eisbildung am Thermometerschutzrohr auftritt, die die Temperaturablesung erschwert. Das Auftreten des Eises kann vielleicht folgendermassen erklärt werden: Der Wasserdampfpartialdruck des Gases ist von der Konzentration des Wassers im Kölbchen unabhängig und eine Funktion

der Temperatur, da Wasser und Kohlenwasserstoff nicht mischbare Flüssigkeiten sind. Bei Abnahme der Zwischenfraktion ist die Temperaturdifferenz zwischen Dampf und Flüssigkeit im Kolonnenkopf beträchtlich. Es ist denkbar, dass bei der Abkühlung des warmen Dampfes durch das kalte Kondensat Eisbildung erfolgt, und dieses Eis an der Glaswandung haften bleibt. Der auf diese Weise entwässerte Kohlenwasserstoff transportiert nun neues Wasser nach oben und durch den ständigen Kreislauf des Kohlenwasserstoffes gelangen so grössere Mengen Eis in den Kolonnenkopf.

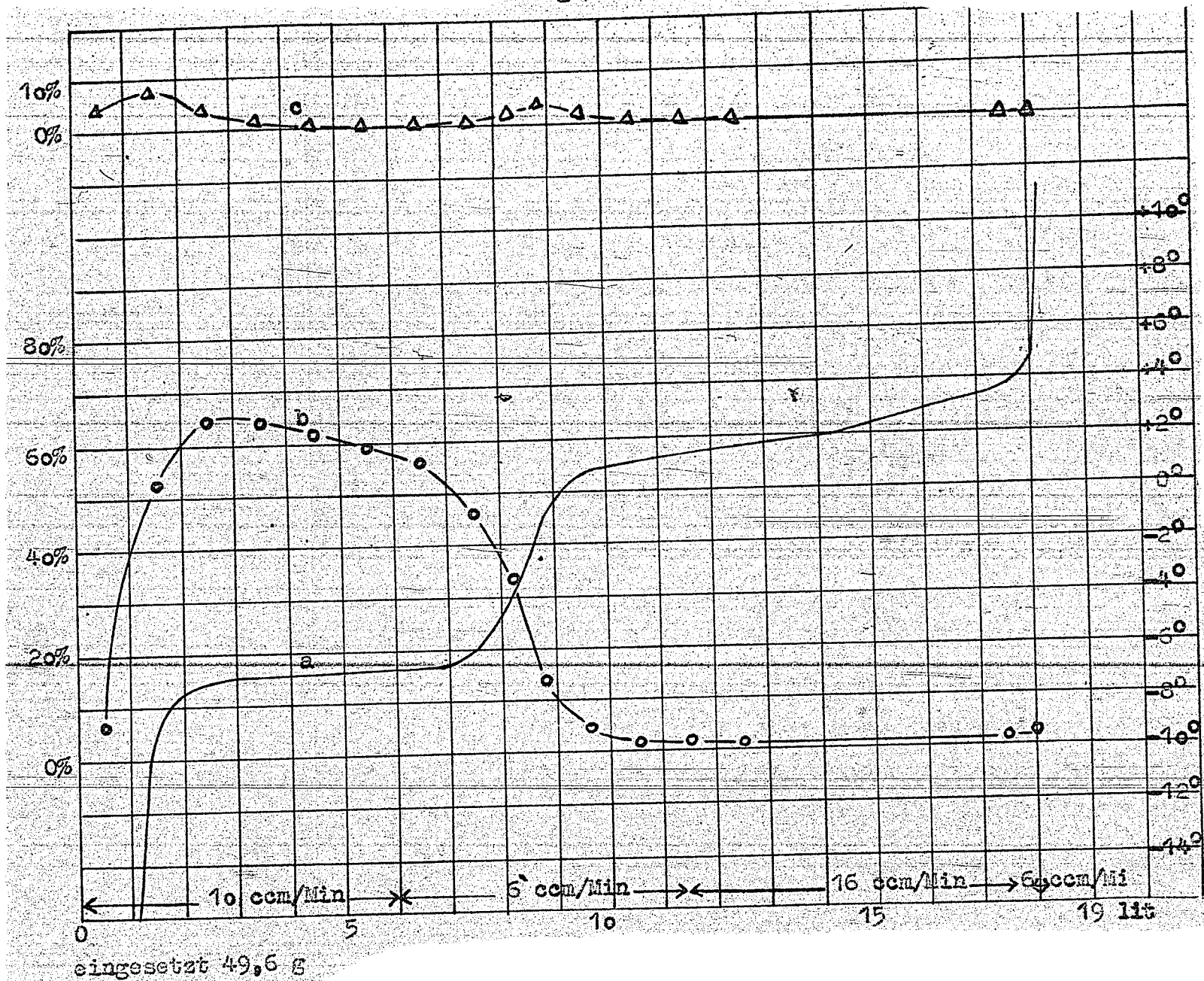
Die Kühlung des Kondensators der Kolonne erfolgte durch einen Brei von Trockeneis und Azeton. Das nicht kondensierte Gas wurde in einem Vorlaufgasometer aufgefangen und chemisch untersucht.

Mittels einer elektrischen Heizung wurde ein Rückfluss von 10 - 13 Tropfen in 10 Sekunden eingestellt. Durch die Verlangsamung der Abnahme von 10 ccm gasförmig pro Minute auf 5 ccm gasförmig pro Minute, das entspricht einer Vergrößerung des Rückflussverhältnisses von 37 auf 74, kann die Trennwirkung bei Gemischen von Buten-1 und Buten-2 wesentlich verbessert werden. Bei schwierig zu trennenden Gemischen wurde daher mit dieser langsamen Abnahme gearbeitet.

Aus dem Diagramm von McCabe und Thiele (102) (Verstärkungsgerade und Gleichgewichtskurve), das meist zur Bestimmung der Trennwirkung von Kolonnen herangezogen wird, ergibt sich, dass eine Vergrößerung des Rückflussverhältnisses von 37 auf 74 keine wesentliche Verbesserung der Trennung bringen sollte. Dass dies dennoch der Fall ist, weist daraufhin, dass in diesem Falle der Begriff der "vergleichsmässigen theoretischen Bodenzahl" nicht anwendbar ist. Eine ähnliche Beobachtung wurde kürzlich von Podbielniak (103) gemacht.

000209

Fig. 3



Buten-2 über Aluminiumoxyd bei 400°

Versuch I.

Für die Darstellung der in der Kolonne herrschenden Verhältnisse dürfte eine vor kurzem erschienene Arbeit von Kuhn (104) richtungsweisend sein. Die Betrachtungsweise des Rektifikationsvorganges nach Kuhn ähnelt der, die bei der theoretischen Behandlung der Trennung durch ein Clusius'sches Trennrohr üblich ist.

Ausser den von Koch und Hilberath (101) beschriebenen beiden Tieftemperaturkolonnen wurde noch eine in neuerer Zeit von H. Koch entwickelte Tieftemperaturkolonne benutzt, deren Austauschsäule aus einem Glasrohr bestand, in dem ein Metallband rotierte. Das Glasrohr war 1 m lang und wies einen Durchmesser von 4 mm auf. Die Austauschsäule besass an oberen Ende eine seitliche Anzapfung, die zu einem üblichen Tieftemperaturaufsatz mit vollständiger Kondensation führte. Durch die zweite obere Öffnung der Austauschsäule trat die Welle des Motors ein, der das Metallband in Rotation versetzte. Diese zweite Öffnung war durch einen Quecksilberverschluss gasdicht gegen die Atmosphäre abgesperrt. Die ganze Kolonne war von einem versilberten Vakuummantel umgeben, oberhalb und unterhalb der Austauschsäule konnte die Rückflussgeschwindigkeit abgelesen werden. Die Kolonne arbeitete bei den gleichen Rückfluss- und Abnahmebedingungen wie die früher beschriebenen Kolonnen, der Betriebsinhalt war etwa 400 ccm gasförmig. Die Destillation von Polymerisaten wurde an der von Koch, Hilberath und Weinrotter (105) beschriebenen Mikrokolonne durchgeführt.

Die Auswertung einer Tieftemperaturdestillationskurve sei anhand der Figur 3 dargestellt.

Die Destillation wurde an einer Glasspiralkolonne durchgeführt. Der Rückfluss betrug 11 Tropfen in 10 Sekunden, ^{die} jeweilige Abnahmegeschwindigkeit ist in Figur 3 angegeben. In die-

ser Figur stellt die Abszisse das auf Normalbedingungen umgerechnete Volumen gasförmigen Destillates in Litern dar. Ordinate ist bei Kurve a die Siedetemperatur, bei Kurve b die Menge des in 64%-iger Schwefelsäure löslichen Gases in Volumprozent, bei Kurve c der Paraffingehalt des Gases. Die am Thermometer abgelesene Temperatur wurde nach dem Barometerstand korrigiert ($0,035^\circ$ je mm Hg). Für die chemische Analyse wurde von jedem abgenommenen Liter eine Durchschnittsprobe genommen. Bei Zwischenfraktionen war die Menge, der die Durchschnittsprobe entnommen wurde, auch geringer.

Das bis -30° übergehende Material wurde als C_3 Kohlenwasserstoff gewertet. Diese C_3 Fraktion wies einen Isobutengehalt von ca. 4 % und einen Paraffingehalt von 4 % auf. Da in dem Gase bestimmt Isobutan vorhanden war (Maximum des Paraffingehaltes bei den Fraktionen um -12°) wurde angenommen, dass das in der C_3 Fraktion vorhandene Paraffin zum grössten Teil Isobutan ist und dass die C_3 Fraktion weitgehend aus Propen besteht. Das bis zur Hälfte der Buten-1-Isobutenfraktion übergegangene Paraffin wurde als Isobutan, das restliche im C_4 Bereich übergehende Paraffin als n-Butan gewertet.

Die von -30° bis -3° übergegangene Kohlenwasserstoffmenge wurde als Isobutan + Isobuten + Buten-1 gewertet. Da der Isobutengehalt und der Isobutengehalt aus der chemischen Analyse bekannt waren, konnte der Buten-1-gehalt gerechnet werden. Bei dieser Berechnung wird die gesamte in dem Gase vorhandene Isobutenmenge eingesetzt, nicht nur der Teil, der bis -3° übergegangen ist.

Die Menge des von (-3°) - $(+10^\circ)$ übergegangenen Materials wurde als n-Butan + Buten-2 gewertet. Da der n-Butengehalt bekannt war, war somit auch der Buten-2-gehalt bekannt.

Isobutan	190 ccm	Isobutan + Isobuten + Buten-1	7570 ccm
n-Butan	80 ccm	Gesamte C ₄ Fraktion	17240 ccm
Isobuten	4320 ccm		

Aus diesen gemessenen Werten wurde nun die auf Seite 67 angegebene Zusammensetzung der C₄-Fraktion berechnet.

Der hier angewandten Berechnung liegt die Annahme zu Grunde, dass bei der Destillation bis -3° insgesamt ebensoviel Höhersiedendes in das Destillat übergegangen ist, als wie sich noch Tiefersiedendes in der Blase befindet. Nun ist die Temperatur, bei der diese Annahme zutrifft, nicht immer die mittlere Temperatur zwischen den Siedepunkten, sondern sie ist von der Konzentration der Komponenten in dem zu analysierenden Gemisch und von der Wirksamkeit der Kolonne abhängig. ⁽¹⁰⁹⁾ Bei geringer Konzentration an Tiefersiedendem findet man durch die gemachte Annahme eine zu geringe Menge desselben, bei hoher Konzentration findet man eine zu grosse Menge Tiefersiedendes. Da diese Fehlerquelle aber im mittleren Konzentrationsbereich nur geringe Fehler verursacht, wurde sie in vorliegender Arbeit nicht berücksichtigt.

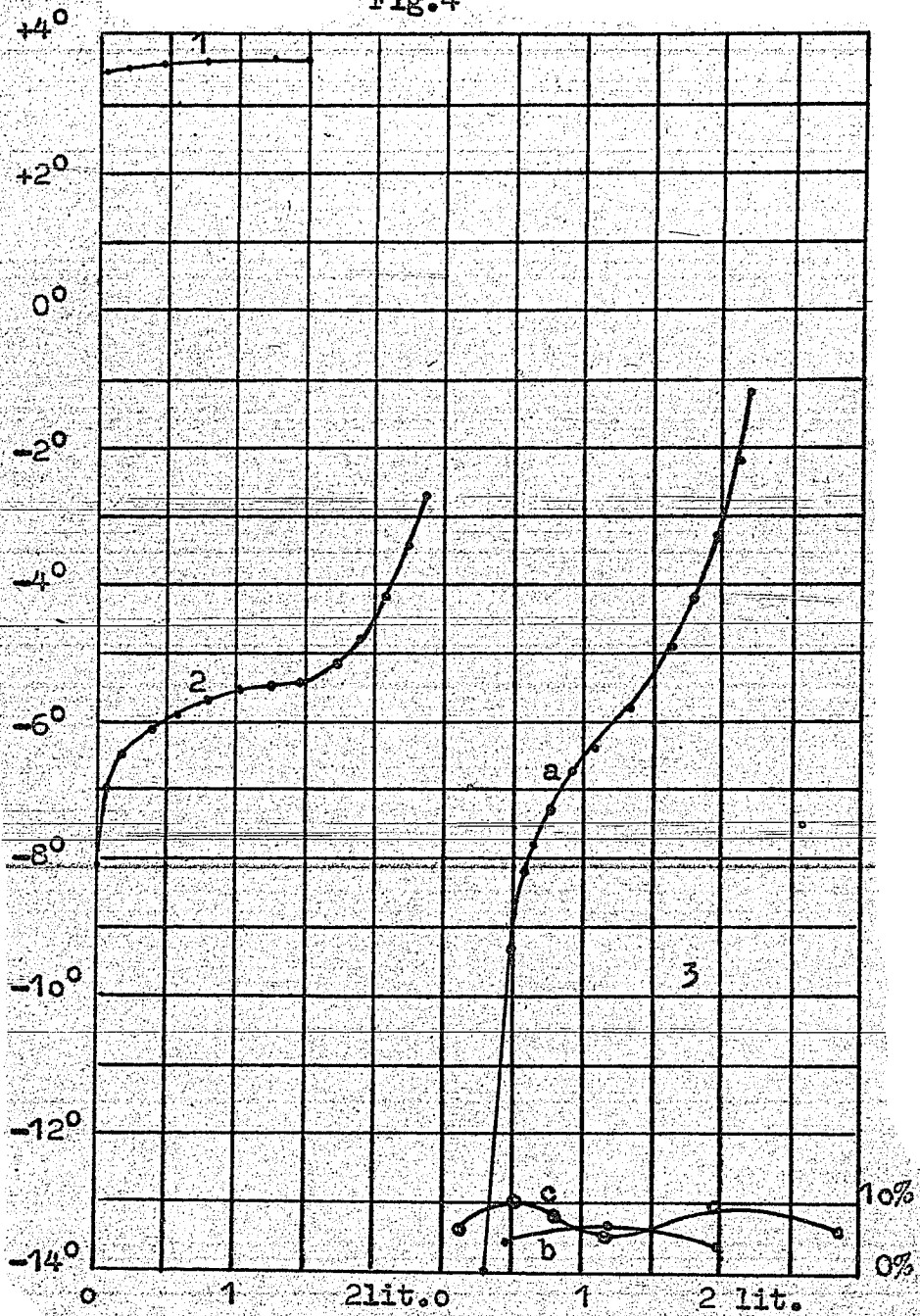
A. Wanderung der Doppelbindung ohne Verzweigung des Kohlenstoffskelettes.

1.) Versuche im Autoklaven.

Den Literaturangaben über die thermische Beständigkeit der Butenisomeren (28, 58, 62, 63, 64) ist zu entnehmen, dass in Gefässen mit katalytisch unwirksamen Wänden bei Atmosphärendruck bis zu Temperaturen von 300° keine Reaktionen eintreten. Es sollte geprüft werden, ob dies auch für erhöhten Druck und Kupferwandungen gilt.

In einem 400 ccm fassenden, innen mit Kupfer ausge-

Fig. 4



-Isomerisierung von Buten-2 über Aluminiumoxyd.

kleideten Autoklaven wurden 47 g cis-Buten-2 einkondensiert. Der Autoklav war mit einem Manometer und mit einem blind~~endenden~~ Kupferrohr zur Einführung eines Thermometers ausgerüstet, an seine Aussenwand wurde mittels zweier Schellen ein Temperaturregler befestigt. In einer mit Gas geheizten wärmeisolierten Schüttelmaschine konnte der Autoklav auf die gewünschte Temperatur gebracht werden.

Das Buten wurde 3,5 Stunden bei 200° geschüttelt, wobei der Druck von 56 at auf 55 at sank. Nach dieser Behandlung wurde das Buten an einer Tieftemperaturkolonne destilliert. (Fig. 4 Kuve 1) Der Siedebeginn lag bei $+3,4^{\circ}$. Nachdem etwa 2 % abdestilliert waren ging es bei $+3,6^{\circ}$, dem Siedepunkt des Ausgangsmaterials, über. Im Autoklaven waren ca. 3 % gelblichen Polymerisates zurückgeblieben ($n_{20}^D = 1,4290$, $JZ(Wijs) = 251$), das grössere Mengen Buten gelöst enthielt.

Der Versuch zeigt, dass unter den genannten Bedingungen eine nennenswerte Spaltung oder Isomerisierung nicht stattfindet und dass in geringem Masse Polymerisation eintritt. Durch Zusatz geeigneter Kontakte werden die Verhältnisse weitgehend verändert.

a.) Aluminiumoxyd als Katalysator.

In der Literatur ist mehrfach beschrieben, dass Aluminiumoxyd bei aliphatischen Olefinen Wanderung der Doppelbindung bewirkt (19, 55, 123). Auch die Verzweigung des Kohlenstoffskelletes durch die katalytische Wirkung von Aluminiumoxyd wurde beobachtet. (55) Andererseits wird berichtet, dass mit reinem Aluminiumoxyd aus Butanol-1 reines Buten-1 erhalten werden kann (12,23), eine Isomerisierung also nicht stattfindet.^{Es} sollte daher die Einwirkung von Aluminiumoxyd auf reine Butenisomere geprüft werden.

Da von Matignon und Mitarbeitern (25) angegeben wurde, dass Spuren von Säureresten die isomerisierende Wirkung von Aluminiumoxyd stark beeinflussen, wurde als Kontakt ein Aluminiumoxyd gewählt, das infolge seiner Herstellungsweise weitgehend säure- und alkalifrei war. Dieses Präparat wurde freundlicherweise von dem Treibstoffwerke "Rheinpreussen" überlassen.

Der etwa 20 % Wasser enthaltende Katalysator wurde im Luftstrom eine halbe Stunde bei 220° entwässert, dann innerhalb von 5 Stunden auf 500° erhitzt und bei dieser Temperatur 2 Stunden gehalten. Das Präparat ist nach dieser Behandlung in konzentrierter Salzsäure und Sodalösung unlöslich und stellt eine weisse, harte, poröse Masse dar. Nach Ipatieff (41) soll ein zur Dehydratisierung benutzter Aluminiumoxydkontakt nicht über 400° erhitzt und in den genannten beiden Agentien löslich sein.

28 g des so aktivierten Kontaktes wurden im Autoklaven mit 56 g cis-Buten-2 auf 190° erhitzt, der Druck betrug 61 at. Nach 7-stündigem Schütteln wurde der Autoklav durch Bintauchen in Eiswasser abgeschreckt. 54,5 g Buten gelangten zur Destillation, 0,5 g Substanz war im Kontakt geblieben, der Verlust betrug 1 g.

Die Destillationskurve (Fig. 4 Kuve 2) zeigt, dass neben Spuren niedriger siedender Kohlenwasserstoffe 10,5 % Buten-1 entstanden sind und dass das cis-Buten-2 teilweise in trans-Buten-2 übergegangen ist. Isobuten konnte durch die Reaktion von Deniges nicht nachgewiesen werden.

Unter den genannten Bedingungen ist also die weitaus vorherrschende Reaktion eine Isomerisierung der normalen C_4 -Olefine und man kann annehmen, dass sich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Es war jedoch zunächst fraglich,

ob bei der oben beschriebenen Versuchsdurchführung der Gleichgewichtszustand genügend rasch eingefroren werden kann, oder ob durch die Abkühlung des Kontaktes die ursprüngliche Gleichgewichtslage merklich verschoben wird. Zur Ermittlung der Gleichgewichtslage wurden daher Strömungsversuche durchgeführt, die später besprochen werden.

In einem weiteren Autoklavenversuch wurden 49,0 g cis-Buten-2 2 Stunden bei 300° mit demselben Kontakt geschüttelt. Beim Anheizen des Autoklaven wurde beobachtet, dass von 250° an die Druckzunahme der Temperaturzunahme nicht mehr entsprach, ~~dass also Polymerisation eintrat.~~ Der Druck erreichte bei 286° ein Maximum von 86 at und sank bei 300° ziemlich rasch ab. Am Ende des Versuches betrug der Druck 68 at und sank nur noch langsam.

Nach dem Versuch war der Kontakt leicht gelblich gefärbt, Kohlenstoffabscheidung war nicht festzustellen.

Im Autoklaven blieben 43 % des Butens als vollkommenfarbloser Polymerisat zurück, das auch nach einjährigem Aufbewahren äusserlich keine Veränderung erkennen liess. ($n_{20}^D = 1,4272$, $d_{20}^{20} = 261$) Eine Mikrodestillation zeigte, dass das Polymerisat 40 % Oktene, 20 % niedrigermolekulare Olefine als C_3 und 40 % höhermolekulare Olefine als C_3 enthielt.

24,8 g Gasol wurden zur Destillation gebracht (Fig. 4 Kurve 3). Gasanalysen des nicht kondensierten Gases und der einzelnen Fraktionen gaben folgendes Bild über die Zusammensetzung des Produktes (Volumprozent).

	H_2	0,1 %	
C_1	+ C_2	0,1 %	
	C_3	1,5 %	hauptsächlich Prope.
	Isobutan	0,5 %	
	n-Butan	3,0 %	
	Isobuten	1,0 %	
	Buten-1	16,5 %	
	Buten-2	77,5 %	

Die Analyse zeigt, dass Spaltprodukte, insbesondere Propen, in merklicher Menge auftreten und dass die Verzweigung des Kohlenstoffskelletes deutlich nachweisbar ist. Das n-Butan kann zum Teil im Ausgangsmaterial enthalten gewesen sein (Anreicherung infolge der Polymerisation des Olefins), das Isobutan ist neu entstanden.

Aluminiumoxyd setzt die Temperatur, bei der Polymerisation des Buten-2 eintritt, herab und beschleunigt diese Reaktion wesentlich. Nachstehend sind einige Angaben über die thermische und die durch aluminiumoxydhaltige Kontakte bewirkte Polymerisation von Butenen zusammengestellt.

Isobuten polymerisiert im Eisenaufklaven ohne Katalysator bei $380 - 390^{\circ}$ zu einer gelblichen Flüssigkeit, in der neben Olefinen in den niedriger siedenden Fraktionen auch Paraffine, in den höher siedenden Naphtene nachgewiesen wurden (107). Bei Polymerisationsversuchen mit Äthylen im Aufklaven stellte Ipatieff (107) fest, dass zugesetztes Aluminiumoxyd die Polymerisation nicht wesentlich beeinflusst.

Watermann und Mitarbeiter (108) konnten mit einem $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ - Kontakt Isobuten bei 40° unter Normaldruck polymerisieren. Sie geben an, dass das Produkt hauptsächlich aus Monoolefinen besteht. Bei Versuchen mit Penten-2 und verzweigten Pentenen bei 400° über Aluminiumoxyd wird eine "beachtliche Polymerisation" festgestellt.

Kasanski und Rosengart (109) fanden beim Überleiten von Isobuten über $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ Kontakte bei verschiedenen Temperaturen ($120^{\circ} - 289^{\circ}$), dass die Ausbeute an flüssigen Produkten mit Erhöhung der Temperatur zurückgeht, (von 90 % auf 27 %).

Nach Roper (110) soll bei Isobuten ohne Kontakt in flüssiger Phase Polymerisation festzustellen sein.

Bei den Bedingungen, bei denen sich eine Verzweigung des

Kohlenstoffskelettes bemerkbar zu machen beginnt, tritt unter Druck auch Polymerisation ein. Beim Übergang von n-Buten in Isobuten wird sich das Olefinmolekül eine gewisse Zeit lang in einem angeregten Zustand befinden, da ja eine C-C-Bindung gelöst werden muss. Ist der Butendruck gross, dann werden diese angeregten Moleküle unter Bildung von Polymeren weggefangen, bei geringem Butendruck hingegen werden Isomere entsprechend der Gleichgewichtslage zurückgebildet. Druck ist daher für die Isomerisierung nachteilig, da die Moleküle, die sonst isomerisiert würden, nun polymerisiert werden.

b.) Kogasinsynthesekontakt als Katalysator.

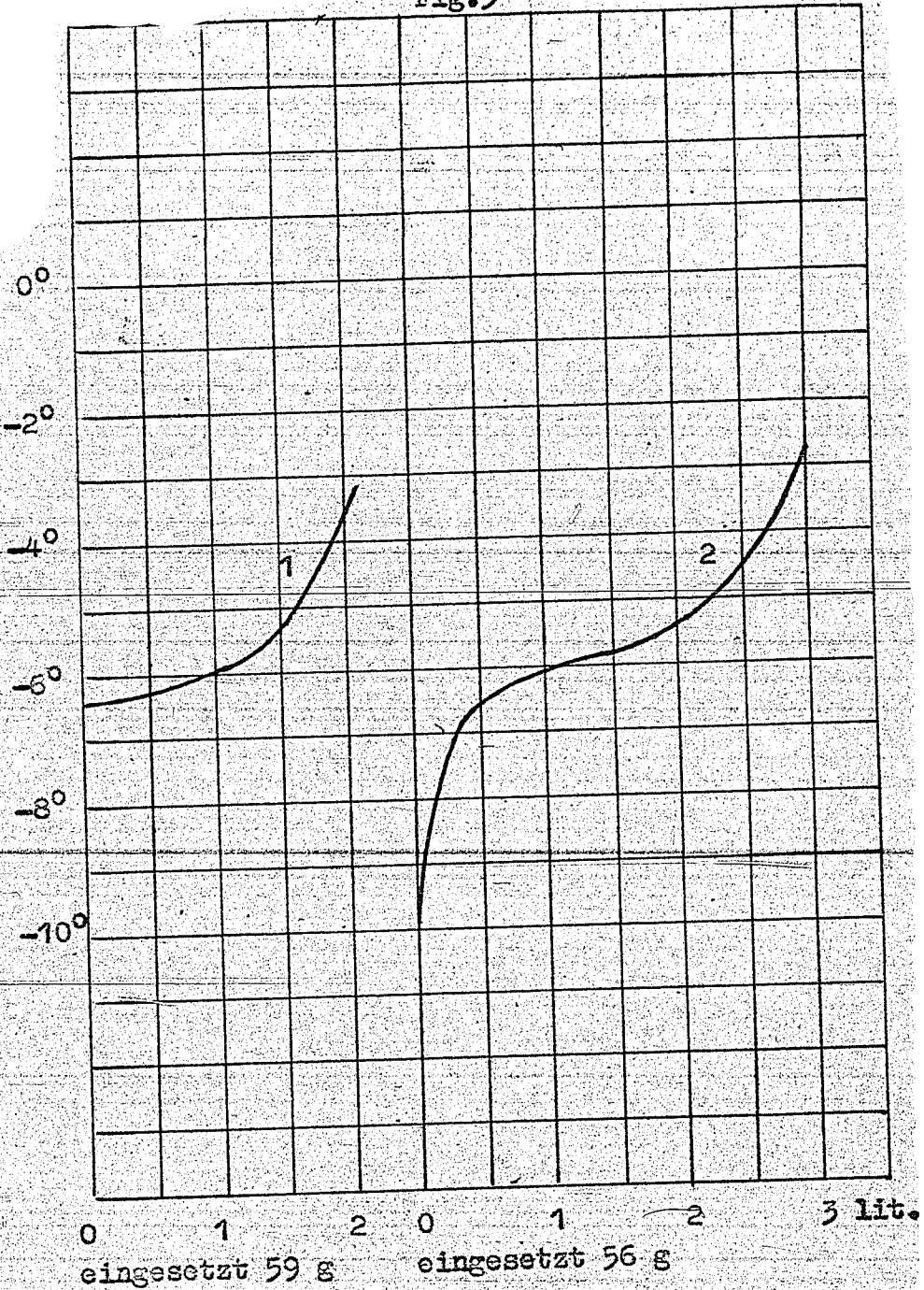
Twigg (59) gibt in seinen Arbeiten über die Austauschreaktion von Olefinen mit Deuterium an, dass beim Überleiten von gleichen Volumina Buten-1 und Wasserstoff über einen Nickelkontakt bei 133° neben ^{der/}Hydrierung eine Verschiebung der Doppelbindung stattfindet. Bei Abwesenheit von Wasserstoff tritt eine Doppelbindungsverschiebung nicht ein, wofür von Twigg eine theoretische Begründung gegeben wird.

Nach Watermann und van Vlodrop (111) bewirkt Nickel auch in Abwesenheit von Wasserstoff bei ungesättigten höheren Fettsäuren eine Verschiebung der Doppelbindung und cis-trans-Umlagerung.

In einer eigenen Versuchsreihe wurde cis-Buten-2 im Kupferautoklaven über einen Co-Cu-Th - Kontakt, wie er zur Benzinsynthese verwendet wird, isomerisiert. Der Kontakt war bei 210° im Wasserstoffstrom reduziert worden. Eine Probe des reduzierten Kontaktes lieferte mit Mischgas Kogasin.

59 g cis-Buten-2 wurden über 30 g Kontakt 8 Stunden über bei 190° isomerisiert. Der Gehalt des Gases an Buten-1 betrug nach dieser Behandlung 9%. C_3 konnte nicht festgestellt werden. (Fig. 5 Kurve 1). Da, wie später gezeigt wird, bei 190° und

Fig.5

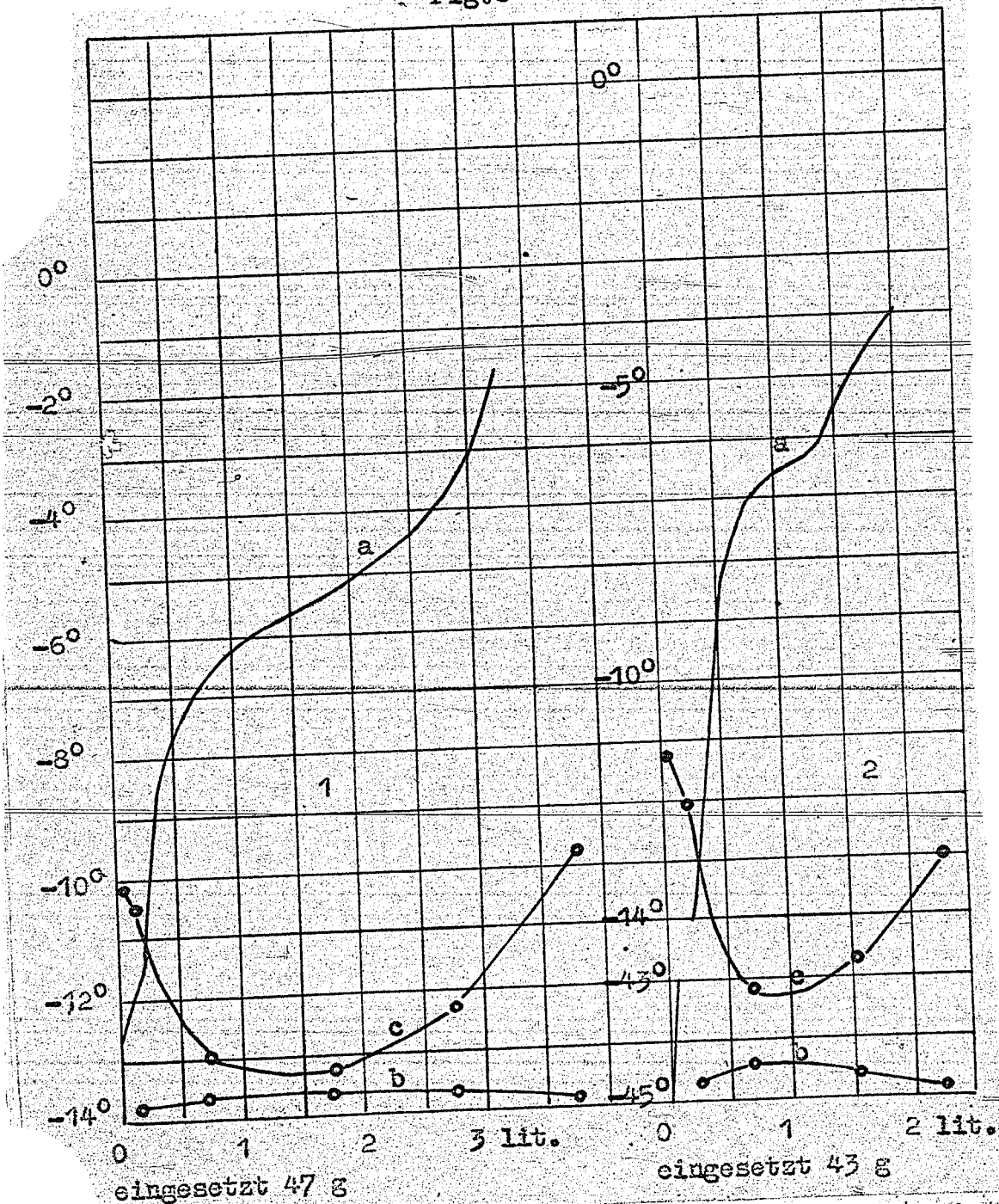


Isomerisierung von Buten-2 über Co-Cu-Th-Kontakt.

... ..

000220

Fig.6



Isomerisierung von Buten-2 über Co-Cu-Th-Kontakt.

Atmosphärendruck über Synthesekontakt Spuren C_3 Kohlenwasserstoffe gebildet werden, ist zu schliessen, dass durch Anwendung von Druck diese Spaltung zurückgedrängt wird.

Die Ansicht von Twigg (59), dass die Anwesenheit von Wasserstoff für eine Doppelbindungsverschiebung notwendig sei, trifft also für den untersuchten Fall nicht zu.

Im nächsten Versuche wurde über demselben Kontakt 2 Stunden bei 250° isomerisiert. Der Druck sank von 90 at auf 88 at, was auf beginnende Polymerisation schliessen lässt. Die Auswertung der Destillationskurve (Fig. 5 Kurve 2) ergab einen Buten-1-gehalt des Reaktionsproduktes von 13 %. Der Siedebeginn lag bei -10° , Buten-1 ist also nicht mehr, wie beim vorhergehenden Versuch, die am niedrigsten siedende Komponente.

Bei einem weiteren Versuch, bei dem 3 Stunden auf 300° erhitzt worden war, sind die Reaktionen weiter in der bereits angedeuteten Richtung verschoben. Der Druck sank von 105 at auf 100 at und es wurde gewichtsmässig 6 % Polymerisat festgestellt.

Die Gasanalysen zeigten folgendes Bild (Fig. 6 Kurve 1).

CO_2	1,9 %
C_2	0,3 %
C_3 + Isobutan	1 %
n-Butan	15 %
Isobuten	0,5 %
Buten-1	14 %
Buten-2	67 %

Das Kohlendioxyd stammt wahrscheinlich aus dem Karbonaten des Kontaktes.

Als neue Reaktionen, die nun in merklichem Masse einsetzen, zeigt der Versuch die Hydrierung und auch die Verzweigung des Kohlenstoffskellettes. Der zur Hydrierung notwendige Wasserstoff stammt aus Dehydrierungs- und Cyclisierungsvorgängen. Man kann sich vorstellen, dass das Buten als Wasserstoffacceptor wirkt

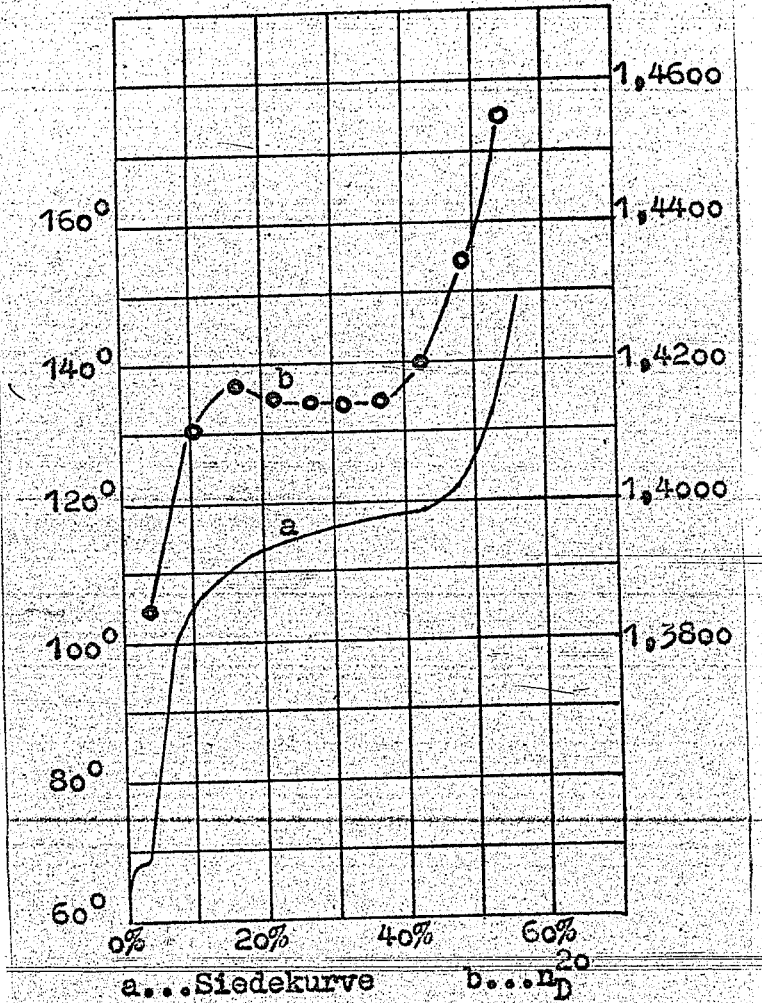
und Dehydrierungsvorgänge, die sonst in merkbarem Umfange nicht stattfinden würden, ermöglicht. Bei Aluminiumoxyd konnte unter den gleichen Bedingungen eine hydrierende Wirkung in dem Masse nicht beobachtet werden, ~~in~~

In einem abschliessenden Versuche wurden 43 g cis-Buten-2 5 Stunden bei 335° über dem gleichen Kontakt isomerisiert. Der Druck sank von 125 at auf 109 at, gewichtsmässig wurde eine Polymerisation von 30 % festgestellt. Das Gas zeigte folgende Zusammensetzung (Fig. 6 Kurve 2).

CO ₂	1,8 %	
C ₁	0,5 %	
C ₂	1,5 %	Hauptsächlich Athan
C ₃	1,0 %	
Isobutan	1,0 %	
n-Butan	37 %	
Isobuten	1 %	
Buten-1	10 %	
Buten-2	48,5 %	

Der Kontakt wurde im Extraktionsapparat mit siedendem n-Hexan extrahiert, bis das Extraktionsmittel farblos ablief. Das Polymerisat ($n_{20}^D = 1,4458$, $J(\text{Wijs})_{ist} = 200$) zeigte eine intensiv ~~rot-grüne Fluoreszenz und bestand zu ca. 50 % aus Kohlenwasser-~~ stoffen des C₈-bereiches, der Rest war höhermolekular. Ob sich in Spuren Kohlenwasserstoffe des C₅ - C₇-bereiches gebildet haben, konnte infolge des zugesetzten n-Hexans nicht entschieden werden. Die Brechungsindices der niedrigen siedenden Fraktionen des C₈-bereiches (110 - 115^o) zeigten höhere Werte ($n_{20}^D = 1,4165$) als die des höher siedenden Bereiches (116 - 118^o, $n_{20}^D = 1,4140$). Da die Brechungsindices der Fraktionen 110 - 115^o höher liegen als die der in diesem Siedebereich siedenden Oktene, ist die Anwesenheit von Wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen in diesen Fraktionen wahrscheinlich. (Fig. 7)

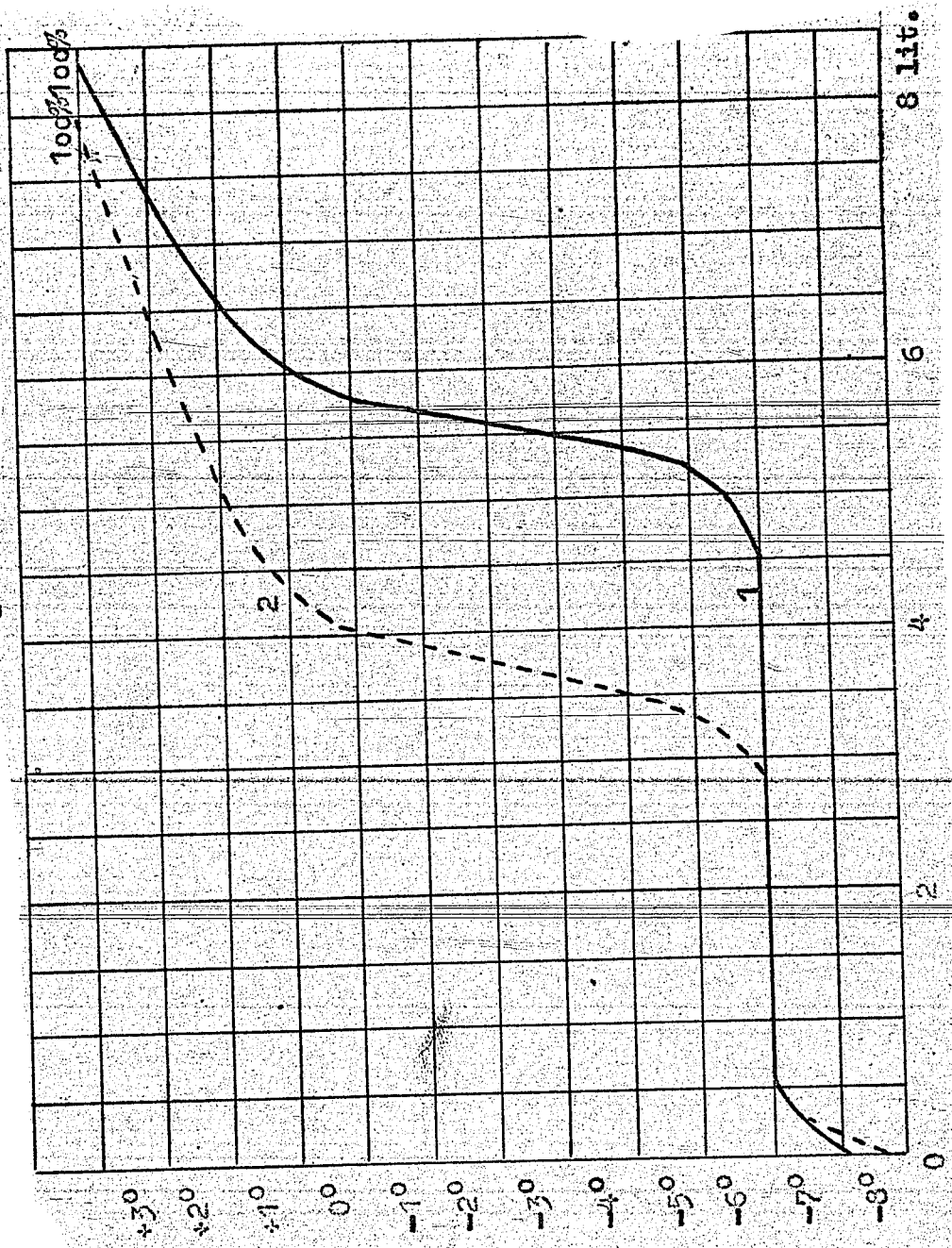
Fig. 7



Polymerisat von Buten-2 über Co-Cu-Th-Kontakt.

000224

Fig. 8



Isomerisierung von Buten-1 über Co-Th-Kontakt.

Über die Versuche im Autoklaven lässt sich zusammenfassend folgendes sagen: Sowohl Aluminiumoxyd als auch Kogasinsynthesekontakt bewirken eine Wanderung der Doppelbindung unter Temperaturbedingungen, unter denen das Olefinmolekül rein thermisch noch nicht verändert wird. Nebenreaktionen, denen bei steigender Temperatur wachsende Bedeutung zukommt, sind beim Aluminiumoxyd die Polymerisation und die Spaltung zu niedrigermolekularen Olefinen, bei dem Synthesekontakt Polymerisation, Spaltung zu niedrigermolekularen Kohlenwasserstoffen (z.T. Paraffine) und Hydrierung, die mit einem Prozess verbunden ist, der den Wasserstoff liefert. Beim Aluminiumoxyd ist das Polymerisat farblos, beim Synthesekontakt zeigt es rot-grüne Fluoreszenz. Bei beiden Kontakten tritt mit beginnender Polymerisation auch eine merkbare Verzweigung des Kohlenstoffskelettes auf.

In Übereinstimmung mit den Berechnungen von Frost(89) wird das Verhältnis Buten-1 zu Buten-2 im Gleichgewichtszustand mit steigender Temperatur grösser.

2.) Strömungsversuche

Die experimentelle Einstellung des Gleichgewichtes Buten-1 - Buten-2 vom Buten ausgehend ist in der Literatur nicht beschrieben. Es liegt aber eine Angabe von Ipatieff und Mitarbeitern (12) vor, dass aus Buten-1 über einem Phosphorsäurekontakt 100 % Buten-2 entstehen, also im Gleichgewichtszustand merkliche Mengen Buten-1 nicht existieren. ~~Zur Bestimmung der Gleichgewichtslage~~

Zur Bestimmung der Gleichgewichtslage wurden Strömungsversuche durchgeführt, da bei dieser Anordnung das Reaktionsgemisch nur bei der gewünschten Temperatur mit dem Kontakt in Berührung ist. In einem gasbeheizten Aluminiumblockofen mit Temperaturregler, wie er für er für die Benzinsynthese benutzt wird, wurden 12,5 g Co-Th-Kontakt je Rohr im Wasserstoffstrom bei 380° redu-

ziert. Durch eines der beiden Kontaktrohre wurde Mischgas geleitet und Bezinbildung festgestellt (70 % Kontraktion). Vorwegnehmend sei gesagt, dass in der isomerisierenden Wirkung des unbenutzten Kontaktes und des Kontaktes nach der Benzinsynthese kein Unterschied festgestellt werden konnte.

Das Buten wurde einem mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllten Gasometer entnommen. Durch Aufrechterhaltung eines konstanten Niveaus am Gasometer konnte ein während des Versuches gleichbleibender Butenüberdruck erzielt werden. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde durch einen geschlitzten Gashahn eingestellt, da sich die sonst üblichen Quetschhähne infolge von Quellung der Gummischläuche (auch bei Bunaeschläuchen) nicht bewährten. Das Gas trat durch einen Strömungsmesser in das Kontaktrohr und aus diesem durch eine Vorlage in einen zweiten Gasometer, in dem es gesammelt wurde. Durch eine Umleitung um den Ofen konnte eine allenfalls in Rohre stattfindende Kontraktion oder Expansion festgestellt werden.

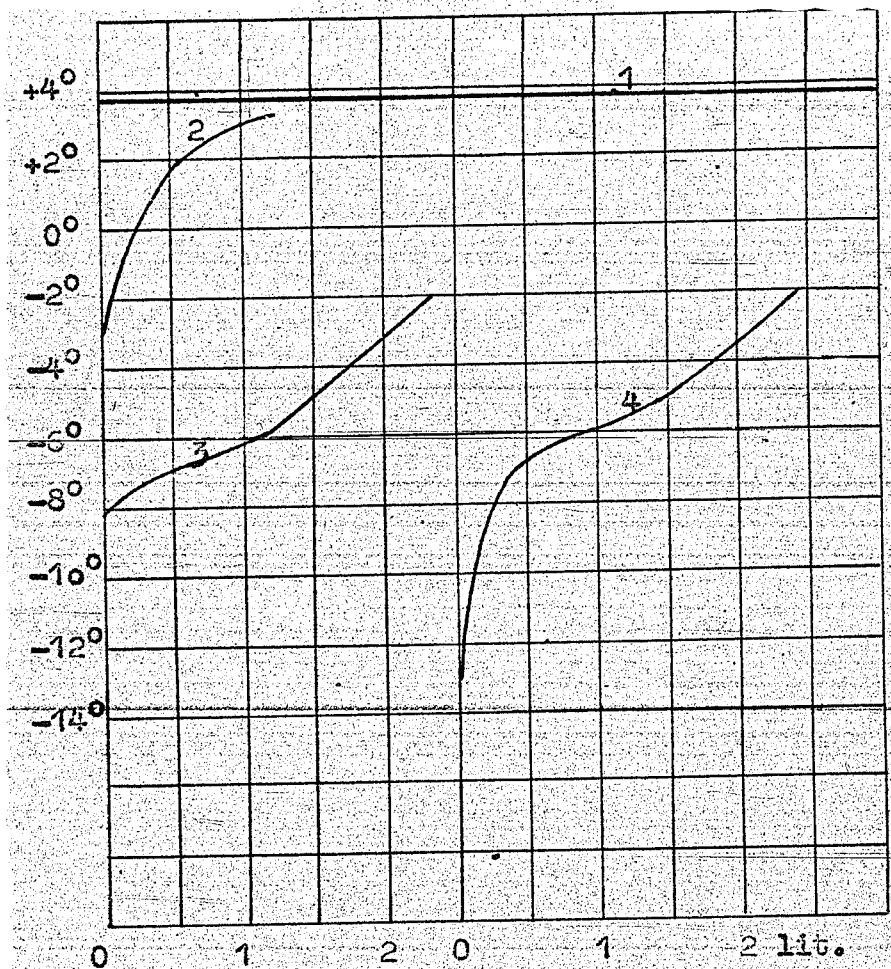
Cis-Buten-2 zeigte nach einmaligem Durchsatz durch den Ofen (190° , 1 l je Stunde) einen Buten-1-gehalt von ca. 7 %.

Buten - 1 zeigte nach einmaligem Durchsatz durch den Ofen (190° , 1,3 l je Stunde) einen Buten-2 - gehalt von 34 % (Fig. 8 Kurve 1). Durch nochmaligen Durchsatz des Reaktionsproduktes unter denselben Bedingungen wurde der Buten-2-gehalt auf 53 % erhöht (Fig. 8 Kurve 2). Verzweigung des Kohlenstoffskelettes tritt in erkennbarem Umfang nicht ein.

Diese Versuche zeigen, dass die Doppelbindungsverschiebung unter den gewählten Bedingungen eine langsame Reaktion ist. Im Gleichgewicht ist Buten-2 weit überwiegend, dennoch sind messbare Mengen Buten-1 existenzfähig. Die Nebenreaktionen sind bei 190° zu vernachlässigen.

Mit steigender Temperatur machen sich Nebenreaktionen

Fig. 9

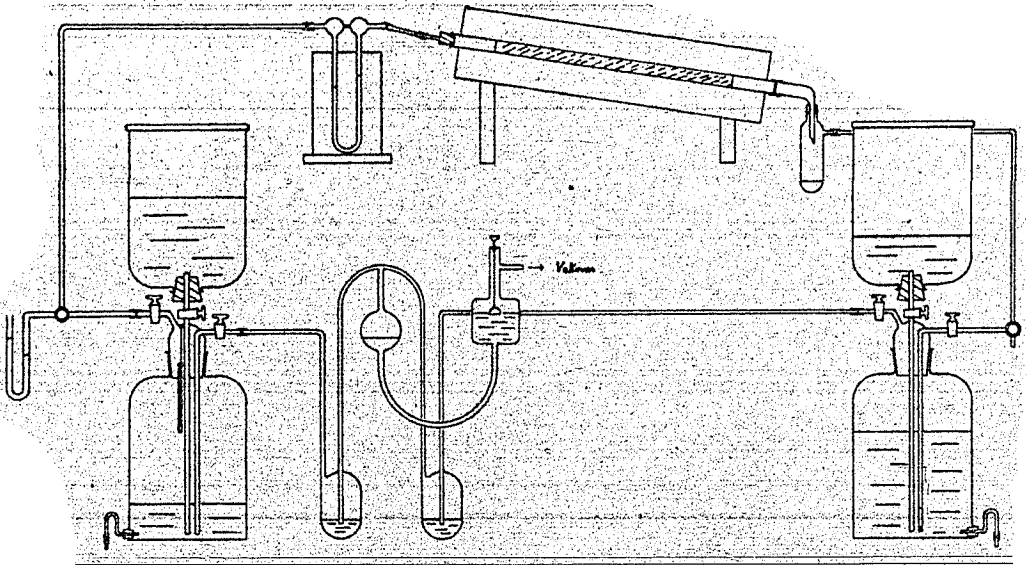


Isomerisierung von Buten-2 über Co-Cu-Th-Kontakt.

0

000228

Abb. 1



Isomerisierungsapparatur (Kreislauf).

(Hydrierung und Spaltung) störend bemerkbar. Ein Versuch bei 350° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 l je Stunde zeigte folgendes Ergebnis:

Expansion	36,5 %	
Olefine	38 %	
Wasserstoff	22 %	
Paraffine	35,6 %	C - Zahl 2,5

In dem Reaktionsprodukt waren Spuren Isobuten nachweisbar.

a.) Bestimmung der Gleichgewichtslage der n -Butene bei 190° über einem Kogasin-synthesekontakt.

Um die Gleichgewichtslage zu ermitteln wurde das Gas im Kreislauf über den Synthesekontakt geleitet. Abb. 1 stellt die hierzu verwendete Apparatur dar.

Die Kreislaufbewegung wurde durch eine von Franz Fischer (153) beschriebene kleine Pumpe mit Quecksilberfüllung bewirkt, in der durch eine zweckmässige Ventilanordnung das Vakuum einer Wasserstrahlpumpe zum periodischen Ansaugen eines Quecksilbervolumens dient. Durch zwei Quecksilberventile wird dem Gas der Durchtritt nur in einer Richtung gestattet. Als Puffervolumen war vor und hinter die Pumpe je ein 11 l - Glässchliffgasometer geschaltet. Druck, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit in dem System wurden durch Manometer, Thermometer und Strömungsmesser überwacht.

Das Kontaktrohr war mit 100 g eines Cu-Cu-Th - Kontaktes in Pastillenform gefüllt, die Länge der Kontaktschicht betrug 45 cm. Die Ofentemperatur war in allen Fällen 190° , die Strömungsgeschwindigkeit des Butens 9 l je Stunde. Eine Volumenänderung des Gases während der Reaktionszeit wurde nicht beobachtet.

Im ersten Versuch wurden 20 l cis-Buten-2 20 Stunden lang

über den bei 210° getrockneten, nicht reduzierten Kontakt geleitet. Das Ausgangsmaterial, das bei $+3,7^{\circ}$ siedete (Fig. 9 Kurve 1), war nach dem Versuch etwas verändert (Fig. 9 Kurve 2). Der Siedepunkt stieg bei Abnahme des ersten Liters von $-3,4^{\circ}$ auf $+3^{\circ}$, was wahrscheinlich durch eine geringe Buten-1-bildung zu erklären ist. Die ersten 250 ccm des Destillates zeigten einen Olefingehalt von 99 %, Isobuten war nicht nachweisbar.

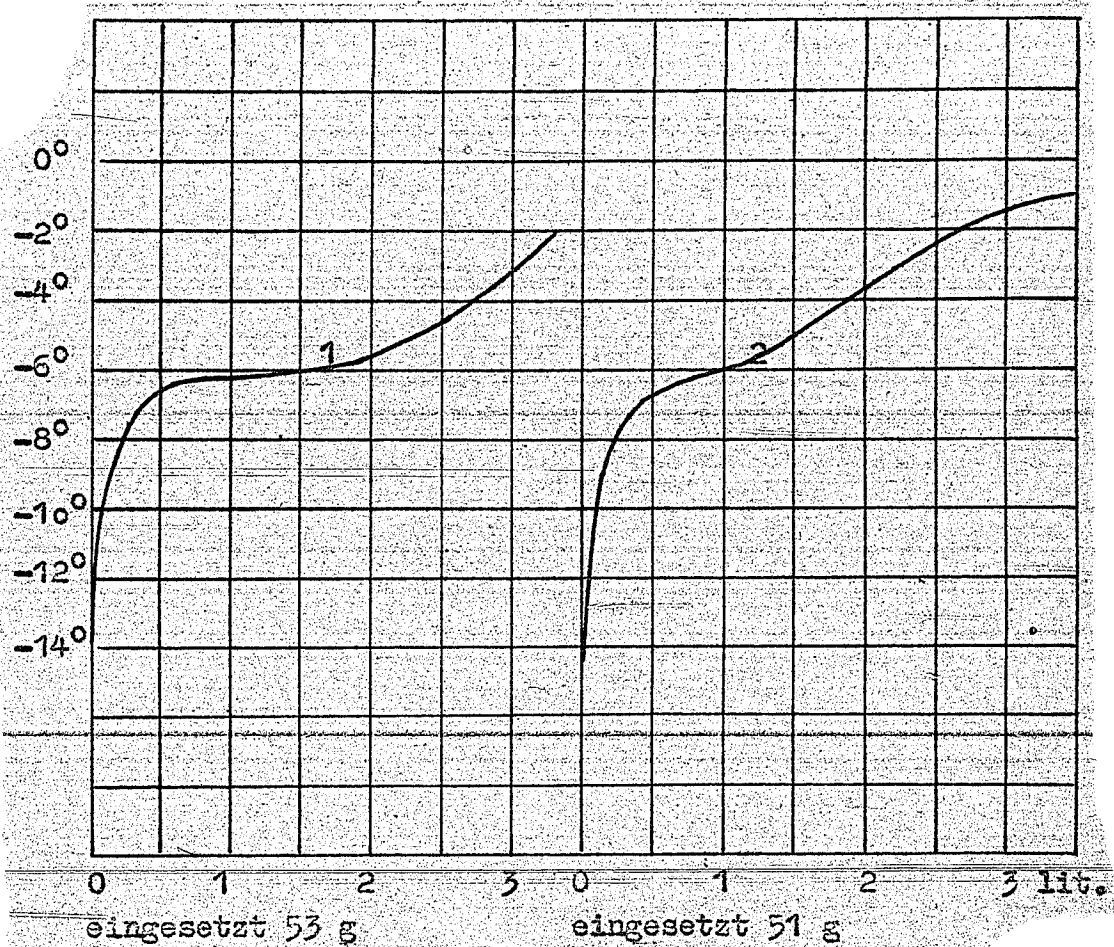
Der Kontakt wurde nun im Wasserstoffstrom reduziert (5 Stunden bei 210°), der Wasserstoff mit Kohlendioxyd aus der Apparatur verdrängt und dieser dann mit cis-Buten-2 ausgespült, bis im Buten kein Kohlendioxyd mehr nachweisbar war. Dann wurden 22 l cis-Buten-2 24 Stunden lang bei 190° umgepumpt. Nach der Reaktionszeit wurde der Inhalt der beiden Gasometer zur Analyse einkondensiert und die Apparatur bis zum nächsten Versuche im Butendruck erkalten gelassen. Beim Erkalten nahm der Kontakt reversibel etwa 2 l Buten auf.

Das Reaktionsprodukt enthielt 0,02 % Wasserstoff. Der Siedebeginn war bei -9° , die ersten 500 ccm enthielten 99 % Olefine jedoch kein Isobuten. (Fig. 9 Kurve 3). Der Buten-1-gehalt betrug 10 % und es hatten sich grössere Mengen trans-Buten-2 gebildet. Die Reduktion des Kontaktes hat demnach entscheidende Bedeutung für die Isomerisierung.

Um über die Annäherung an das Gleichgewicht ein Bild zu gewinnen, wurde das Reaktionsprodukt nochmals 26 Stunden lang über den Kontakt gepumpt. Anschliessend wurde abermals ein Buten-1-gehalt von 10 % festgestellt. Der Siedebeginn war auf -13° gesunken. Die Temperatur stieg aber nach Abnahme von 1 % des eingesetzten Materials auf $+8^{\circ}$ (Fig. 9 Kurve 4).

Im nächsten Versuche sollte nun das Gleichgewicht von der Buten-1 Seite aus erreicht werden. Zu dem Zwecke wurde der Buten-1-gehalt des im vorhergehenden Versuche erzielten Reaktions-

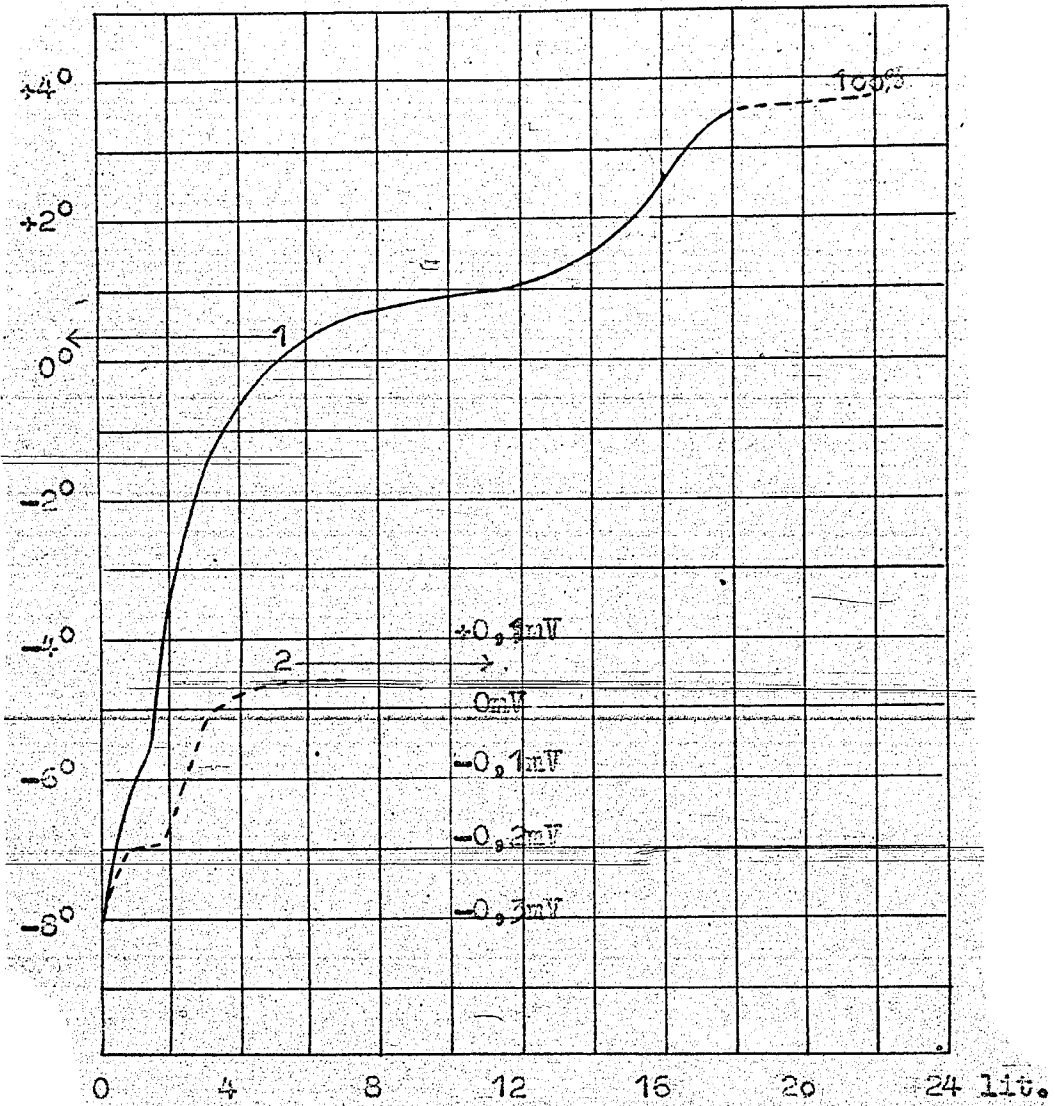
Fig. 10



Isomerisierung der n-Butene über Co-Cu-Th-Kontakt.

000232

Fig. 11



Gleichgewichtsgemisch der n-Butene.

produktes durch Zusatz von 950 ccm Buten-1 auf etwa 13,8 % gebracht. Durch Destillation wurde in diesem Gemisch ein Buten-1-gehalt von 13,4 % (Fig. 10 Kurve 1) festgestellt. Die Erfassung des Buten-1-gehaltes durch die Tieftemperaturdestillation ist also befriedigend.

Dieses an Buten-1 angereicherte Gemisch wurde 45 Stunden lang in der Isomerisierungsapparatur umgepumpt und dann der Tieftemperaturdestillation unterworfen, wobei sich ein Buten-1-gehalt von 10,5 % ergab. (Fig. 10 Kurve 2) Das Gleichgewicht stellt sich also auch von der Buten-1 Seite her ein und die Annäherung an das Gleichgewicht ist bei der gewählten Reaktionszeit befriedigend.

Da die Zwischenfraktion bei der Tieftemperaturdestillation im Vergleich zur vorhandenen Buten-1-menge gross war und die Auswertung der Destillationskurve dadurch erschwert wurde, wurde die Menge Buten-1 im Gleichgewichtsgemisch durch 2 Destillationen festgestellt. An der Glasspiralkolonne (Fig. 11 Kurve 1) wurden zuerst 7 l abgenommen, dabei stieg die Temperatur bis $+ 0,5^{\circ}$ an. Man kann annehmen, dass der Rückstand jetzt praktisch frei von Buten-1 ist. Diese ersten 7 l wurden an der Drahtspiralkolonne (Fig. 11 Kurve 2) eingesetzt und durch Destillation 2,5 l Buten-1, entsprechend 36 % des Blaseninhaltes, ermittelt. Das Verhältnis der Grösse der Zwischenfraktion zur Buten-1-menge liegt in diesem Falle günstiger, da die Blasenkonzentration an Leichtflüchtigem (36 %) höher ist als bei der Destillation des gesamten Reaktionsproduktes und die verwendete Kolonne einen kleineren Betriebsinhalt hat als die bei der ersten Destillation verwendete Glasspiralkolonne. Der Buten-1-gehalt des Gesamtproduktes ist, entsprechend den angegebenen Zahlen, 11,3 %.

In dem Buten-1 freien Rückstand der ersten Destillation wurde das Verhältnis von cis-Buten-2 : trans-Buten-2 unter Verwendung

der Angaben von McMillan (112) in folgender Weise angenähert ermittelt: Zu 1 ccm des flüssigen Buten-2 - gemisches wurden bei ca. -30° 6 Tropfen Brom zugegeben. Das Reaktionsgemisch entfärbte sich sofort. Durch Absaugen am Wasserbad wurde überschüssiges Buten vertrieben, bis sich der Brechungsindex nicht mehr änderte.

n_{20}^D der Dibromderivate.

	McMillan	eigene Messung
cis-Buten-2	1,5125	1,5124 \pm 0,0001
trans-Buten-2	1,5092	
Isomerengemisch		1,5107 \pm 0,0001

Aus dem Brechungsindex der Dibromide des Isomerengemisches ergibt sich ein cis-Buten-2 -gehalt in dem Buten-1 freien Blasenrückstand von 44 - 48 %. Dieses Ergebnis steht auch mit dem weiteren Verlauf der Destillationskurve in Übereinstimmung.

Unter der Annahme, dass in den ersten 7 Litern neben Buten-1 nur trans-Buten-2 vorliegt, kommt man zu folgender Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches bei 190° :

Buten-1	11,3 %
cis-Buten-2	51,0 %
trans-Buten-2	57,7 %

Die Zusammensetzung, die auf Grund der theoretischen Berechnungen von Frost (89) für 190° zu fordern wäre, ist:

Buten-1	10,8 %
cis-Buten-2	29,5 %
trans-Buten-2	59,7 %

Wie man sieht, besteht eine gute Übereinstimmung.

Kistiakowski und Smith (64) haben experimentell bei 390° im Buten-2 47,2 % cis-Buten-2 und 52,8 % trans-Buten-2 im Gleichgewichtszustand festgestellt und nur eine geringe Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Temperatur beobachtet. Das Verhält-

nis von cis-Buten-2 zu trans-Buten-2 in dem hier untersuchten Falle ist 35 : 65 .

Eine Nebenreaktion , die sich bei den angewandten langen Berührungzeiten bereits störend bemerkbar machte, ist die Hydrierung. In dem Gase, das insgesamt 115 Stunden über den Kontakt gepumpt worden war, wurden am Ende der Versuchsreihe 4 % n-Butan festgestellt. Das Ausgangsmaterial enthielt höchstens 1 % n-Butan. Da auch die Spaltreaktionen bei steigender Temperatur beachtlich werden, wurde davon abgesehen, die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Temperatur über dem Synthesekontakt zu untersuchen.

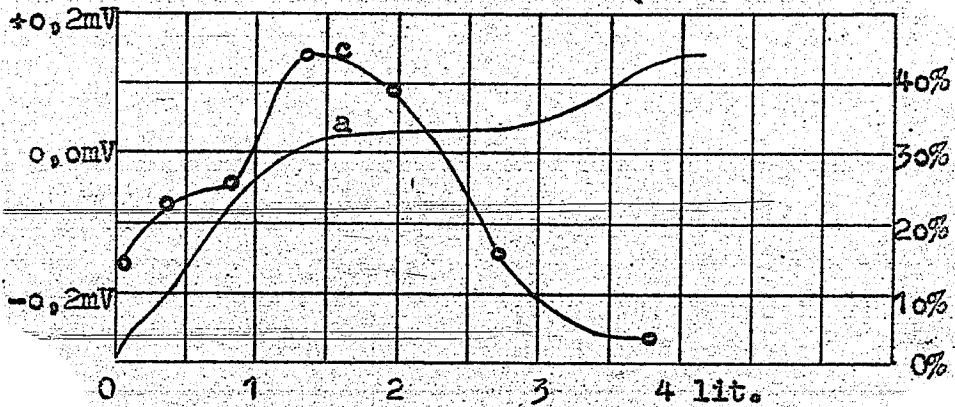
b.) Aktivkohle als Isomerisierungskatalysator.

~~Bei anderer Gelegenheit war festgestellt worden, dass beim Überleiten von Buten über Aktivkohle ein Teil des Olefins in Buten umgewandelt wurde, ohne dass dabei Spaltprodukte auftraten. Es sollte untersucht werden, ob dabei eine Wanderung der Doppelbindung eintritt und welche Struktur das entstehende Paraffin hat. Letztere Frage erschien prüfenswert, da von Ipatieff und Pines (60) gefunden wurde, dass bei der Polymerisation von Buten-1 in Autoklaven in Gegenwart von Phosphorsäure und Wasserstoff ein Restgas entsteht, das 50 % Isobutan enthielt. Ausser Isobutan enthielt dieses Gas nicht umgesetztes Buten neben wenig n-Butan.~~

100 g Aktivkohle wurden in einem Kontaktrohr 24 Stunden bei 350° im Stickstoffstrom erhitzt. Dann wurde die Temperatur auf 325° gesenkt und cis-Buten-2 mit einer Geschwindigkeit von 1,2 l in der Stunde eingeleitet. Nachdem der Kontakt mit Buten beladen war, betrug die Kontraktion des durchgeleiteten Kohlenwasserstoffes etwa 10 %. Flüssige Polymere traten nicht auf, es wurde aber eine geringe Menge gelblichen Sublimates festge-

000236

Fig. 12



Buten-2 über Aktivkohle bei 325°.

stellt, das sich an den kälteren Teilen des Kontaktrohres ringförmig ablagerte.

Die Auswertung der Destillationskurve und der Gasanalysen zeigte folgendes Resultat: (Fig. 12)

CO ₂	0,5 %
CO	0,5 %
C ₁ + C ₂	0,5 %
n-Butan	23,6 %
Isobuten	0,2 %
Buten-1	17,5 %
Buten-2	57,2 %

Wanderung der Doppelbindung findet bei den eingehaltenen Bedingungen statt, Verzweigung nur in ganz untergeordnetem Ausmass. Die Struktur des entstandenen Paraffins entspricht der des eingeleiteten Olefins. Der Hydrierungsvorgang ist mit einer Dehydrierungsreaktion gekoppelt und führt nicht ~~zur~~ über molekularen Wasserstoff, da Wasserstoff in dem Reaktionsprodukt nicht nachweisbar war.

weitere Versuche zeigten, dass das Ausmass der Hydrierung stark von der Berührungzeit abhing und dass die hydrierende Wirkung des Kontaktes mit der Zeit nachliess.

In einer anderen Versuchsreihe wurde zunächst cis-Buten-2 mit einer Geschwindigkeit von 7,5 l in der Stunde bei 500° über 7,5 g Aktivkohle geleitet. Der Durchmesser des Kontaktrohres war 8 mm. Das Reaktionsgas enthielt neben Olefinen 35 % Paraffine mit der C-Zahl 3,37 und 2,8 % Wasserstoff. Die Kontraktion betrug 37% und es wurde etwas flüssiges Polymerisat beobachtet.

Anschliessend wurde ein cis-Buten-2 - Wasserstoffgemisch, das 51,5 % Wasserstoff enthielt, unter denselben Bedingungen über den Kontakt geleitet und dabei 25 % des Olefins in Paraffin verwandelt. Der Wasserstoffgehalt des Gasgemisches stieg jedoch auf 52,6 %. Der zur Hydrierung verbrauchte Wasserstoff ent-

stammt also nicht dem in reichlicher Menge vorhandenen molekularen Wasserstoff, sondern wird durch Dehydrierungsvorgänge in einer aktiven Form geliefert, die allein wirksam ist.

c.) Aktivkohle als Dehydrierungskatalysator.

Da die Aktivkohle ein Kontakt ist, der die C-H-Bindung unter Bedingungen stark aktiviert, unter denen die C-C-Bindung noch stabil ist, wurde sie zum Dehydrieren von Paraffinen benutzt. Es interessierte auch, ob unter den Dehydrierungsbedingungen eine Verzweigung des Kohlenstoffskelettes auftritt, da von Dementjewa und Mitarbeitern (82) angegeben wird, dass bei der Dehydrierung von Isobutan über Chromoxyd bei 525° auch n-Butene auftreten.

Über 70 g Aktivkohle wurden bei 500° 6,6 l n-Butan in der Stunde geleitet. Die Expansion betrug 29,5 %.

Aus 100 Teilen eingeleitetem n-Butan sind entstanden:

Vol. %	79 % C ₄	davon 16 % Olefine
"	6,6 % Athan	
"	0,8 % Äthylen	
"	10,9 % Methan	
"	17,4 % Wasserstoff	
Gew. %	2 % flüssiges Polymerisat	

Die C₄-Fraktion bestand zu 16 % aus Olefinen, das Verhältnis von Buten-1 : Buten-2 war etwa 1 : 2 + Isobuten war in Spuren nachweisbar.

Frey und Hepp (113) geben für die rein thermische Spaltung von n-Butan den Anteil der einzelnen Spaltreaktionen an. Die Werte sind Mittelwerte aus den experimentellen Daten verschiedener Autoren und sollen angenähert für einen Temperaturbereich von 400° bis 800° gelten und wenig druckabhängig sein.

Von 100 Teilen umgesetzten n-Butan

n-Butan	→ Buten-1 + Buten-2	12 %
n-Butan	→ Propen + Methan	50 %
n-Butan	→ Äthylen + Athan	38 %

Bei der hier untersuchten Dehydrierung von n-Butan über Aktivkohle lassen sich die Reaktionen auf folgende Gleichungen aufteilen:

n-Butan	unverändert	66,4 %
n-Butan	$\rightarrow C_4H_8 + H_2$	12,6 %
n-Butan	$\rightarrow 2C_2$	3,3 %
n-Butan	$\rightarrow 4CH_{14}$	2,7 %
n-Butan	$\rightarrow 4C + 10 H$	3,6 %
n-Butan	flüssiges Polym.	2 %
	Verluste	9,4 %

Nach den Angaben von Frey und Hepp (113) wären nur 12 % der entstandenen Olefine Butene. In dem untersuchten Falle waren 94 % der entstandenen Olefine Butene, die Pyrolyse wird also durch die Aktivkohle katalytisch beeinflusst.

Unter den Dehydrierungsbedingungen findet eine Verzweigung des normalen Kohlenwasserstoffmoleküls nicht statt, die n-Olefine werden der thermodynamischen Gleichgewichtslage entsprechend gebildet. Diese Ergebnisse stimmen mit den Daten von Frey und Huppke (71) über die Dehydrierung von n-Butan über Chromoxyd und mit denen von Schulze und Weller (93) über den thermischen Butanzerfall überein.

Es konnte erwartet werden, dass aus Isobutan bei der Dehydrierung nur Isobuten entsteht. Da dieses neben Propen auf chemischem Wege analytisch erfasst werden kann, kann bei der Dehydrierung des Isobutans das durch Dehydrierung entstandene Olefin ohne Tieftemperaturdestillation von den durch Spaltung entstandenen Olefinen getrennt werden. Es wurden einige Dehydrierungsversuche mit Isobutan über Aktivkohle durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle I zusammengefasst sind. Zum Vergleich sind Daten aus der Literatur angegeben, die Arbeiten mit Chromoxydkontakten entstammen. Die Strömungsgeschwindigkeiten sind auf gleiches Kontaktvolumen (70 ccm) bezogen. Die in Spalte 2 Teile Isobuten aus 100 Teilen Isobutan (berechnet)"

angerunnten Zahlen entstammen einer Zusammenstellung von Zeise (114) und sind auf Grund thermodynamisch-statistischer Betrachtungen berechnet.

Tabelle 1

1 = Temperatur, 2 = Strömungsgeschwindigkeit, 3 = Expansion, 4 = Procente H_2 im Reaktionsgas, 5 = Procente Isobuten im Reaktionsgas, 6 = Teile Isobuten aus 100 Teilen Isobutan (gefunden), 7 = Procente Isobuten in Σ Olefin, 8 = Teile Isobuten aus 100 Teilen Isobutan (berechnet), 9 = Autor.

1	2	3	4	5	6	7	8
400°	2 l/h	3 %		5,9 %	6,1 %		10 %
400°	10 l/h	1 %		4,4 %	4,4 %		10 %
500°	2 l/h	31 %	14,8 %	12 %	15,7 %	92,5 %	37 %
500°	10 l/h	10 %	5,6 %	8,9 %	9,8 %	99 %	37 %
580°	2 l/h	150 %	37 %	4,6 %	11,5 %	76,5 %	75 %
580°	10 l/h	59 %	25 %	19 %	30,4 %	88,5 %	75 %

1	2	3	4	5	6	7	9
400°	40 l/h		7,8 %	10,0 %			71
450°	40 l/h		17,0 %	16,0 %			71
525°	2,8 l/h				15,7 %		82
550°	13,1 l/h				8,5 %		
575°	130 l/h				30,5 %	91 %	115
550°	100 l/h		20,0 %		24,3 %	83 %	115
550°	100 l/h				24,0 %		116

Wenn als einzige Reaktion Dehydrierung des Isobutans zu Isobuten eingetreten wäre, müsste der Wasserstoffgehalt des Reaktionsgases gleich sein dessen Isobutengehalt. Weiterhin müsste die in Prozenten ausgedrückte Expansion gleich sein den aus 100 Teilen Isobutan gebildeten Teilen Isobuten. Aus den durchgeführten Versuchen ist zu ersehen, dass bei 580° und den gewählten Berührungszeiten der Dehydrierungs- und Spaltreaktionen über-

lagert sind, die Wasserstoff und niedrigermolekulare Kohlenwasserstoffe (vorwiegend Paraffine) liefern. Bei 500° und der kleineren Berührungszeit ist die vorherrschende Reaktion die Dehydrierung, das berechnete Dehydrierungsgleichgewicht wird aber nicht erreicht. Bei längerer Berührungszeit werden auch bei dieser Temperatur die Spaltreaktionen bedeutend. Bei 400° scheinen Spaltreaktionen in wesentlichem Umfang nicht einzutreten, das Dehydrierungsgleichgewicht liegt aber ungünstig für die Olefinbildung. Durch geeignete Wahl von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit könnten mit dem Aktivkohlekontakt wahrscheinlich noch günstigere Ergebnisse erzielt werden, als die in Tabelle 1 angeführten. Die Aktivität des Kontaktes lässt, wie auch bei den Chromoxydkontakten, mit der Zeit nach.

B. Verzweigung des Kohlenstoffskelettes.

1.) Phosphorhaltige Kontakte und Chromoxyd als Katalysator.

Um bei n-Butenen eine Verzweigung des Kohlenstoffskelettes herbeizuführen, wurde zunächst ein saurer Cadmiumphosphatkontakt gewählt, der sich nach Dunstan und Howes (117) bei der Polymerisation von gasförmigen Olefinen bewährt hat. Die Polymerisation wird bei 230° und einem Druck von 10,5 at durchgeführt. Dem Buten werden hierbei 2 - 10 % Wasser zugesetzt, um eine Dehydratisierung der wirksamen Orthophosphorsäure zur unwirksamen Metaphosphorsäure zu vermeiden.

Bei den eigenen Versuchen wurde ebenfalls mit Wasserdampfzusatz gearbeitet, um die Polymerisation zu Gunsten der Isomerisierung zurückzudrängen. Das Buten trat aus einem Wasserdampfsättiger, der auf der gewünschten Temperatur gehalten wurde, durch ein wärmeisoliertes Kupferrohr in den heißen Teil des Kontaktrohres. Die übrige Anordnung war die gleiche wie

bei den Versuchen mit Co-Th-Kontakt.

Im Katalysatorrohr befanden sich 100 g sauren Cadmium-phosphatkontaktes auf einer Schichtlänge von 50 cm, der mit Benzin ausgemessene freie Raum in der Kontaktzone betrug 60 ccm. Alle Versuche wurden mit derselben Rohrfüllung durchgeführt, die Versuchsnummern geben die zeitliche Reihenfolge der Versuche an.

Für die Berechnung der Berührungszeit wurde eine Strömungsgeschwindigkeit zu Grunde gelegt, die das Mittel der Strömungsgeschwindigkeit an der Eintrittsstelle und der an der Austrittsstelle darstellt. Die Kontraktion der Kohlenwasserstoffe im heissen Kontaktrohr wurde auf $\frac{2}{3}$ der gemessenen Kontraktion geschätzt, was der Annahme entspricht, dass das Polymerisat im Durchschnitt aus C_{12} Molekülen besteht. Für einen Versuch sei die Rechnung durchgeführt:

Strömungsgeschwindigkeit des Butens : 0,25 l je Stunde

Wasserdampf : Buten = 1 : 1 Temperatur 275° Kontraktion 68%

An der Eintrittsstelle tritt in der Stunde unter Berücksichtigung der Temperatur ein Gasvolumen von 0,493 l Wasserdampf und 0,493 l Buten ein. An der Austrittsstelle treten in der Stunde 0,493 l Wasserdampf und $0,493 \cdot \frac{100 - 68}{100}$ Kohlenwasserstoffe aus. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit ist also $\frac{0,986 + 0,763}{2} = 0,874$ l/h. Um durch den Kontaktraum von 60 ccm hindurch zu kommen, braucht ein Butenmolekül mithin unter den gewählten Bedingungen 248 Sekunden.

In Tabelle 2 sind Versuche zusammengefasst, die bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden. Das Verhältnis von cis-Buten-2 : Wasserdampf war in allen Fällen 1 : 1, was einer Temperatur des Wasserdampfsättigers von 81,5° entspricht.

Tabelle 2

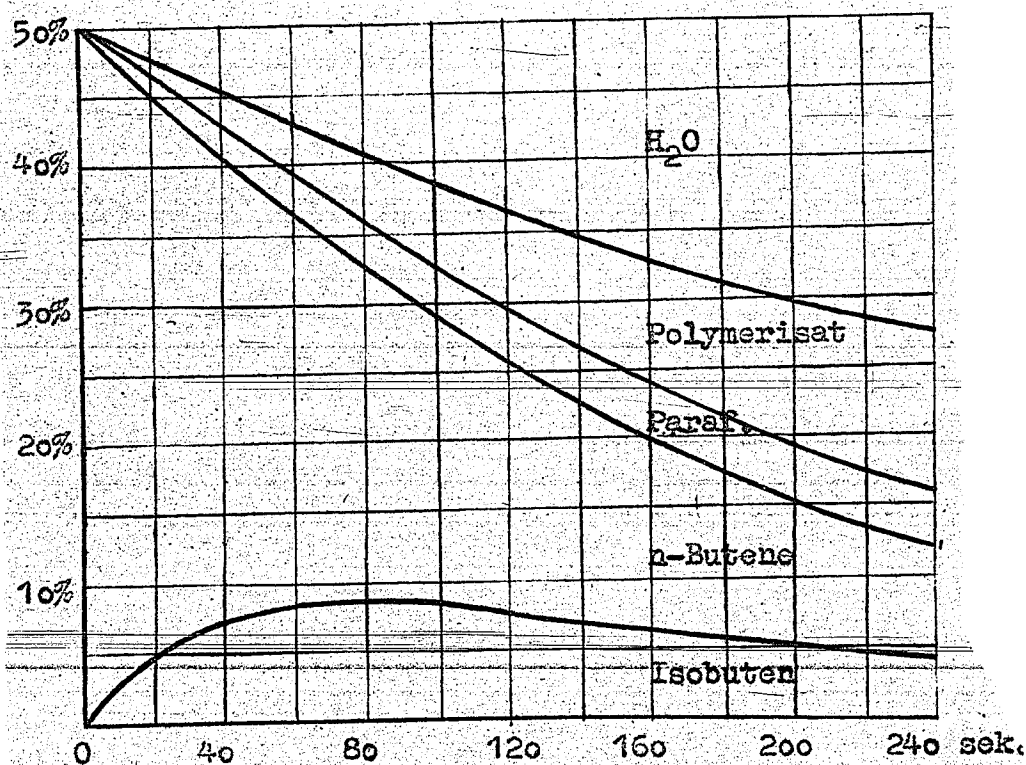
Temp.	100°	200°	250°	275°	325°	350°	350°
Strömng.	0,85	0,85	1 l/h	1 l/h	1 l/h	2 l/h	0,25 l/h
Σ Olefin	96,7%	95,4%	93,1%	92,7%	95 %	95 %	95 %
% Isob.	2,4%	7 %	14,1%	20 %	27 %	12,6%	30 - 14 %
% Kontr.lo	% 10 %	% 10 %	17 %	20 %	10 %	3 %	11 - 0 %
Nummer	6	8	12	21	28	30	33 - 37
Berühr. zeit sek.	100	70	60	57	51	24	190
norm./iso	39	12,5	5,6	3,6	2,5	6,5	2,16 - 5,8

Schon bei 100° treten in merkbarem Umfange Polymerisation und Verzweigung auf. Die Polymerisation hat unter den gewählten Bedingungen ein Maximum bei 275°. Je stärker die Polymerisation ist, desto grösser ist auch der Gehalt des Gases an gasförmigen Paraffinen, dieser durchläuft daher ebenfalls ein Maximum. Das Verhältnis von n-Buten : Isobuten wird mit steigender Temperatur und gleicher Berührungzeit kleiner, d.h. der Isobutengehalt der Gesamtbutene wird grösser, ist aber von dem von Frost (30) bestimmten Gleichgewichtszustand noch beträchtlich entfernt. Das Verhältnis der Polymerisation zur Isomerisierung verschiebt sich mit steigender Temperatur zu Gunsten der Isomerisierung, bei höheren Temperaturen wurde jedoch eine schnelle Aktivitätsabnahme des Kontaktes beobachtet. Bei 350° sank der Isobutengehalt des durchgesetzten cis-Buten-2 innerhalb von 30 Stunden von 30 % auf 14 %, die Kontraktion von 11 % auf 0 %. Nach den Versuchen war der Kontakt durch abgelagerte hochmolekulare Produkte schwarz gefärbt.

Mögliche Ursachen für das Unwirksamwerden des Kontaktes sind: 1.) Ablagerung von teerigen Produkten, 2.) Unwirksamwerden des aktiven Bestandteiles bei der hohen Tem-

000244

Fig. 12



Zusammensetzung der Gasphase in Abhängigkeit von der Berührungzeit bei den Versuchen mit Buten-2 und saurem Kadmiumphosphatkontakt bei 275°.

peratur (Übergang der Orthophosphorsäure in Metaphosphorsäure) und 3.) Übergang des Phosphors der aktiven Stellen in flüchtige Verbindungen (organische Phosphorverbindungen).

Bei dem Reaktionsprodukte des Versuches Nr. 30 wurde der Buten-1 -gehalt bestimmt. Vor der Tieftemperaturdestillation wurde das Isobuten durch Schütteln mit 64%-iger Schwefelsäure möglichst weitgehend entfernt. Durch Versuche im hiesigen Institut war bekannt, dass mit unter diesen Bedingungen eine Verschiebung der Doppelbindung nicht eintritt.

20 g des Butengemisches wurden bei Raumtemperatur in einem kupfernen Druckgefäß 4 Stunden mit 8,5 ccm 64%-iger Schwefelsäure geschüttelt. Beim Durchsatz des nicht absorbierten Kohlenwasserstoffes an der Tieftemperaturkolonne ergab sich, dass die ersten 200 ccm des Destillates noch 3 % Isobuten enthielten. Der Buten-1-gehalt des isobutenfreien Produktes betrug ca. 10 %, der Cadmiumphosphatkontakt hat also Doppelbindungsverschiebung bewirkt.

Tabelle 3 fasst Versuche bei 275° und verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten zusammen. Das Verhältnis von Buten-2 : Wasserdampf war 1 : 1 .

Tabelle 3

Nummer	13	21	22	16	17
Strömungsg.	2 l/h	1 l/h	0,6 l/h	0,5 l/h	0,25 l/h
Σ Olefin	95,6%	92,7%	87 %	85 %	76 %
% Isobuten	14,1%	20 %	25 %	24 %	28 %
% Kontrakt.	12 %	19 %	30 %	42 %	68 %
Berühr.-zeit Sek.	28	57	93	120	248
norm./iso	5,8	3,6	2,5	2,5	1,7

Die Ergebnisse gestalten sich übersichtlicher durch Darstellung in einem Diagramm (Fig. 13), in dem als Abszisse die Be-

rührungszeiten, als Ordinate die Volumprozentage der einzelnen Komponenten im Gasraum aufgetragen sind. Man kann auch als Abszisse die Rohrlänge einsetzen und bekommt so ein Bild über die Veränderung des Gases beim Strömen durch das Kontaktrohr. Die Isobutenmenge steigt zuerst an, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab. Dies bedeutet, dass am Rohrbeginn mehr Isobuten gebildet wird, als durch Polymerisation verbraucht wird. Im Maximum-punkt ist die erzeugte und verbrauchte Menge gleich gross. Später wird mehr Isobuten verbraucht als durch Isomerisierung nachgeliefert werden kann. Das Verhältnis Isobuten : n-Buten ändert sich anfangs stark, später nur sehr langsam. Dafür dieses Verhältnis auch die Polymerisationsgeschwindigkeiten von n-Buten und Isobuten bestimmend sind, stellte ein schliesslich erreichtes konstantes Verhältnis nicht das Gleichgewicht n-Buten : Isobuten dar. Das eingestellte "Pseudogleichgewicht" müsste aber auch vom Isobuten ausgehend erreicht werden. Es wurde geprüft, wie weit diese Forderung erfüllt ist.

Versuch 17 führte bei 68 % Kontraktion zu einem Restgas mit 36,7 % Isobuten bezogen auf Σ Olefin.

Vom Isobuten ausgehend würde in Versuch 24 unter denselben Bedingungen und bei 70 % Kontraktion ein Restgas mit 60 % Isobuten in Σ Olefin erhalten. Das Restgas entspricht also keinem "Pseudogleichgewicht". Nach Frost (30) enthält ein Gleichgewichtsgemisch bei dieser Temperatur 50 % Isobuten. Da Isobuten schneller polymerisiert wird als n-Buten (51), müsste ein "Pseudogleichgewicht" einen geringeren Isobutengehalt aufweisen.

Frost (30) gibt in Übereinstimmung mit diesem Ergebnis an, dass ausgehend von reinen Komponenten auch bei Berührungszeiten von 5 - 9 Minuten es nicht möglich war, das Gleichge-

wicht zu erreichen. Seine Versuche zur Ermittlung der Gleichgewichtslage gingen daher von Buten-Isobutengemischen aus, deren Zusammensetzung etwas oberhalb oder unterhalb der Gleichgewichtszusammensetzung lag.

Man kann sich vorstellen, dass die Schwierigkeit der Gleichgewichtseinstellung auf die Anwesenheit der grossen Menge Polymere im Rohre zurückzuführen ist. Dadurch wird die wirksame Oberfläche des Kontaktes für das Buten schwerer zugänglich und ein Butenmolekül, das dennoch an der Kontaktfläche aktiviert wurde, wird nicht als isomeres Buten zurückgebildet, sondern von den Polymeren unter Erhöhung des Polymerisationsgrades abgefangen.

Die Paraffinentstehung ist direkt mit Dehydrierungsvorgängen gekoppelt, da molekularer Wasserstoff nicht nachweisbar ist.

In Tabelle 4 ist der Einfluss des Wasserdampfzusatzes dargestellt. Die Versuchstemperatur war 275°.

Tabelle 4

Nummer	16	21	19	27
Strömungsgeschw.	0,5 l/h	1 l/h	0,25 l/h	0,25 l/h
Buten : H ₂ O	50 : 50	50 : 50	30 : 70	15 : 58
Σ Olefin	85 %	92,7 %	92,3 %	96 %
% Isobuten	24 %	20 %	27,7 %	19,3 %
% Isobuten in Σ Olefin	28 %	21,6 %	30 %	20,2 %
% Kontraktion	42 %	19 %	30 %	5 %
Berührungszeit sek.	120	57	135	65
normal/iso	2,5	3,6	2,4	3,8

Es ist zu erwarten, dass die Isomerisierung als monomolekulare Reaktion nicht druckabhängig ist, während die Geschwindigkeitskonstante des Polymerisationsvorganges mit sinkendem Druck kleiner wird. Bei gleicher Berührungszeit wird also die iso-

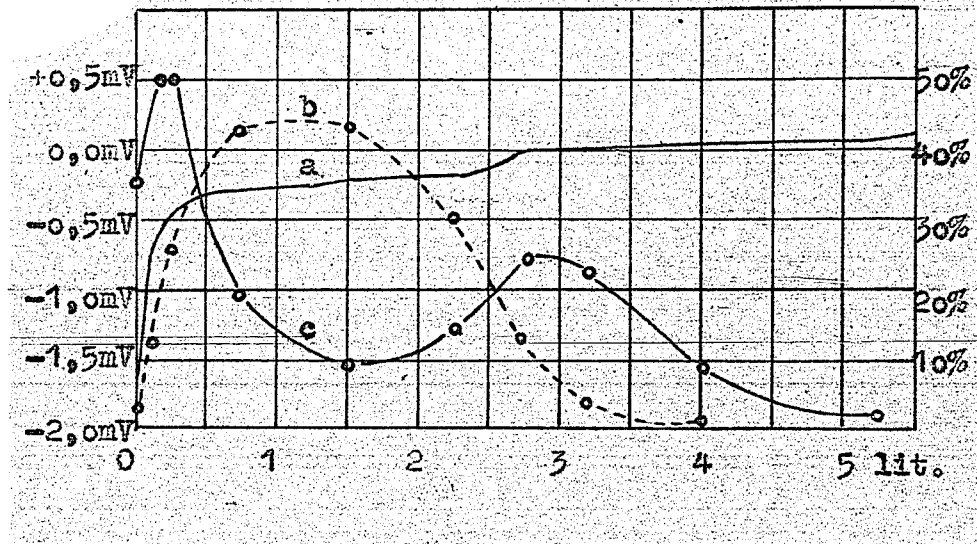
merisierte Butenmenge bei geringerem Partialdruck prozentuell dieselbe bleiben, die polymerisierte aber geringer werden. Diese Anschauung wird durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt. Mit zurückgehender Polymerisation wird auch der Paraffin-gehalt des Gases geringer. Durch Verringerung des Partialdruckes wird also die Isomerisierung die Hauptreaktion. Experimentell von Nachteil ist die bei niedrigem Partialdruck geringe durch-gesetzte Menge.

Da die Versuche mit Cadmiumphosphat nicht befriedigten, wurde nach einem phosphorhaltigen Kontakt gesucht, der auch bei hohen Temperaturen aktiv bleibt. Bei Versuchen mit Boryl-phosphat auf Aktivkohle (Aktivkohle getränkt mit einer wässrigen Lösung von Borsäure und Phosphorsäure) fiel die hydrierende Wirkung des Kontaktes auf, die, wie bereits beschrieben, als der Aktivkohle zukommende Eigenschaft erkannt wurde. Es wurden nun Versuche mit Borylphosphat ohne Träger durchgeführt.

Bortrioxyd wurde nach Taylor (118) als stark poröse, ~~weisse Masse durch vorsichtige Entwässerung von Borsäure im~~ Vakuu erhalten. Der Schmelzpunkt dieses Präparates liegt bei 299° . Dieses oberflächenreiche Bortrioxyd bewirkte bei 250° bei Buten-2 weder Polymerisation noch Verzweigung. Der Kontakt blieb rein weiss. Zwecks Herstellung von Borylphosphat wurde Bortrioxyd im Rohr mit einem 5%-igen Überschuss der äquivalen-ten Phosphorpentoxyd-menge vorsichtig auf 300° erhitzt. Es sublimierte etwas Phosphorpentoxyd ab und der erhaltene Boryl-phosphatkontakt stellte eine poröse, hygroskopische Masse dar. Über 41,5 g dieses Kontaktes wurde mit Kalziumchlorid ge-trocknetes cis-Buten-2 geleitet und die in Tabelle 5 angeführ-ten Ergebnisse ~~erreicht~~ erzielt.

000249

Fig. 14



Buten-2 über $B_2O_3 \cdot P_2O_5$ bei 350° .

Tabelle 5

Temp.	250°	350°	350°	400°	400°
Strömungsg.	0,25 l/h	2 l/h	0,25 l/h	2 l/h	0,25 l/h
Σ Olefin	95 %	97 %	95 %	75 %	23 %
% Isobuten in Σ Olefin	4,5 %	13,5 %	32,9 %	26,5 %	35,7 %
% Kontraktion	6 %	10 %	30 %	0 %	- 30 %
Normal/iso	20	6,5	2,0	2,8	1,8

Nach den Versuchen bei 250° war der Kontakt leicht gelblich, nach den Versuchen bei 350° schwarz, aber nicht geschmolzen. Nach den Versuchen bei 400° zeigte er eine schaumige Struktur und an den kälteren Teilen des Rohres sowie in der Vorlage waren grössere Mengen elementaren Phosphors angesammelt, der an seiner Selbstentzündlichkeit und an der Leuchterscheinung beim Zusammentreffen mit Sauerstoff erkannt wurde. Bei einem Versuch in der früher beschriebenen Kreislaufapparatur (Abbildung 1) wurde festgestellt, dass der Kontakt rasch seine Aktivität verlor, die auch durch Regenerieren im Luftstrom nicht wiederhergestellt werden konnte. Im Kontaktrohr hatte sich ein schwarzer, asphaltähnlicher Körper abgelagert, in der Vorlage wurden Spuren öligen Polymerisates und eine wasserlösliche, zähe phosphorhaltige Flüssigkeit festgestellt.

Das Ergebnis der analytischen Untersuchung nach einem Kreislauf von 90 Stunden bei 350° ist (Fig. 14)

CO ₂	1 %		
H ₂	4,7 %		
C ₁ + C ₂	0,5 %		
C ₃	1 %		
Isobutan	4 %		
n-Butan	7 %		
Isobuten	15 %		
Buten-1	10 %	Buten-2	57 %

Über Borylphosphat als Kontakt lässt sich folgendes sagen: Die katalytische Wirkung setzt erst bei Temperaturen über 250° stärker ein. Bei Temperaturen über 350° wird das Olefin weitgehend gespalten (bei 400° wurden im Reaktionsprodukt 23 % Olefine, 22 % Paraffine mit der C-Zahl 3,6 und 51,7 % Wasserstoff festgestellt), wobei der hohe Wasserstoffgehalt des Gases auffallend ist. Der Kontakt selbst wird dabei teilweise zu elementarem Phosphor reduziert. Bei ~~den~~ zwischenliegenden Temperaturen wird der Katalysator bald durch abgelagerte asphaltähnliche Stoffe unwirksam. Während im Cadmiumphosphatkontakt Orthophosphorsäure der aktive Bestandteil ist (117), muss in dem untersuchten Falle eine andere Phosphorverbindung der Träger der isomerisierenden Eigenschaft sein. (119)

Da Ipatieff (41) angibt, dass Isobutanol durch roten Phosphor zu einem Gemisch von n-Buten und Isobuten dehydratisiert wird, wurde Buten-2 ohne und mit Wasserdampfbzusatz bei 300° über roten Phosphor geleitet. Es konnte jedoch nur ein Isobutengehalt von etwa 3 % festgestellt werden.

Mit einem Chromoxydkontakt bei 350° wurde neben geringer Isobutenbildung (4 - 2 %) Bildung von Paraffinen, Wasserstoff und etwas Polymerisat festgestellt.

2.) Aluminiumoxyd als Katalysator.

Es ist bekannt, dass natürliche und künstliche $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ Kontakte bei Butenen Verzweigung bewirken (36, 61, 65, 66, 77). Ipatieff (19) fand bei der Dehydratisierung von Isobutylalkohol mit Porzellanerde auch n-Buten und gibt an, dass diese isomerisierende Wirkung nur dem Zweistoffkontakt $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ zukommt, nicht aber den reinen Komponenten. Es sollte geprüft werden, ob reines Aluminiumoxyd eine Verzweigung der Butene bewirkt.

Als Kontakt wurde das bereits beschriebene Präparat des

Triebstoffwerkes Rheinpreussen benutzt. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der eigenen Versuche sowie eines Versuches von Egloff und Mitarbeitern (36) wiedergegeben.

Tabelle 6

	Egloff	I	II	III
Ausgangsprodukt	n-Buten	n-Buten	Isobuten	Isobuten
Temperatur	400°	400°	400°	400°
Strömungsgeschw.	25 l/h	6 l/h	6 l/h	1 l/h
<u>Gew.% des Einsatz.</u>				
C ₃ und leichter	7,2 %	3,4 %	8,1 %	12 %
C ₄	72,6 %	81,6 %	59,2 %	37,5 %
C ₅		7,1 %		18,8 %
C ₆	20,2 %	1,5 %	32,7 %	
C ₇		0,7 %		31,5 %
> C ₇		5,6 %		
Isobuten	11,6 %	21,0 %	29,2 %	15,3 %
<u>Vol. % des Reaktionsgases</u>				
H ₂	0,5 %	1,9 %		12,5 %
CH ₄	0,5 %	0 %		0,5 %
C ₂ H ₄	0,0 %	0,1 %		3,0 %
C ₂ H ₆	0,0 %	0,0 %		0,5 %
C ₃ H ₆	10,4 %	4,8 %		17,8 %
C ₃ H ₈	1,0 %	0 %		
Isobuten	14,1(16,1)%	23,6(25,2)%	(49,2)%	26,6(40)%
Buten-1		16,7(17,9)%		7,2(11)%
Buten-2	69,4(79,5)%	51,6(55,4)%		22,3(34)%
n-Butan		0,5(0,5) %		0,6(1)%
Isobutan	3,7(4,2)%	1(1) %		9,2(14)%
C ₄ H ₆	0,6 %			
Isobuten:n-Buten	0,203	0,346	1,0	0,925
Buten-1 :Buten-2		0,323		0,324

Die geklammerten Werte geben den Prozentgehalt bezogen auf die C₄ Fraktion an.

Zu Versuch I: Über 71 g aktivierten Aluminiumoxydes, das bereits bei den später besprochenen Versuchen mit Hexenen benutzt wor-

den war und eine leicht gelbliche Verfärbung zeigte, wurde bei 400° cis-Buten-2 mit einer Geschwindigkeit von 5 l in der Stunde geleitet. Die Temperatur im Inneren der 40 cm langen Kontaktshicht konnte mittels eines verschiebbaren Thermoelementes ermittelt werden. Das Buten-2 wurde mit Blaugel getrocknet. Dennoch befanden sich im Reaktionsprodukte merkliche Mengen Wasser, woraus zu schliessen ist, dass das Buten geringe Wassermengen aus dem Aluminiumoxyd verdrängt hat.

Von 52 g eingesetzten Butens gelangten 49,6 g zur Destillation (Fig. 3). Das bei -80° nicht kondensierte Gas enthielt 350 ccm Wasserstoff, Paraffine und Äthylen waren nur in Spuren anwesend. Ein Teil der geringen Verluste ist auf die Beladung des zum Trocknen verwendeten Blaugels mit Buten-2 zurückzuführen. Der Siedebeginn des Produktes lag bei -47° , dem Siedepunkt des Propens, der Rückstand der Tieftemperaturdestillation wog 7,4 g, das sind 14,9 Gewichtsprocente.

Zum Vergleich ist ein Versuch von Egloff und Mitarbeitern (36) mit einem $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ Kontakt angeführt. Sie geben eine Raumgeschwindigkeit (Volumenges Gas je Stunde/Volumen Kontakt) von 200 an, das entspricht bei den hier angewendeten 130 ccm Kontaktvolumen einer Strömungsgeschwindigkeit von 26 l in der Stunde. Der von Egloff und Mitarbeitern benutzte Kontakt ist für Spaltung und Polymerisationsreaktionen aktiver als der hier verwendete, da er bei geringerer Berührungszeit mehr Spalt- und Polymerisationsprodukte liefert. Für die Isomerisierung ist reines Aluminiumoxyd aber dem $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ Kontakt überlegen, da die Nebenreaktionen weniger in Erscheinung treten. Bei einer 72,6 %-igen Ausbeute an C_4 wurde von Egloff und Mitarbeitern ein Isobutengehalt der C_4 -Fraktion von nur 16,1 % erzielt, während mit Aluminiumoxyd bei einer Ausbeute von 81,6 % die C_4 -Fraktion einen Isobutengehalt von 25,2 % aufwies.

Bei dem eigenen Versuch wurde bei der Analyse der Fraktion + 4° - 11° (250 ccm) mit 64%-iger Schwefelsäure 3,5 % Absorption festgestellt, bei der Olefinbestimmung dieser Fraktion mit Quecksilbernitratlösung wurde Gelbfärbung beobachtet. Da die unmittelbar vorhergehenden Fraktionen vollkommen isobutenfrei waren, deutet diese Beobachtung auf das Vorhandensein eines an der Doppelbindung verzweigten Pentens hin. Die Mikrodestillation des gasolfreien Reaktionsproduktes zeigte, dass in der Tat das Polymerisat zu 50 % aus Pentenen bestand, und dass neben wenig Penten-1 $\frac{1}{2}$ Penten - 2 und 2-Methylbuten-2 vorlag, wobei 2-Methylbuten-2 anscheinend die überwiegende Komponente war. 11 % des Polymerisates siedeten im C₆-Bereich, 5 % im C₇-Bereich. Die Brechungsindizes deuten auf die Anwesenheit von verzweigten Olefinen hin. Grössere Mengen C₈ Kohlenwasserstoffe, die als dimeres Produkt zu erwarten gewesen wären, konnten nicht festgestellt werden.

Egloff und Mitarbeiter (36) führten ihre Versuche bei verschiedenen Temperaturen durch und fanden ein Maximum der Polymerisation bei 450°. Über die Beschaffenheit des Polymerisates wird nicht berichtet. Das Verhältnis Isobuten : n-Buten war von der Strömungsgeschwindigkeit bei Temperaturen über 450° weitgehend unabhängig. Es wird daher die Einstellung eines "Pseudogleichgewichtes" angenommen. Der Isobutengehalt dieses Gleichgewichtsgemisches ist bei Temperaturen zwischen 450 und 600° 24,1 ± 1,5 %.

Da auch bei dem hier durchgeführten Versuche ein Isobutengehalt erreicht wurde, der innerhalb dieser Grenze liegt, sollte untersucht werden, ob dieses "Pseudogleichgewicht" auch von der Isobutenseite her erreicht wird.

Für den Versuch II wurde 61 g frisches, aktiviertes Aluminiumoxyd verwendet, das Isobuten wurde einem mit konzentrier-

ter Kochsalzlösung gefüllten Gasometer entnommen und ohne Trocknung in das Kontaktrohr geleitet. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 6 l je Stunde war eine Kontraktion von etwa 7 % zu beobachten, die sich während der Versuchsdauer nicht merklich änderte. Die C_4 -Fraktion des Reaktionsproduktes enthielt 49,2 % Isobuten. Nur 59,2 % des eingeleiteten Isobutens wurden als C_4 wiedergewonnen, da Nebenreaktionen in grösserem Ausmasse eintraten als in dem Versuch mit n-Buten. Ein Isobutengehalt von 24,1 % , der ~~aus~~ von Egloff und Mitarbeitern als "Pseudogleichgewicht" bezeichnet wird, wurde nicht erreicht.

In dem Versuch III betrug die Strömungsgeschwindigkeit des Isobutens 1 l je Stunde, der Kontakt war der gleiche wie in Versuch II. Die Spalt- und Polymerisationsreaktionen sind infolge der auf das sechsfache gesteigerten Berührungszeit wesentlich verstärkt, das Verhältnis Isobuten : n-Buten hat sich aber, entsprechend den Beobachtungen von Egloff und Mitarbeitern bei n-Butenen, nur unwesentlich verschoben. Auffallend ist der hohe Isobutengehalt der C_4 -Fraktion. Die C_5 -Fraktion war 37 Gewichtsprocente des Gesamtpolymerisates und enthält, wie aus den Brechungsindizes der einzelnen Fraktionen geschlossen wurde, neben 2-Methylbuten-2 und Penten-2 auch geringe Mengen Methylbutan. Es ist also auch hier, wie bei den Versuchen mit phosphorhaltigen Kontakten, eine mit zunehmender Polymerisation steigende Paraffinbildung festzustellen.

Das Verhältnis Buten-1 : Buten-2 ist bei dem Versuche ausgehend von Buten-2 0,323, bei dem Versuche ausgehend von Isobuten 0,324, zeigt also gute Übereinstimmung. Die aus den theoretischen Berechnungen von Frost (89) folgende Zahl für dieses Verhältnis bei 400° ist 0,306. Auch das von Frey und Huppke (71) bei der Dehydrierung von n-Butan mit Chromoxyd bei 400° gefundene Verhältnis von 0,351 stimmt gut mit dem hier gefundenen

Wert überein. Bei 400° enthält ein Gleichgewichtsgemisch der n-Butene demnach 24,5 % Buten-1. Bei 190° wurde in dem früher beschriebenen Versuch mit Co-Cu-Th-Kontakt ein Buten-1-gehalt von 11,3 % festgestellt. Der α -Olefingehalt im Gleichgewichtsgemisch nimmt mit steigender Temperatur also beträchtlich zu.

3.) Kinetische Betrachtung zur Verzweigungsreaktion.

In einem Kontaktrohre, durch welches ein Gemisch von n-Buten und Isobuten strömt, seien in jedem betrachteten Querschnitt bei konstanter Gesamtmenge der aktivierten Moleküle die Komponenten entsprechend ihren Partialdrücken aktiviert. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein aktiviertes Molekül als Isomeres zurückgebildet wird, sei gleich dem Bruchteil des im Gleichgewicht existierenden Isomeren, bei einem Gleichgewichtsgemisch von 1 : 1, wie er dem betrachteten Falle entspricht, also 0,5. Unter diesen Bedingungen durchströmt ein Gleichgewichtsgemisch ohne Veränderung das Rohr, ein anderes Gemisch verändert sich, bis das Gleichgewicht erreicht ist.

x und y seien die Prozentgehalte an beiden Isomeren in dem betrachteten Querschnitt, x_0 und y_0 die Prozentgehalte des Isomeren-gemisches im Gleichgewicht. Auf der Strecke Δs wird dem Gase ein Volumen von $\Delta s \cdot k(x + y)$ durch Aktivierung entnommen, ein gleich grosses Volumen von $\Delta s \cdot k(x_0 + y_0)$ durch Desaktivierung zugefügt. Daher ist $x_{s + \Delta s} = x_s + \Delta s \cdot kx_0 - \Delta s \cdot kx$
 $dx = k \cdot ds (x_0 - x)$

Für ds kann man auch dt setzen $dx = k \cdot dt (x_0 - x)$

Durch Integration in den Grenzen t_0 und t erhält man

$$\ln \frac{A - x_0}{B - x_0} = k(t - t_0)$$

wobei A den Prozentgehalt des einen Isomeren zur Zeit t_0 , B

den zur Zeit t darstellt. Es liegt eine Reaktion erster Ordnung vor.

Wenn man $\frac{A - x_0}{B - x_0} = 2$ setzt, bekommt man den Ausdruck $\tau = \frac{\ln 2}{k}$, d.h. in denselben Zeiten τ wird die jeweils noch zur Erreichung des Gleichgewichtes fehlende Konzentrationsspanne zur Hälfte durchlaufen oder allgemeiner: in gleichen Zeiten werden gleiche Bruchteile der noch zur Erreichung des Gleichgewichtes fehlenden Konzentrationsspanne durchlaufen.

Wenn wir der Rechnung den Versuch 13 mit saurem Cadmiumphosphatkontakt zugrunde legen, in dem bei einer Berührungszeit von 28 Sekunden ein Isobutengehalt in Σ Olefin von 14,5 % erreicht wurde, dann sollte bei einem Gleichgewichtsgehalt von 50 % das Reaktionsprodukt nach 248 Sekunden einen Isobutengehalt von 47,7 % aufweisen. Erreicht wurden aber nur 36,7 %.

Wenn ein Gleichgewichtsgemisch über einen Kontakt geleitet wird, der nur die Isomerisierungsreaktion katalysiert, so bleibt das Verhältnis der Konzentrationen unverändert. Werden aber gleichzeitig durch Polymerisations- oder Spaltvorgänge dem Gleichgewichtsgemisch Moleküle entzogen und ist das Verhältnis der entzogenen Isobutenmoleküle zu den entzogenen n -Buten-Molekülen ein anderes als in dem betrachteten Gleichgewichtsgemisch, so ändert sich das Verhältnis Isobuten : n -Buten mit der Zeit. Es wird kleiner, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der Nebenreaktionen beim Isobuten grösser ist als beim n -Buten. Da aber die Menge der in Nebenreaktionen verbrauchten Komponente von ihrem Partialdruck abhängt, wird auch das Verhältnis der dem Reaktionsgemisch entzogenen Komponenten im gleichen Sinne geändert. Egloff und Mitarbeiter (36) nehmen an, dass sich so ein "Pseudogleichgewicht" einstellt. Die Lage dieses "Pseudogleichgewichtes" wäre bestimmt durch das wahre Gleichgewicht, durch das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der Nebenreaktionen der beiden Komponenten

und durch die Differenz der Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung und der Reaktionsgeschwindigkeit der Nebenreaktion.

Wenn Isomerisierung und Nebenreaktion unter den betrachteten Bedingungen Reaktionen verschiedener Ordnung sind, ist ein sich einstellendes konstantes Verhältnis von n-Buten zu Isobuten nicht zu erwarten, da sich dann die Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten der Nebenreaktion und der Isomerisierung mit Änderung des Partialdruckes, also auch mit der Zeit, ändert.

Ein "Pseudogleichgewicht" müsste von beiden Seiten her eingestellt werden können, da die im Rohre sich abspielenden Reaktionen ja in beiden Fällen die gleichen sind. Die Versuche mit saurem Cadmiumphosphatkontakt sowie mit Aluminiumoxyd ^(Tab. 4) zeigten, dass ein solches "Pseudogleichgewicht" sich ~~nicht~~ eingestellt hat.

Zur Erklärung für die Schwierigkeit der Gleichgewichtseinstellung kann die Anwesenheit der Nebenreaktionsprodukte, insbesondere der Polymere, in der Reaktionszone herangezogen werden. Durch diese Produkte wird einerseits die Zahl der zur Isomerisierung zur Verfügung stehenden aktiven Kontaktstellen verringert, andererseits können die Polymeren unter Erhöhung des Polymerisationsgrades mit dem Isomergemisch weiter reagieren. Dadurch, dass durch Spaltung der Polymeren auch Butene zurückgebildet werden können, (120) werden die Verhältnisse weiter kompliziert. Wenn die Isomerisierung, wie später ausgeführt, als Kettenreaktion aufgefasst wird, dann bewirkt die Anwesenheit von Polymeren eine Verkürzung der Kettenlänge und damit eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Tabelle 7

Ausgangsprodukt	Katal.	Temp.	Strömungsg.	%Isogef.	%Isober.
n-Buten	Cd-Phosph.	275°	0,25 l/h	36,7 %	50 %
Isobuten	"	"	"	60,0 %	50 %

Ausgangsprodukt	Katal.	Temp.	Strömungsg.	%Isogef.	%Isobut.
n-Buten	Al_2O_3	400°	6 l/h	25,2 %	45 %
Isobuten	"	"	"	49,2 %	45 %

Aus den in Tabelle 7 angeführten Ergebnissen kann geschlossen werden, dass mit steigender Temperatur der Isobutengehalt im Gleichgewichtsgemisch geringer wird. Dies ist in Übereinstimmung mit den theoretischen und experimentellen Befunden von Frost (89).

4.) Dehydratisierung von Butanol-1 über Aluminiumoxyd.

Da in der Literatur mehrfach beschrieben ist, dass durch Dehydratisieren von Butanol-1 über Aluminiumoxyd bei 400° ein isobutenfreies Buten gewonnen wird und dies auch bei Versuchen im hiesigen Institut festgestellt worden war, wurde geprüft, ob in Gegenwart von Butanol-1 oder Wasserdampf eine Verzweigung der Butene über Aluminiumoxyd stattfindet.

Über 41 g frisch aktiviertes Aluminiumoxyd wurde bei 400° ein Buten-2 Wasserdampfgemisch im Verhältnis 1:1 mit einer Geschwindigkeit von 4 l je Stunde geleitet und ein Isobutengehalt des Reaktionsproduktes von 17 % festgestellt. Beim Überleiten eines Gemisches von 1 Volumen Buten-2 und 1 Volumen Butanol-1-dampf unter den gleichen Bedingungen enthielt das nun in doppelter Menge anfallende Buten 14 % Isobuten.

Das im letzten Versuch als Trägergas benutzte Buten-2 wurde nun durch Stickstoff ersetzt und so eine reine Dehydratisierung des Butanol-1 untersucht. In der Stunde wurden 2,5 l Buten gebildet, die Geschwindigkeit des Stickstoffes betrug 2 l je Stunde. Das erhaltene Buten enthielt 10,2 % Isobuten.

Bei den üblichen Dehydratisierungsbedingungen wird z.B.

über 15 g Aluminiumoxyd 70 g Butylalkohol in der Stunde geleitet (25). Das entspräche in der oben angeführten Versuchsanordnung dem 17. Teile der Berührungszeit, das Aluminiumoxyd ist also in dem eigenen Versuche in 17-fachem Überschuss vorhanden.

Da der Isobutengehalt des bei der üblichen Dehydratisierung erhaltenen Butens geringer ist als es dem 17. Teil der Berührungszeit in dem angeführten Versuche entspricht, ist zu schliessen, dass eine Verzweigung in merklicher Masse erst eintritt, wenn die Kontaktfläche nicht mehr mit einem Alkoholfilm bedeckt ist. Wasser beeinträchtigt die Isomerisierung nur in geringem Masse.

Diese Abhängigkeit des Isomerisierungsgrades von der Berührungszeit stimmt nicht überein mit der Ansicht Ipatieffs (41), dass die Isomerisierung durch Abspaltung der Elemente des Wassers von nicht benachbarten Kohlenstoffatomen und Spaltung des entstandenen Methylcyklopropans bewirkt wird. Die Reaktion ist vielmehr durch eine rasch verlaufende, normale, Dehydratisierung und eine anschliessende langsame Isomerisierung des entstandenen Olefins zu erklären.

Abschliessend wurde ein Versuch mit einem Aluminiumoxyd durchgeführt, das nicht über 400° erhitzt worden war. 2 l Buten-2 je Stunde über 46 g dieses Kontaktes bei 400° ergaben ein Produkt, das 23,3 % Isobuten enthielt. Der Vergleich mit Versuch I aus Tabelle 6 zeigt, dass durch die Aktivierung bei 500° die isomerisierende Wirkung des Kontaktes gesteigert worden war, da bei Versuch I trotz geringerer Berührungszeit ein höherer Isobutengehalt erzielt worden ist.

II. Isomerisierung von Penten-1 und Hexenen.

Literaturübersicht über die Isomerisierung von Pentenen.

Ausgangsm.	Katalysator	Temp.	Penten-1	Penten-2	Isopenten	Autor	
Penten-2	Ultrav.Licht	80°	-	Elektro-	-	121	
Penten-1	-	500° 600°	viel	Wenig	-	122	
Penten-2	-	550° 600°	wenig	viel	-	122	
Penten-2	Al ₂ (SO ₄) ₃ H ₃ (PO ₄) ₃	450° 525°	nur	-	-	123	
n-Pentene	Al ₂ O ₃ · SiO ₂	400°	47 %	53 %	-	36	
n-Pentene	Permutit	400°	20 %	80 %	-	76	
				n-Pentene	C=C-C-C C	C=C-C-C C	Autor
C=C-C-C C	-	400° 600°	-	haupts.	Spuren	19	
"	Al ₂ O ₃	530°	-	✓	80 %	19	
"	Al ₂ O ₃	400° 500°	-	-	65 %	19	
"	SiO ₂	500°	-	-	45 %	19	
"	Al ₂ O ₃	450°	-	-	10 %	123	
"	H ₃ BO ₄	500°	-	-	29 %	123	
"	Al ₂ (SO ₄) ₃	425°	-	-	47 %	123	
C=C-C-C C	Al ₂ O ₃	520°	-	-	haupts.	19	
"	Al ₂ (SO ₄) ₃ H ₃ PO ₄	450° 500°	-	-	"	123	
"	Permutit	400°	20 %	80 %	-	76	

Im Jahre 1928 wurde von Kharasch und Darkis (124) für Penten-2 ausser der cis-trans-Isomerie noch eine weitere Art der Isomerie gefordert, die elektromeren Formen. Sie sollten sich bei gleicher Atomkonfiguration durch die Elektronenverteilung unterscheiden. Die eine Form sollte beim Umsatz mit Bromwasserstoff 2-Brompentan geben, die andere Form 3-Brompentan. Sherill und Mitarbeiter (121) wollten auch festgestellt haben, dass durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht eine Umwandlung der Elek-

tromeren möglich sei. Im Jahre 1939 revidierte Kharasch (125) seine Ansicht und führte die gleichzeitige Bildung von 2- u. 3-Brompentan beim Behandeln von Penten-2 mit Bromwasserstoff nicht auf das Vorhandensein zweier elektromerer Penten-2 zurück, sondern auf die in diesem Falle nur geringe Polarität der Doppelbindung. (Mesomerie).

Die thermische Beständigkeit der n-Pentene wurde von Hurd und Mitarbeitern (112) untersucht. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die rein thermische Umlagerung von Penten-1 und in Penten-2 und umgekehrt erst bei Temperaturen über 580° , bei denen auch schon starke Zersetzung stattfindet, merklich ist. Eine Verzweigung des Kohlenstoffskelettes unter diesen Bedingungen beobachteten sie nicht.

Norris und Reuter (123) stellten fest, dass durch Phosphorsäure oder Aluminiumsulfat bei 525° bzw. 450° keine Verzweigung von Penten-2 stattfindet. Andererseits fanden Egloff und Mitarbeiter (36), dass sich n-Pentene beim Überleiten über einen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ -Kontakt zu 53 % in Methylbutene umlagern.

Auch Schuit, Hoog und Verheus (76) fanden beim Überleiten von n-Pentenen über Permutit bei 400° die Bildung verzweigter Pentene. Ausgehend von 2-Methylbuten-2 stellten sie nach der gleichen Behandlung im Reaktionsprodukt n-Pentene fest. Der Isopentengehalt des Gleichgewichtsgemisches Methylbutene \rightleftharpoons n-Pentene wird auf 80 % geschätzt. Die Fehlerbreite dieser Gleichgewichtsbestimmung ist jedoch, wie auch bei ihren Versuchen mit Butenen, sehr gross.

Die Umwandlung von 3-Methylbuten-1 in 2-Methylbuten-2 wurde zuerst von Ipatieff (19) untersucht. Rein thermisch tritt nur eine geringe Isomerisierung bei Temperaturen von $400 - 600^{\circ}$ auf. Mit Aluminiumoxyd oder Siliziumdioxid als Katalysator bei $400 - 500^{\circ}$ findet dagegen eine weitgehende Umlagerung statt.

Die rückläufige Reaktion, 2-Methylbuten-2 \rightarrow 3-Methylbuten-1, konnte Ipatieff nicht beobachten.

Norris und Reuter (123) bestätigten die Angaben von Ipatieff und stellten fest, dass Phosphorsäure oder Aluminiumsulfat wirksamere Isomerisierungskontakte sind als Aluminiumoxyd. In dieser Arbeit wird auch angegeben, dass beim Behandeln von 3-Methylbuten mit 69%iger Schwefelsäure nur tertiärer Amylalkohol, also das durch Umlagerung entstandene Produkt, gebildet wird.

Literaturübersicht über die Isomerisierung
von Hexenen.

Ausgangsm.	Katalysator	Temp.	n-Hexen	Isohexen	Autor	
Hexen-1	MoS ₃ +40 at H ₂	400°	viel Hexen-2 Spuren Hexen-3	—	126	
Hexen-1	ZnCl ₂	300°		23 %	127	
Hexen-1	H ₃ PO ₄ +60 at H ₂	350°		32 %	128	
Hexen-1	MoS ₃ +140 at H ₂	400°	30 % Isohexan	JZ=0	129	
Hexen-1	Al ₂ O ₃ , ThO ₂	400°	—	100 % C	55	
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$			$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$		
$\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$ C C	P ₂ O ₅ auf SiO ₂	300°	64 %	33 %	3 %	130
$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$ C C	P ₂ O ₅ auf SiO ₂	300°	64 %	33 %	3 %	130
$\text{C}=\text{C}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$	P ₂ O ₅ auf SiO ₂	300°	64 %	33 %	3 %	130
"	Al ₂ (SO ₄) ₃	275°	62,4 %	33,3 %	4,3 %	131
"	Al ₂ O ₃	350°	—	—	100 %	131
$\text{C}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}$ C C	SO ₂	100°	haupts.			193
$\text{C}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$	Floridin	160°	haupts.			132

In seiner ersten diesbezüglichen Arbeit ⁽¹²⁶⁾ stellte Petroff fest, dass Hexen-1 beim Erhitzen im Autoklaven in Gegenwart eines MoS₃-Kontaktes bis 300° unverändert bleibt. Bei höheren Tempe-

raturen und in Anwesenheit von Wasserstoff tritt neben Polymerisation Isomerisierung zu Hexen-2 ein. Spuren Hexen-3 wurden ebenfalls nachgewiesen, Isohexene konnten nicht gefunden werden.

In späteren Arbeiten will Petrow die Bildung verzweigter Hexene aus Hexen-1 über Zinkchlorid (127) oder Phosphorsäure (128) festgestellt haben. Bei dem Versuch mit Phosphorsäure war Wasserstoff anwesend, die Versuche mit Zinkchlorid wurden ohne Wasserstoffzusatz durchgeführt. Bei der Isomerisierung soll sich hauptsächlich 2-Methylpenten-2 bilden. Die Bildung dieses Produktes wird erklärt durch die Tendenz der Doppelbindung, sich ins Inneré des Moleküls zu verlagern, und durch das Bestreben der Wasserstoffatome, an die Peripherie des Moleküls zu gelangen.

Hoog, Verheus und Zuiderweg⁽¹³³⁾ geben an, dass Zyklisierungskontakte eine Verschiebung der Doppelbindung nach der Mitte hin, aber keine Veränderung des Kohlenstoffskelettes bewirken.

Nikolajewa und Putschkow (129) fanden beim Erhitzen von n-Hexen mit MoS_3 im Autoklaven bei einem Wasserstoffdruck von 140 at vollständige Hydrierung des Olefins. Das gebildete Hexan soll zu 30 % aus Isohexan bestehen.

Goldwasser und Taylor (55) leiten verschiedene, angeblich einheitliche Hexene bei $400 - 440^\circ$ über Aluminiumoxyd oder Thoriumoxyd und stellen eine weitgehende Isomerisierung fest. Die Zusammensetzung des Isomerisates ist stark von der Berührungzeit abhängig. Beim Isomerisieren verzweigter Hexene werden auch geringe Mengen Polymerisates festgestellt, n-Hexene sollen beim Überleiten über den Kontakt keine Polymere bilden. Für die thermische Beständigkeit der Hexene bei 400° wird folgende Reihenfolge angegeben:

3-Methylpenten-2-t > 2-Methylbuten-1 > 3-Methylpenten-2-c >
 2-Methylpenten-2 > 2-Methylpenten-1 > Hexen-1. Hexen-1 soll voll-
 ständig zu verzweigten Olefinen umgelagert werden können. Die
 Bildung von geradkettigen Olefinen aus verzweigten wurde nicht
 beobachtet. Dass im thermodynamischen Gleichgewicht bei 474°
 dennoch geringe Mengen n-Hexen im Gleichgewichtsgemisch bestän-
 dig sind, wird durch die bei dieser Temperatur aus 2- und 3-
 Methylpenten-2 über Chromoxyd erfolgende Benzolbildung bewie-
 sen. Das Auftreten von doppelt verzweigten Hexenen wurde in kei-
 nem Falle beobachtet. Weiter wird in der Arbeit von Goldwasser
 und Taylor gezeigt, dass die Herstellungsart des Aluminiumoxydes
 keinen wesentlichen Einfluss auf die Isomerisierungsaktivität
 des Kontaktes hat und dass Thoriumoxyd dem Aluminiumoxyd als Iso-
 merisierungskontakt überlegen ist.

Als Reaktionsmechanismus nehmen Goldwasser und Taylor die
 intermediäre Bildung eines Cyclopropanringes an, dem die beiden
 Kohlenstoffatome der Doppelbindung und ein ~~ander~~ ander Stellung zur
 Doppelbindung stehendes Kohlenstoffatom angehören. Durch Zer-
 fall des 3-Ringes kann das isomere Olefin entstehen. Das Isome-
 re mit der zentraleren Stellung der Methylgruppe ist das stabi-
 lere. Eine Methylgruppe kann nur wandern, wenn sie an einem
 Kohlenstoffatom, das eine doppelte Bindung besitzt, hängt.
 4-Methylpenten-2 wird daher unter den für die Methylgruppenwan-
 derung geltenden Bedingungen nicht isomerisiert.

Die Wanderung eines Wasserstoffatoms nach demselben Mecha-
 nismus (Doppelbindungsverschiebung) soll erst bei höheren Tem-
 peraturen (440°) möglich sein. Durch Doppelbindungsverschiebung
 wird z.B. aus 3-Methylpenten-2-t über Thoriumoxyd bei 440°
 2-Aethylbuten-1 gebildet.

Die von Goldwasser und Taylor vorgenommene Auswertung der
 Destillationskurven, auf Grund derer sie die Zusammensetzung

der Isomerisate ermitteln, erfuhr eine Kritik von Whitmore und Mitarbeitern (134). Nach Goldwasser und Taylor sind 95 % des Analysendestillates reine Komponenten, die innerhalb von $0,1^{\circ}$ übergehen, und nur 5 % des Destillates sind Zwischenfraktionen, obwohl die Siedepunktsdifferenzen teilweise unter $0,5^{\circ}$ liegen. Diese Leistung würde der Trennwirkung von etwa 450 theoretischen Böden entsprechen. Da Goldwasser und Taylor aber eine Kolonne mit der Wirkung von etwa 15 theoretischen Böden benutzten, ist eine nur annähernde Aufspaltung in reine Komponenten bei einmaligem Durchsatz nicht möglich.

Eingehend untersucht sind die Isomerieverhältnisse bei den doppelt verzweigten Hexenen. Zelinski und Zelikow (135) wiesen als erstes darauf hin, dass bei der Dehydratisierung von Pinakolyllalkohol vorwiegend umgelagerte Olefine entstehen. Kelso und Mitarbeiter (136) stellten fest, dass je nach Art des Dehydratisierungskontaktes ein mehr oder weniger umgelagertes Produkt entsteht. Saure Kontakte begünstigen die Entstehung des umgelagerten Produktes. Bei Verwendung von Aluminiumoxyd als Dehydratisierungskontakt ist die Zusammensetzung der gebildeten Olefine stark von der Qualität des verwendeten Aluminiumoxyds abhängig. Dass die Olefinbildung nicht immer mit einer Umlagerung verknüpft sein muss, zeigt die thermische Zersetzung des Azetates von Pinakolyllalkohol (137). Bei dieser Reaktion wird nur das 3,3-Dimethylbuten-1 gebildet.

Laughlin, Nash und Whitmore (138) zeigten, dass sich über Phosphorpentoxyd auf Silikagel bei 300° in flüssiger Phase ein Gleichgewicht der drei doppelt verzweigten Hexene einstellt, das ausgehend von allen drei Isomeren erreicht wird. Das Gleichgewichtsgemisch enthält 64 % 2,3-Dimethylbuten-2, 33 % 2,3-Dimethylbuten-1 und 3 % 3,3-Dimethylbuten-1. Als umlagerungsfähiges Zwischenprodukt wird ein Molekülfragment angenommen, das

durch Aufnahme eines Protons durch das Olefin entsteht. Dieses Molekülfragment besitzt ein Kohlenstoffatom mit einem offenen Sextett. Das aufgenommene Proton stammt aus dem Katalysator und wird nach der Umlagerung wieder abgegeben.

Cramer und Glasebrook (131) konnten das Gleichgewicht der doppelt verzweigten Hexene auch über Aluminiumsulfat bei 275° in der Gasphase einstellen. Das von diesen Autoren ebenfalls für diesen Zweck geprüfte Aluminiumoxyd zeigte bei 350° keine isomerisierende Wirkung.

Beschaffung der Ausgangsprodukte für die
eigenen Versuche.

Wie bei den Butenen war auch bei den Hexenen Kogasin das Ausgangsmaterial. Die Abtrennung der Olefine erfolgte mit Quecksilberazetat in methanolischer Lösung nach einer von Koch und Hilberath (138) gegebenen Vorschrift.

In dieser Arbeit wird angegeben, dass durch die Bildung ~~der Quecksilber-Anlagerungsverbindung wahrscheinlich die~~ cis-trans-Isomerie aufgehoben wird. Auch Krause und von Grosse (139) geben an, dass durch die Bildung einer C-Hg-Bindung ~~die cis-trans-Isomerie aufgehoben wird.~~ Da sich bei der Anlagerung des Quecksilbersalzes mit zwei Hauptvalenzen an die cis-trans-Isomeren aber, analog der Bromaddition, zwei diastereomere Körper bilden (94), ist diese Schlussweise nicht berechtigt. Auch wenn der Olefin-Quecksilberkomplex als Ion formuliert wird, lässt sich, analog den Ergebnissen von Winstein und Lucas (69) mit dem Silberolefinkomplex, Erhaltung der Konfiguration erwarten.

Zur Aufklärung dieser Frage wurden 19 g reines cis-Buten-2 ($K_D = + 3,7^{\circ}$) mit 50 ccm Methanol und 115 g Quecksilberazetat in einer zugeschmolzenen Ampulle 2 Stunden bei Zimmer-

temperatur geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wurde in üblicher Weise mit Kalilauge neutralisiert. Anschliessend wurde durch Zugabe von 500 ccm Kochsalzlösung die Ausfällung der Quecksilber-Olefinverbindung vervollständigt. Nicht umgesetztes Buten war nicht zu beobachten.

128 g der öligen Quecksilber-Olefinverbindung wurden unter Eiskühlung mit 20 %iger Salzsäure zersetzt, das entstehende Buten in einem Gasometer aufgefangen und der Tieftemperaturdestillation unterworfen. Der Siedepunkt war ebenfalls $+ 3,7^{\circ}$, eine Isomerisierung war also nicht eingetreten.

Man kann daher folgern, dass das in den abgetrennten β -Olefinen festgestellte Verhältnis der cis- zu den trans-Olefinen mit dem im Kogasin vorliegenden identisch ist.

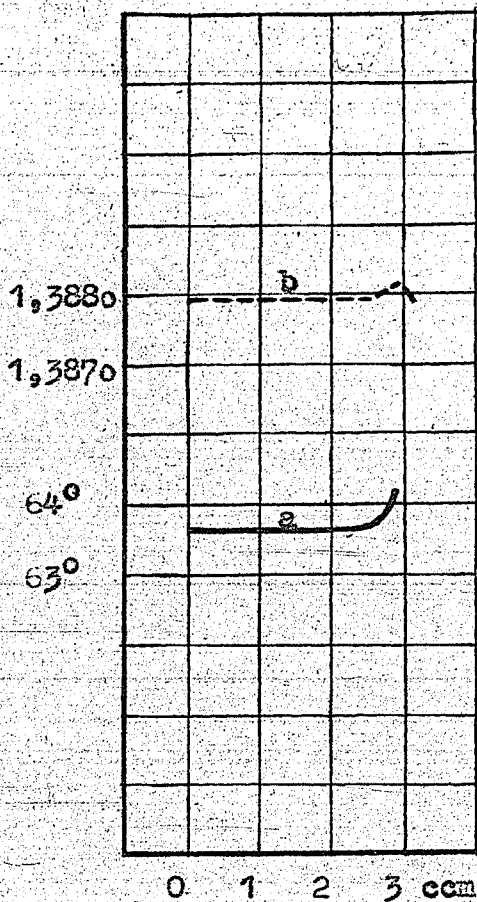
Als Ausgangsmaterial für Hexene standen zwei Wassergasbenzinfractionen zur Verfügung, deren eine ($65-66^{\circ}$) das Hexen-1 angereichert enthielt, während die andere ($67,5-68,8^{\circ}$) hauptsächlich aus Hexen-2 und n-Hexan bestand. Die Fraktion $65-66^{\circ}$ enthielt nach der Jodzahl (Wijs) 79,8 % Olefine, die Fraktion $67,5-68,8^{\circ}$ 56,5 % Olefine.

Die C_6 -Fraktionen wurden in einzelnen Ansätzen, entsprechend je 3 Mol Olefin, aufgearbeitet. Bei der Fraktion $65-66^{\circ}$ wurden etwa 95 % des vorhandenen Olefins in reiner Form erhalten. Bei der Fraktion $67,5-68,8^{\circ}$ war die Ausbeute bedeutend geringer (75-80 %), da einerseits in Folge von Emulsionsbildung Verluste eintraten, andererseits, wie später gezeigt wird, die Löslichkeit der β -Olefin-Quecksilberverbindungen grösser ist, als die der α -Olefin-Quecksilberverbindungen.

Die aus der Fraktion $65-66^{\circ}$ abgetrennten Olefine (599 g) wurden nach Waschen mit Eisenchlorürlösung und Bisulfitlauge über Natrium-Kaliumlegierung an einer 80 cm hohen Füllkörperkolonne fraktioniert. Folgende Fraktionen wurden aufgefangen :

000269

Fig. 15



Destillation von Hexen-1 an der Mikrokolonne
Trägerflüssigkeit: n-Heptan.

1.) 45-59°	57 g	6.) 63,5-63,8°	32 g
2.) 58,5-61,5°	48 g	7.) 63,8-64,9°	65,5 g
3.) 61,5-62,3°	37 g	8.) 64,9-65,9°	23 g
4.) 62,3-63,3°	163 g	9.) 65,9- ?	22 g
5.) 63,3-63,5°	153 g		

Die sich nun anschließende weitere Anreicherung des Hexen-1 wurde an einer 1,6 m hohen Glasspiralkolonne vorgenommen, wie sie von Koch und Hilberath (138) beschrieben ist. Der Rückfluss war 10-15 Tropfen in 10 Sekunden, die Abnahme 1 Tropfen in 30 Sekunden.

Zunächst wurde Fraktion 1 eingesetzt und bis zur unteren Siedegrenze von Fraktion 2 abdestilliert. Dann wurde Fraktion 2 zugesetzt und wiederum bis zur unteren Siedegrenze der nächsten Fraktion abdestilliert. So wurden hintereinander alle niedriger als Hexen-1 siedenden Fraktionen eingesetzt. Die bei diesen Destillationen erhaltenen Zwischenfraktionen wurden in einer zweiten Destillationsreihe gesondert in derselben Art aufgearbeitet. Die höher als Hexen-1 siedenden Fraktionen wurden ebenfalls gesondert aufgearbeitet. Die von 63,4-63,6° siedenden Fraktionen wurden vereinigt und nochmals an der Glas^Sspiralkolonne durchgesetzt. Das hierbei von 63,54-63,62° übergehende Material, das einen Brechungsindex von $n_{20}^D = 1,3879$ aufwies, stellt das in vorliegender Arbeit verwendete Hexen-1 dar. Eine Testdestillation an der Mikrokolonne mit n-Heptan als Trägerflüssigkeit (Fig. 15) lässt an dem erhöhten Brechungsindex der letzten Hexen-Fraktionen erkennen, dass trotz der sorgfältigen Destillation Spuren Hexen-2 anwesend sind.

Das aus der Wassergasbenzinfraction 67,5-68,8° abgetrennte Olefin wurde in gleicher Weise aufgearbeitet. Das erhaltene Gemisch von cis- und trans-Hexen-2 siedete in einem Bereich von 68,0-68,7° und wies einen Brechungsindex von 1,3958

1,3972 auf.

Das Hexen-1 hatte sich nach einjährigem Stehen in einer braunen Glasflasche nicht verändert. Beim Sieden über Natrium-Kaliumlegierung wurde diese nicht angegriffen. Bei Hexen-2 war nach derselben Zeit ein höherer Brechungsindex festgestellt worden und beim Sieden über Natrium-Kaliumlegierung wurden beträchtliche Mengen der Legierung verbraucht. Es zeigt sich also auch hier, dass, wie später noch beschrieben, β -Olefine oxydativen Einwirkungen rascher unterliegen als α -Olefine. Das Hexen-2 wurde daher zwecks Verhinderung der Autoxydation mit einem Holzteerinhilberator versetzt.

Penten-1 und Penten-2 standen zur Verfügung und waren in der gleichen Weise wie die Hexene aus Wassergasbenzin isoliert worden.

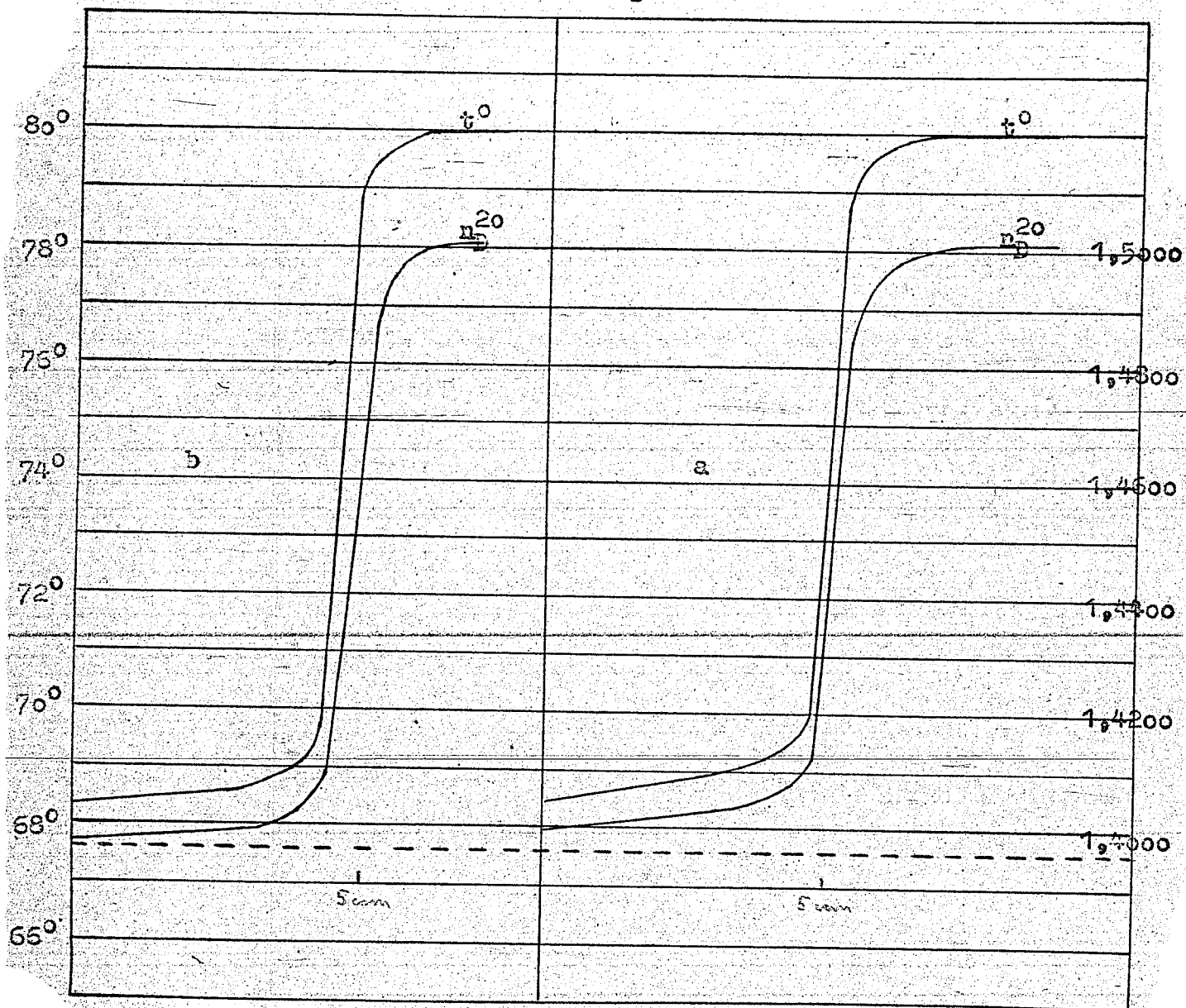
Analytische Methoden.

Der Gehalt an Doppelbindungen in einem Kohlenwasserstoffgemisch, in dem nur n -Olefine vorliegen, wurde durch die Jodzahl nach Wijs bestimmt. Nach den Untersuchungen von Koch und Hilberath (140) gibt die Wijs'sche Methode in diesem Falle befriedigende Resultate. Falls in dem untersuchten Gemisch nur Olefine eines C-Zahlbereiches vorlagen, konnte aus der Jodzahl der Prozentgehalt an Olefinen berechnet werden. Bei einigen Versuchen wurde auch die Olefinbestimmung mit Phosphorperoxyd + Schwefelsäure durchgeführt.

In den meisten Fällen wurde zur Analyse die Auswertung der Siedepunkts- und Brechungsindexkurven herangezogen. Zur Verfügung stand die von Koch, Hilberath und Weinrotter beschriebene Mikrokolonne mit einer Austauschsäule von 37 cm Länge, sowie eine ebenfalls mit rotierendem Band arbeitende Mikrokolonne, deren Austauschsäule 4 m lang war. In einigen Fällen

000272

Fig. 16



Testdestillationen eines Gemisches von Benzol mit Hexen-2 an der Mikrokolonne.

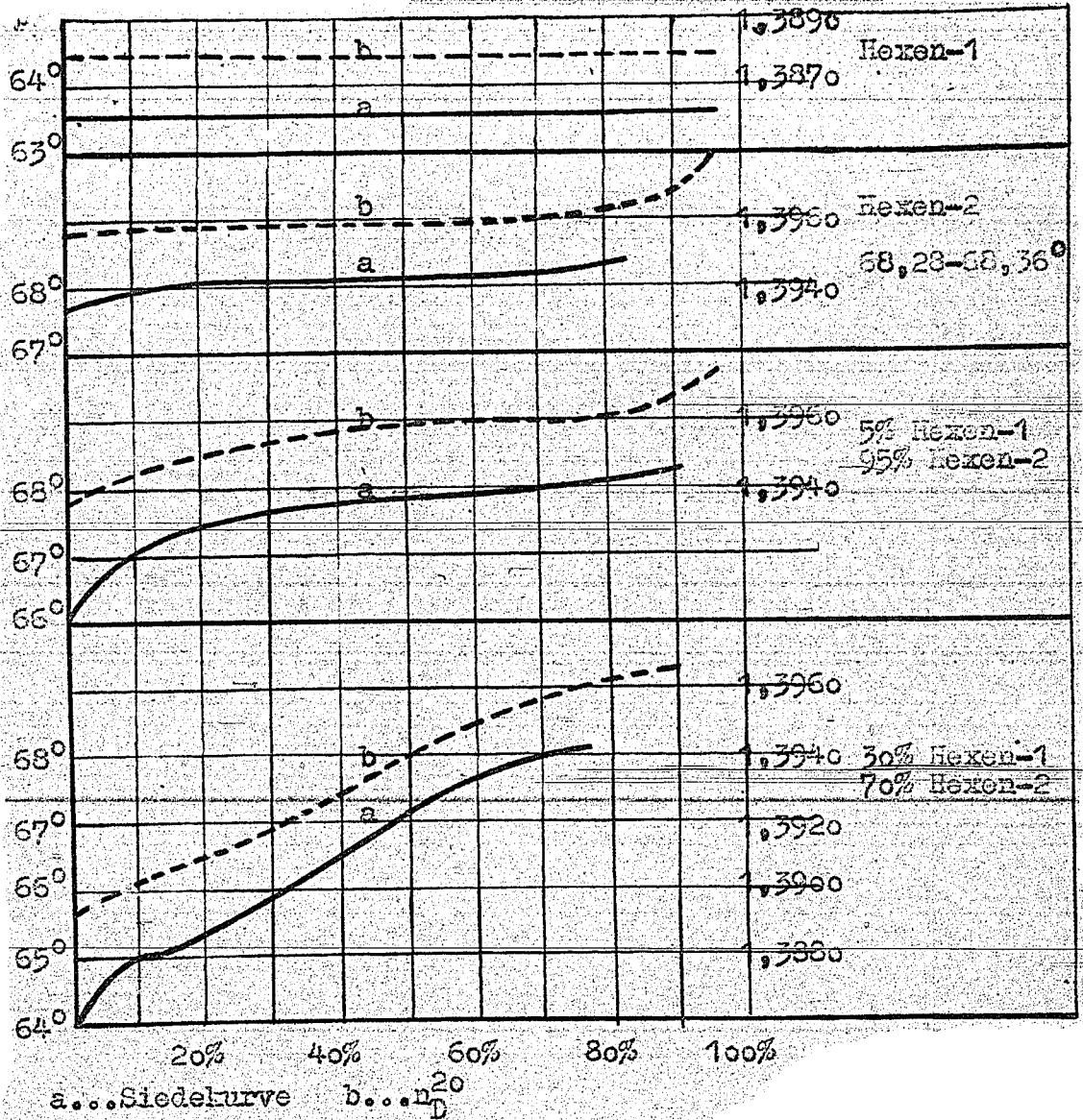
wurden auch die von Koch und Hilberath (138) beschriebenen Glasspiralkolonnen von 1,5 und 3 m Länge verwendet.

Die Heizung des K6lbchens erfolgte elektrisch durch ein Heizelementchen, das mittels zweier Drahtspiralen an dem besonders geformten K6lbchen befestigt war. Zur Vermeidung von W6rmeverlusten war das K6lbchen von einem Dewargef6ss umgeben. Der Zwischenraum zwischen dem oberen Rand des Dewargef6sses und dem Kolonnenmantel wurde mit Glaswatte ausgef6llt. Durch die elektrische Heizung war die gew6nschte R6ckflussgeschwindigkeit leichter einzustellen als bei Verwendung eines gasgeheizten 6lbades.

Wie schon von Koch, Hilberath und Weinrotter (105) angegeben, wird die Trennwirkung der 37 cm langen Mikrokolonne mit steigender Dampfgeschwindigkeit geringer, der R6ckfluss soll 10 Tropfen in 10 Sekunden nicht 6bersteigen. In Figur 16 sind die Temperatur- und Brechungsindexkurven zweier Destillationen eines Hexen-2-Benzolgemisches, das 50 Volum% Benzol enthielt, dargestellt. Der Brechungsindex des Benzols war 1,5010, der des Hexen-2 1,3960. In beiden F6llen war die Abnahmegeschwindigkeit 1 Tropfen in 45 Sekunden. Bei Destillation a war der R6ckfluss 12 Tropfen in 10 Sekunden, bei Destillation b 9 Tropfen in 10 Sekunden. Obwohl bei Destillation b also das R6ckflussverh6ltnis geringer war als bei Destillation a zeigen die Kurven, insbesondere die Brechungsindexkurven, dass die Trennwirkung der Kolonne bei dem R6ckfluss von 9 Tropfen in 10 Sekunden eine bessere war. Die Verbesserung der Kolonnenwirksamkeit durch die Herabsetzung der Dampfgeschwindigkeit macht also in diesem Falle mehr aus, als die durch das geringere R6ckflussverh6ltnis bewirkte Verschlechterung der Trennung.

000274

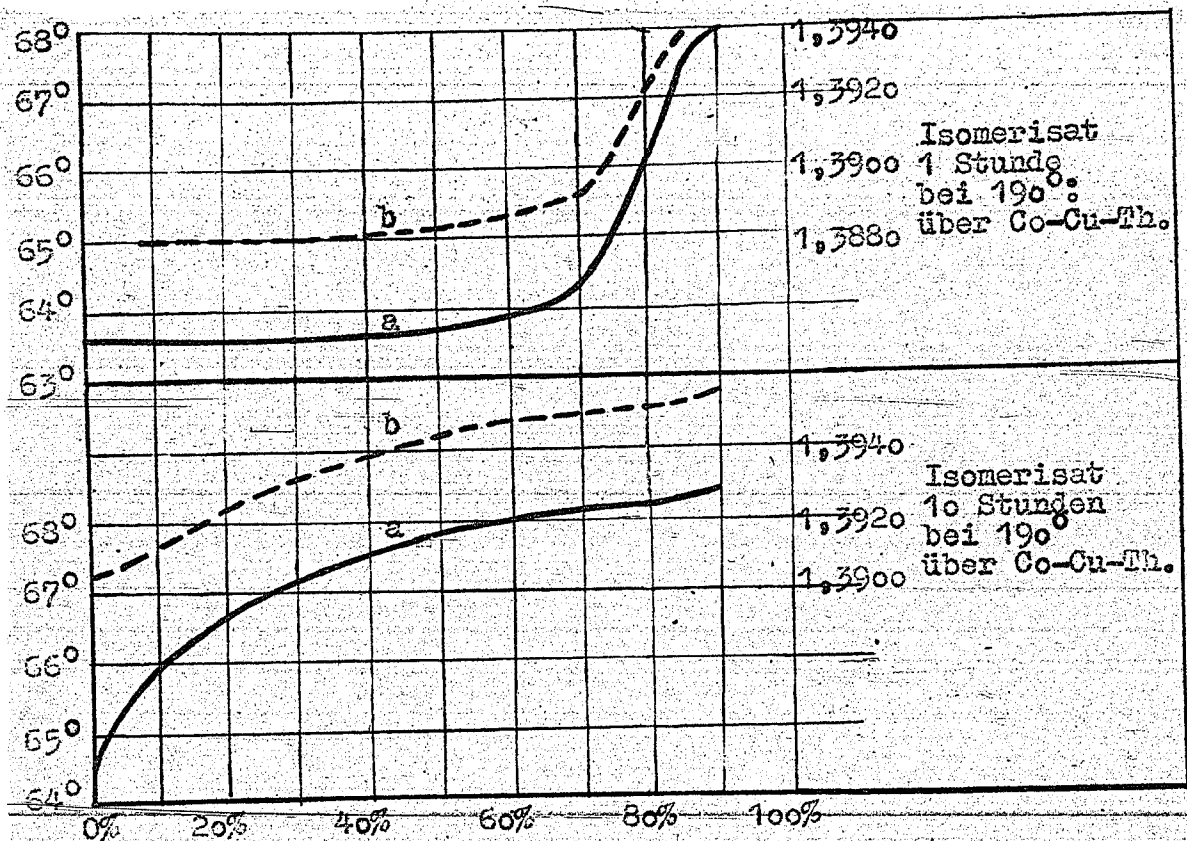
Fig.17



Testdestillationen an der Mikrokolonne.

000275

Fig. 18



Isomerisierung von Hexen-1 über Co-Cu-Th-Kontakt.

Testfunktionen an der Mikrokolonne

A. Wanderung der Doppelbindung ohne Verzweigung des Kohlenstoff- skelettes.

1.) Versuche im Autoklaven.

In dem bereits beschriebenen mit Kupfer ausgekleideten Autoklaven wurden 50 ccm Hexen-1 ($n_{20}^D = 1,3879$) vier Stunden bei 190° geschüttelt. Der Brechungsindex des Hexens nach dem Versuch war ebenfalls 1,3879; eine Veränderung war also nicht eingetreten.

a.) Kogasinsynthesekontakt als Katalysator.

Der Autoklav, der mit Kohlendioxyd gefüllt war, wurde mit 32,5 g reduziertem Co-Cu-Th-Kontakt und 100 ccm Hexen-1 beschickt, auf -10° gekühlt und das Kohlendioxyd bis auf einen Druck von 50 mm Hg abgesaugt. Dann wurde eine Stunde bei 190° geschüttelt.

Nach dem Abschrecken herrschte im Autoklaven Unterdruck, grössere Mengen gasförmiger Spaltprodukte waren also nicht entstanden. Nach Auffüllen mit Kohlendioxyd wurden mit einer Pipette 10 ccm Hexen zur Durchführung einer Mikrodestillation entnommen, ^{bei 190°} der Rest wurde weitere 9 Stunden über den Kontakt geschüttelt.

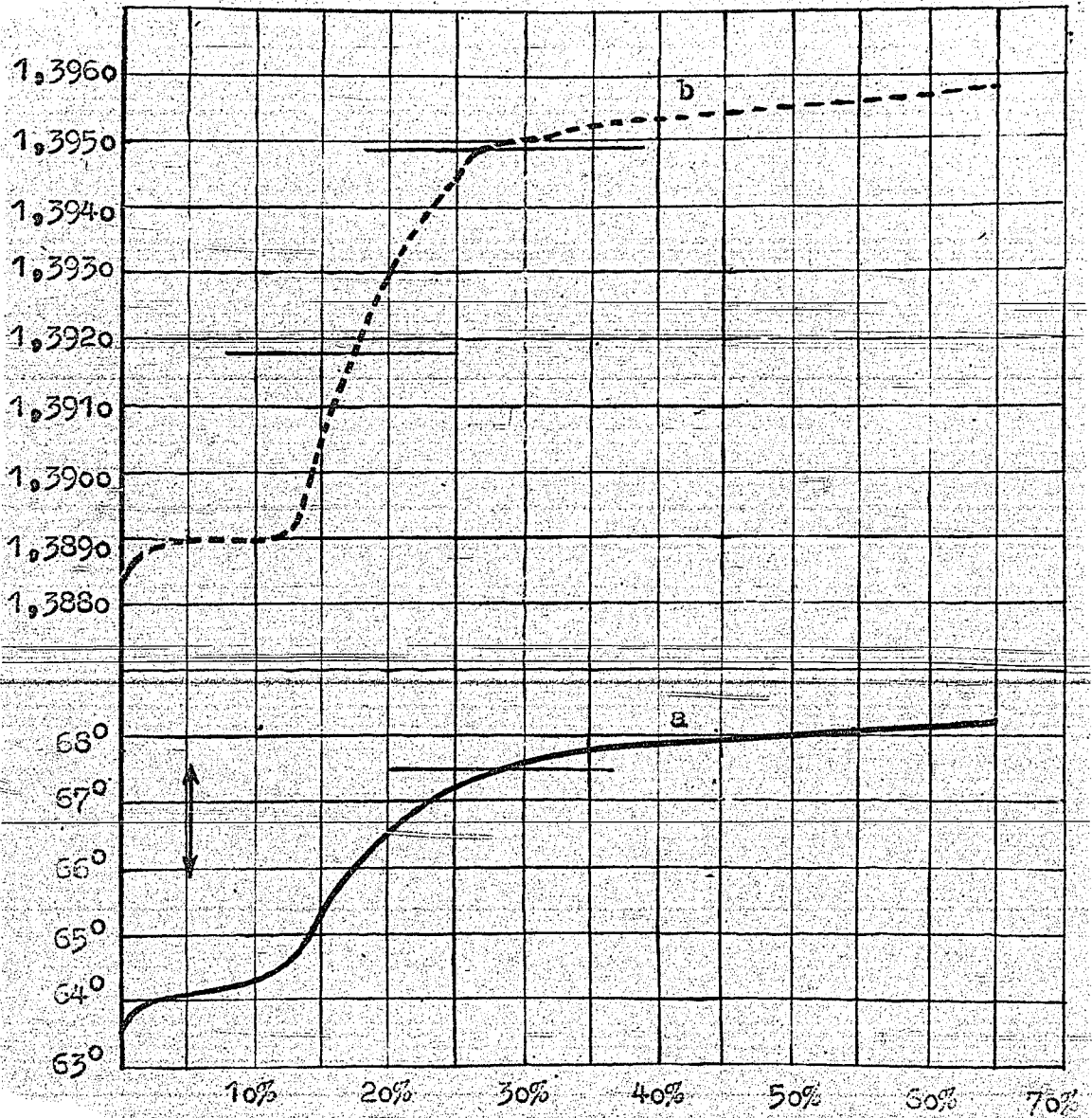
Es wurden nun wieder 10 ccm entnommen und nochmals 15 Stunden weiterschüttelt. Der Kohlenwasserstoff war also insgesamt 25 Stunden bei 190° mit dem Kontakt in Berührung.

Zur Erleichterung der Auswertung der Destillationskurven wurden Testdestillationen mit Hexen-1, Hexen-2 und Gemischen von 5 % bzw. 30 % Hexen-1 in Hexen-2 durchgeführt. (Fig. 17). Literaturangaben über die physikalischen Daten der in Betracht kommenden Hexene sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Die Siedekurven der Testdestillationen zeigten, dass die Trennung schwierig ist, es konnte z.B. bei einer Blasenkonzentration von 30 % Hexen-1 nur eine Anreicherung auf 75 % Hexen-1 erzielt werden. Die Abtrennung des Hexen-1 aus dem Endprodukt der Isomerisierung wurde daher in zwei Stufen durchgeführt. Das Isomeri-

000278

Fig. 20



Destillation einer Hexenfraktion 66° -67,5°.

sat wurde zunächst an der 1,5 m langen Glasspiralkolonne durchgesetzt (Fig.19, Kurve 2). Hierbei stieg der Siedepunkt bei Abnahme der ersten 17,5 % von 66,5° auf 67,5°. Beim Durchsatz dieser Fraktion an der Mikrokolonne (Fig.19, Kurve 3) stieg der Siedepunkt von 63,5° auf 68° und der Charakter der Siedekurve entsprach dem des Festgemisches 30 % Hexen-1, 70 % Hexen-2. Daraus wurde auf die Abwesenheit grösserer Mengen Hexen-3 und verzweigter Hexene geschlossen. Die Anwesenheit verzweigter Hexene in diesem Siedebereich hätte sich auch durch eine Unregelmässigkeit in der Brechungsindexkurve bemerkbar machen müssen, da ihre Brechungsindices höher liegen als der des Hexen-2. Eine derartige Unregelmässigkeit in der Brechungsindexkurve war nicht zu beobachten.

Tabelle 8.

Kohlenwasserstoff	K _p (760 mm)	n _D ²⁰	Autor
2 Methylpenten-1	63°	1,3921	141
Hexen-1	63,6°	1,3880	138
2 Methylpenten-2	66°	1,3984	141
2 Äthylbuten-1	66°	1,3991	141
c-3-Methylpenten-2	66°	1,3994	141
Hexen-3(cis + trans)	66,28-66,35°	1,3942	141
Hexen-2(cis + trans)	68,1-68,8°	1,3952-1,39717	138
t-3-Methylpenten-2	69°	1,4002	141

Es war noch die Frage zu beantworten, ob das zur Vergleichsdestillation benutzte Hexen-2 nennenswerte Mengen Hexen-3 enthalten hat. Das Hexen-2 ist, wie beschrieben, durch Destillation aus einem Hexengemisch erhalten worden, das mittels Quecksilberacetat aus einem Wassergaskogasin abgetrennt worden war. Wenn in diesem Hexengemisch Hexen-3 anwesend gewesen wäre, müsste es in der Fraktion zwischen Hexen-1 und Hexen-2 angereichert worden sein. 100 ccm einer solchen Zwischenfraktion (66-67,5°) wurden an der 3 m langen Glasspiralkolonne eingesetzt und konnten in Hexen-1 und Hexen-2 aufgespalten werden. (Fig.20). (In der Siede- und Brechungsindex-

kurve zeigte sich kein Hinweis auf die Anwesenheit von Hexen-3. Die höher siedende Komponente zeigte einen Brechungsindex von 1,3957 und einen Siedepunkt von 68,1° und ist als das niedriger siedende trans-Hexen-2 anzusprechen. Die Abwesenheit von Hexen-3 in einem aus Kogasin gewonnenen Hexengemisch steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Koch und Hilberath (138) sowie von Goubeau und Lell (142).

Bei der Auswertung der Destillationskurven wurde daher angenommen, dass das Hexengemisch nur aus Hexen-1 und Hexen-2 bestand. In dem 25 Stunden lang isomerisierten Produkt wurden ausserdem deutliche Mengen Polymerisat festgestellt. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Versuche zusammengefasst.

Tabelle 9.

Temperatur	Berührungszeit	Brechungsindex	% Hexen-2
-	0	1,3879	0
190°	1 Stunde	1,3894	20 %
190°	10 Stunden	1,3948	90 %
190°	25 Stunden	1,3951	95 %

Die Brechungsindices liegen bei den langen Berührungszeiten etwas tiefer als dem durch Destillation (Fig. 18, 19) gefundenen Hexen-2-gehalt entspricht, da in geringem Masse (beim letzten Versuch etwa 4 %) Hydrierung zu n-Hexan eingetreten ist.

b.) Aluminiumoxyd als Katalysator.

Im kupferausgekleideten Autoklaven wurden 50 ccm Hexen-1 mit 10 g aktiviertem Aluminiumoxyd bei der Reaktionstemperatur geschüttelt und jeweils 10 ccm mit einer Pipette zur Mikrodestillation entnommen.

Tabelle 10.

Temperatur	Berührungszeit	Brechungsindex	% Hexen-2
190°	1 Stunde	1,3921	40 %
190°	10 Stunden	1,3959	90 % 5% Polym.
270°	25 Stunden	1,3975	93 % 10 % Polym.

Das Ausmass der Polymerisation wird bei diesem Kontakte bei langer Berührungszeit beträchtlich.

Die isomerisierende Wirkung war anfänglich stärker als die beim Co-Cu-Th-Kontakt beobachtete. Bei längerer Berührungszeit blieb sie aber hinter jener zurück. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die Beobachtung, dass der Kontakt nach dem Versuche bei 270° an der Oberfläche mit einer zusammenhängenden, braun-roten Schicht überzogen war, die Kupfer enthielt. An neuen Bruchflächen war der Kontakt weiss. Bei den Versuchen mit Butenen und Aluminiumoxyd war eine solche Verkupferung nicht beobachtet worden.

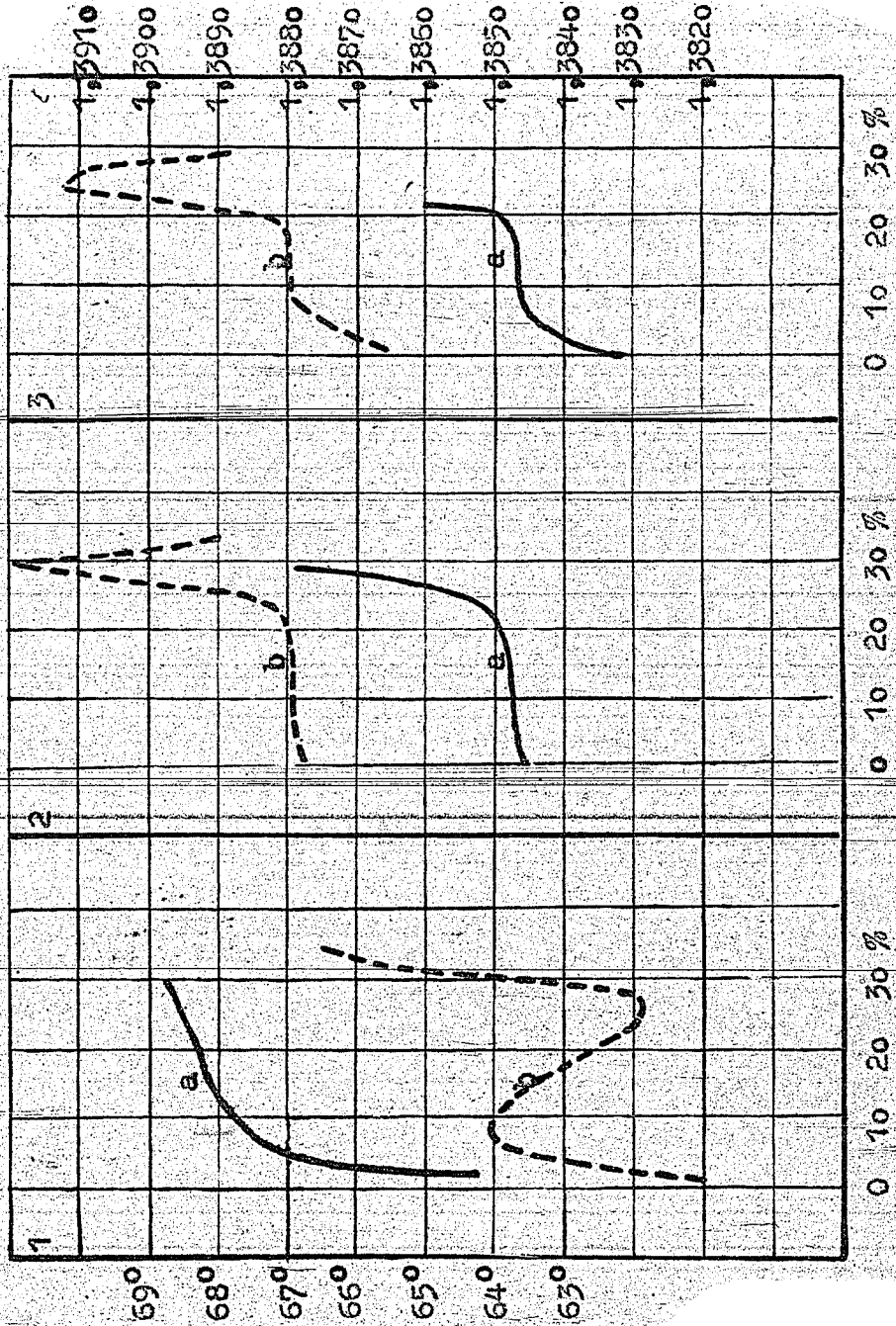
Die Versuche im Autoklaven zeigen, dass bei den gewählten Bedingungen sowohl Aluminiumoxyd als auch Co-Cu-Th-Kontakt eine Verschiebung der Doppelbindung bewirken, ohne dass in wesentlichem Masse Nebenreaktionen eintreten. Verzweigung des Kohlenstoffkettens konnte nicht festgestellt werden. Im Reaktionsprodukt waren neben geringen Mengen Polymerisat und n-Hexan nur Hexen-1 und Hexen-2 nachgewiesen. Hexen-3, das zu erwarten gewesen wäre, da in der Literatur mehrfach beschrieben ist, dass sich Olefine durch Verschiebung der Doppelbindung nach der Mitte hin stabilisieren (133, 128), wurde nicht gefunden. Der α -Olefingehalt des Gleichgewichtsgemisches bei 190° ist bei den Hexenen noch geringer als der bei den Butenen festgestellte.

c.) Wirkung von Kupfer in Anwesenheit von molekularem Wasserstoff.

In der Literatur (143, 144) ist die Angabe zu finden, dass über einem Kupferkontakt in der Gasphase nur α -Olefine hydriert werden, β -Olefine hingegen unverändert bleiben. Es lag nahe, eine solche selektive Hydrierung zu analytischen Zwecken (Bestimmung von Hexen-1 neben Hexen-2) auszunützen.

Im Kupferautoklaven wurden 10 ccm Hexen-1, 20 ccm einer hydrierten Kogasinfraction und 1 g reduziertes Kupferpulver (aus Kupfer-

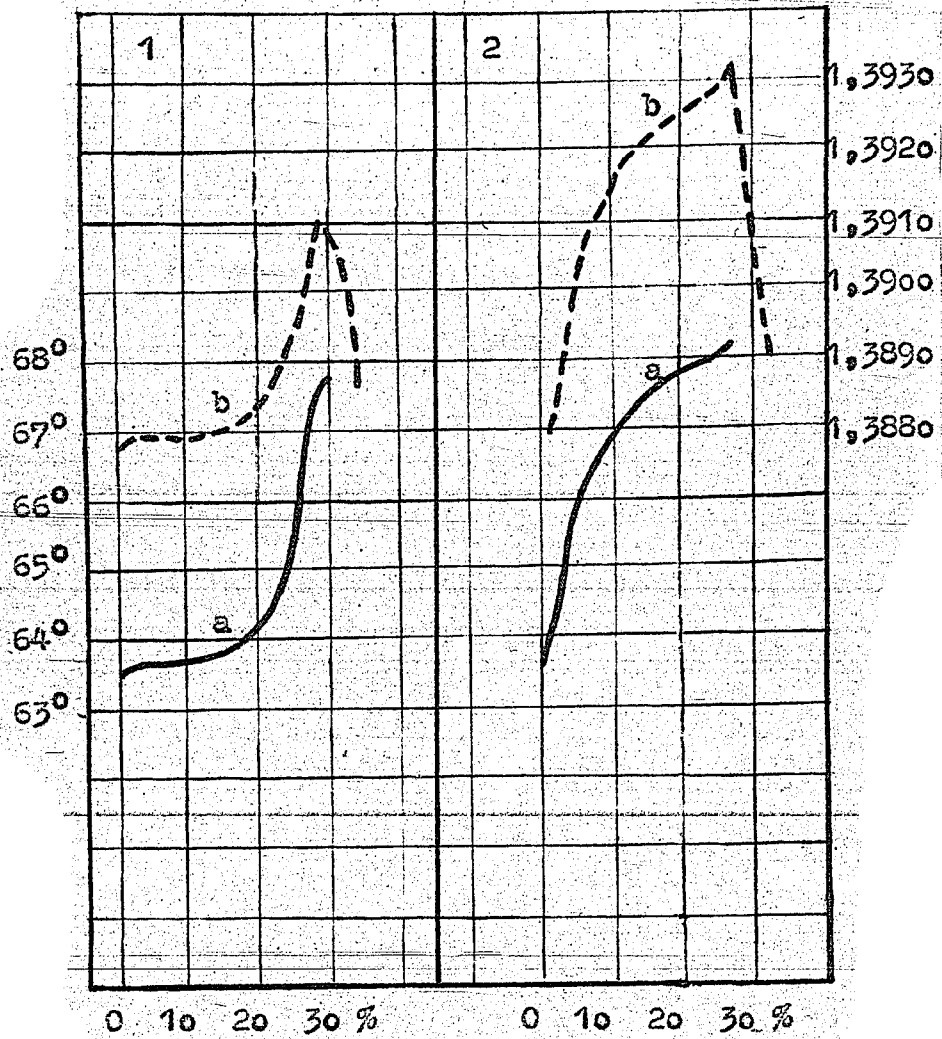
Fig. 21



Isomerisierung von Hexen-1 in Gegenwart von
Kupferpulver.

000283

Fig. 22



Isomerisierung von Hexen-1 in Gegenwart von Kupferpulver und Wasserstoff.

oxyd, gepulvert, von Merck durch Reduktion bei 180° bei 15 at Wasserstoffdruck 4 Stunden bei 275° geschüttelt. Die Jodzahl des Kohlenwasserstoffgemisches war durch diese Behandlung von 94 auf 82 gesunken, der Brechungsindex überraschenderweise von 1,3905 auf 1,3908 gestiegen. Beim 16 stündigen Weiterhydrieren desselben Gemisches bei einem Wasserstoffdruck von 150 at und 300° sank die Jodzahl auf 55, der Brechungsindex stieg aber auf 1,3918. Eine Mikrodestillation (Fig. 21, Kurve 1) zeigte, dass in dem Reaktionsgemisch grössere Mengen Hexen-2 vorhanden waren. Neben Hydrierung und Polymerisation ist also in stärkerem Ausmass Wanderung der Doppelbindung eingetreten. Als analytische Bestimmungsmethode des Hexen-1 ist eine Hydrierung unter den beschriebenen Bedingungen daher nicht zu gebrauchen.

Die beobachtete Wanderung der Doppelbindung konnte verschiedene Ursachen haben: 1.) Wirkung des Cu-Kontaktes

2.) Wirkung der Anwesenheit von Cu-Kontakt und H₂.

3.) Wirkung des Fremdgasdruckes.

~~4.) Wirkung kleiner Mengen Wassers, die durch Reduktion von CuO mit Wasserstoff entstehen.~~

Zu Punkt 1.) wurde ein Versuch durchgeführt, in dem ein Gemisch von 15 ccm Hexen-1 und 30 ccm n-Heptan 40 Stunden bei 250° über Kupferpulver geschüttelt wurden. Durch Mikrodestillation (Fig. 21, Kurve 2) konnte eine geringe Hexen-2 Bildung (etwa 10%) festgestellt werden.

Zu Punkt 3.) und 4.) wurde das Produkt aus dem vorhergehenden Versuche mit 0,5 ccm Wasser bei einem Stickstoffdruck von 150 at 13 Stunden bei 250° geschüttelt. Das Produkt war gelblich und wies einen unangenehmen Geruch auf. Sowohl die Fraktionen unterhalb als auch die über 63,5° zeigten Aldehydreaktion mit fuchsinschwefeliger Säure. Das weit vorherrschende Olefin (etwa 90%) war auch in diesem Falle Hexen-1. (Fig. 21, Kurve 3).

Aufklärung über die Verschiebung der Doppelbindung brachten die Versuche mit Wasserstoffzusatz. (Punkt 2).

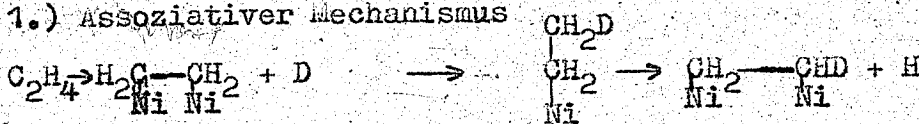
15 ccm Hexen-1 und 30 ccm n-Heptan wurden mit 2 g Kupferpulver bei einem Wasserstoffdruck von 150 at 4 Stunden bei 250° geschüttelt. Der Hexen-2 Gehalt des Hexens betrug nach dem Versuche etwa 20 % (Fig. 22, Kurve 1). Der Brechungsindex des C₆-freien Destillationsrückstandes war 1,3837. Da der Brechungsindex des verwendeten n-Heptans 1,3877 war, ist also auch etwas Polymerisation eingetreten.

Bei einer Reaktionsdauer von 26 Stunden unter denselben Bedingungen war der Hexen-2 Gehalt des Hexens etwa 70 % (Fig. 22, Kurve 2) der Hexengehalt der C₆-Fraktion, nach dem Brechungsindex zu urteilen, höchstens 10 %. Der C₆-freie Destillationsrückstand wies einen Brechungsindex von 1,3890 auf.

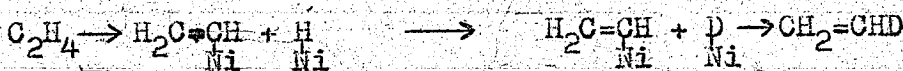
Die Hauptreaktion unter den eingehaltenen Bedingungen ist die Isomerisierung von Hexen-1 zu Hexen-2, in geringem Masse treten Hydrierung und Polymerisation ein. Die Anwesenheit von Wasserstoff ist entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung. In diesem Zusammenhang seien die bereits erwähnten theoretischen Vorstellungen von Twigg (59) näher besprochen und zur Deutung der vorliegenden Beobachtungen angewendet.

Die Adsorption eines Olefinmoleküls, die dem Austausch eines Wasserstoffatoms vorausgeht, kann nach Ansicht von Twigg nach zwei Mechanismen vorsichgehen, dem assoziativen und dem dissoziativen.

1.) Assoziativer Mechanismus



2.) Dissoziativer Mechanismus.



Twigg entscheidet sich für seine Bedingungen (Pluten-1, Nickelkontakt, 133^o) für den assoziativen Mechanismus. Bei Abwesenheit von Wasserstoff findet er experimentell keine Wanderung der Doppelbindung.

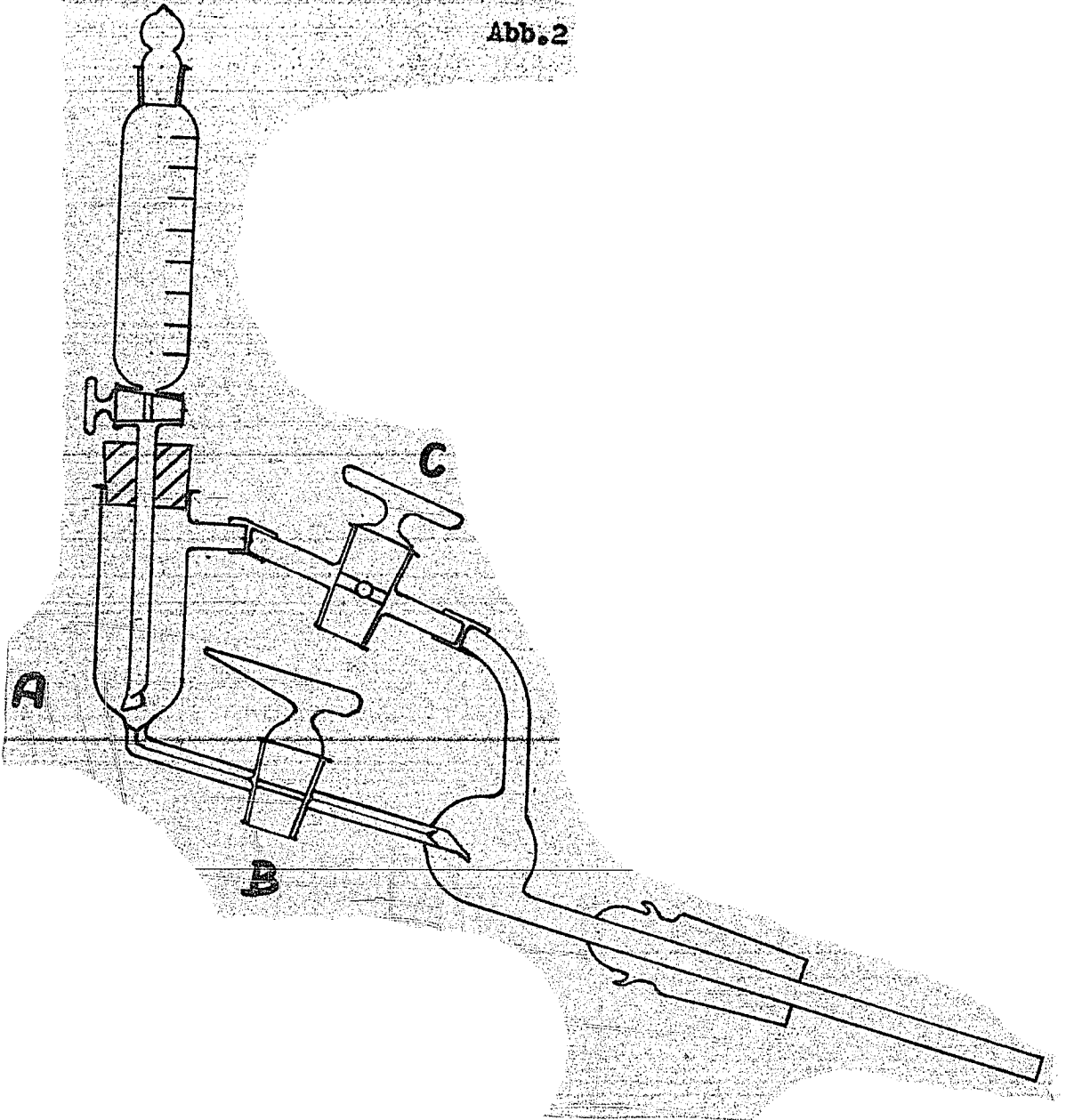
Um bei assoziativer Adsorption des Olefins eine Wanderung der Doppelbindung zu bewirken, ist atomarer Wasserstoff notwendig. Dieser muss aber nicht aus molekularem Wasserstoff entstanden sein, sondern kann auch dadurch gebildet werden, dass ein Teil des Olefins nach dem dissoziativen Mechanismus adsorbiert wird. In so einem Falle ist die Anwesenheit von molekularem Wasserstoff zur Doppelbindungsverschiebung nicht notwendig. Falls die Adsorption vorwiegend nach dem assoziativen Mechanismus erfolgt, wird die Isomerisierungsgeschwindigkeit durch zugesetzten Wasserstoff wesentlich vergrössert.

Ein Hexen-1 Molekül sei assoziativ an Nickel adsorbiert. Bei Anwesenheit eines H-Atoms wird eine der beiden Kohlenstoff-Nickel-Bindungen gelöst und es entsteht ein adsorbiertes Hexylradikal. Dieses ist unbeständig und kann durch ein zweites H-Atom in Hexan übergeführt werden. Falls in der Existenzzeit dieses Hexylradikals ein geeignetes H-Atom nicht zur Verfügung steht, wird unter Abspaltung des schwächer gebundenen Wasserstoffatoms ein adsorbiertes Hexenmolekül zurückgebildet.

Nach Baughan u. Polanyi (145) ist bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen die Bindungsenergie eines primären Wasserstoffatoms grösser als die eines sekundären und diese grösser als die eines tertiären. Die leichtere Abspaltbarkeit von sekundärem Wasserstoff im Vergleich zu primärem wird auch im Hinblick auf die Aromatisierungseigung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen von Hoog und Mitarbeitern (133) festgestellt. Nach Allen (146) ist für die Abspaltung eines primären Wasserstoffatoms eine um 2060 cal grössere Aktivierungsenergie notwendig, als zur Abspaltung eines sekundären Wasserstoffatoms.

000287

Abb. 2



Tropfvorrichtung.

Da also der Wasserstoff eines sekundären Kohlenstoffatoms leichter abspaltbar ist als der Wasserstoff eines primären Kohlenstoffatoms, wird die 1-2-Adsorption des Hexen-1 in eine 2-3-Adsorption übergehen. Wenn nun in diesem Zustand die Desorption des Hexenmoleküls erfolgt, entsteht Hexen-2.

Falls der Kohlenstoff-Nickel-Bindung nicht solche Bedeutung beigelegt wird wie bei vorstehender Betrachtung, kann man allgemeiner folgendes sagen: Ein aktiviertes Olefinmolekül wird durch Aufnahme eines Wasserstoffatoms halbhydriert und bildet ein aktives Alkylradikal. Dieses aktivierte Alkylradikal kann sich nun unter Bildung eines Olefins und eines Wasserstoffatoms stabilisieren, wobei das gebildete Olefin ein anderes sein kann als das Ausgangs-olefin.

Die Schwierigkeit einer selektiven Hydrierung hängt damit zusammen, dass bei scharfen Hydrierungsbedingungen die schwerer hydrierbare Komponente (Hexen-2) ebenfalls hydriert wird, bei milden Hydrierungsbedingungen die leichter hydrierbare (Hexen-1) Zeit findet, in die schwerer hydrierbare überzugehen.

2.) Strömungsversuche.

Bei den Strömungsversuchen mit flüssigen Kohlenwasserstoffen wurde die in Abb.2 abgebildete Tropfvorrichtung verwendet. Durch das konstante Niveau A und den gleichen Druck oberhalb und unterhalb der Drosselstelle B wird eine konstante Tropfgeschwindigkeit erzielt. Die Vorrichtung kann auch für Überdruck gebraucht werden. Durch den Dreiweghahn C wurde meist ein inerte Gasstrom zugeführt, um ein Zurückdestillieren des durchzusetzenden Kohlenwasserstoffes zu vermeiden.

a.) Aktivkohle als Katalysator.

Über 7 g Aktivkohle wurde bei 500° frischdestilliertes Hexen-2

($n_{20}^D = 1,3962$ und $J(Wijs) = 299$) mit einer Geschwindigkeit von 50 ccm (flüssig) je Stunde geleitet. Gleichzeitig wurden durch das Rohr zwei Liter Stickstoff je Stunde geleitet. Die Vorlage wurde in einem Kohlendioxyd-Azeton-Bad gekühlt.

Aus 25 ccm durchgesetztem Hexen-2 entstanden am nicht kondensierbaren Spaltprodukten: 110 ccm Wasserstoff, 70 ccm Olefine und 450 ccm Paraffine mit der C-Zahl 1,1. Das sind insgesamt 2,5 Gewichtsprozent des durchgesetzten Hexens.

3 Gewichtsprozent des kondensierten Reaktionsproduktes waren Gasol. Die Fraktion von -43° bis -7° (50 Vol%) bestand zu 43,5 % aus Olefinen, die Fraktion von $+7^\circ$ bis $+15^\circ$ zu 44,2 % aus Olefinen. Das entstandene Buten enthielt 4 % Isobuten. Eine geringe Menge C_5 (etwa 0,5 %) war nachweisbar. Über die Zusammensetzung des über 60° siedenden Reaktionsproduktes gibt Tabelle 11 Aufschluss.

Im nächsten Versuch wurden über denselben Kontakt 25 ccm frischdestilliertes Hexen-1 ($n_{20}^D = 1,3879$, $J(Wijs) = 301$) unter denselben Bedingungen geleitet. An nicht kondensierbaren Gasen waren insgesamt entstanden: 30 ccm Wasserstoff, 70 ccm Olefine, 250 ccm Paraffine mit der C-Zahl 1,4. Die Menge der Spaltprodukte, insbesondere die Wasserstoffmenge, ist, wohl zum Teil infolge der Verringerung der Kontaktaktivität, geringer. Die Zusammensetzung des über 60° siedenden Reaktionsproduktes wird in Tabelle 11 in Gewichtsprozenten angegeben.

Tabelle 11.

Ausgangsmaterial	Benzol+Cyklohexen	Hexan	Hexen-1 in Hexen
Hexen-2	15 %	35 %	20 %
Hexen-1	15 %	35 %	25 %

Die Analyse dieses Kohlenwasserstoffgemisches wurde wie folgt durchgeführt: Es wurde die Jodzahl des Gesamtproduktes bestimmt. Dann wurde das Produkt an der Mikrokolonne durchgesetzt. In der Fraktion

bis 68° , die das Hexen-1 angereichert enthielt, wurden die Olefine mit Quecksilberacetat in methyllkoholischer Lösung abgetrennt und an der Mikrokolonne durchgesetzt. Durch Vergleich mit den früher durchgeführten Testdestillationen wurde der Hexen-1 Gehalt dieses Olefingemisches geschätzt. Aus der Form der Siede- und der Brechungsindexkurve wurde geschlossen, dass in dem Olefingemisch nur Hexen-1 und Hexen-2 anwesend sind. Ausserdem wurde mittels der später besprochenen Reaktion mit Quecksilbernitrat festgestellt, dass in den Olefinfraktionen mit steigender Temperatur sinkende Mengen von Hexen-1 anwesend sind.

Durch weiteren Durchsatz des Reaktionsproduktes an der Mikrokolonne wurde die Menge der über $68,8^{\circ}$ siedenden Reaktionsprodukte bestimmt und die Jodzahl dieser hauptsächlich von $79-80^{\circ}$ übergehenden Fraktion ermittelt. Aus diesen Daten kann der Gesamt-hexengehalt des Reaktionsproduktes berechnet werden. Unter der Annahme, dass in der Fraktion bis 68° die Gesamtmenge Hexen-1 enthalten war, kann auch der Hexen-1 Gehalt der Gesamthexene ermittelt werden. Durch Differenzbildung wird schliesslich der n-Hexangehalt festgestellt. Da die Fehlerbreite dieser Analyse ziemlich gross war, wurden die Werte abgerundet.

Durch Auswertung der Brechungsindices und der Jodzahlbestimmungen, also ohne Abtrennung der Olefine, konnte die Analyse nicht durchgeführt werden, da, wie bekannt, die Trennung Benzol-n-Hexan durch Destillation sehr schwierig ist und so die Brechungsindices in unkontrollierbarer Weise erhöht werden.

Der Brechungsindex der Fraktionen zwischen $79,5$ und 81° erreichte ein Maximum mit $1,4811$ und sank dann wieder ab. Der Wert der Jodzahl durchlief mit $90,6$ ein Minimum und stieg mit steigendem Siedepunkt wieder an. Die im Siedebereich des Benzols siedende Komponente besteht also nicht aus reinem Benzol, sondern enthält wahrscheinlich auch Cykloolefine.

Bei der Annahme, dass $2/3$ des im Benzolbereich siedenden Kohlenwasserstoffes Benzol ist, hätten sich bei dessen Entstehung 1400 ccm Wasserstoff bilden müssen. Es ist aber nur ein Bruchteil dieser Wasserstoffmenge gefunden worden. Daraus geht hervor, dass die aus dem Dehydrierungsprozess stammenden Wasserstoffatome, bevor sie Gelegenheit haben, zu inaktiven Wasserstoffmolekülen zusammenzutreten, von adsorbiertem Hexen unter Hexanbildung aufgenommen werden. Die gebildete Hexanmenge entspricht ungefähr diesem Mechanismus.

Der primäre Akt beim Dehydrierungsprozess ist demnach die Abspaltung von atomarem Wasserstoff, der erst sekundär zu molekularem Wasserstoff zusammentritt. Die Bildungsgeschwindigkeit der Wasserstoffmoleküle an dem betrachteten Kontakt ist, geringer als die Geschwindigkeit der Hydrierung des Hexens durch den atomaren Wasserstoff.

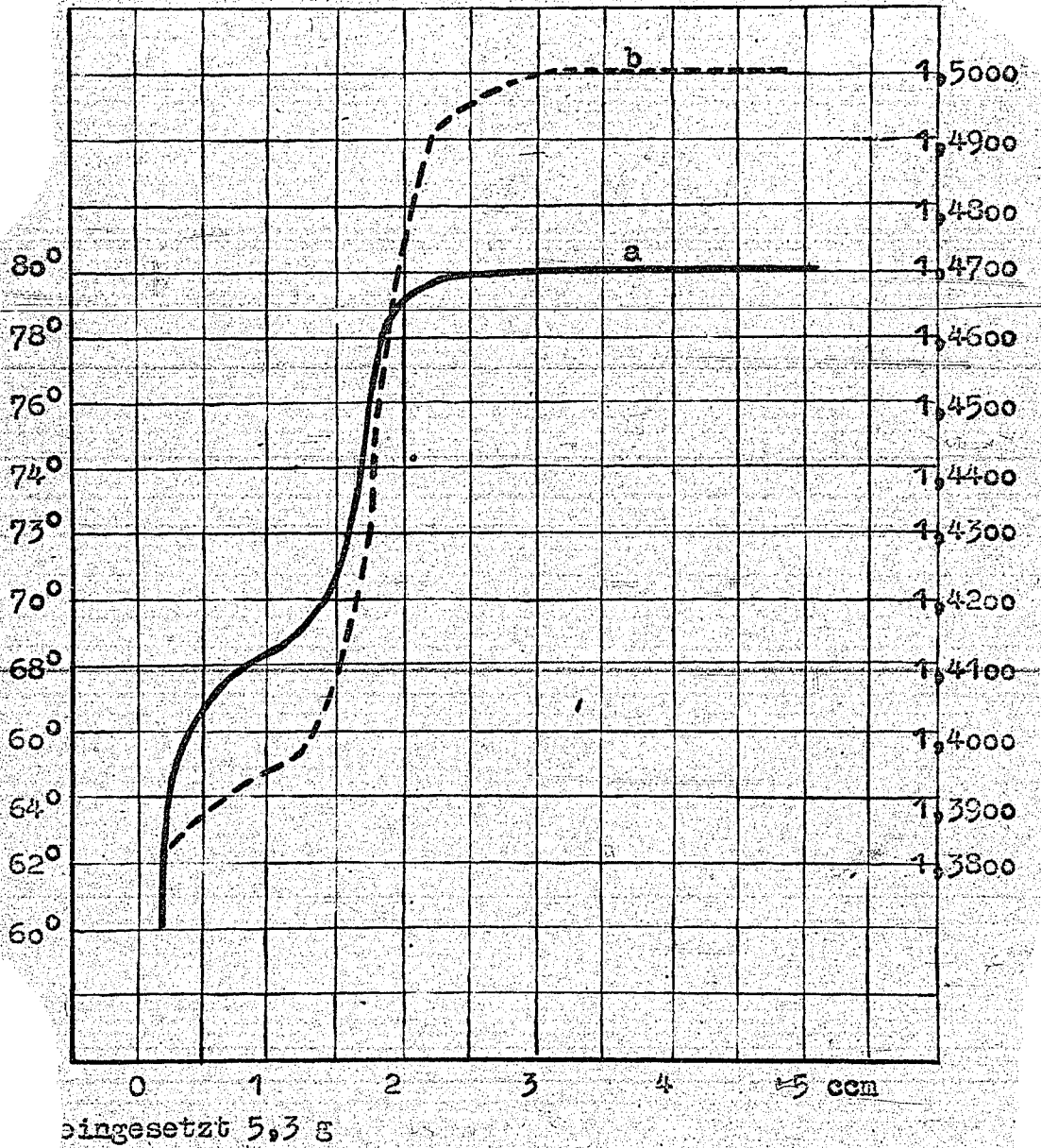
Aktivkohle bewirkt sowohl beim Hexen-1 als auch beim Hexen-2 Verschiebung der Doppelbindung, da die hierfür nötigen Bedingungen, assoziative Adsorption des Hexens und Anwesenheit von atomarem Wasserstoff, gegeben sind. Die Menge des im Gleichgewicht beständigen α -Olefins ist bei 500° grösser als bei 190° . Dies entspricht auch den bei den Butenen besprochenen Ergebnissen. Eine Verzweigung des Kohlenstoffskelettes konnte nicht festgestellt werden.

b.) Dehydrierung und Aromatisierung von n-Hexan.

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse von Versuchen zusammengefasst, n-Hexan mit Aktivkohle oder mit Nickelhaltigen Kontakten zu dehydrieren. Bei den Versuchen 1-3 wurde stets frischer Kontakt verwendet, bei den Versuchen 4 und 5 bzw. 6 und 7 war der Kontakt jeweils der gleiche. Der Benzolgehalt wurde nach dem Brechungsindex unter der Annahme berechnet, dass das durch die Jodzahl festgestellte Hexen ein Gemisch von 20 % Hexen-1 und 80 % Hexen-2

000292

Fig. 23



Aromatisierung von n-Hexan über Aktivkohle
bei 550°.

bst.

Tabelle 12.

Temp.	Ber.zeit. Sekunden	Ausbeute	% H ₂ im K.W.Gas	Trägergas	% Benzol	J.Z.
1. 350°	1100	100 %	-	-	0 %	0
2. 450°	500	87 %	45 %	CO ₂	21 %	15,5
3. 550°	72	45 %	34 %	-	65 %	
4. 560°	3	92 %	45 %	N ₂	3 %	30,0
5. 560°	3	92 %	52 %	CO ₂	1 %	26,0
6. 450°	21	97 %	10 %	C ₂ H ₄ 1:1	4 %	32,7
7. 450°	34	94 %	4 %	C ₂ H ₄ 1:4	10 %	36,0
8. 250°	Ni-Mn-Al Kontakt			C ₂ H ₄ 1:1	n-Hexan unverändert	
9. 300°	Ni-Synthese Kontakt			Buten-2 1:1	n-Hexan unverändert	

Bei 350° treten Reaktionen in merklichem Umfang nicht ein.

Bei 450° wies der erste von den durchgesetzten 25 von einem Benzolgehalt von 70 % auf. Diese anfangs beachtliche Aktivität des Kontaktes sank aber rasch ab und das restliche Produkt wies nur einen Benzolgehalt von 21 % auf.

Das Benzol des Versuches 3 war, wie die Mikrodestillation ergab (Fig. 23), von hoher Reinheit ($n_{20}^D = 1,5003$), höher siedende Produkte als Benzol konnten nicht festgestellt werden. In diesem Zusammenhang ist interessant, dass in dem Versuch mit Hexenen über Aktivkohle bei 500° und einer Berührungszeit von etwa 3 Sekunden das gebildete Benzol wahrscheinlich grössere Mengen Cycloolefine enthielt.

Bei Erniedrigung der Berührungszeit (Versuch und 4 und 5) sank der Benzolgehalt scharf ab, der Olefingehalt änderte sich mit der Strömungsgeschwindigkeit nur wenig. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit unveröffentlichten Untersuchungen von Coenen

(147) über die Aromatisierung von Paraffinen über Chromoxyd.

Die Pyrolyse des n-Hexans wird durch die Aktivkohle katalytisch beeinflusst, denn nach Untersuchungen von Jost und von Müffling (148) sind beim rein thermischen Zerfall von n-Hexan bis zu Temperaturen von 500° nur Spuren von Wasserstoff im Spaltgas vorhanden.

Die Dehydrierung ist, wie die Analyse des Endgases zeigte, bei den angewendeten Temperaturen von Spaltvorgängen begleitet. Bei niedrigen Temperaturen ist aber, wie aus Tabelle 13 hervorgeht, mit einer befriedigenden Olefinbildung aus thermodynamischen Gründen nicht zu rechnen.

Tabelle 13.

Dehydrierungsgleichgewicht für n-Hexan (149).

Temperatur	300°	400°	500°	600°
%-Olefin	1,9 %	12,7 %	58,5 %	89 %

Da das Ziel der Untersuchung war, ein möglichst Olefinreiches Produkt herzustellen, wurde versucht, durch Zusatz eines Wasserstoffacceptors die Olefinausbeute zu erhöhen. Bei den Versuchen mit Hexenen über Aktivkohle war gezeigt worden, dass aus Dehydrierungsvorgängen stammender Wasserstoff von Hexen leicht aufgenommen wird. In den folgenden Versuchen wurde dem n-Hexan Äthylen bzw. Buten zugesetzt, in der Hoffnung, dass der Dehydrierungswasserstoff von den Olefinen aufgenommen und so dem Reaktionsprodukte entzogen wird. Nach dem Massenwirkungsgesetz könnte dann das n-Hexan weitgehend dehydriert werden.

Die Versuche zeigten jedoch, dass unter diesen Bedingungen nur die zugesetzten Olefine Zersetzungsreaktionen erlitten, während das Hexan unverändert durch das Rohr ging. Wahrscheinlich wird infolge der stärkeren Adsorption der Olefine die Kontaktfläche vollständig mit diesen belegt und für das Hexan besteht keine Mög-

lichkeit, an der Kontaktoberfläche dehydriert zu werden.

Bei einem Versuch, n-Hexan im Autoklaven über einem Ni-Mn-Al-Kontakt unter Zusatz von Athylen zu dehydrieren, stieg bei Erreichung einer Temperatur von 240° (Druck 200 at) der Druck innerhalb weniger Sekunden auf etwa 500 at und das bis 360° reichende Thermometer zersprang. Sowohl das Athylen als auch das Hexan waren quantitativ in Kohlenstoff und Methan übergegangen, da im Autoklaven ausser einem Gas mit 98 % Methan und pulverförmigem Kohlenstoff kein Kohlenwasserstoff aufzufinden war. Eine ähnliche explosive Zersetzung des Athylens bei 330° wurde von Egloff und Schaad (150) beobachtet.

Die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen zu den Endprodukten C und CH_4 erklärt die Theorie von Rice, wonach ein vorhandenes CH_3 Radikal einem Kohlenwasserstoff ein Wasserstoffatom unter Bildung von CH_4 und einem Radikalez entzieht. Das Radikal zerfällt unter Bildung eines kleineren Alkylradikals und eines wasserstoffärmeren Moleküls. Das neugebildete Alkylradikal entzieht nun seinerseits einem anderen Kohlenwasserstoffmolekül Wasserstoff und diese Kettenreaktion geht so lange weiter, bis nur noch Methan und Kohlenstoff vorhanden sind.

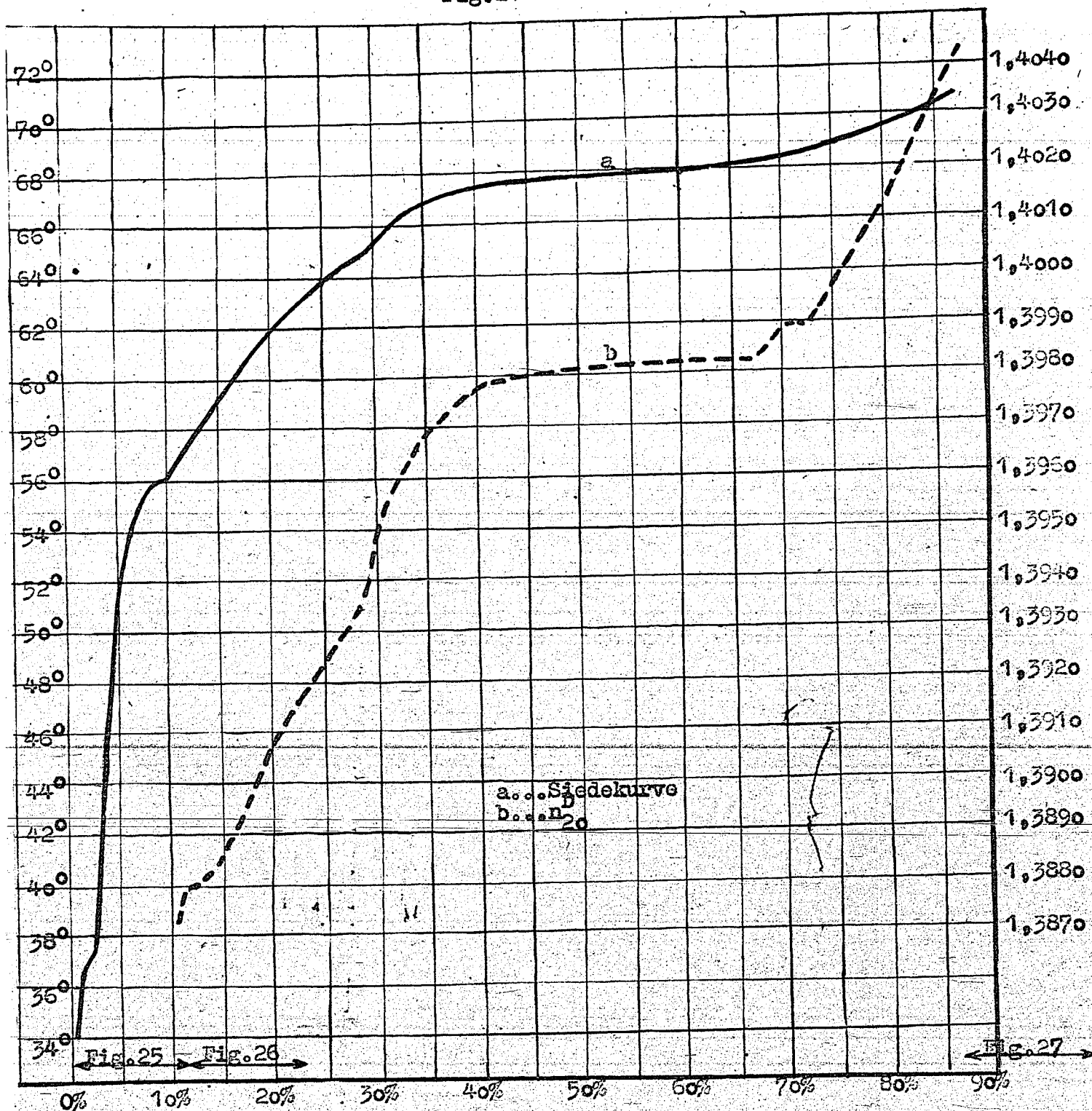
B. Verzweigung des Kohlenstoffskelettes.

1.) Isomerisierung von Hexen-2 über Aluminiumoxyd.

125 ccm Hexen-2 (Kp. $68,28^{\circ}$ bis $68,36^{\circ}$, $n_{20}^D = 1,3960$) wurden bei 400° über 71 g aktiviertes Aluminiumoxyd geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit war 37 ccm (flüssig) je Stunde, als Trägergas wurde Stickstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 l je Stunde verwendet. Die Vorlage war mit Azetonkohlenensäure gekühlt. Insgesamt entstanden an nicht kondensierbaren Gasen 250 ccm Wasserstoff und 210 ccm Olefine, das sind 0,4 Gewichtsprozent des ein-

000296

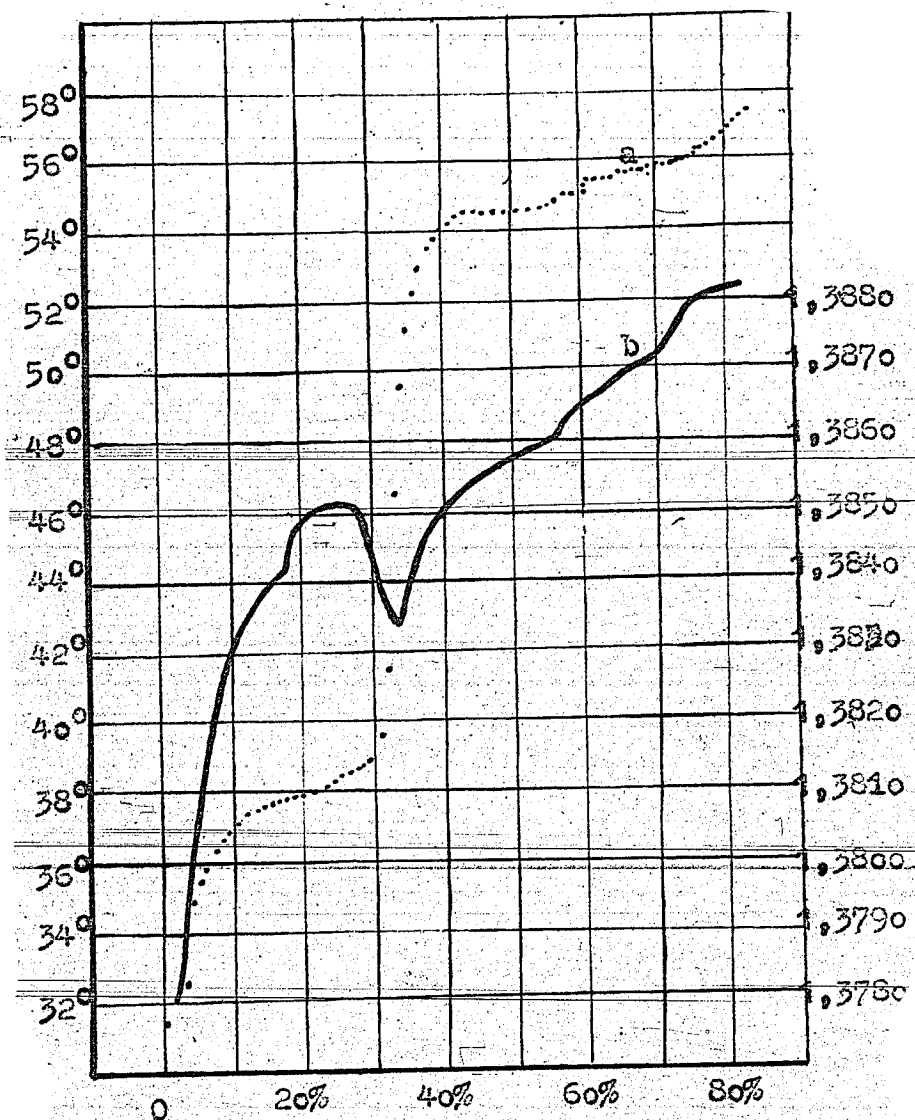
Fig.24



Isomerisierung von Hexan-2 über Aluminiumoxyd bei 400°.

000297

Fig. 25



Isomerisierung von Hexen-2 über Aluminiumoxyd bei 400°
Fraktion 20° - 56°.

gesetzten Hexens. Die ^{nicht kondensierten} Olefine enthielten, infolge des durch den Stickstoffzusatz, geringen Partialdruckes, auch Propen und Spuren Isobuten. Paraffine konnten nicht nachgewiesen werden.

Das in dem Isomerisat vorhandene Gasol wurde an der Tieftemperaturkolonne abdestilliert. 1,8 Gewichtsprozent C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe wurden erhalten, die zu 50,5 % aus Isobuten bestanden. Der Rest war n-Buten neben wenig Propen. Paraffine konnten auch hier nicht nachgewiesen werden.

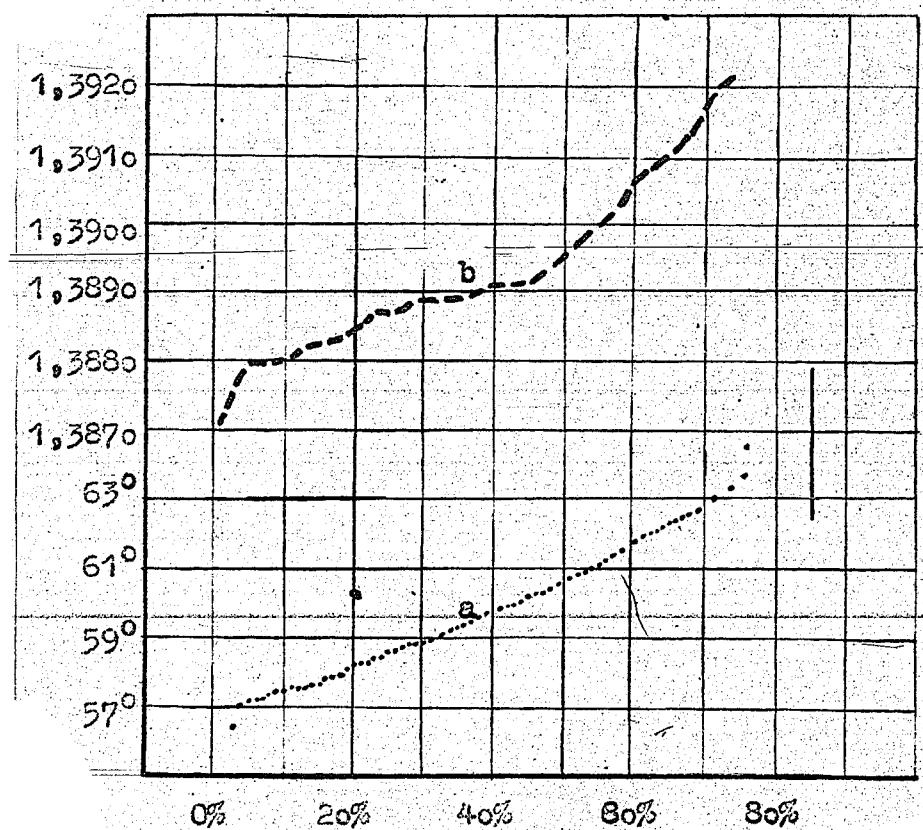
100 ccm des gasolfreien Produktes wurden nun an der 3 m hohen Glasspiralkolonne destilliert. Die abgenommenen Fraktionen wurden teilweise an der Mikrokolonne nochmals durchgesetzt. Der Verlauf der Siede- und Brechungsindexkurven ist in Figur 24-27 dargestellt.

Die C_5 -Fraktion betrug 3,1 Gewichtsprozent des Gesamtproduktes. Sie bestand neben wenig Penten-1 aus Penten-2 und 2-Methylbuten-2, zeigte also eine ähnliche Zusammensetzung wie die unter denselben Bedingungen aus den Butenen erhaltene C_5 -Fraktion.

Der diskontinuierliche Verlauf der Brechungsindexkurve im Bereich zwischen 39° und 47° ist auf die Anwesenheit von 3,3-Diethylbuten-1 zurückzuführen. Daneben sind geringe Mengen 2,2-Dimethylbutan möglich. Die Anwesenheit von 3,3-Dimethylbuten-1 ist nach den Untersuchungen über das Gleichgewicht der doppeltverzweigten Hexene (130) zu erwarten, wurde aber von Goldwasser und Taylor (55) in einem über Aluminiumoxyd isomerisierten Hexen nicht festgestellt.

In dem Siedebereich zwischen 54° bis 67° , der 32 Gewichtsprozent des Gesamtproduktes ausmacht und in dem der Brechungsindex kontinuierlich von 1,3870 auf 1,3975 steigt, konnten einzelne Kohlenwasserstoffe nicht identifiziert werden. Auch durch nochmaligen Durchsatz an der Mikrokolonne war eine Aufspaltung in einzelne Komponenten nicht zu erzielen.

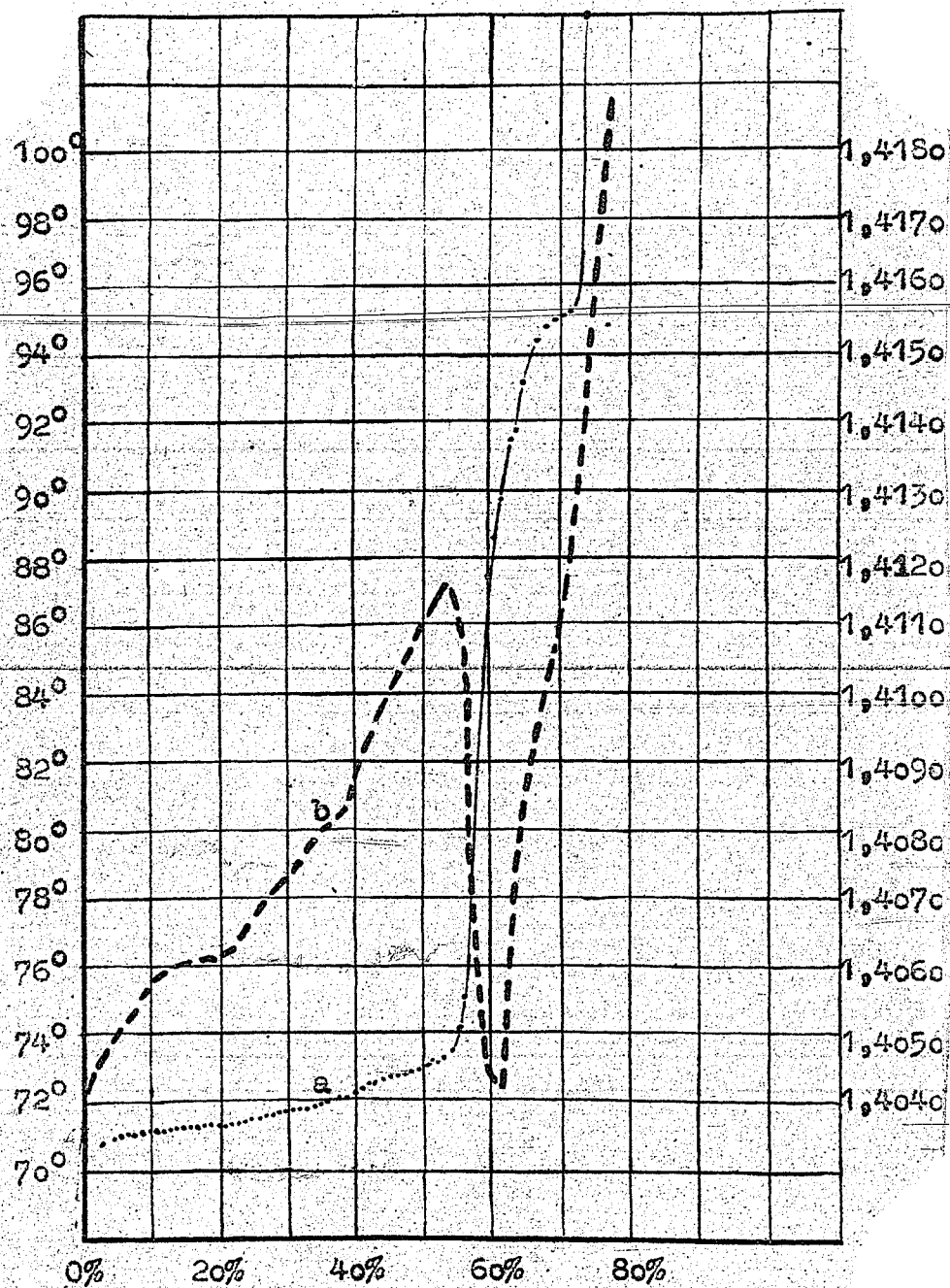
Fig. 26



Isomerisierung von Hexen-2 über Aluminiumoxyd
bei 400°. Fraktion 56°-63°.

000300

Fig.27



Isomerisierung von Hexen-2 über Aluminiumoxyd
bei 400°. Blasenrückstand.

Aus den Daten kann nur geschlossen werden, dass ein Gemisch einfach und doppelt verzweigter Hexene vorliegt, auch geringe Mengen Hexen-1 und Hexen-3 können anwesend sein.

Die Fraktion von $67,4^{\circ}$ bis $68,1^{\circ}$, die 25 Gewichtsprocente der Gesamtmenge ausmacht und ein Plateau in der Siedepunkt- und Brechungsindexkurve darstellt, ($n_{20}^D = 1,3978$ bis $1,3983$), weist einen höheren Brechungsindex auf als das eingesetzte Hexen-2.

Es bestand die Möglichkeit, dass durch die Einwirkung des Aluminiumoxyds geringe Mengen Benzol aus dem Hexen gebildet wurden. Wenn nun bei der Trennung Benzol-Hexen-2 ähnliche Schwierigkeiten bestehen, wie bei der Trennung Benzol-n-Hexan (151), hätte der höhere Brechungsindex durch Anwesenheit von Benzol erklärt werden können. Durch Testdestillationen (Fig. 16) wurde aber gezeigt, dass sich das Gemisch Benzol-Hexen-2 normal verhält. Ausserdem war, wie aus dem weiteren Verlauf der Siedekurve ersichtlich ist, kein Benzol nachweisbar. Der hohe Brechungsindex der im Hexen-2-Bereich siedenden Fraktion ist daher durch Anwesenheit verzweigter Olefine zu erklären. (Tabelle 8).

In den Fraktionen über $68,1^{\circ}$ stieg der Brechungsindex wieder stark an und durch Mikrodestillation des Blasenrückstandes wurde ein Maximum des Brechungsindex ($n_{20}^D = 1,4116$) bei einer Siedetemperatur von $73,2^{\circ}$ festgestellt. Diese Fraktion erstarrte bei Zusatz eines Tropfens Brom sofort zu einer Kristallmasse des Dibromderivates. Dadurch ist die Anwesenheit von 2,3-Dimethylbuten-2 ($n_{20}^D = 1,4121$, $Kp. = 73,24^{\circ}$ (178)) sichergestellt. Dieser Kohlenwasserstoff wurde von Goldwasser und Taylor (55) nicht gefunden.

Der weitere Verlauf der Destillationskurve zeigt, dass, wie schon erwähnt, Benzol nicht anwesend ist, und dass neben einer C_7 -Fraktion von 2,5 Gewichtsprozenten, die hauptsächlich aus verzweigten Heptenen besteht, 3,7 Gewichtsprocente höher-molekularer Produkte anwesend sind. Zwischen dem C_6 - und dem C_7 -Bereich war ein

Minimum in der Brechungskurve festzustellen, wie er auch zwischen dem C_5 - und C_6 -Bereich beobachtet worden war.

2.) Isomerisierung von Penten-1 über Aluminiumoxyd.

Da bei den Pentenen die Anzahl der möglichen Isomeren nicht so gross ist wie bei den Hexenen (bei den Hexenen 17 mögliche Isomeren, bei den Pentenen nur 6), sollte bei den Pentenen versucht werden, die Struktur der hauptsächlich entstehenden Isomeren aufzuklären.

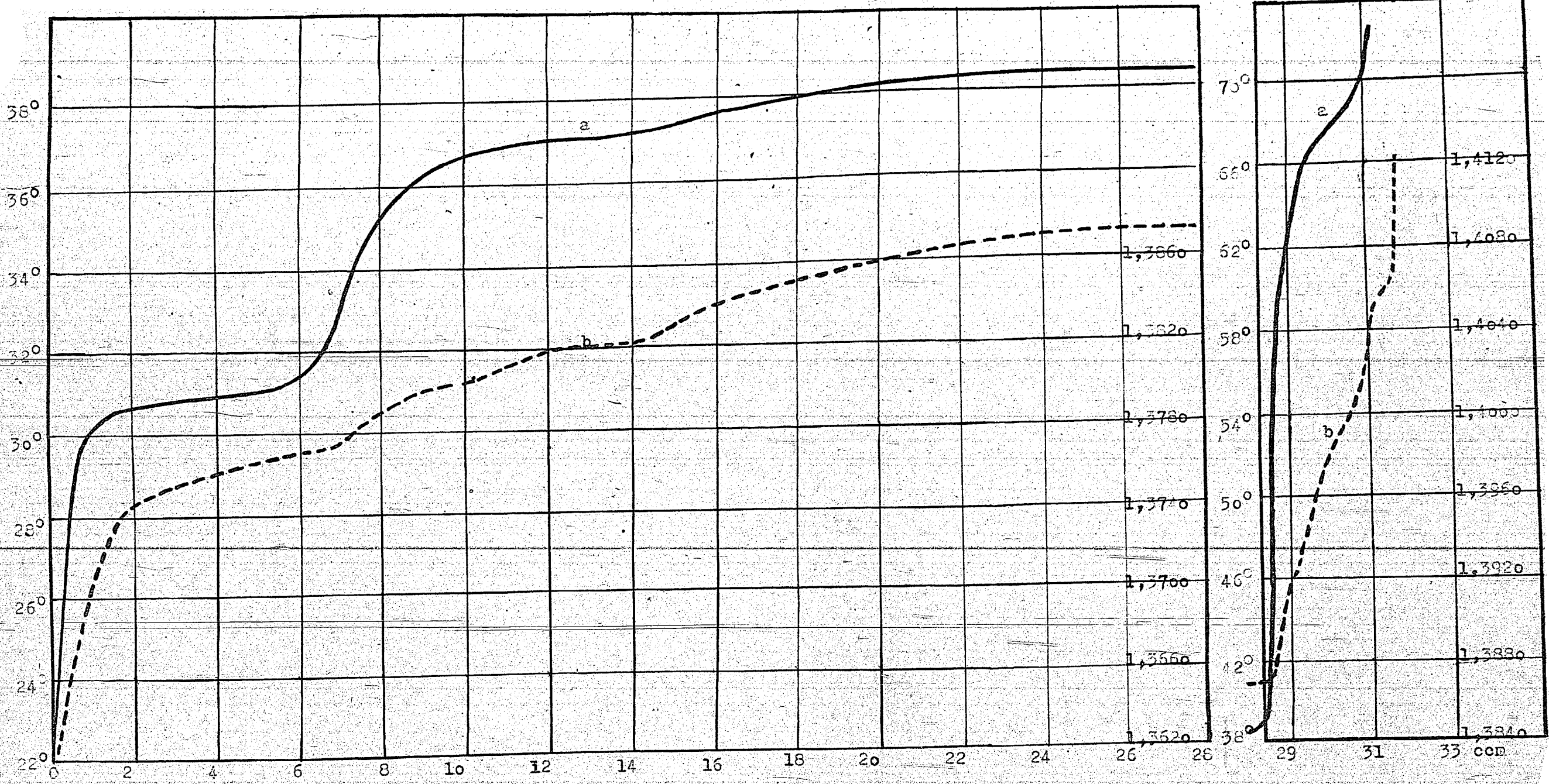
50 ccm Penten-1 ($n_{20}^D = 1,3712$) wurden mit einer Geschwindigkeit von 24 ccm (flüssig) in der Stunde ^{bei 400°} über 61 g Aluminiumoxyd ohne Verwendung von Trägergas geleitet. Das Aluminiumoxyd stammte aus den beschriebenen Versuchen mit Isobuten (Tabelle 6 Versuch II und III). Um eine Dampfblasenbildung in dem Schlitz des Hahnes der Tropfvorrichtung (Abb. 2) zu vermeiden, wurde der Hahn durch Anblasen mit Pressluft gekühlt. An nicht kondensierbaren Gasen entstanden 110 ccm Wasserstoff und 70 ccm Olegine. Paraffine wurden nicht gefunden.

Die Tieftemperaturdestillation des Produktes ergab einen Gehalt von 11 Gewichtsprozenten an C_3 und C_4 -Kohlenwasserstoffen. 20 Volumprozent des Gasols waren Propen, 36 Volumprozent Isobuten und 44 Volumprozent n-Buten. Ein geringer Isobutengehalt des Gasols ist wahrscheinlich.

Bei der rein thermischen Spaltung von Penten-1 bei 580° (122) enthalten die entstandenen Butene neben Spuren Isobuten 85 % Buten-1 und 15 % Buten-2. Es werden in reichlicher Menge Methan und Äthan gebildet.

35 ccm des von Gasol befreiten Katalysates wurden an der 1 m langen Mikrokolonne eingesetzt. Die Auswertung der Siedepunkt- und Brechungskurve (Fig. 28) mit Hilfe der in Tabelle 14 ange-

Fig. 28



eingesetzt 35 cm

a...Siedekurve

b...n_D²⁰

Isomerisierung von Penten-1 über Aluminiumoxyd bei 400°.

fürten Literaturdaten über die physikalischen Eigenschaften der Pentenisomeren ergab folgendes:

Tabelle 18.

Kohlenwasserstoff	Kp(760 mm)	n_{20}^D	Autor
3-Methylbuten-1	20,5°	1,3678(15°)	138
Penten-1	29,95°	1,3712	138
2-Methylbuten-1	31°	1,3785	141
trans-Penten-2	35,85°	1,3792	141
cis-Penten-2	37°	1,3813	141
2-Methylbuten-2	38,6°	1,3876	141

3-Methylbuten-1 war nur in Spuren vorhanden.

Im Penten-1 Bereich siedeten 22 % des Produktes, der Brechungsindex war jedoch höher als der des Penten-1 und die Brechungskurve stieg steiler an als die Siedekurve, was auf die Anwesenheit von 2-Methylbuten-1 hindeutet. Das Verhältnis von Penten-1 zu 2-Methylbuten-1 kann auf 1:1 geschätzt werden. Das restliche Penten (60,5 % des eingesetzten Produktes) bestand aus Penten-2 und 2-Methylbuten-2, die wegen der geringen Siedepunktsdifferenz schwierig zu trennen sind. Die Anreicherung des Trimethyläthylens 2-Methylbuten-2 konnte dennoch recht weit gebracht werden. Es ging schliesslich bei einer Temperatur von 38,5° über und zeigte einen Brechungsindex von 1,3870. Da das Penten-2 aus einem Gemisch von cis- und trans-Penten-2 besteht, kann auch durch die Brechungsindices das Verhältnis von Penten-2 zu 2-Methylbuten-2 nur ungenau angegeben werden. Schätzungsweise bestehen 55 % dieser Fraktion aus 2-Methylbuten-2.

Die geschätzte Zusammensetzung des Pentengemisches wäre also:

3-Methylbuten-1	Spuren
Penten-1	13 %
2-Methylbuten-1	13 %
Penten-2	33 %
2-Methylbuten-2	41 %

Es haben sich alle theoretisch möglichen Isomeren gebildet.

7,5 % des eingesetzten Produktes waren C_6 -Kohlenwasserstoffe. Die Zusammensetzung dieser Fraktion war ähnlich der ^{geren} Hexen-Fraktion, die bei der Isomerisierung von Hexen-2 unter gleichen Bedingungen erhalten worden war. Auch hier war 2-3-Dimethylbuten-2 an der Trechungsindexkurve zu erkennen. Hinweise für die Anwesenheit von Benzol waren nicht vorhanden.

Nachstehend ist die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes in Gewichtsprozenten angegeben:

C_3	C_4	C_5	C_6	und höher als C_6
1,8 %	9,1 %	73,3 %	6,6 %	8,9 %

Im folgenden sei ein Versuch der theoretischen Deutung der beobachteten Reaktionen gegeben.

Sowohl die Isomerisierung als auch die Polymerisation und Spaltung sind Kettenreaktionen.

Die Reaktionskette wird durch ein Proton oder eine positiv geladene Alkylgruppe eingeleitet, die sich an die Doppelbindung des Olefins anlagert und so ein Molekülfragment mit einem offenen Kohlenstoffsextett liefert. Die zur Einleitung der Reaktion nötigen Protonen bzw. Kohlenwasserstoffkationen stammen entweder aus dem Katalysator oder aus dem Olefin.

Sind Protonenaufnahme und Protonenabgabe die einzigen Reaktionen der Reaktionskette, dann liegt reine Isomerisierung vor.

Stabilisiert sich ein Molekülfragment durch Abspaltung eines CH_3 -Kations und Bildung des um eine CH_2 -Gruppe kleineren Olefins, dann kann durch Aufnahme dieses CH_3 -Kations durch ein anderes Olefinmolekül und Abspaltung eines Protons auch ein um eine CH_2 -Gruppe grösseres Olefinmolekül entstehen. Das in vergleichbaren Mengen beobachtete Auftreten von Buten und Hexen bei der Spaltung von Penten kann so erklärt werden. Egloff und Mitarbeiter (36) erklären diese Beobachtung durch die Annahme, dass primär ein Dimeres (Decen) entsteht, das sekundär, nach einer eventuellen Intramole-

kularen Umlagerung, in zwei Teile gespalten wird.

Durch vorstehendes Bild wird auch das Ausbleiben der bei rein thermischer Spaltung reichlichen Methanbildung erklärt. Ein CH_3 Kation reagiert mit einem Proton infolge der elektrostatischen Abstossung nicht. Wenn dagegen Wasserstoffatome und CH_3 Radikale vorliegen, wie bei der rein thermischen Spaltung, tritt Methan in reichlicher Menge auf.

III. Aufbereitung eines an einem Eisenkatalysator hergestellten Synthesebenzins.

1.) Isomerisierung im Autoklaven bei 250° über Aluminiumoxyd.

Nach Untersuchungen von Koch und Hilberath (138) sind in der Benzinfraction eines Wassergaskogasins beträchtliche Mengen α -Olefine enthalten. Aus Literaturangaben (155) ist zu entnehmen, dass β -Olefine eine höhere Klopfestigkeit aufweisen als α -Olefine. Da nach den vorstehenden Untersuchungen die Gleichgewichtseinstellung α -Olefin- β -Olefin ohne wesentliche Nebenreaktionen durchzuführen ist, und der α -Olefingehalt des Benzins grösser ist als er dem Gleichgewicht bei der Isomerisierungstemperatur entspricht, sollte versucht werden, durch Erhöhung des β -Olefingehaltes eine Verbesserung der Klopf Eigenschaften zu erzielen.

Eine ähnliche Aufbereitung von Spaltbenzinen, deren α -Olefingehalt nach Literaturangaben (154) besonders gross ist, wird von Velde (155 u. 156) beschrieben. In die

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass eine rechnerische Ermittlung der Octanzahlen bei Fischer-Synthesebenzinen, wie sie Hammerich (158) vorschlägt, nur bedingt zulässig ist.

Hammerich nimmt an, dass die Olefine nur als α -Olefine vorliegen. In Wirklichkeit kann das Verhältnis von α - zu β -Olefinen je nach Herkunft des Benzins ausserordentlich verschieden sein. Auch die

von Dannefelser (159) erwähnte unterschiedliche Neigung zur Peroxybildung von Synthesebenzinen kann vielleicht auf den verschiedenen Charakter der Olefine in den einzelnen Proben zurückgeführt werden, da, wie schon erwähnt, β -Olefine mehr zur Autoxydation neigen als α -Olefine.

Als Ausgangsmaterial für die hier beschriebenen Versuche diente ein Syntheseprodukt, das unter Druck über einem Eisenkontakt hergestellt worden war. 68,1 Gewichtsprozent des Produktes gingen bis 180° über. Diese Fraktion enthielt 8,5 % sauerstoffhaltige Produkte (mit Eisenchlorid-Salzsäure (160) festgestellt). Die Fraktion 180° - 200° enthielt nur 3 % sauerstoffhaltige Verbindungen, das Gesamtprodukt 5,6 %. Daraus ist zu schliessen, dass die sauerstoffhaltigen Körper in den niedriger siedenden Fraktionen angereichert sind.

Bei 10 stündigem Sieden unter vollständigem Rückfluss an einer Füllkörperkolonne, deren Kühler mit Eiswasser gekühlt war, entwichen 15,3 Gewichtsprozent des eingesetzten Produktes gasförmig. Da sauerstoffhaltige Körper anwesend waren, bestand auch die Möglichkeit der Bildung azeotroper Gemische.

In diesem nun bei 22° abgeschnittenen Benzin wurden die sauerstoffhaltigen Produkte zuerst durch Schütteln mit Wasser und dann durch mehrmaliges Schütteln mit Eisenchlorid-Salzsäure entfernt. Die Entfernung der sauerstoffhaltigen Körper war notwendig, da bei ihrer Anwesenheit durch die Behandlung mit Aluminiumoxyd Olefinbildung zu erwarten war, die die durch Doppelbindungsverschiebung bewirkte Oktanzahländerung überdeckt hätte.

Das gereinigte Produkt gab mit Eisenchlorid-Salzsäure keine Doppelverbindung mehr. 95 % des Produktes destillierten bis 180° über. Obwohl das Benzin nach der Behandlung mit Eisenchlorid-Salzsäure sorgfältig gewaschen worden war, war bei Temperaturen über 110° Salzsäureabspaltung festzustellen. Das deutet darauf hin,

dass unter den Raffinationsbedingungen besonders reaktionsfähige Olefine mit der Salzsäure unter Bildung von Monochlorparaffinen reagiert hatten (162), die sich nun bei 110° zersetzten. Die abgespaltene Salzsäure stammte wahrscheinlich aus tertiären Chloriden, da diese am leichtesten Salzsäure abspalten (161).

Zur Entfernung des Chlors wurden 350 ccm Chlorhaltiges Benzin mit 3 g Natrium drei Stunden im Autoklaven bei 150° geschüttelt. Das Natrium wurde nur zum geringen Teile verbraucht. Nach dieser Behandlung konnte im Produkt kein Chlor mehr nachgewiesen werden. Es sei vorweggenommen, dass das chlorhaltige und das chlorfreie Produkt keinen Unterschied in der M.O.Z. erkennen liessen.

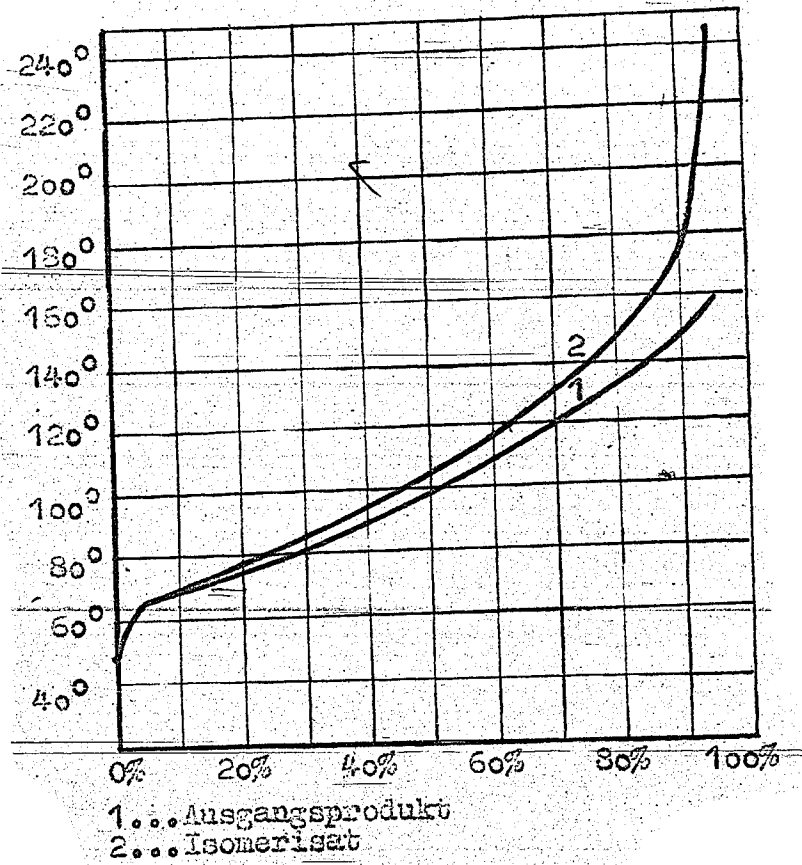
Zur Isomerisierung wurden 600 ccm Chlorhaltiges Ausgangsmaterial in einem evakuierten Autoklaven mit 100 g aktiviertem Aluminiumoxyd geschüttelt. Die Reaktionstemperatur war 250°, die Reaktionsdauer 5 Stunden. Das Isomerisat war chlorfrei. Bis 180° waren nur 88 % des Produktes übergegangen, ein Teil der Olefine war also polymerisiert. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der Untersuchung zusammengestellt.

Tabelle 15.

Benzinprobe	Dichte(20°)	n_{20}^D	J.Z.(Wijs)	$H_2SO_4 + 2P_2O_5$	M.O.Z.
Ausgangsprodukt	0,695	1,3977	155,5	55 %	52,9
Ausgangsprodukt chlorfrei	0,693	1,3975	158,5		52,9
Isomerisat Al_2O_3 bei 250°	0,702	1,4026	152,5	53 %	
Isomerisat < 180° 88% Ausbeute	0,690	1,3966	148,3		56,4
Isomerisat > 180° 12 % Ausbeute	0,786	1,440	160,0		
Isomerisat Al_2O_3 bei 400° C_5 bis 180° 82 % Ausbeute	0,693	1,3960	130	41 %	59,2

000309

Fig. 29



Englerdestillationen.

Fig. 29 stellt die Englerdestillationen des Ausgangsmaterials und des Gesamtisomerisates dar.

Bei einer Verkleinerung der Jodzahl von 155,5 auf 148,3 war eine Steigerung der Oktanzahl von 52,9 auf 56,4 festzustellen. Da die Paraffine unter den Bedingungen nicht verändert werden und mit einer Alkylierung kaum zu rechnen ist, ist die Klopfestigkeit der vorhandenen Olefine grösser geworden. Es ist zu erwarten, dass dieser Effekt umso stärker wird, je grösser der Gehalt an α -Olefinen in Σ Olefin im Ausgangsprodukte ist. Bei Spaltbenzinen, bei denen die Olefine vorwiegend α -Olefine sind (154), ist also ein grosser Effekt zu erwarten. Bei dem vorliegenden Benzin ist, wie später gezeigt wird, nur ein geringer Teil des Olefins α -Olefin (etwa 30 %), der zu erwartende Effekt ist daher kleiner. In Übereinstimmung mit dieser Überlegung steht die Feststellung von Velde (155), dass die Oktanzahl eines isomerisierten Benzins nicht von der Oktanzahl des Ausgangsmaterials abhängt, sondern hauptsächlich durch den Olefingehalt des Produktes und durch die Siedekennziffer bestimmt wird.

2.) Isomerisierung und Spaltung bei 400° über Aluminiumoxyd. (Strömungsversuch).

Die Isomerisierung wurde nun unter Bedingungen durchgeführt, bei denen mit einer Verzweigung des Kohlenstoffskelletes zu rechnen war.

Über 137 g aktiviertes Aluminiumoxyd, das in einem 25 mm weiten Kontaktrohr ein Schüttvolumen von 195 ccm (40 cm Schichtlänge) besass, wurde bei 400° das zu isomerisierende Benzin mit einer Geschwindigkeit von 45 ccm (flüssig) je Stunde geleitet. Gleichzeitig strömte durch das Rohr Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von 1 l je Stunde.

Ausgangsmaterial war das aus dem vorhergehenden Versuch stammende

den, isomernisierte Eisenbenzin mit einer Jodzahl von 148,3 und der M.O.Z. 56,4, das mit Holzteerinhibitor versetzt war. Insgesamt wurden 400 ccm Benzin durchgesetzt.

Die Vorlage war auf -80° gekühlt und das nichtkondensierte Spaltgas wurde analysiert.

	ccm flüssig	ccm Spaltgas	%Olefin	% H ₂	%Paraffin	C-Zahl Paraffin
1.	40-85	650	23,5	65	11,5	1,07
2.	85-130	350	39	47	19,4	1,04
3.	355-400	330	51	30	19	1,5

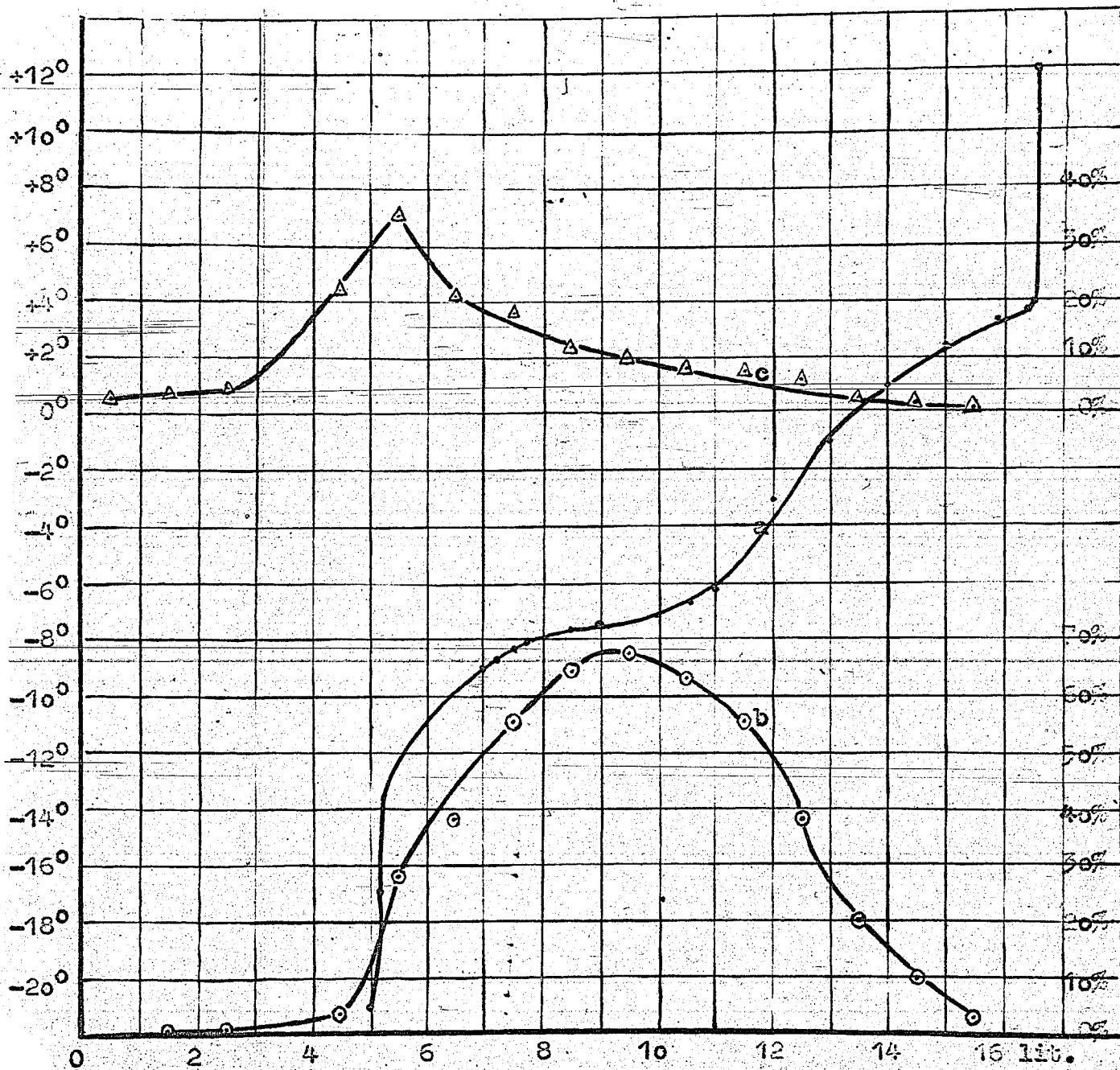
Die erste Gasprobe wurde aufgefangen während der 40. bis 85. ccm Benzin durchgesetzt wurde. Die Analysen sind auf das stickstofffreie Spaltgas berechnet.

Aus der zeitlichen Änderung der Spaltgaszusammensetzung ist zu sehen, dass die Katalysatoraktivität für einen Dehydrierungsprozess, durch den die anfangs erhebliche Wasserstoffmenge geliefert wird, im Verlauf des Versuches erheblich nachlässt. Dieses Nachlassen der Katalysatoraktivität wirkt sich nicht auf die Reaktionen aus, die zur Bildung niedriger-molekularer Olefine führen. Wie früher dargelegt, ist es für Dehydrierungsreaktionen notwendig, dass ein beträchtlicher Teil der Olefine nach dem dissoziativen Mechanismus adsorbiert wird, und dass der Kontakt die Fähigkeit besitzt, den primär gebildeten atomaren Wasserstoff in molekularen Wasserstoff überzuführen. Für den als Kettenreaktion formulierten Spaltvorgang ist assoziative Adsorption und Anwesenheit von Protonen notwendig. Die Beobachtung, dass die Aktivitätsänderung eines Kontaktes zur Wasserstoffabspaltung und zur Bildung niedriger-molekularer Olefine nicht parallel läuft, ist demnach erklärlich.

Nach dem Versuch waren die an der Einströmungsseite des Kontaktrohres befindlichen Katalysatorstücke dunkelgrau, die übrigen waren heller und zeigten einen gelblichen Ton.

000312

Fig. 30



Gasol, erhalten durch Spaltung eines Synthesebenzins
über Aluminiumoxyd bei 400°.

14,5 Gewichtsprocente des zur Destillation eingesetzten Katalysates waren Gasol, 2,5 Gewichtsprocente siedeten über 180° . Das Gasol zeigte folgende Zusammensetzung (Gewichtsprocente) (Fig. 30).

Propen	24,6 %
Isobuten	29,3 % (44,6 % in Σ Buten)
Isobutan	8,7 %
n-Butan	1 %
n-Buten	36,4 %

Der Olefingehalt des nahezu C_4 -freien Benzins war beträchtlich erniedrigt ($J(Wijs)=130$), dennoch war die M.O.Z. auf 59,2 gestiegen (Tabelle 15). Da nach den vorhergehenden Untersuchungen unter den eingehaltenen Bedingungen eine Verzweigung der n-Butene, n-Pentene und n-Hexene stattfindet, ist es wahrscheinlich, dass die Erhöhung der Oktanzahl auf eine Verzweigung der Olefine zurückzuführen ist. Möglicherweise ist auch in geringem Umfange Alkylierung eingetreten.

Die in der C_4 -Fraktion anwesenden Olefine entsprechen den von Frost (89) angegebenen Gleichgewichtsverhältnissen. Dies ist nicht notwendigerweise zu erwarten, da das thermodynamische Gleichgewicht nur in Gleichgewichtssystemen zu fordern ist. Bei Reaktionen, die nicht reversibel sind (z.B. die Spaltungsreaktion), sind für die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes die Reaktionsgeschwindigkeiten massgebend.

Auffällig ist die im Vergleich zur n-Butanmenge grosse Menge Isobutan.

Ein Olefinmolekül wird umso schwerer hydriert, je mehr Wasserstoffatome an der Doppelbindung durch Alkyle substituiert sind (163, 164). Eigene Versuche, die später beschrieben sind, zeigten auch, dass bei der Hydrierung eines Buten-1-Isobuten-Gemisches über einem Kogasinsynthesekontakt vorzugsweise das Buten-1 hydriert wird. Eine Isobutanbildung durch bevorzugte Hydrierung des Isobutens

ist also nicht anzunehmen. Auch bei dem früher erwähnten Versuch von Ipatieff und Pines (60) ist die Isobutanbildung wahrscheinlich nicht auf den dem Buten-1 zugesetzten Wasserstoff zurückzuführen. Das bevorzugte Auftreten ~~wird~~ von Isobutan wird verständlicher durch die Annahme, dass dieses durch eine sekundäre Spaltreaktion aus höhermolekularen verzweigten Kohlenwasserstoffen gebildet wird. Es ist bekannt, dass solche Kohlenwasserstoffe bei der Einwirkung aggressiver Agenzien ($H_2SO_4, AlCl_3$) unter Bildung von Isobutan zerfallen können. Diese Reaktion kann als rückläufige Alkylierung formuliert werden (34, 177).

Egloff und Mitarbeiter (36) weisen darauf hin, dass bei n-Okten die Spaltprodukte bei der katalytischen Spaltung einen anderen Charakter haben als die bei der thermischen Spaltung entstehenden. Bei der thermischen Spaltung werden Methan sowie Athylen und Athan in reichlichem Umfang gebildet, bei der katalytischen Spaltung fehlen diese Spaltprodukte fast vollständig. Auffällig ist auch bei der katalytischen Spaltung, dass sich aus dem geradkettigen Ausgangsmaterial in reichlicher Menge Spaltstücke mit Isostruktur bilden.

Die katalytische Spaltung des hier untersuchten Benzins über dem Aluminiumoxydkontakt zeigte denselben Charakter wie die von Egloff und Mitarbeitern beschriebene Spaltung von Kohlenwasserstoffen über einem $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ Kontakt.

Der früher für diese katalytischen Spaltvorgänge gegebene Kettenmechanismus, der die beobachteten Reaktionen erklärt, unterscheidet sich wesentlich von dem von Rice für thermische Spaltungen angegebenen. Bei Nach Rice entsteht das die Reaktionskette fortsetzende Radikal durch Entzug eines Wasserstoffatoms aus einem Molekül des Ausgangsstoffes. Die entstehenden Radikale können auch Doppelbindungen enthalten. Die Reaktionsprodukte der thermischen Spaltung sind daher teils wasserstoffärmer, teils wasserstoffreicher

als das Ausgangsmaterial.

Bei der katalytischen Spaltung der Olefine entsteht das die Reaktionskette fortsetzende Molekülfragment durch Aufnahme eines Protons bzw. eines Alkylkations an der Doppelbindung. Die gebildeten Kationen enthalten keine Doppelbindungen. Ihre Reaktionsprodukte der katalytischen Spaltung von Olefinen sind daher nur Olefine. Die Methanbildung fehlt, da ein CH_3 -Kation unter den herrschenden Bedingungen kein Methan bilden kann und an die Doppelbindung eines anderen Olefinmoleküls angelagert wird.

IV. Bestimmung von α -Olefinen neben β -Olefinen.

Zur analytischen Erfassung der durch die Lage der Doppelbindung sich unterscheidenden Olefinisomeren wurden in den vorstehenden Untersuchungen die physikalischen Konstanten der Olefinisomere herangezogen. Infolge des geringen Unterschiedes der Konstanten und der Vielheit der Komponenten, sowie infolge der in manchen Fällen unsicheren Daten der reinen Kohlenwasserstoffe, ist auf dieser Grundlage nur eine beschränkte analytische Genauigkeit erzielbar. Es wurde daher versucht, die Zusammensetzung eines Olefinisomerengemisches auf chemischem Wege festzustellen.

Eine selektive Hydrierung führte wegen der bei den Hydrierungsbedingungen auch stattfindenden Verschiebung der Doppelbindung, wie früher beschrieben, nicht zum Ziel.

Einen gangbaren Weg deuten die Arbeiten von Böseken und Stuurmann (165) an. Diese Verfasser untersuchten die Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Olefine mit Peressigsäure. Als Oxydationsmittel wurde Peressigsäure gewählt, da diese mit Olefinen unter Bildung von Äthylenoxyden reagiert, ohne dass Nebenreaktionen auftreten. Das gebildete Äthylenoxyd reagiert mit der anwesenden Essigsäure unter Bildung von Mono- und Diazetaten der

entsprechenden Glykole, doch hat diese Reaktion keinen Einfluss auf die Kinetik des Oxydationsprozesses. Die von Böseken und Stuurmann für die bimolekulare Oxydationsreaktion gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei $25,8^{\circ}$ sind für einige Olefine in Tabelle 16 zusammengestellt. Einheit der Zeit ist die Minute, Einheit der Konzentration Mol je l .

Tabelle 16

Kohlenwasserstoff	$K \times 10^{-3}$	Kohlenwasserstoff	$K \times 10^{-3}$
Äthylen	0,19	Buten-2	93
Propen	4,2	Penten-2	94
Penten-1	4,3	Hexen-2	99
Hexen-1	4,9	Hexen-3	129
Hepten-1	5,5	Isobuten	92
Cyklohexen	129	Nonen-4	105
Hepten-3	110	2-Methylbuten-2	980

Die angeführten Werte lassen erkennen, dass durch die Substitution eines Wasserstoffatoms an der Doppelbindung durch eine Methylgruppe die Reaktionsgeschwindigkeit stark erhöht wird. Die ~~Übereinstimmung der Konstanten von Buten-2 und Isobuten zeigt, dass~~ es wenig Einfluss hat, ob die Substitution symmetrisch oder ~~asymmetrisch~~ erfolgt. Ist das substituierende Radikal keine Methylgruppe sondern ein höhermolekulares Alkylradikal, dann ist die ~~Reaktionsbeschleunigende Wirkung~~ nur unwesentlich erhöht, wie der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Propen bis Hepten-1 zeigt.

Durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen und Anwendung der ~~Arrhenius~~ Arrhenius'schen Gleichung wurden von Böseken und Stuurmann die Aktivierungsenergie E und der B-Term für die untersuchten Reaktionen ermittelt. (Tab.17)

Tabelle 17

Kohlenwasserstoff	E	B
Penten-1	17600	10,5
Hexen-1	17400	10,4
Penten-2	15600	10,4
Hexen-2	15300	10,2
Hexen-3	15500	10,4
Isobuten	15600	10,4
2-methylbuten-2	14000	10,3

Je mehr Wasserstoffatome an der Doppelbindung durch Alkylradikale ersetzt sind, um so geringer wird die Aktivierungsenergie. Die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit der aliphatischen Olefine sind eine Folge ihrer verschieden grossen Aktivierungsenergien. Die B-Terme ändern sich nur wenig. Bei Phenylderivaten und Cykloolefinen liegen die Verhältnisse weniger einfach.

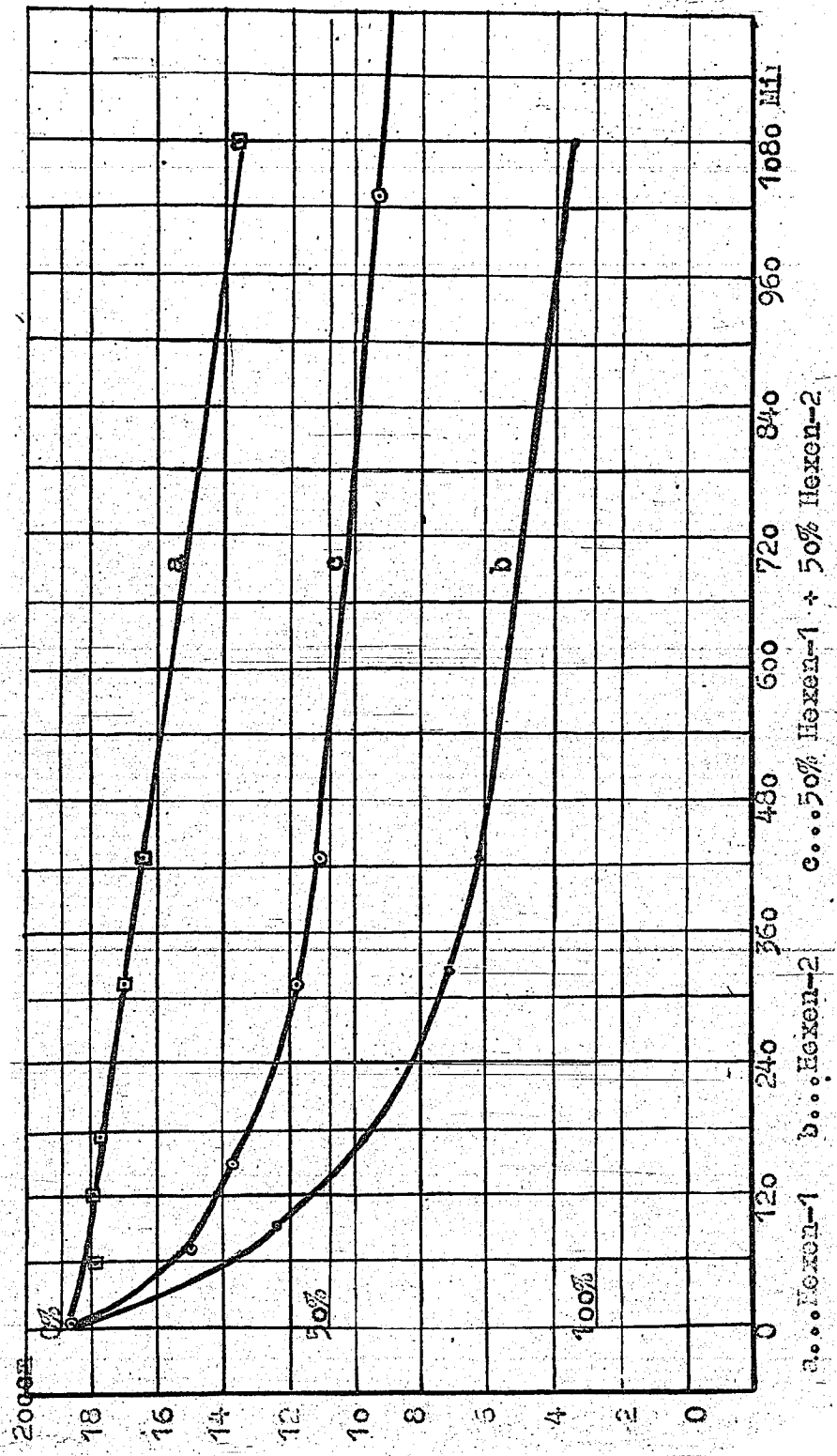
1.) Analytische Auswertung der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Olefine mit Peressigsäure.

Da der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit der α - und der β -Olefine gross ist, kann man bei einem Gemisch der beiden Olefinarten aus der zeitlichen Änderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten das Verhältnis der α -Olefine zu den β -Olefinen ermitteln. Voraussetzung hierfür ist, dass die Reaktionen der α -Olefine und der β -Olefine voneinander unabhängig sind und dass die Reaktionsprodukte mit dem Oxydationsmittel nicht weiter reagieren. Dass diese Voraussetzungen in genügendem Masse erfüllt sind, zeigte die Analyse eines Hexen-1, Hexen-2-Modellgemisches.

Die Peressigsäure wurde nach Angaben von Böseken und Greup (166) hergestellt. 20 ccm wässrige Hydroperoxydlösung (50,5 Gewichtsprozent H_2O_2), die 0,12 g para-Toluolsulfosäure gelöst enthält, wurde auf 45° erwärmt. Dann wurden langsam 105 g Essigsäureanhydrid zugesetzt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches 45° nicht überstieg. Bei dieser Arbeitsweise ist die unerwünschte Bildung von Azetylperoxyd nur gering. Das Reaktionsprodukt enthielt etwa 20 % Peressigsäure und wurde ohne vorherige Destillation verwendet.

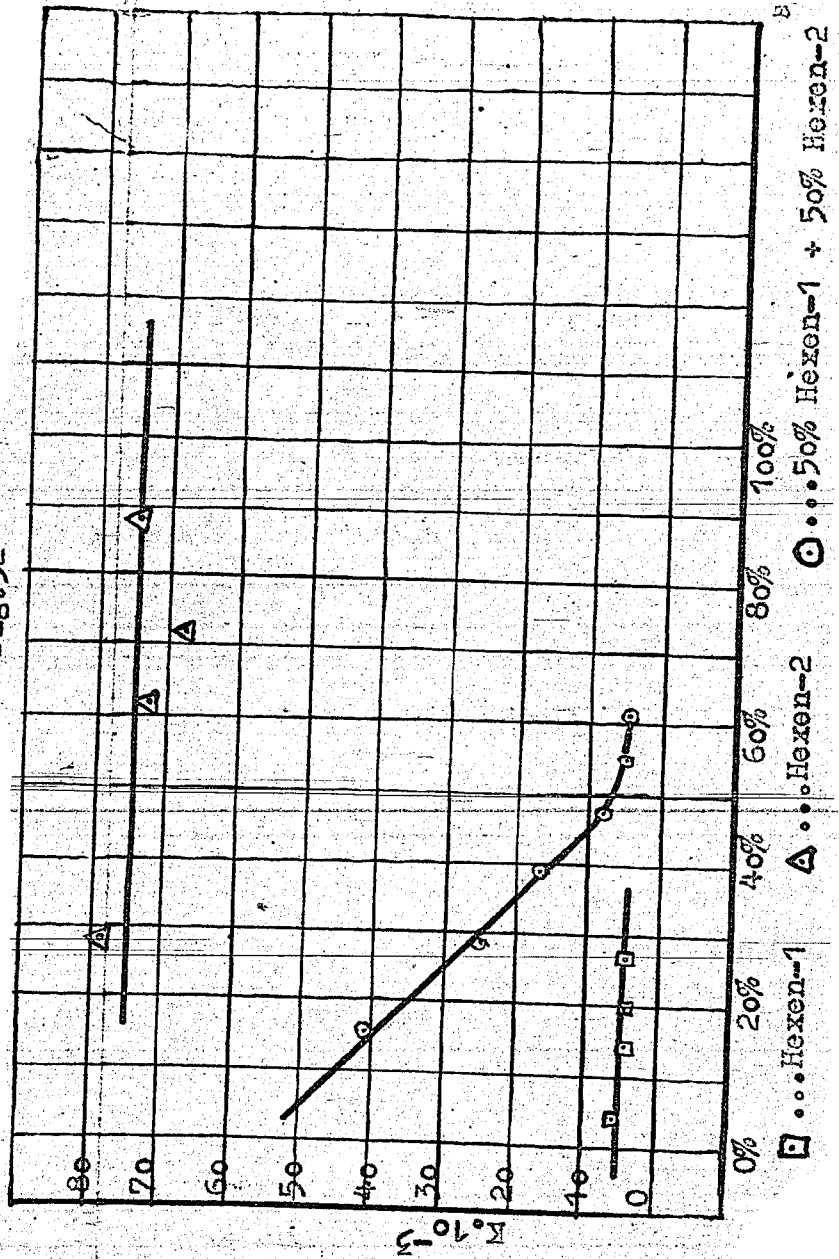
1 ccm Hexen-1 wurde in einem 100 ccm Messkölbchen mit 90 ccm Eisessig gemischt und durch Einhängen in einen Thermostaten auf $23,8^\circ$ gebracht. Dann wurden 4 ccm der oben beschriebenen Peressig-

Fig. 31



Reaktionsgeschwindigkeit von Hexenen mit Peressigsäure.

Fig. 32



Reaktionsgeschwindigkeit von Hexenen mit Peressigsäure.

säurelösung zugesetzt und das Messkölbchen mit Eisessig auf 100 ccm aufgefüllt. Nach kurzem Umschütteln wurde das Reaktionsgemisch wieder in den Thermostaten gebracht und von Zeit zu Zeit mit einer Pipette dem Gemische 10 ccm zur Untersuchung entnommen.

Die Bestimmung des Peressigsäuregehaltes erfolgte durch Umsetzung mit Jodkali und Titrieren des in Freiheit gesetzten Jodes mit 1/10 Thiosulfatlösung. Es wurde eine Lösung von 30 g Jodkali in ^{300 mm} 50%-iger Essigsäure (165) statt der sonst üblichen wässrigen Jodkalilösung verwendet, um die Bildung einer Kohlenwasserstoffphase zu vermeiden. Aus demselben Grunde wurde vor der Titration kein Wasser zugesetzt, obwohl in der konzentrierten Lösung die Entfärbung der Stärke schlechter zu erkennen war als in einer verdünnten. Wurde vor der Titration Wasser zugesetzt, dann war die verbrauchte Thiosulfatmenge bedeutend geringer. Diese Beobachtung ist vielleicht mit einer Jodaufnahme durch das nicht umgesetzte Olefin zu erklären.

10 ccm der Probe und 10 ccm der Jodkalilösung wurden gemischt, wobei momentan Jodabscheidung stattfand. Dann wurde mit 1/10 Thiosulfatlösung und Zusatz von etwas Stärke titriert. Eine Trübung der Lösung, wie sie bei Wasserzusatz beobachtet worden war, trat bei der beschriebenen Art der Titration nicht ein.

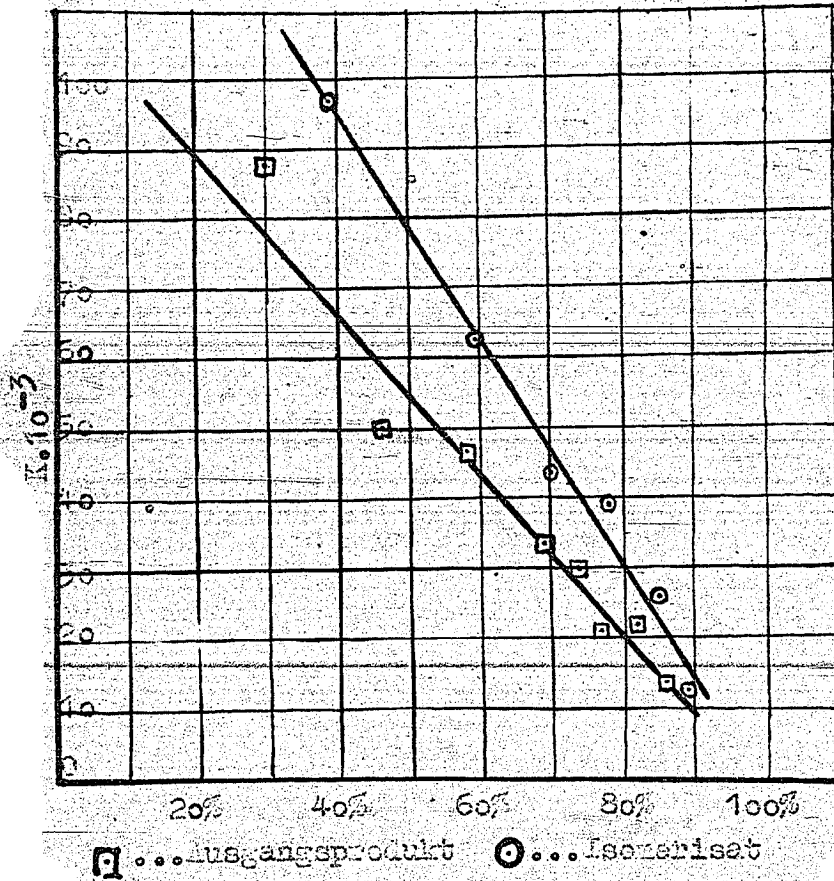
In derselben Art wurden Hexen-2 und ein Gemisch von 50 % Hexen-1 und 50 % Hexen-2 untersucht.

In Figur 31 ist als Ordinate die bei der beschriebenen Titration verbrauchte Menge e 1/10 Thiosulfatlösung in ccm, als Abszisse die Zeit in Minuten angegeben. In Fig. 32 stellt die Abszisse die verbrauchte Menge Olefin, die Ordinate die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante dar. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde nach der Formel $K = \frac{\ln(b(a-x)) - \ln(a(b-x))}{t \cdot (a-b)}$ aus je zwei Messpunkten der Fig. 31 errechnet.

Bei 23,8° ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für

000321

Fig. 33



Reaktionsgeschwindigkeit von Benzinen
mit Peressigsäure.

Hexen-1 etwa $4,2 \times 10^{-3}$, für Hexen-2 etwa 75×10^{-3} . Unter Berücksichtigung der von Stuurmann (165) angegebenen Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten sind diese nach den eigenen Messungen bei $25,8^\circ$ für Hexen-1 $5,0 \times 10^{-3}$, für Hexen-2 90×10^{-3} . Die Konstanten zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den von Böseken und Stuurmann (Tab. 16) für $25,8^\circ$ angegebenen Werten. Bei Hexen-2 ist zu berücksichtigen, dass ein Gemisch von cis- und trans-Hexen-2 vorliegt.

Bei dem Gemisch von Hexen-1 und Hexen-2 ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante so lange grösser als die des Hexen-1, so lange noch Hexen-2 vorhanden ist. Der in Fig. 32 dargestellte Kurvenverlauf ist ein Mass für das Verhältnis Hexen-1 zu Hexen-2.

Um über die Art der Olefine, die in dem in Teil III verwendeten Synthesebenzin (Eisenkontakt) vorlagen, Aufschluß zu bekommen, wurden 10 ccm des chlorfreien Ausgangsproduktes (Tab. 15) in einem 500 ccm Kolben mit 20 ccm Peressigsäure und 470 ccm Eisessig gemischt und die Geschwindigkeit des Peressigsäureverbrauches wie vorher beschrieben festgestellt. Das bis 180° siedende Isomerisat aus dem Isomerisierungsversuche über Aluminiumoxyd bei 250° (Tab. 15) wurde auf dieselbe Art untersucht. Die Annahme erscheint berechtigt, daß die Anwesenheit von Paraffinen die Kinetik des Oxydationsprozesses nicht beeinflusst.

In Fig. 33 ist wiederum die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der verbrauchten Olefinmenge dargestellt. Unter Berücksichtigung der von Böseken und Stuurmann (165) angegebenen Zahlen für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der homologen Olefine und durch Vergleich mit der für das Gemisch 50 % Hexen-1 - 50% Hexen-2 erhaltenen Kurve, lässt sich folgendes sagen: 1. Die Olefine der untersuchten Benzine sind zum überwiegenden Teil β -Olefine. 2. Da die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeitskonstante höher liegt als die der β -Olefine, ist auch die Anwesenheit von Olefinen, bei denen drei Wasserstoffatome

an der Doppelbindung substituiert sind, in geringer Menge wahrscheinlich. β . Der α -Olefingehalt nach der Isomerisierung ist kleiner als der α -Olefingehalt vor der Isomerisierung.

2. Bestimmung des α -Olefingehaltes durch die
 Reaktion mit Merkurisalz.

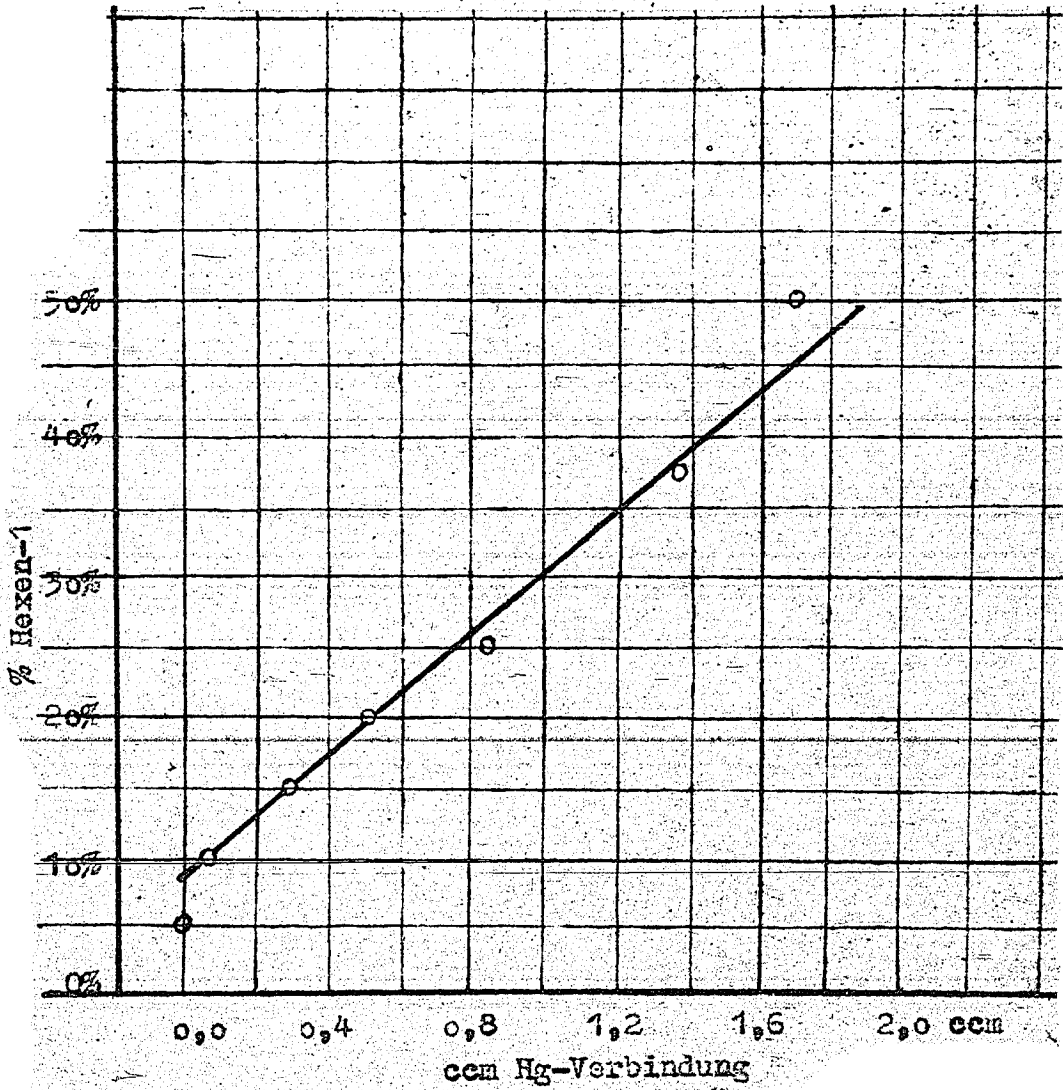
Balbiano (167) gab eine Methode zur Trennung von Allyl- und Propenylverbindungen in ätherischen Ölen an, die auf der verschiedenen Reaktionsweise dieser Verbindungen mit wässriger Merkuriazetatlösung beruht. Verbindungen mit einer Allylgruppe (Methylchavicol, Safrol, Myristicin, Apiol) geben beim Einwickeln kalter, gesättigter, wässriger Merkuriazetatlösung ein Acetomerkuriadditionsprodukt, aus dem durch Behandlung mit Zink und Natronlauge der Kohlenwasserstoff wiedergewonnen werden kann. Propenylverbindungen liefern bei derselben Behandlung die entsprechenden Glykole und reduzieren dabei das Merkurisalz zum Merkurosalt oder zu Quecksilber. Da eine Oxydation der Propenylverbindung nicht eintritt, solange Allylverbindung vorhanden ist, kann diese Methode zur Scheidung eines Gemisches der Allyl- und der Propenylverbindung dienen.

Pausz (168) konnte diese Angaben von Balbiano nicht bestätigen.

Ein Hinweis für den Einfluss der Olefinstruktur auf die Reaktion mit Metallsalzen wird auch von Winstein und Lucas (69) gegeben. Diese Autoren geben an, dass bei der Reaktion des Silberions mit Olefinen das Gleichgewicht umso ungünstiger für den Silberolefinkomplex liegt, je zentraler die Doppelbindung in der Kohlenstoffkette liegt.

In eigenen Versuchen wurde festgestellt, dass eine saure Quecksilbernitratlösung, wie sie zur Bestimmung gasförmiger Olefine benutzt wurde, innerhalb weniger Minuten mit Hexen-1 eine

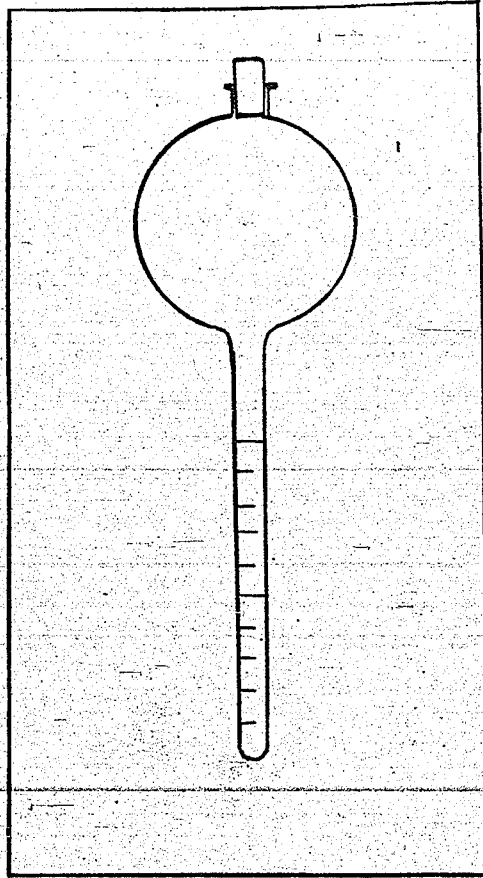
Fig. 34



Hexen-1 Bestimmung mit Merkuriazetat.

000325

Abb. 3



Schüttelgefäß.

unlösliche, spezifisch schwerere Quecksilberverbindung gab, während bei Hexen-2 die Bildung einer solchen neuen Phase nicht beobachtet wurde. Bei Zusatz von fuchsinschwefeliger Säure färbte sich die Quecksilberverbindung des Hexen-1 tiefblau. War das Quecksilbernitrat im Überschuss vorhanden, dann wurde die Menge der abgeschiedenen Quecksilberverbindung im Laufe der Zeit kleiner, gleichzeitig war eine Gelbfärbung der wässrigen Phase zu beobachten. Bei langem Stehen zersetzte sich die Quecksilberolefinverbindung unter Abscheidung von metallischem Quecksilber.

Bei Versuchen mit wässriger Quecksilberazetatlösung und Hexen-1 wurde festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unter diesen Bedingungen sehr klein ist, und dass ein Zusatz von Säure reaktionsbeschleunigend wirkt.

Die Merkurierung mit wässriger Merkurisalzlösung hat den Nachteil, dass zwei Phasen vorhanden sind und die Reaktion mithin nur an der Phasengrenzfläche vorsichgehen kann. Eine methanolische Lösung war nicht verwendbar, da die Quecksilberverbindungen der α -Olefine in Methanol leicht löslich sind. Es wurde schließlich eine Eisessiglösung gewählt, wie sie auch von Hügel und Hibon (169) zur Merkurierung von Olefinen vorgeschlagen worden war.

In einem gradiierten Schüttelgefäß (Abb. 3) wurden 2 ccm eines Hexan-n-Hexen -gemisches, das 50 % Olefine enthielt, mit 2 ccm Eisessig gemischt. Dann wurden 3 g wasserfreies Quecksilberazetat zugesetzt und 10 Minuten geschüttelt. Waren α -Olefine vorhanden, dann wurde das Quecksilberazetat rasch aufgelöst, β -Olefine bewirkten nur eine sehr langsame Verminderung der ungelösten Quecksilbersalzmenge. Nach Ablauf der vorgesehenen Reaktionszeit wurden 10 ccm Wasser zugesetzt und 1 Minute kräftig geschüttelt. Das ungelöste Quecksilberazetat löste sich nun auf und bei Anwesenheit genügender Mengen von α -Olefinen bildete sich neben der spezifisch leichteren Kohlenwasserstoffschicht eine farblose,

spezifisch schwerere Schicht der Quecksilberolefinverbindung, die sich gut absetzte. Das Paraffin und das nicht ungesetzte Olefin wurden nun durch dreiminütiges Absaugen an der Wasserstrahlpumpe zum größten Teil entfernt. Dass ein geringerer Teil der Paraffine in der Quecksilberverbindung gelöst zurückblieb, störte die Vergleichbarkeit der Bestimmungen nicht. Nach dem Absaugen wurde nochmals kräftig durchgeschüttelt und nach 10 Minuten Absetzen das Volumen der abgeschiedenen Quecksilberolefinverbindung abgelesen. Durch Vergleich mit den Messungen an Testgemischen, wie sie in Fig. 34 wiedergegeben sind, konnte der α -Olefingehalt der untersuchten Probe angegeben werden.

Bei der beschriebenen Bestimmungsmethode tritt die unlösliche Quecksilberolefinverbindung erst auf, wenn der α -Olefingehalt in Σ Olefin grösser als 10 % ist. Die Quecksilberanlagerungsverbindung der β -Olefine, die sich langsamer bildet und in der wässerigen Phase gelöst ist, kann durch Zugabe von Natriumazetat ausgefällt werden. Auch bei Zusatz von Natriumchlorid fällt sie als schwerlösliches Chlorid aus. Die Quecksilberolefinverbindung der β -Olefine ist in wässriger Lösung in Gegenwart überschüssigen Quecksilbersalzes nicht beständig. Sie zersetzt sich unter Bildung von Merкуроazetat, das sich bei längerem Stehen in weissen Kristallflittern abscheidet.

Diese Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit und der Stabilität der Kohlenstoffquecksilberbindung von den sonstigen Bindungsverhältnissen am Kohlenstoffatom ist interessant im Zusammenhang mit der technisch wichtigen Sulfurierung von Antrachinon, bei der durch Anwesenheit von Quecksilber die Reaktion so gelenkt wird, dass hauptsächlich die 1-Antrachinonsulfosäure entsteht (170).

Die Bildung der Quecksilberanlagerungsverbindung ist eine langsame Reaktion und ist wahrscheinlich bei der oben beschriebenen Bestimmungsmethode nicht vollständig abgelaufen. Die beiden nach-

sten Versuche zeigen, dass bei geringer Hexen- und Säurekonzentration die zur Erreichung des Gleichgewichtes nötige Zeit sehr groß ist.

1 ccm Hexen-1, 9 ccm Hexan, 2 ccm Eisessig und 3 g Quecksilberazetat wurden 10 Minuten geschüttelt und dann mit Wasser verdünnt. Nach dem Absaugen war das Vorhandensein einer zweiten Phase nicht festzustellen.

Dasselbe Gemisch wurde nun vier Stunden geschüttelt, dann mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Es hatten sich 0,9 ccm Quecksilberverbindung gebildet, das ist nur die Hälfte der Menge, die aus dem vorhandenen Hexen-1 entstehen konnte.

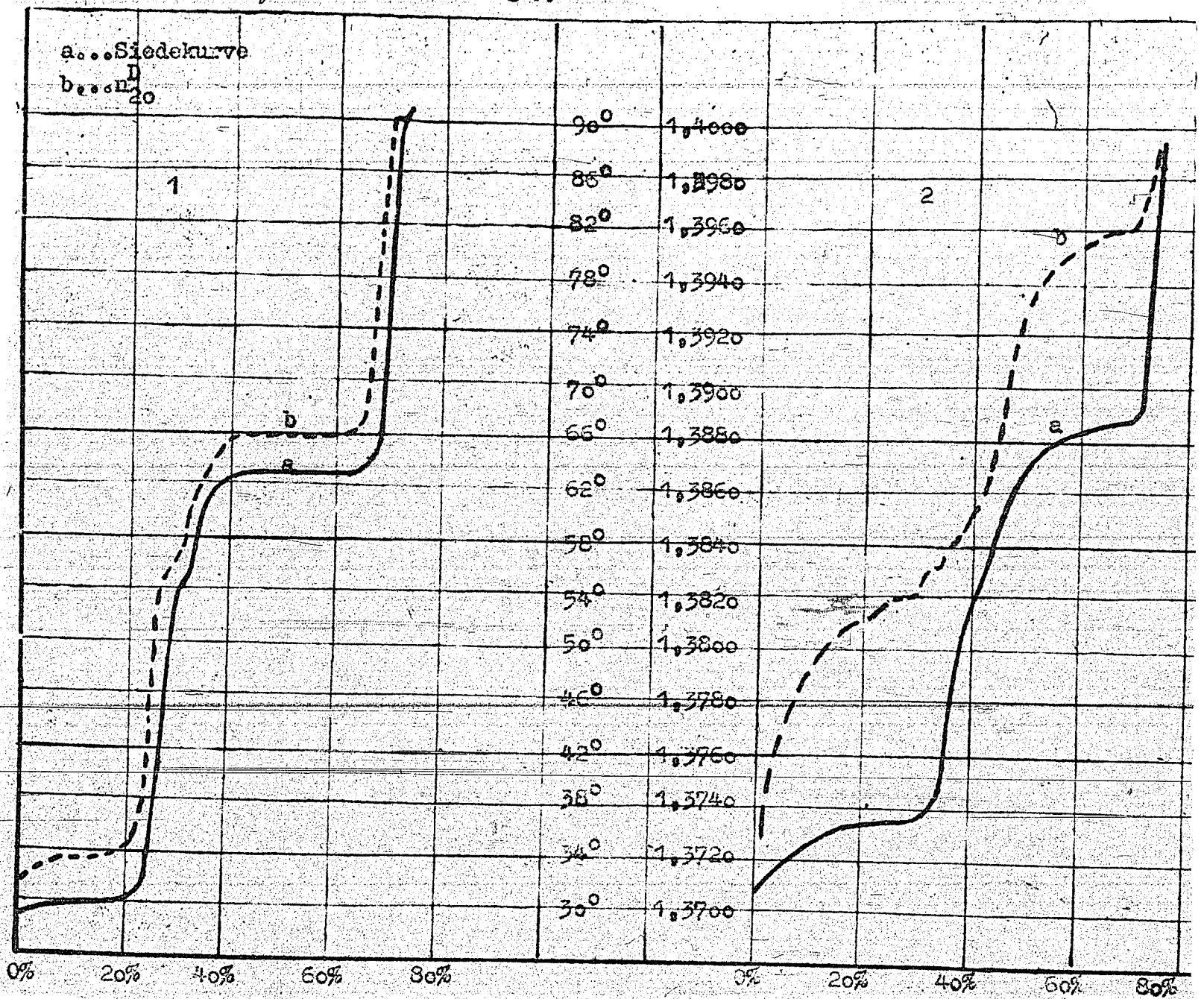
Die Löslichkeit der Quecksilberanlagerungsverbindung des Penten-1 in verdünnter Essigsäure ist grösser als die der Hexen-1 - Verbindung. Die Ergebnisse der Trennung Penten-1 - Penten-2 sind besser, wenn man zum Ausfällen der α -Olefinquecksilberverbindung nicht Wasser sondern eine 10%-ige Natriumazetatlösung verwendet.

Obwohl nicht zu erwarten ist, dass durch die beschriebene Methode eine exakte Erfassung der α -Olefine in einem Benzin möglich ist, gibt sie doch einen schnellen Aufschluss über die ungefähre Konzentration der vorhandenen α -Olefine. Über das in Teil III verwendete Synthesebenzin kann z.B. folgendes gesagt werden: 2 ccm des chlorfreien Ausgangsproduktes (Tab. 15) gaben 0,4 ccm Quecksilberolefinverbindung (Ausfällung mit Wasser), dies entspricht einem α -Olefingehalt in Σ Olefin von etwa 30 %. Das Synthesebenzin nach der Isomerisierung über Aluminiumoxyd bei 250° gab keine unlösliche Quecksilberverbindung, der α -Olefingehalt in Σ Olefin war also kleiner als 10 %.

3.) Abtrennung der α -Olefine aus einer Wassergasbenzinfraction mit Mercuriazetat in Eisessiglösung.

Aus einer Wassergasbenzinfraction 50 - 60°, die 63 % Olefine

Fig. 35



Fraktionierte Fällung von Olefinen
mit Quecksilberacetat.

($H_2SO_4 + P_2O_5$) enthielt und neben C_6 -Kohlenwasserstoffen auch aus C_5 - und C_7 -Kohlenwasserstoffen bestand, sollten die α -Olefine nach dem oben beschriebenen Verfahren abgetrennt werden.

200 ccm Benzin, 113 ccm Eisessig und 169 g Quecksilberazetat, die Hälfte der zur vollständigen Reaktion nötigen Menge, wurden 30 Minuten im Dunkeln geschüttelt. Das Quecksilberazetat wurde beinahe vollständig gelöst, das Reaktionsprodukt zeigte eine starke Gelbfärbung. Nach Zugabe von 560 ccm Wasser schieden sich 141 g zähflüssige Quecksilberolefinverbindung ab, die mit 100 ccm 20%-iger Essigsäure gewaschen wurde.

In einem Claisenkolben wurden 107 g der gewaschenen Quecksilberolefinverbindung und 75 g nicht umgesetzter Kohlenwasserstoff eingesetzt und die Quecksilberverbindung im Vakuum von flüchtigen Kohlenwasserstoffen befreit. Im Kolben blieben 88 g Quecksilberolefinverbindung zurück. Diese wurde nochmals mit 100 ccm 20%-iger Essigsäure gewaschen. Durch Zersetzung von 80 g Quecksilberolefinverbindung mit 20%-iger Salzsäure wurden 14 g Olefine gewonnen, die nach Waschen mit Eisensulfat-Lösung und konzentrierter Bisulfitlösung der Destillation an der Mikrokolonne unterworfen wurden. (Fig. 35 Kurve 1) Die Siedepunkt- und Brechungsindexkurve zeigte, dass die so abgetrennten Olefine hauptsächlich aus Penten-1, Hexen-1 und Hepten-1 bestanden. Ausserdem ist die Anwesenheit von 3 und 4-Methylpenten-1 deutlich zu erkennen. Hinweise für die Anwesenheit von β -Olefinen sind den Kurven nicht zu entnehmen. Dass das untersuchte Benzin aber auch in reichlichem Maße β -Olefine enthielt, wurde durch den nächsten Versuch gezeigt.

Die Olefine des Restbenzins, dem durch die vorstehende Behandlung der Großteil der α -Olefine entzogen worden war, wurden durch Quecksilberazetat in methanolischer Lösung abgetrennt. 72 g Benzin mit der Jodzahl (Wäjs) 182, 198 g Quecksilberazetat und 220 ccm Methanol wurden im Dunkeln 3 Stunden geschüttelt. Das

Quecksilberazetat war beinahe vollständig gelöst. Durch Zugabe von 94 ccm 5n-Kalilauge wurde die entstandene Essigsäure neutralisiert, die Flüssigkeit wies nun eine bleibende Gelbfärbung auf und es begann der Ausfall von Merkurioxyd. Durch den Zusatz der Kalilauge wurde das Paraffin als spezifisch leichtere Phase abgeschieden. Das Abscheiden einer spezifisch schwereren Phase war nicht festzustellen. Erst durch den Zusatz von 350 ccm gesättigter Kochsalzlösung schied sich die Quecksilberolefinverbindung als spezifisch schwerere Flüssigkeit ab. Das gesamte Paraffin wurde von der Quecksilberolefinverbindung gelöst. Bei der Vakuumdestillation der Quecksilberolefinverbindung wurden 17 g Kohlenwasserstoffe und 145 g Quecksilberolefinverbindung erhalten. Die Jodzahl (Wijs) der abdestillierten Kohlenwasserstoffe betrug 27,5^o. Trotz des Quecksilbersalzüberschusses war also eine vollständige Abtrennung der Olefine nicht erreicht worden.

Durch Zersetzung der Quecksilberolefinverbindung mit 200 ccm 20%-iger Salzsäure wurden 29 g Olefine mit der Jodzahl (Wijs) 315 erhalten. Die Olefine wurden mit Eisensulfatlösung und Bisulfitlösung gewaschen und an der Mikrokolonne durchgesetzt. (Fig. 35 Kurve 2) Die Auswertung der Siedepunkt- und Brechungsindexkurve zeigte, dass hauptsächlich β -Olefine (Penten-2 und Hexen-2) vorliegen. Penten-1 war vorhanden, Hexen-1 konnte nicht festgestellt werden. Heptene waren vorhanden, konnten aber der geringen Menge wegen nicht identifiziert werden. Die Unregelmässigkeit der Siedekurve bei etwa 56^o ist wahrscheinlich auf 4-Methylpenten-2 zurückzuführen, welches von 54 - 58^o (141) (Gemisch von cis- und trans-Form) siedet. Dieser Kohlenwasserstoff wurde in dem von Koch und Hilberath (138) untersuchten Kogasin nicht gefunden, ist aber inzwischen von H. Koch in einer anderen Kogasinprobe nachgewiesen worden.

Die Versuche zeigen, dass bei der fraktionierten Fällung der

Olefine mit Quecksilbersalzen zuerst die Verbindungen der α -Olefine ausfallen. Der Einfluss der Molekulargrösse auf die Löslichkeit der Olefin-Quecksilberverbindungen ist viel geringer als der Einfluss der Lage der Doppelbindung. Sowohl bei der ersten Olefinabtrennung als auch bei der Abtrennung der Restolefine wurden C_5 , C_6 - und C_7 -Kohlenwasserstoffe in ungefähr dem gleichen Verhältnis nachgewiesen. Daraus ergibt sich auch die Berechtigung, die Menge der in essigsaurer Lösung ausgefällten Quecksilber-Olefinverbindung als Mass für die α -Olefinkonzentration anzusprechen.

V. Das Verhalten von Butenen unter den Bedingungen der Benzinsynthese.

1.) Kritik der in der Dissertation von E. Ruschenburg beschriebenen Ergebnisse.

In der Dissertation von E. Ruschenburg (171) wird festgestellt, dass die Benzinausbeute beim Fischer-Tropsch-Verfahren durch Zusatz von Gasol zum Synthesegas beträchtlich erhöht werden kann. Dies wird durch eine Reaktion des im Gasol enthaltenen Butens erklärt, durch die das Buten hauptsächlich in C_5 -Kohlenwasserstoffe übergeführt werden soll. Propenzusatz zum Synthesegas soll keine erhöhte Benzinausbeute bewirken.

Ein Versuch von Ruschenburg sei genauer beschrieben: Zur Synthese wurde ein Co-ThO₂ Kieselguhr Kontakt verwendet. Die Reaktionstemperatur war 189°, das Synthesegas enthielt 31,2 % CO, 59,1 % H₂ und 8 % N₂. Die Kontraktion betrug 82 % bis 79 %. Bei der Synthese mit Butenzusatz (das Buten war durch Dehydratisierung von sek. Butylalkohol mit Aluminiumoxyd bei 400° hergestellt worden), waren insgesamt 140,8 g Kohlenwasserstoffe (ausser Methan) entstanden. Da 40,7 g Buten zugeführt worden waren,

sind 100,1 g Kohlenwasserstoffe aus dem Synthesegas entstanden. Ruschenburg gibt an, dass 64 % des zugeführten Butens "verflüssigt" wurden und dass 93 % des "verflüssigten" Butens als C₅-Kohlenwasserstoffe vorlagen. In Tabelle 18 ist die Zusammensetzung des Syntheseproduktes mit Butenzusatz verglichen mit der Zusammensetzung eines Syntheseproduktes, das unter den gleichen Bedingungen aber ohne Butenzusatz erhalten worden war. Die geklammerten Werte sind Gewichtsprozentbezüge auf das aus dem Synthesegas allein gebildete Produkt, sie sind also mit den Werten des Versuches 1 vergleichbar.

Tabelle 18.

	I normale Synthese	II Synthese mit Butenzusatz
C ₁	14,0 %	10,0 % (13,5 %)
C ₂	0,4 %	0,3 % (0,4 %)
C ₃	4,8 %	4,9 % (6,7 %)
C ₄	13,0 %	18,8 % (25,6 %)
C _{5a}	9,5 %	23,5 % (31,7 %)
C _{5b}	3,0 %	2,7 % (3,6 %)
C ₆	6,3 %	4,9 % (6,7 %)
C ₇	5,5 %	4,4 % (6,0 %)
C ₈	5,5 %	4,4 % (6,0 %)
C ₉	4,7 %	3,4 % (4,7 %)
C ₁₀	4,7 %	3,4 % (4,7 %)
C ₁₁	4,0 %	2,7 % (3,6 %)
C ₁₂	3,6 %	2,7 % (3,6 %)
Rest	20,4 %	13,6 % (18,4 %)
	100 %	100 % 135 %

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, dass sich das zuge setzte Buten vor allem in der C₄-Fraktion und in der als C_{5a} bezeichneten wiederfindet. Die relative Menge der anderen Fraktionen wird durch den Butenzusatz wenig beeinflusst. Die Fraktion 5_a ging von 0° bis 30° ohne konstantem Siedepunkt über und der Verfasser glaubt, auf Grund von C-Zahlbestimmungen und einer

ramanspektrographischen Analyse berechtigt zu sein, diese Fraktion als C_5 -Fraktion zu werten. Eine eventueller C_4 -Gehalt dieser Fraktion soll durch einen C_5 -Gehalt der C_4 -Fraktion ausgeglichen werden. Da die beiden C_5 -Fraktionen (Penten-1, Penten-2 und n-Pentan) bei dem Versuch mit und ohne Butenzusatz nicht wesentlich verschieden sind, ist zu schliessen, dass die neu entstandenen C_5 -Kohlenwasserstoffe verzweigte Struktur aufweisen. Es sei vorweggenommen, dass die eigenen Untersuchungen eine solche Bildung verzweigter C_5 -Kohlenwasserstoffe aus Butenen nicht bestätigten. Die Ergebnisse von Kuschenburg sind wahrscheinlich auf eine ungenügende Trennung der C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffe zurückzuführen, wodurch die Fraktion 5_a noch grosse Mengen C_4 -Kohlenwasserstoffe enthielt.

2.) Eigene Versuche.

Die Fragestellung bei den eigenen Versuchen war: Wie verhalten sich reine Butenisomeren unter den Bedingungen der Kogasinsynthese und welche Struktur haben die allenfalls aus den Butenen entstehenden C_5 -Kohlenwasserstoffe.

In Versuch I wurde die Benzinsynthese ohne Butenzusatz durchgeführt.

In Versuch II wurden dem Synthesegas 2,3 Volumprozent cis-Buten-2 zugesetzt.

In Versuch III wurden dem Synthesegas 2,5 Volumprozent eines Gemisches von 14,4 % Isobuten, 65,1 % Buten-1 und 20 % Butanen zugesetzt, das durch Druckdestillation aus einem Synthesegasol erhalten worden war. Das in allen drei Versuchen verwendete Synthesegas wies folgende Zusammensetzung auf:

CO ₂	2,8 %	H ₂	48,0 %	N ₂	16,2 %
CO	27,7 %	MethanK.W.	5,3 %		

Nach Versuch I wurde der Kontakt durch Behandeln im Wasserstoffstrom bei 190° regeneriert. Für Versuch III wurde frischer Kontakt verwendet.

Das Buten wurde einem Gasometer, der die Einhaltung eines konstanten Butendruckes gewährleistete, mit einer Geschwindigkeit von 370 ccm je Stunde bzw. 400 ccm je Stunde entnommen und einem Synthesegasstrom von 16 l je Stunde zugesetzt. Dieser Gasstrom wurde dann in vier Teile geteilt und durch vier gleiche Kontaktrohre, die je 15 g Co-Cu-Th-Kontakt enthielten, geleitet. Die Kontaktrohre befanden sich in einem Aluminiumblockofen, der mit einem Temperaturregler ausgestattet war. Das Syntheseprodukt sammelte sich zunächst bei Zimmertemperatur in vier Vorlagen. Die vereinigten Restgase wurden dann durch zwei auf -80° gekühlte Fallen und schliesslich durch ein Aktivkohlerohr geleitet.

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde in folgender Weise durchgeführt: Die Kohlenwasserstoffe der beiden auf -80° gekühlten Fallen wurden von dem darin befindlichen Eise abgossen und durch einen gekühlten Trichter, der etwas Glaswatte enthielt, in das Tieftemperaturkölbchen A gefüllt. Nun wurden die beiden Fallen an den Gasometer B angeschlossen und das beim Auftauen des Eises entweichende Gas aufgefangen. Die in den Fallen dann noch vorhandenen Kohlenwasserstoffe wurden ebenfalls in das Tieftemperaturkölbchen A gefüllt.

Aus dem bei Raumtemperatur kondensierten Reaktionsprodukt wurden im Scheidetrichter die Kohlenwasserstoffe vom Reaktionswasser abgetrennt und über Kalziumchlorid getrocknet. Diese Kohlenwasserstoffe wurden dann über Natrium-Kalium-Legierung an einer 80 cm hohen Glasspiralkolonne bis 100° abdestilliert, wobei der gasförmige Vorlauf im Gasometer B aufgefangen wurde. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe, die bis 100° übergingen, wurden dem Inhalt des Tieftemperaturkölbchens A zugesetzt.

Die im Aktivkohlerohr adsorbierten Kohlenwasserstoffe wurden in üblicher Weise in zwei mit flüssiger Luft gekühlten Fallen einkondensiert und dann durch Erwärmen der Fallen im Gasometer B gesammelt. Durch Zwischenschaltung einer mit Kalilauge gefüllten Waschflasche wurde das im Gase enthaltene Kohlendioxyd entfernt.

An der 1 m langen Tieftemperaturkolonne mit rotierendem Band wurde nun der Inhalt des Gasometers B in das Tieftemperaturkölbchen A einkondensiert. Auf diese Weise gelang es, das bis 100° siedende Reaktionsprodukt (ausschliesslich C_1 und C_2) wasserfrei in einem Kölbchen zu vereinen.

An der Tieftemperaturkolonne wurden die C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe abdestilliert, an der 1 m langen Mikrokolonne mit rotierendem Band die C_5 - und C_6 -Kohlenwasserstoffe. In Tabelle 19 ist der Gehalt der Reaktionsprodukte an C_3 , C_4 , C_5 und C_6 -Kohlenwasserstoffen zusammengestellt. Die geklammerten Werte bei den Versuchen mit Butenzusatz stellen Gewichtsprozentbezüge auf das aus dem Synthesegas allein entstandene Produkt dar und sind mit den Zahlen bei dem Versuch ohne Butenzusatz vergleichbar.

Tabelle 19.

	Versuch I	Versuch II	Versuch III
Dauer d. Versuches	89 Stunden	70 Stunden	68,5 Stunden
Kontraktion	77% - 67,5%	71,5% - 59%	74% - 67%
Temperatur	185° - 190°	190°	190°
zugesetzter K.W. Vol. bei 20° , 760 mm	-	25,0 l (59g)	27,0 l (64g)
gebildetes Wasser	242 ccm	174 ccm	188 ccm
gebildete K.W. ausschl. C_1 u. C_2	153 g (100%)	172,5 g (152%)	192,4 g (150%)
C_3 - C_6	51,4 g (33,6%)	96,4 g (85%)	92,9 g (72,5%)
> C_6	100,1 g (66%)		
C_3		76,1 g (67%)	99,5 g (77,5%)
C_4	5,8%	2,8% (4,4%)	3,6% (5,5%)
C_5	8,3%	36,1% (55,0%)	32,2% (49%)
C_6	8,5%	6,8% (10,4%)	6,2% (9,2%)
%Olefin in C_3	8,9%	6,9% (10,6%)	6,3% (9,4%)
	33,4%	38,4%	35,3%

	Versuch I	Versuch II	Versuch III
%Olefin in C_4	46,0 %	65,5 %	42,2 %
%Olefin in C_5	39,8 %		
%Olefin in C_6	34,9 %	34,6 %	

Man sieht, dass das zugesetzte Buten sich zum grössten Teile in der C_4 -Fraktion wiederfindet. Unter der Annahme, dass das Ausmass der durch den Syntheseprozess gebildeten C_4 Menge durch den Butenzusatz nicht verändert wird, ist die aus dem C_4 Bereich verschwundene C_4 Menge in Versuch II 10 % des zugesetzten Butens, in Versuch III 18 % des zugesetzten Kohlenwasserstoffgemisches.

Keinesfalls aber erscheint dieses Material im C_5 Bereich als verzweigter Kohlenwasserstoff wieder, wie Ruschenburg (171) angibt. In allen drei Versuchen ginge etwa 32 % der C_5 Fraktion unterhalb 30° über, der Gehalt an verzweigten C_5 Kohlenwasserstoffen war also gering und wurde durch Butenzusatz nicht erhöht.

Es ist wahrscheinlich, dass ein geringer Teil des Butens unter den Benzinsynthesebedingungen zu höhermolekularen, wahrscheinlich sauerstoffhaltigen Produkten aufgebaut wird. Eine bevorzugte Bildung von C_5 Kohlenwasserstoffen tritt aber nicht ein. In dem Zusammenhang sei noch folgendes erwähnt: Craxford (172) fand beim Zusatz von 25 % Athylen zum Synthesegas, dass das Athylen beim Syntheseprozess zum Teil mit eingebaut wird. Smith und Mitarbeiter (173) geben an, dass ein solches Reaktionsprodukt grosse Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen enthält. Ruschenburg (171) konnte bei seinem vorstehend beschriebenen Versuch die Anwesenheit sauerstoffhaltiger Körper nicht feststellen.

Tabelle 20 zeigt die Zusammensetzung der C_6 Fraktion bei Versuch I und II.

Tabelle 20.

Fraktion	%d.C ₆ Fr.	I		II		
		n ₂₀ ^D	J(Wijs)	%d.C ₆ Fr.	n ₂₀ ^D	J(Wijs)
50-66°	19 %	1,3794	133,6	18 %	1,3792	124,6
66-68°	15 %	1,3839	128,9	16 %	1,3825	123,3
68-68,7°	66 %	1,3813	90,5	66 %	1,3810	94,0

Der Butenzusatz hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Zusammensetzung der C₆-Fraktionen. In beiden Fällen sind die vorherrschenden Komponenten n-Hexen und Hexen-2. Geringe Unterschiede in der Zusammensetzung können auch darauf zurückgeführt werden, dass die Aktivität des Kontaktes in Versuch II etwas geringer war als in Versuch I.

Von besonderem Interesse war die in Tabelle 21 angegebene Zusammensetzung der C₄-Fraktionen der Reaktionsprodukte, da diese über das Ausmass der Hydrierung und der Isomerisierung der zugesetzten Butene aufschluss gab.

Tabelle 21.

	I	II	III
n-Butan	47,7 %	33,7 %	48,5 %
Isobutan	6,3 %	0,9 %	9,4 %
Buten-1	6,4 %	4,3 %	5,3 %
Buten-2	34,7 %	60,4 %	24,3 %
Isobuten	4,9 %	0,7 %	12,6 %

Wenn angenommen wird, dass in den Versuchen mit Butenzusatz aus der gleichen Menge Synthesegas die gleichen Mengen Butenisomere gebildet werden, wie in dem Versuch ohne Butenzusatz, dann kann man die in dem Produkt vorhandenen Mengen der Butenisomeren ihrer Herkunft nach in zwei Anteile aufspalten. In Tabelle 22 sind die in Spalte 1 genannten Mengen auf den Syntheseprozess, die in Spalte 2 genannten auf den zugesetzten Kohlenwasserstoff zurückzuführen. In Spalte 3 wird die Menge des zugesetzten Kohlenwasser-

stoffes angegeben.

Tabelle 22.

Versuchsnummer	II			III		
	1	2	3	1	2	3
n-Butan	1910 ccm	7260 ccm	-	1910ccm	10,740ccm	
Isobutan	250 ccm			250ccm	2200 ccm	5400 ccm
Buten-1	250 ccm	900ccm		250ccm	1130 ccm	17600 ccm
Buten-2	1390 ccm	4610ccm	25000	1390ccm	4960 ccm	
Isobuten	195 ccm			195ccm	3100 ccm	3900 ccm

Tabelle 23 gibt an, welche Anteile des zugesetzten Butens unverändert, hydriert bzw. isomerisiert im C_4 Bereich wiedergefunden wurden. Dabei wurde vorausgesetzt, dass eine Verzweigung des Kohlenstoffskelletes nicht stattgefunden hat. Dies geht auch aus Versuch II hervor, in dem bei Zusatz von Buten-2 eine Mehrausbeute an Isobutan oder Isobuten nicht festzustellen war.

Tabelle 23.

	unverändert	hydriert	isomerisiert	%Buten-1 in-Buten
Buten-2	58,5 %	29,1 %	3,6 %	5,8 %
Buten-1	6,4 %	40,0 %	28,2 %	18,5 %
Isobuten	80 %			

Aus Tabelle 23 ist zu ersehen, dass Buten-1 leichter hydriert wird als Buten-2. Dies stimmt mit der allgemeingültigen Regel überein, dass α -Olefine leichter hydrarbar sind als β -Olefine (164). Isobuten ging zu 80 % unverändert durch das Syntheserohr hindurch, es scheint also noch schwerer hydrierbar zu sein als Buten-2. Die Verhältnisse sind aber nicht streng vergleichbar, da im Versuch mit Isobuten der Partialdruck des Butens kleiner war und ausserdem durch die Anwesenheit des leicht hydrierbaren Buten-1 die Konzentration des aktiven Wasserstoffs wahrscheinlich herabgesetzt war. Neben der Hydrierung ist bei Buten-2 und Buten-1 eine Doppelbindungsverschiebung nachweisbar,

durch die das Kohlenwasserstoffgemisch der Gleichgewichtslage der n-Butene angenähert wird. Da aus den früheren Untersuchungen bekannt ist, dass ein Gleichgewichtsgemisch bei 190° 11,3 % Buten-1 enthält, ergibt sich aus den in Tabelle 23 angeführten Zahlen, dass das Gleichgewicht weder von der Buten-1-Seite noch von der Buten-2-Seite aus erreicht wurde. Da das Gleichgewicht weitgehend auf der Buten-2-Seite liegt, ist der prozentuelle Anteil an isomerisiertem Buten bei dem Versuch mit Buten-1 bedeutend grösser als bei dem Versuch mit Buten-2.

3.) Beziehungen zwischen den Synthesebedingungen und dem Olefincharakter bei der Benzinsynthese.

Nach den früheren Ausführungen ist die Doppelbindungsverschiebung über einem Kogasinsynthesekontakt eine Kettenreaktion, für die die Anwesenheit atomaren Wasserstoffs nötig ist. Über die Rolle des atomaren Wasserstoffs beim Fischer-Syntheseprozess liegen Untersuchungen von Craxford (172) vor. Craxford (172) kommt zu folgendem Ergebnis: Bei Anwesenheit von vielat~~om~~ atomar chemisorbiertem Wasserstoff an der Kontakt~~oberfläche~~ tritt Methanbildung auf, bei Abwesenheit von atomarem Wasserstoff würden Paraffine von Molekulargewichten unbegrenzter Grösse entstehen. Bei Anwesenheit geringer Mengen atomaren Wasserstoffs entstehen langkettige Kohlenwasserstoffe, diese Bedingung ist also beim Syntheseprozess erfüllt. Diese Auffassung wird unter anderem durch den Umstand gestützt, dass eine ortho-para-Wasserstoffumwandlung, für die die Bildung und Rekombination von Wasserstoffatomen nötig ist (174, 175), bei den Bedingungen der Fischer-Synthese nur ^{im}geringem Umfange eintritt, während ein frisch reduzierter Synthesekontakt bei 190° das ortho-para-Wasserstoffgleichgewicht schnell einstellt.

Aus nicht veröffentlichten Untersuchungen von H.Koch geht

hervor, dass bei Gasolen, welche aus Syntheseanlagen stammen, die mit Kobaltkontakten bei Atmosphärendruck arbeiten, der Buten-1-gehalt der n-Butene wesentlich niedriger ist, als bei solchen, welche aus Anlagen stammen, die mit Kobalt- oder Eisenkontakten unter Druck arbeiten. In allen Fällen war aber der Buten-1-gehalt höher als er der Gleichgewichtslage entspricht.

Diese Tatsache lässt vermuten, dass das α -Olefin das Primärprodukt bei der Fischersynthese ist und dass dieses sekundär zu β -Olefinen isomerisiert wird. Das Gleichgewicht α -Olefin : β -Olefin wird umso mehr angenähert, je grösser die Isomerisierungsgeschwindigkeit im Vergleich zur Hydrierungsgeschwindigkeit ist.

Da bei der Synthese mit Kobaltkontakt unter Druck das mittlere Molekulargewicht des Produktes grösser ist als bei der Normaldrucksynthese, ist nach den Vorstellungen von Craxford (172) anzunehmen, dass die Wasserstoffatomkonzentration am Kontakte geringer ist. Dadurch wäre auch der hohe α -Olefingehalt dieses Gasols erklärt, da infolge der geringen Wasserstoffatomkonzentration auch die Isomerisierungsgeschwindigkeit geringer ist.

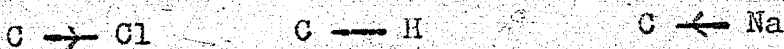
Die Verhältnisse am Eisenkontakt sind mit denen am Kobaltkontakt nicht ohne weiteres vergleichbar, doch kann gesagt werden, dass bei dem in diesem Falle verwendeten wasserstoffärmeren Synthesegas die Bedingungen für das Auftreten von Wasserstoffatomen ungünstiger liegen, als bei dem Kobaltkontakt. Auch hier wäre der hohe α -Olefingehalt des Gasols durch die geringe Isomerisierungsgeschwindigkeit erklärlich.

Es lässt sich vielleicht ein Vergleich ziehen zwischen dem Charakter der Olefine bei der Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff und dem Charakter der Olefine bei der katalytischen Dehydratisierung von primären Alkoholen. Im Falle der Dehydratisierung primärer Alkohole kann je nach dem Charakter des Kontaktes und den Dehydratisierungsbedingungen die Zusammensetzung der

entstehenden Olefine variieren von reinem α -Olefin bis zum Gleichgewichtsgemisch der ineinander umwandelbaren Isomeren. Dasselbe lässt sich für die beim Syntheseprozess entstehenden Olefine vermuten.

VI. Theorie des Reaktionsverlaufes bei Kohlenwasserstoffreaktionen.

Nach den neueren theoretischen Anschauungen über das Wesen der chemischen Bindung bestehen kontinuierliche Übergangszustände zwischen der homöopolaren und der heteropolaren Bindung, die durch die räumlichen Beziehungen der Bindungselektronen zu den von ihnen gebundenen Atomen gekennzeichnet sind.



Bei der $C \rightarrow Cl$ Bindung sind die Bindungselektronen im allgemeinen dem Chlor näher als dem Kohlenstoff, bei der $C \leftarrow Na$ Bindung sind sie dem Kohlenstoffatom näher als dem Natriumatom. Über die Polarität der $C \text{ --- } H$ Bindung lässt sich allgemein keine Aussage machen.

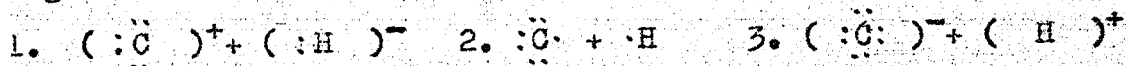
Beim Zerfall einer Bindung ist eine solche kontinuierliche Ladungsverteilung nicht mehr möglich, denn ein Elektron kann nur einem der beiden Bruchstücke angehören. Beim Zerfall der $C - Cl$ Bindung werden in vielen Fällen beide Bindungselektronen beim Chloratom bleiben und es wird so ein Chloranion entstehen (188). Auch die von Calingaert und Mitarbeitern (180) beschriebene Wiederverteilungsreaktion bei Athylhalogeniden kann vielleicht als über Ionen verlaufend formuliert werden.

Das Bindungselektronenpaar kann aber auch auf die beiden Bruchstücke aufgeteilt werden, es entstehen so elektrisch neutrale Radikale mit unpaaren Elektronen. (Triphenylchlormethan)

In aromatischen Verbindungen kann Halogen als Kation, also unter Verlust beider Bindungselektronen abgespalten werden (181).

Ebenfalls als Kation soll Brom bei der Einwirkung von Jodkali auf Dibrombutan abgespalten werden. (67).

Bei dem Zerfall der C:H Bindung sind folgende drei Fälle möglich:



Die Art der Spaltung hängt von den Bindungsverhältnissen am Kohlenstoffatom und den Versuchsbedingungen ab. Falls mit einem Lösungsmittel gearbeitet wird, dann wird die eintretende Spaltung stark von der Natur des Lösungsmittels beeinflusst. Man spricht von stark und schwach ionisierenden Lösungsmitteln.

Meerwein (179) fasst viele organische Reaktionen als "Kryptonenreaktionen" auf und führt deren katalytische Beschleunigung auf die Vergrößerung der Ionisationsfähigkeit schwacher Elektrolyte durch Komplexbildung zurück.

Dass mit solchen Effekten auch in der Kohlenwasserstoffchemie zu rechnen ist, zeigt der Deuteriumaustausch von Paraffinen in schwerer Schwefelsäure (182). Mit einer chemischen Anlagerung der Schwefelsäure an den gesättigten Kohlenwasserstoff ist nicht zu rechnen, da die Elektronenschale des Kohlenstoffatoms zur Aufnahme von mehr als 8 Elektronen nicht befähigt ist. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Beobachtung, dass Isoparaffine mit stark elektronegativen Zentren von konzentrierter Schwefelsäure unter Lösung der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung verändert werden. (177, 183, 194)

Die Wirkung der Lösungsmittel hängt u. a. von ihrer Dielektrizitätskonstanten, ihrem Dipolmoment, ihrem Gehalt an austauschfähigen Protonen und ihrer Neigung zur Bildung von Wasserstoffbrücken ab. Aufschlüsse über die Wirkung zwischenmolekularer Kräfte auf die Elektronenverteilung organischer Moleküle können z.B. magnetochemische Untersuchungen bringen (184). Auch Untersuchungen der para-Wasserstoff-Umwandlung können vielleicht

Aufklärung über das Vorhandensein unpaarer Elektronen bringen (185).

Findet die Spaltung nicht in einem Lösungsmittel sondern an der Phasengrenzfläche eines Katalysator statt, dann kann man die in dieser Phasengrenzfläche wirkenden Kräfte nicht mit den Kräften vergleichen, die in dem vorher betrachteten Falle vom Lösungsmittel ausgingen. Auch der Katalysator kann also mehr oder weniger stark ionisierend wirken.

Es seien nun die Zerfallsmöglichkeiten eines n-Butanmoleküls betrachtet.

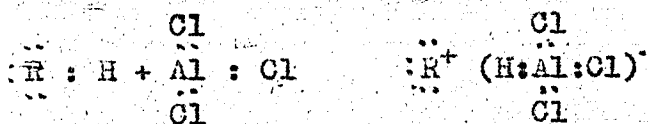
Rein thermisch wird vorwiegend die C-C Bindung gelöst. Durch katalytische Wirkung, die, wie vorher ausgeführt, den von Lösungsmitteln ausgeübten Kräften ähnelt, kann aber auch die Lösung von C-H Bindungen unter Bedingungen bewirkt werden, unter denen die C-C Bindung noch stabil ist.

Wird der Wasserstoff als Proton abgespalten, dann bleibt ein negativ geladenes Radikal zurück, das an allen Kohlenstoffatomen Elektronenoktette besitzt und daher nicht zur Methylgruppenwanderung neigt. Das abgespaltene Proton kann aber durch ein anwesendes Deuteron ersetzt werden, es liegen also die für den Deuteriumaustausch nötigen Bedingungen vor.

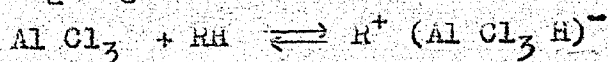
Wird der Wasserstoff als Wasserstoffatom abgespalten, dann entsteht ein elektrisch neutrales Butylradikal. Dieses ist infolge des unpaaren Elektrons instabil und kann sich durch Abspaltung eines zweiten Wasserstoffatoms unter Olefinbildung stabilisieren. Es liegen also Dehydrierungsbedingungen vor.

Werdend dem Butan mit dem Wasserstoff beide den Wasserstoff bindenden Elektronen entzogen, dann besitzt der Molekülrest ein Kohlenstoffatom mit einem offenen Sextett und es kann Methylgruppenwanderung eintreten. (39). Diese Isomerisierungsbedingungen liegen z.B. bei der Anwesenheit von Aluminiumchlorid und Salzsäure vor. Diese Isomerisierungsreaktion könnte wie folgt

formuliert werden (186):



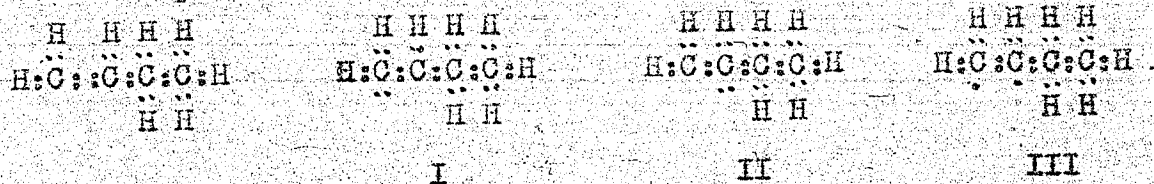
Die Unwirksamkeit von reinem Aluminiumchlorid (187), die bisher theoretisch nicht gedeutet ist, kann vielleicht dadurch erklärt werden, dass die unwirksamen Doppelmoleküle Al_2Cl_6 , in denen das Aluminiumchlorid unter normalen Bedingungen bekanntlich vorliegt, durch Salzsäure oder andere Stoffe gesprengt werden, so dass erst durch Zusammenwirken mit Salzsäure oder anderen Stoffen das Aluminiumchlorid als aktives Einfachmolekül auftritt.



Im Doppelmolekül ist das Aluminium durch Chloratome abgeschirmt und kann daher nur eine abgeschwächte elektronenanziehende Wirkung ausüben.

Wir sehen also beim n-Butan, das je nach der Verteilung der Bindungselektronen beim Trennen einer Kohlenstoff-Wasserstoffbindung Wasserstoffaustausch, Dehydrierung oder Isomerisierung stattfinden kann.

Um die hier entwickelten Gedankengänge auf Olefine übertragen zu können, sei zunächst die Elektronenformel des Buten-1 besprochen.



Für die Aktivierung der Doppelbindung, d.h. für die Aufteilung des die Doppelbindung bewirkenden Elektronenpaares, bestehen die gleichen drei Möglichkeiten, wie sie bei der Sprengung der Kohlenstoffwasserstoffbindung besprochen wurden. Man kommt so

zu den in Formel I, II und III dargestellten Elektronenverteilungen. Formel I und II besitzen einsame Elektronenpaare und offene Kohlenstoffsextette, sie könnten als Zwitterionen aufgefasst werden.

Form III besitzt zwei unpaare Elektronen und entspräche in seiner Elektronenverteilung einem Biradikal. Für diese Elektronenverteilung existieren nach der Quantenmechanik zwei Möglichkeiten der Elektronenzustände. Die beiden unpaaren Elektronen können parallele Spins haben, es liegt dann ein paramagnetisches Biradikal vor, die beiden unpaaren Elektronen können aber auch antiparallele Spins haben, dann ist das so aktivierte Olefin diamagnetisch.

Da beim Aktivieren der Doppelbindung der Zusammenhalt des Moleküls gewahrt bleibt, muss sich nicht, wie beim Sprengen der Kohlenstoff-Wasserstoffbindung, ein Extremzustand einstellen, sondern es wird sich im Sinne der Mesomerielehre der energieärmste Zwischenzustand ausbilden. Je nach der Art der Störung oder Anregung des Moleküls wird sich dann die Elektronenverteilung einer der genannten Grenzformeln nähern und die Reaktionsart des Moleküls festlegen.

Kann das Molekül z.B. mit einem Wasserstoffatom in Reaktion treten, dann wird Form III stabilisiert und es entsteht ein Butylradikal mit einem unpaaren Elektron. Dieses kann durch Aufnahme eines weiteren Wasserstoffatoms zum Butan hydriert werden, es kann sich aber auch durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms, das nicht mit dem aufgenommenen identisch sein muss, zum Olefin stabilisieren. Hier liegen also die Bedingungen der Doppelbindungsverschiebung und Hydrierung vor.

Kann ein Proton mit dem Olefin in Reaktion treten, dann lagert es sich an ein einsames Elektronenpaar der Form I oder II an und legt so die Elektronenverteilung fest. Dieses Kation

besitzt nun ein offenes Sextett am Kohlenstoffatom und ist, genügende Lebensdauer vorausgesetzt, zur Methylgruppen- und Wasserstoffwanderung befähigt. Durch Abspaltung eines Protons kann dann auch Isobuten gebildet werden.

Ausser durch Abspaltung eines Protons kann sich das Molekülfragment aber auch durch Abspaltung eines $C-H_3$ Kations stabilisieren. Dieses CH_3 Kation kann sich nun, wie beim Proton beschrieben, an eine Form des Olefins mit einem einsamen Elektronenpaar anlagern. Auf diese Weise entstehen aus Buten äquivalente Mengen Propen und Penten. Da CH_3^+ und H^+ nicht miteinander reagieren können, findet eine Methanbildung nicht statt. Diese fände statt, wenn als Zwischenprodukte CH_3 Radikale und Wasserstoffatome vorhanden wären.

Das offene Sextett des Butylkations kann auch durch die beiden π -Elektronen eines anderen Butenmoleküls aufgefüllt werden. Durch Abspaltung eines Protons entsteht in diesem Falle ein Dimeres (189).

Falls das Sextett aber sofort durch das einsame Elektronenpaar eines anwesenden Säurerestes aufgefüllt wird (Esterbildung), tritt eine Molekülumlagerung nicht ein, da die Lebensdauer des Kohlenwasserstoffkations zu gering ist. Tritt auch bei der Zersetzung des Esters keine Methylgruppenwanderung ein, dann kann das zurückgebildete Olefin sich von dem ursprünglichen durch die Lage der Doppelbindung, nicht aber durch die Struktur des Kohlenstoffskelettes unterscheiden. (Doppelbindungsverschiebung mit Phosphorsäure) (12).

Durch die Reaktion mit Protonen wird also Verzweigung des Kohlenstoffskelettes, Doppelbindungsverschiebung sowie die Bildung höher und niedriger molekularer Olefine bewirkt.

Bei den bisherigen Betrachtungen über die Reaktionen der Olefine hatten wir angenommen, dass bei der Aktivierung des Olefins die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung nicht gesprengt wird.

(Associative Adsorption (59)). Es kann bei den Olefinen die Aktivierung aber auch durch Sprengen der Kohlenstoff-Wasserstoffbindung eintreten (Dissociative Adsorption (59)).

Dass sich ein Wasserstoffatom mit seinen beiden Bindungselektronen löst, ist unwahrscheinlich, da das Olefinmolekül infolge der Doppelbindung eine ausgeprägte Elektronenaffinität besitzt.

Wird ein Wasserstoffatom aus dem Butenmolekül entfernt, dann kann es sich nach Form III unter Doppelbindungsverschiebung an ein anderes Kohlenstoffatom desselben Moleküls wieder anlagern.

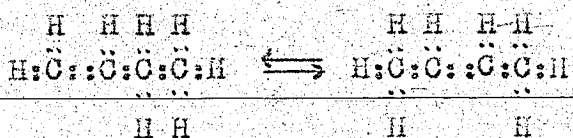
Das Wasserstoffatom kann aber auch, wie früher beschrieben, mit einem anderen Olefinmolekül reagieren, es liegt dann eine als Kettenreaktion formulierte Doppelbindungsverschiebung vor. Kettenabbruch kann eintreten, durch Hydrierung oder durch Zusammentritt zweier Wasserstoffatome zu molekularem Wasserstoff. Das Fragment hat dann die Möglichkeit, sich unter Abgabe eines zweiten Wasserstoffatoms zu einem Diolefin zu stabilisieren. Das Diolefin wird als reaktionsfähiger Körper rasch weiter reagieren und daher schwer zu fassen sein. Bei höhermolekularen Olefinen führt sich successive Abspaltung von Wasserstoffatomen zu beständigen Aromaten. Dissociative Adsorption mit Wasserstoffatomabspaltung charakterisiert also die Zyklisierungsbedingungen.

Bei der Ablösung eines Protons kann sich dieses an ein einsames Elektronenpaar des gleichen Moleküls oder an das eines anderen Moleküls anlagern. Der zweite Fall wurde bereits besprochen. Im ersten Falle bildet sich kein Atom mit einem offenen Sextett, da das noch vorhandene einsame Elektronenpaar zur Auffüllung desselben bereitsteht. In diesem Falle können wir also Wanderung der Doppelbindung ohne Nebenreaktionen erwarten.

Den Unterschied der Reaktionsweise von Aluminiumoxyd bei niedrigen und hohen Temperaturen können wir vielleicht dadurch erklären, dass bei niedrigen Temperaturen ein abgespaltenes Proton nicht aus dem Kraftfeld des Kations heraus kann, während bei höheren Temperaturen das abgespaltene Proton mit einem anderen Olefinmolekül unter Bildung einer Reaktionskette reagiert. Im ersten Falle tritt nur Verschiebung der Doppelbindung ein, im zweiten Falle neben dieser Reaktion auch Verzweigung der Kohlenstoffkette und Bildung höher und niedriger molekularer Olefine.

Es sei nun noch versucht, auf Grund der vorstehend beschriebenen Anschauungen etwas über die Richtung der Isomerisierung auszusagen.

Unter Bedingungen, die eine Umlagerung von Isomeren ermöglichen, wird sich ein Gleichgewichtszustand einstellen, dessen Lage, wie früher besprochen, von den freien Energien der in Frage kommenden Isomeren bestimmt wird. Es seien der die energetischen Verhältnisse bei der zuletzt behandelten Isomerisierung durch Protonenabspaltung genauer untersucht.



Die Änderung der Atomverteilung beim Übergang von Buten-1 in Buten-2 besteht im Übergang eines sekundären Wasserstoffs in einen primären Wasserstoff. Der Energieverlust bei diesem Übergang kann in zwei Stufen zerlegt werden, den prototropen und den elektromeren Effekt.

Der prototrope Effekt ist gleich der Differenz der Energieaufwände, die für die Ablösung des primären und des sekundären Protons nötig sind. Nach Bonhöffer und Mitarbeitern (190) wird die Ionisierungstendenz einer Kohlenstoff-Wasserstoffbindung in Methan durch Substitution eines anderen am Kohlenstoffatom hängenden Wasserstoffs durch eine Methylgruppe er-

niedrigt. Man kann daher erwarten, dass die Ionisierungsarbeit für das primäre Proton geringer ist als die für das sekundäre. Auf Grund ähnlicher Überlegungen kommen Birch und Dunstan (177) zum Ergebnis, dass bei der Alkylierung von Isobutan mit Isobuten und konzentrierter Schwefelsäure ein primäres Proton im Isobutan leichter entfernbar ist als das tertiäre und die neue Kohlenstoffbindung daher durch Abspaltung dieses Protons bewirkt wird. Beachtenswert ist, dass die Bindefestigkeit von Wasserstoffatomen (S. 93) in gerade entgegengesetzter Weise von der Struktur des Kohlenstoffatoms abhängt als die Bindefestigkeit von Protonen.

Durch die Prototropie wird also die Bildung von Buten-2 energetisch begünstigt. Der elektromere Effekt, der die Elektronenverschiebung in Anion bewirkt, kann in demselben Sinne oder auch entgegengesetzt wirken, er ist unabhängig von dem prototropen Effekt. Durch das Zusammenwirken dieser beiden Möglichkeiten der Energieänderung wird das thermodynamische Gleichgewicht festgelegt.

Durch den prototropen Effekt wird die Existenz von β -Olefinen gegenüber α -Olefinen begünstigt und die Existenz von Olefinen mit der Doppelbindung an einer Verzweigungsstelle gegenüber solchen mit der Doppelbindung an anderer Stelle. Dies ist auch die Isomerisierungstendenz, die in den meisten Fällen festgestellt wurde (191). Ein einfacher Zusammenhang der Richtung der Doppelbindungsverschiebung mit der Symmetrie des Moleküls, der manchmal als Tendenz der Doppelbindung, sich ins Innere des Moleküls zu verlagern, formuliert wird, ist nicht vor auszusehen. Man könnte lediglich sagen, dass im allgemeinen die Tendenz besteht, möglichst viele CH_3 Gruppen zu bilden.

Über die Reaktionsfähigkeit von Olefinen lässt sich sagen, dass Olefine, deren Bindungselektronen leicht in die Verteilung der Form III gebracht werden können, besonders für Reaktionen

zugänglich sein werden, die über freie Radikale bzw. Atome verlaufen (z.B. katalytische Hydrierung). Olefine, deren Grundzustand der Elektronenverteilung sich Form I oder II nähert, werden dagegen besonders zu Reaktionen neigen, bei denen Zwischenprodukte mit einsamen Elektronenpaaren oder offenen Kohlenstoffsextetten auftreten (z.B. Polymerisation). In der Tat hängt die Hydrierungsgeschwindigkeit vom Olefinen in ganz anderer Weise von der Struktur des Olefins ab, als die Polymerisationsgeschwindigkeit. Buten-1 wird schneller hydriert als Isobuten, aber langsamer polymerisiert. Hexen-1 wird schneller hydriert als 2-3-Dimethylbuten-2, aber langsamer polymerisiert. Bei dem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der katalytischen Hydrierung bei verschiedenen Olefinen muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Konzentrationsverhältnisse an der Phasengrenzfläche unbekannt sind und diese einen entscheidenden Einfluss auf die Hydrierungsgeschwindigkeit haben können.

Da man bei Oxydationsreaktionen von Olefinen (Reaktion mit Peressigsäure, Autoxydation) annehmen kann, dass hier der Sauerstoff mit einem einsamen Elektronenpaar in die Reaktion eingreift, ist es erklärlich, dass die Oxydationsgeschwindigkeit in ähnlicher Weise von der Olefinstruktur abhängt, wie die Polymerisationsgeschwindigkeit.

Die benutzten Vorstellungen stimmen im wesentlichen mit dem Stand der theoretischen Chemie überein, wie sie W. Hückel in seinem Buche "Theoretische Grundlagen der organischen Chemie" 1941 niedergelegt hat. Man kann mit den vorstehend entwickelten Bildern folgende Versuchsergebnisse deuten:

1. Bei Paraffinen tritt unter Dehydrierungs- bzw. Cyclisierungsbedingungen keine Methylgruppenwanderung auf.

In den Kohlenwasserstoffen des Spaltproduktes überwiegen gesättigte Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt ist die

Methanbildung.

2. Bei Olefinen bewirken saure Kontakte (Protonen liefernde bzw. Elektronen entziehende Kontakte (192)) bei milden Bedingungen Verschiebung der Doppelbindung^{und/} Polymerisation, bei scharfen Bedingungen Änderung des Kohlenstoffskelettes sowie Bildung höher molekularer und niedriger molekularer Olefine.
3. Auch Aluminiumoxyd wirkt ähnlich wie saure Kontakte, die entsprechenden Reaktionen treten hier aber erst bei höheren Temperaturen ein.
4. Dehydrierungs- bzw. Zyklisierungskontakte bewirken bei Olefinen Doppelbindungsverschiebung und Disproportionierung des Wasserstoffs. Methylgruppenwanderung tritt nicht ein. In den durch Spaltung entstandenen Kohlenwasserstoffen herrschen gesättigte Kohlenwasserstoffe vor. Bevorzugt ist die Methanbildung.
5. Olefine reagieren an der Phasengrenzfläche mit atomarem Wasserstoff unter Hydrierung und Doppelbindungsverschiebung. Methylgruppenwanderung tritt nicht ein.
6. Im thermodynamischen Gleichgewicht der Olefine überwiegen die Isomeren mit der maximalen Anzahl CH_3 Gruppen.
7. Bei der katalytischen Spaltung von Olefinen erfolgt keine Methanbildung. Die Reaktionsprodukte sind vorwiegend Olefine.

Die hier durchgeführten Betrachtungen über den Verbleib der Bindungselektronen beim Lösen einer C:H Bindung geben auch bei vielen anderen Kohlenwasserstoffreaktionen einen tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus, als er bei Verwendung der klassischen Strichformeln möglich ist.

Zusammenfassung.

Den in vorstehender Arbeit gegebenen Literaturübersichten ist zu entnehmen, dass verschiedene Kontakte befähigt sind, die Temperatur, bei welcher eine Wanderung der Doppelbindung bei aliphatischen Olefinen eintritt, stark herabzusetzen.

Eine Änderung der Struktur des Kohlenstoffskelettes bei aliphatischen Olefinen ohne Mitwirkung eines Katalysators ist nicht beschrieben, es sind aber Kontakte bekannt, die in besonderen Fällen diese Umlagerung ermöglichen.

Die eigenen Versuche betrafen die katalytische Einwirkung von Kogasinsynthesekontakt, Aktivkohle, Aluminiumoxyd, saurem Kadmiumphosphat, Kupfer und anderen Kontakten auf einheitliche Olefinkohlenwasserstoffe des C_4 bis C_6 -Bereiches unter verschiedenen Bedingungen. Die für die Untersuchungen verwendeten Olefine waren durch sorgfältige Destillation von olefinreichen Kogasinen an hochwirksamen Kolonnen erhalten worden. Bei den Butenen konnten durch Destillation alleine genügend einheitliche Kohlenwasserstoffe gewonnen werden, bei den C_5 - und C_6 -Fraktionen wurden die Olefine mittels Merkuriazetat von den Paraffinen getrennt. Es wurde festgestellt, dass bei dieser Abtrennungsmethode die Konfiguration der β -Olefine (cis-trans Isomerie) erhalten bleibt.

Kogasinsynthesekontakt bewirkt bei 190° eine fast nebenreaktionsfreie Verschiebung der Doppelbindung. Bei den n-Butenen wurde das Gleichgewicht sowohl von der Buten-1- als auch von der Buten-2-Seite aus erreicht. Die experimentell gefundene Lage des Gleichgewichtes stimmt gut mit der von Frost (89) aus thermodynamischen Daten berechneten Gleichgewichtslage überein. Bei höheren Temperaturen (300°) bewirkt der Kogasinsynthesekontakt Spaltung und Polymerisation sowie Hydrierung des Olefins.

Aktivkohle katalysiert bei höheren Temperaturen (325°) die Doppelbindungsverschiebung bei Olefinen. Die bedeutendste Nebenreaktion ist bei diesen Kontakte eine Wasserstoffdisproportionierung, durch die einerseits das Olefin hydriert wird, andererseits wasserstoffärmere Körper (bei n -Hexenen Benzol) gebildet werden. Spaltung tritt nur in geringem Masse ein. Bei Versuchen mit Paraffinen wurde gezeigt, dass Aktivkohle bei den Dehydrierungsbedingungen keine Änderung des Kohlenstoffskelettes verursacht.

Aluminiumoxyd bewirkt bei 190° eine weitgehend nebenreaktionsfreie Verschiebung der Doppelbindung. Bei höheren Temperaturen (400°) tritt ausser der Doppelbindungsverschiebung auch eine Änderung der Struktur des Kohlenstoffskelettes ein, diese Reaktion war jedoch stets von Spaltungs- und Polymerisationsprozessen begleitet. Spaltprodukte bei dieser katalytischen Olefincreckung waren nur Olefine. Methan und Athan, die bei der rein thermischen Spaltung von Olefinen in reichlichem Masse entstehen, waren nur in Spuren nachweisbar.

Bei den bei Atmosphärendruck bei 400° über Aluminiumoxyd erhaltenen Polymerisaten war am stärksten das um eine CH_2 -Gruppe grössere Olefin vertreten. Unter den genannten Bedingungen bilden sich anscheinend alle theoretisch möglichen Olefinisomeren. Erhöhung des Druckes begünstigt die Polymerisation auf Kosten der Spaltung und der Isomerisierung.

Durch saures Kadmiumphosphat wird die Isomerisierungsreaktion, die zu einer Änderung des Kohlenstoffskelettes bei aliphatischen Olefinen führt, schon bei tieferen Temperaturen katalysiert als durch Aluminiumoxyd, sie ist aber von einer starken Polymerisation begleitet. Bei hohen Temperaturen tritt die Polymerisation zurück, jedoch verliert der Kontakt dann bald seine Aktivität.

Bei Anwesenheit von metallischem Kupfer ist bei Hexen-1 bei 250° die Reaktionsgeschwindigkeit der Doppelbindungsverschiebungsreaktion nur sehr gering. Sie wird durch Zusatz von molekularem Wasserstoff stark erhöht.

Mit Hilfe der durch das Studium der Isomerisierungsreaktionen an einheitlichen Olefinen gewonnenen Kenntnisse wurde im Teil III der Arbeit versucht, die motorischen Eigenschaften eines Olefinreichen Synthesebenzins zu verbessern. Durch Behandlung mit Aluminiumoxyd wurde die ^{Motor-Effizienz} #.O.Z. des für die Untersuchung verwendeten Benzins von 52,9 auf 59,2 erhöht, das anfallende Spaltgas enthielt beträchtliche Mengen Isobuten.

Im Teil IV der Arbeit wurden die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von Peressigsäure mit α - und β -Olefinen zu deren analytischen Bestimmung benutzt. Ferner wurde festgestellt, dass bei der fraktionierten Fällung von Olefinen mit Quecksilbersalzen zuerst die Quecksilberverbindungen der α -Olefine ausfallen. Da für die Löslichkeit der Quecksilberolefinverbindungen das Molekulargewicht des Olefins von geringerer Bedeutung ist als die Lage der Doppelbindung, kann durch die Ausfällung der Olefine mit Quecksilberacetat unter bestimmten Bedingungen ein Aufschluss über die α -Olefinkonzentration in Benzinen erhalten werden.

Der nächste Abschnitt der Arbeit befasst sich mit dem Verhalten von einheitlichen Butenisomeren unter den Bedingungen der Fischer-Tropsch-Synthese. Die Angabe von E. Ruschenburg (171), dass unter diesen Bedingungen vorwiegend C₅-Kohlenwasserstoffe entstehen, wurde nicht bestätigt. Unter den Benzinsynthesebedingungen ist neben der Hydrierung des Butens eine Doppelbindungsverschiebung nachweisbar, durch die die Zusammensetzung des Restbutens dem thermodynamischen Gleichgewichte angenähert wird. Eine Änderung der Struktur des Kohlenstoffskelettes tritt nicht

ein.

Im letzten Abschnitte werden die untersuchten Kohlenwasserstoffreaktionen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus besprochen. Es wird gezeigt, dass sich durch spezielle Vorstellungen über den Verbleib der Bindungselektronen bei der Lösung einer C-H Bindung oder bei der Aktivierung einer Doppelbindung Aussagen machen lassen, die gut mit der Erfahrung übereinstimmen.

S c h r i f t t u m .

- 1.) H.Koch u. F.Hilberath, Brennstoff-Chem. 23,67 (1942).
- 2.) L.Navez, Bull.Soc.chim.Belgique 39,435 (1930)(ref.Chem.Ztrbl. 31,I,1270).
- 3.) W.G.Young u.H.J.Lucas, J.Amer.chem.Soc. 52,1964 (1930).
- 4.) A.Gillet, Bull.Soc.chim.Belgique 29,192 (1920)(ref.Chem.Ztrbl. 20,III,708).
- 5.) M.Lépingle, Bull.Soc.chim.France 39,741 (1926).
- 6.) E.Briner, Helv.chim.Acta 12,529 (1929).
- 7.) C.E.Wilson, u. H.J.Lucas, J.Amer.chem.Soc. 58,2396 (1936).
- 8.) G.F.Morgan u. W.J.Hickinbottom, J.chem.Soc.(London) 123,99(1923).
- 9.) A.T.King, J.chem.Soc.(London) 115,1404 (1919).
- 10.) C.C.Coffin u.O.Maas, J.Amer.chem.Soc. 50,1427 (1928).
- 11.) V.Komarewski, W.Johnstone u.P.Yoder, J.Amer.Chem.Soc. 56,2705 (1934).
- 12.) V.N.Ipatieff, H.Pines u. R.E.Schaad, J.Amer.chem.Soc. 56,2696 (1934). Siehe auch 62.)p.345.
- 13.) C.C.Coffin, H.S.Sutherland u.O.Maas, Canad.J.Res. 2,267(1930) (ref.Chem.Ztrbl. 30,II,2250).
- 14.) J.B.Senderens, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 144,1109 (1907).
- 15.) E.Fourneau u. J.Puyal, Bull.Soc.chim.France, 31,424 (1922).
- 16.) Kozo Kashima, Bull.chem.Soc.Japan, 4,177 (1929)(ref.Chem.Ztrbl. 30,I,193).
- 17.) Le Bel u.Greene, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 89,413 (1879) Bull.Soc.chim.France 29,306 (1878).
- 18.) S.B.Anissimow, Arb.Leningrader chem.-technol.Rote-Fahne-Inst. Leningrader Rates 1938,Nr.6,200.(ref.Chem.Ztrbl. 40,I,2933).
- 19.) V.N.Ipatieff, Ber,dtsh.chem.Ges. 36,1988,1990,2003 (1903).
- 20.) Ch.Weizmann u.D.A.Legg, E.P.165.452 ref.Chem.Ztrbl. 22,II.2218.
- 21.) H.S. Davis, J.Amer.Chem.Soc. 50,2778 (1928).
- 22.) H.J.Lucas, R.T.Dillon u.W.G.Young, J.Amer.chem.Soc. 52,1949(1930).
- 23.) H.Pines, J.Amer.chem.Soc. 55,3892 (1933).
- 24.) G.B.Kistiakowski, J.R.Ruhoff, H.A.Smith u.W.E.Vaughan, J.Amer.chem. Soc. 57,876 (1935).

- 25.) C. Matignon, H. Moureu u. M. Dodé, Bull. Soc. chim. France (5) 2, 1181 (1935)
- 26.) R. D. Snow u. F. E. Frey, Ind. Engng. Chem. 30, 176 (1938).
- 27.) A. J. van Pelt u. J. P. Wibaut, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 60, 55 (1941).
- 28.) C. D. Hurd u. A. R. Goldsby, J. Amer. chem. Soc. 56, 1812 (1934).
- 29.) J. Böseken u. R. Cohen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 47, 839 (1928).
- 30.) A. V. Frost, D. M. Rudkowski u. E. K. Serebrjakowa, C. R. A. Sc. U. R. S. S. IV, 373 (ref. Chem. Ztrbl. 37 II, 1346).
- E. K. Serebrjakowa u. A. V. Frost, Chem. J. Ser. A (russ.) 7, 122 (1936) (ref. Chem. Ztrbl. 37 I, 4624).
- Russ. Patent 51.181 ref. Chem. Ztrbl. 38 II, 592.
- 31.) Harries, Liebigs Ann. Chem. 383, 181 (1911).
- 32.) L. F. Marek u. R. K. Flege, Ind. Engng. Chem. 24, 1428 (1932).
- 33.) W. Ipatieff u. W. Sdzitowecky, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 1827 (1907)
- 34.) W. A. Lazier u. H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 47, 1719 (1925).
- 35.) W. Hüchel u. P. Ackermann, J. prakt. Chem. 136, 15 (1933).
- 36.) G. Egloff, J. C. Morrell, C. L. Thomas u. H. S. Bloch, J. Amer. chem. Soc. 61, 3571 (1939).
- 37.) D. Konowaloff, Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 2395 (1880).
- 38.) A. Michael u. R. F. Brunel, Amer. chem. J. 41, 133 (1909).
- 39.) F. C. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. 54, 3274 (1932).
- 40.) J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 318, 1 u. 137 (1901).
- 41.) V. N. Ipatieff, Catal. Reactions at high pressures and temper. (1936)
- 42.) Harushige Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan 1, 197 (1926) (ref. Chem. Ztrbl. 27 I, 9).
- 43.) M. Nevole, Bull. Soc. chim. France 24, 122 (1875).
- 44.) J. Wislicenius, Liebigs Ann. Chem. 313, 207 (1900).
- 45.) A. Faworsky u. C. Debout, J. prakt. Chem. 42, 149 (1890).
- 46.) F. C. Whitmore, Organic Chemistry, (1937) p. 40.
- 47.) V. Ipatieff, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1061 (1902).
- 48.) R. R. Read u. F. Pringle, J. Amer. chem. Soc. 46, 1512 (1924).
- 49.) J. B. Senderens, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 154, 778 (1912).
- 50.) P. Sabatier u. J. B. Senderens, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 136, 983 (1903).
- 51.) V. N. Ipatieff u. E. B. Corson, Ind. Engng. Chem. 27, 1069 (1935), 30, 596 (1938).

- 52.) M. Dojarenko, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2933 (1926).
- 53.) M. Tuot, C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. 211, 561 u. 586 (1940).
- 54.) F. C. Whitmore u. E. Rohrmann, J. Amer. chem. Soc. 63, 2033 (1941)
(ref. Chem. Ztrbl. 1942 I, 1869)
- 55.) S. Goldwasser u. H. S. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 61, 1751, 1762 (1939).
- 56.) C. D. Hurd u. L. R. Drake, J. Amer. chem. Soc. 61, 1943 (1939).
- 57.) J. M. Church, F. C. Whitmore u. R. V. McGrow, J. Amer. chem. Soc. 56, 176
(1934).
- 58.) A. P. 1, 914. 674 ref. Chem. Ztrbl. 33 II, 2053 siehe auch 12.)
und 62.) p. 336.
- 59.) G. H. Twigg, Trans. Faraday Soc. 35, 934 (1939)
G. H. Twigg, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 173, 106 (ref. Chem. Ztrbl.
42 I, 2633)
- 60.) V. N. Ipatieff u. H. Pines, Ind. Engng. Chem. 27, 1364 (1935).
- 61.) A. P. 2, 199. 133 ref. Chem. Ztrbl. 42 I, 1707.
- 62.) G. Egloff, The Reactions of pure Hydrocarbons (1937) p. 332
- 63.) H. Tropsch, C. J. Parrish u. G. Egloff, Ind. Engng. Chem. 28, 581 (1936).
- 64.) G. B. Kistiakowski u. W. R. Smith, J. Amer. chem. Soc. 58, 766 (1936).
- 65.) R. W. Harkness, J. Amer. chem. Soc. 58, 1058 (1936).
- 66.) J. L. Mager, und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 63, 677 (1941)
(ref. Chem. Ztrbl. 41 II, 2070)
- 67.) S. Winstein, D. Pressman u. W. G. Young, J. Amer. chem. Soc. 61, 1645
(1939).
- 68.) K. Ziegler, F. Häffner u. H. Grimm, Liebigs Ann. Chem. 528, 101 (1937).
- 69.) S. Winstein u. H. J. Lucas, J. Amer. chem. Soc. 60, 836 (1938).
- 70.) F. E. Frey u. H. J. Hepp, Ind. Engng. Chem. 25, 441 (1933).
- 71.) F. E. Frey u. W. F. Huppke, Ind. Engng. Chem. 25, 54 (1933).
- 72.) W. G. Young u. S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 58, 102 (1936).
- 73.) F. P. 823. 545 ref. Chem. Ztrbl. 38 I, 4406.
- 74.) E. P. 496. 676 ref. Chem. Ztrbl. 39 I, 2082.
- 75.) E. P. 501. 896 ref. Chem. Ztrbl. 39 I, 5042.
- 76.) G. C. A. Schuit, H. Hoog u. J. Verheus, Recueil Trav. chim. Pays-Bas
59, 793 (1940).
- 77.) A. P. 2, 216. 285 ref. Chem. Ztrbl. 41, II, 662.
- 78.) F. P. 854. 042 ref. Chem. Ztrbl. 40 II, 1386.

- 79.) Holl. P. 51.336 ref. Chem.Ztrbl. 42 I, 1809.
- 80.) C.D. Hurd u. F.H. Blunck, J. Amer. chem. Soc. 59, 1869 (1937).
- 81.) C.D. Hurd u. F.H. Blunck, J. Amer. chem. Soc. 60, 2419 (1938).
- 82.) M.J. Dementjewa, J.A. Barsbrjakowa u. A.W. Frost, Chem. Zentr.
 Brennst. (russ.) 8, 331 (1937) ref. Chem. Ztrbl. 38 I, 53.
- 83.) P.E. Weston u. H.B. Hass, J. Amer. chem. Soc. 54, 3337 (1932).
- 84.) S.F. Birch, A.E. Dunstan, F.A. Fidler, F.B. Pim u. F. Teit, Ind. Engng.
 Chem. 31, 884 u. 1079 (1939).
- 85.) D.V.N. Hardy, J. chem. Soc. (London) 1936, 564 (1936).
- 86.) S. Akabori, J. chem. Soc. Japan 59, 1132 (1938) ref. Bull. Soc. chim.
 France. Documentat. 1940, 257.
- 87.) L. Martineau u. J. Prévost, C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. 205, 154 (1937).
- 88.) U.v. Weber, Z. physik. Chem. Abt. A. 179, 295 (1937).
- 89.) A.W. Frost, Chem. J. Ser. A. (russ.) 9(71), 1813 (1939) ref. Chem.
 Ztrbl. 40 I, 1639.
- 90.) H.S. Pitzer, J. chem. Physics 5, 473, 752 (1937) ref. Chem. Ztrbl.
 38 I, 2526.
- 91.) F.D. Rossini, J. chem. Physics 3, 438 (1935) ref. Chem. Ztrbl. 35 II, 2800.
- 92.) W.D. Treadwell u. F.A. Tauber, Helv. chim. Acta 2, 601 (1919).
- 93.) G.R. Schulze u. H. Weller, Oel u. Kohle 14, 993 (1938).
- 94.) M.H. Thomas u. F.E.W. Wetmore, J. Amer. chem. Soc. 63, 136 (1941)
 ref. Chem. Ztrbl. 41 II, 1266.
- 95.) G. Denigès, C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. 126, 1043 (1898).
- 96.) A. Newton u. E.J. Buchler, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 12, 251 (1940).
- 97.) M.P. Matuszak, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 10, 354 (1938).
- 98.) U.O.P. Laboratory Test Methods for Petroleum and its Products
 1937 p. 167
- 99.) H.S. Davis u. J.P. Daugherty, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 4, 193 (1932).
 M.B. Markovich u. M.J. Dementewa, Khim. teoret 2, 131 (1935).
- 100.) H. Tropsch u. E. Dittrich, Brennstoff-Chem. 6, 169 (1925).
- 101.) H. Koch u. F. Hilberath, Brennstoff-Chem. 21, 197 (1940).
- 102.) W.L. McCabe u. E.W. Thiele, Ind. Engng. Chem. 17, 605 (1925).
- 103.) W.J. Podbielniak, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 13, 639 (1941).
- 104.) W. Kuhn, Helv. chim. Acta, 25, 252 (1942).
- 105.) H. Koch, F. Hilberath u. F. Weinrotter, Chem. Fabrik, 14, 387 (1941).

- 106.) S. J. Podbielniak, Refiner natur. Gasoline Manufacturer 3, 55 (1929).
- 107.) V. N. Ipatieff, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2978 (1911).
- 108.) H. J. Waterman, J. J. Leendertse u. A. J. de Kok, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53, 1151 & 54, 79 (1935).
- 109.) B. A. Kasanski u. M. J. Rosengart, Bull. Acad. Sc. U. R. S. S. 1941, 115
ref. Chem. Ztrbl. 42I, 1738.
- 110.) E. E. Roper, J. Amer. chem. Soc. 60, 2699 (1938).
- 111.) H. J. Waterman u. C. van Vlodrop, Chem. Weekbl. 38, 326 (1941).
- 112.) W. A. McMillan, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 2, 511 (1937).
- 113.) "The Science of Petroleum" (1938) p. 1995
- 114.) H. Zeise, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46, 293 (1940).
- 115.) J. Burgin, H. Groll u. R. H. Roberts, Nat. Petrol. News 30, R 432 (1938).
- 116.) A. v. Grosse, V. N. Ipatieff, G. Egloff u. J. C. Morrell, Refiner natur. Gasoline Manufacturer 18, 478 (1939).
- 117.) A. E. Dunstan u. D. A. Fowes, J. Instn. Petrol. Technologists 22, 347 (1936)
- 118.) N. W. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 56, 1648 (1934).
- 119.) B. Malishew, Oel u. Kohle 14, 479 (1938).
- 120.) S. W. Lebedew u. I. A. Liwshitz, Chem. J. Ser. A. (russ) 4(66), 13 (1934)
ref. Chem. Ztrbl. 34I, 3741
- 121.) M. L. Sherill, B. Otto u. L. W. Pickett, J. Amer. chem. Soc. 51, 3023 (1929).
- 122.) C. D. Hurd, G. H. Goodyear u. A. R. Goldsby, J. Amer. chem. Soc. 58, 235 (1936)
- 123.) J. F. Morris u. R. Neuter, J. Amer. chem. Soc. 49, 2624 (1927).
- 124.) M. S. Kharasch u. F. R. Darkis, Chem. Reviews 5, 571 (1928).
- 125.) M. S. Kharasch, G. Walling u. F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. 61, 1559 (1939).
- 126.) A. D. Petrow, A. P. Meschtscherjakow u. D. N. Andrejew, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1 (1935).
- 127.) A. D. Petrow u. M. A. Gelcova, C. R. Acad. Sci. URSS (russ) 15, 79, (1937)
ref. Chem. Ztrbl. 38, I, 2700.
- 128.) A. D. Petrow u. W. Shchukin, Chem. J. Ser. A. (russ) 9, 506 (1939).
ref. Chem. Ztrbl. 40 I, 687.
- 129.) A. F. Nikolajewa u. P. W. Putschkow, Chem. J. Ser. A. (russ) 9, 277, (1939)
ref. Chem. Ztrbl. 40 I, 454.
- 130.) K. C. Laughlin, C. W. Nash u. F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 56, 1395
(1934).
- 131.) P. L. Gramer u. A. L. Glasebrook, J. Amer. chem. Soc. 61, 230 (1939).
- 132.) S. W. Lebedew u. N. A. Kudrjawzew, Chem. J. Ser. A. (russ) 5(67), 1859
(1935) ref. Chem. Ztrbl. 36 I, 3818.

- 133.) H. Hoog, J. Verheus u. F. J. Zuiderweg, *Trans. Faraday Soc.* 35, 993 (1939)
- 134.) F. C. Whitmore u. Mitarbeiter, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 795 (1940).
- 135.) N. Zelinski u. J. Zelikow, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 34, 3249 (1901).
- 136.) E. A. Kelso u. Mitarbeiter, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 2273 (1941)
ref. *Chem. Ztrbl.* 42 I, 1240.
- 137.) F. C. Whitmore u. H. S. Rothrock, *J. Amer. chem. Soc.* 55, 1106 (1933).
- 138.) H. Koch u. F. Hilberath, *Brennstoff-Chem.* 22, 135, 145 (1941).
- 139.) E. Krause u. A. v. Grosse, "Die Chemie der metallorg. Verbindungen"
(1937) p. 138.
- 140.) H. Koch u. F. Hilberath, *Brennstoff-Chem.* 21, 185 (1940).
- 141.) G. Egloff, "Physical constants of hydrocarbons" Band I (1939).
- 142.) J. Goubeau u. E. Lell, *Brennstoff-Chem.* 23, 1 (1942).
- 143.) P. Sabatier u. Senderens, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 134, 1127
(1902).
- 144.) L. Fauconau, *Bull. Soc. chim. France*, (5) 4, 58 (1937).
- 145.) E. C. Baughan u. M. Polanyi, *Nature (London)* 146, 685 (1940).
- 146.) A. O. Allen, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 708 (1941) ref. *Chem. Ztrbl.* 41 II,
2668.
- 147.) A. Coenen, Dissertation Aachen 1941.
- 148.) W. Jost u. L. v. Muffling, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 47,
766 (1941).
- 149.) A. A. Wwedenski u. P. J. Iwanikow, *Chem. J. Ser. A (russ)* 4 (66), 975
ref. *Chem. Ztrbl.* 36 I, 310.
- 150.) G. Egloff u. R. E. Schaad, *J. Instn. Petrol. Technologists* 19, 800 (1933).
- 151.) C. O. Tongberg u. F. Johnston, *Ind. Engng. Chem.* 25, 733 (1933).
- 152.) H. Bredereck, G. Lehmann, C. Schönfeld u. E. Fritzsche, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 72, 1414 (1939).
- 153.) F. Fischer u. O. Ringe, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 41, 2017 (1908).
- 154.) R. F. Marschner, *Ind. Engng. Chem.* 30, 554 (1938).
- 155.) H. Velde, *Oel u. Kohle* 37, 143 (1941).
- 156.) *It. P.* 375.265 ref. *Chem. Ztrbl.* 42 I, 2354.
- 157.) A. G. Peterkin, J. R. Bates u. H. P. Broom, *Refiner natur. Gasoline Manufacturer* 18, 504 (1939).
- 158.) Th. Hammerich, *Oel u. Kohle* 37, 148 (1941).
- 159.) W. Dannefelser, *Oel u. Kohle* 38, 363 (1942).
- 160.) G. Stadnikoff u. N. Karakasch, *Brennstoff-Chem.* 17, 86 (1936).

- 161.) W. Taylor, J. chem. Soc. (London) 1937, 1963 (1937).
- 162.) H. J. Waterman, J. J. Leendertse u. G. M. van Schouwenburg, Chim. et Ind. 45, Nr 3 bis, 347 (1941).
- 163.) S. P. Lagerew u. S. F. Babak, Chem. J. Ser. A (russ) 7, 1661 (1937)
ref. Chem. Ztbl. 37 II, 3590.
- 164.) R. Schröter, Angew. Chem. 54, 229, 252 (1941).
- 165.) J. Böseken u. J. Stuurman, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56, 1034 (1937).
J. Stuurman, Dissertation Delft 1938.
J. Böseken u. C. J. A. Hanegraaf, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 61, 69 (1942).
- 166.) J. Böseken u. J. Greup, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58, 528 (1939).
- 167.) L. Balbiano, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 1502 (1909).
- 168.) J. Tausz, Angew. Chem. 32, 233 (1919).
- 169.) G. Hugel u. J. Hibou, Chim. et Ind. 21, Nr 2 bis, 296 (1929).
- 170.) A. Coppens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 44, 907 (1925).
- 171.) E. Ruschenburg, Dissertation Dresden 1939.
- 172.) S. R. Craxford, Brennstoff-Chem. 20, 263 (1939).
- 173.) D. F. Smith, C. O. Hawk u. P. L. Golden, J. Amer. chem. Soc. 52, 3221 (1930).
- 174.) A. Farkas, Trans. Faraday Soc. 35, 906 (1939) ref. Chem. Ztbl. 39 II, 3264.
- 175.) D. D. Eley u. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 178, 429 (1941)
ref. Chem. Ztbl. 42 I, 1215.
- 176.) W. G. Young u. S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 58, 102 (1936).
- 177.) S. E. Birch u. A. E. Dunstan, Trans. Faraday Soc. 35, 1013 (1939) ref.
Chem. Ztbl. 40 II, 1274.
- 178.) D. B. Brooks, F. L. Howard u. H. C. Crafton, J. Res. nat. Bur. Standards 24, 33 (1940).
- 179.) H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927).
- 180.) G. Calingaert, H. Soroos, V. Hnizda u. H. Shapiro, J. Amer. chem. Soc. 62,
1545 (1940) ref. Chem. Ztbl. 41 I, 350.
- 181.) H. Meerwein, P. Hofmann u. F. Schill, J. prakt. Chem. 154, 266 (1940).
- 182.) C. K. Ingold, U. G. Raisin u. C. L. Wilson, J. chem. Soc. (London) 138, 1643 (1936).
- 183.) F. O. Whitmore u. H. H. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 63, 1481 (1941)
ref. Chem. Ztbl. 42 I, 1737.
- 184.) F. v. Rautenfeld u. E. Steurer, Z. physik. Chem. Abt. B 51, 39 (1941).
- 185.) G. M. Schwab u. E. Schwab-Agallidis, Z. physik. Chem. Abt. B 49, 196 (1941).

000364

- 186.) W. Hückel, "Theoretische Grundlagen der organischen Chemie"
Band I, (1940) p. 322.
- 187.) V. Ipatieff u. A. v. Grosse, *J. Ind. Engng. Chem.* 28, 461 (1936).
- 188.) W. Koskoski, H. Thomas u. R. D. Fowler, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 2451 (1941)
ref. *Chem. Ztrbl.* 42 I, 1863.
- 189.) F. C. Whitmore, *Ind. Engng. Chem.* 26, 94 (1934).
- 190.) K. F. Bonhöffer, K. H. Gaib u. O. Reitz, *J. chem. Physics* 7, 664 (1939)
ref. *Chem. Ztrbl.* 40 I, 2142.
- 191.) A. Wachter, *Ind. Engng. Chem.* 30, 822 (1938).
- 192.) C. C. Price u. H. Meister, *J. Amer. chem. Soc.* 61, 1595 (1939).
- 193.) S. V. Lebedew u. A. O. Yakubchik, *J. chem. Soc. (London)* 1928, 2190 (1928).
- 194.) P. D. Caesar u. A. W. Francis, *Ind. Engng. Chem.* 33, 1426 (1941)
ref. *Brennstoff-Chem.* 23, 120 (1942).

Lebenslauf.

Am 25. Juli 1915 wurde ich in K a r w i n (ehemals Tschechoslowakei bzw. Polen) als Sohn des Dipl. Ing. Wilhelm R i c h t e r und seiner Frau Margarete, geb. M e t s c h k o, geboren.

In den Jahren 1925-1933 besuchte ich in Oderberg das deutsche Realgymnasium und legte dort am 13. Juni 1933 die Reifeprüfung ab.

Am 26. September 1933 inskribierte ich an der deutschen Technischen Hochschule in Prag, Abteilung für Chemie. Am 29. Oktober 1935 legte ich daselbst die erste Staatsprüfung, am 29. März 1938 die zweite Staatsprüfung ab.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Brass, Ditz, Gintl, Müttig, Wenzel in Chemie, Zoher in physikalischer Chemie, Čuma in Physik, Gregor in Botanik, Redlich in Mineralogie, Stör in Maschinenkunde und Carda in Mathematik.

Während meines Prager Studiums und nach dessen Abschluss praktizierte ich in folgenden Werken: Witzkowitz Eisenwerke in Witzkowitz, Deutsche Vakuum-Öl A.G. in Bremen-Oslebshausen, Kokerei Lazy der Berggewerkschaft Orlau-Lazy in Lazy.

Im Sommersemester 1938 war ich in dem von Professor Zoher geleiteten physikalisch-chemischen Institute der deutschen Technischen Hochschule zu Prag als Hilfsassistent tätig.

Im Jahre 1938 meldete ich mich freiwillig zur deutschen Wehrmacht und wurde am 10. Januar 1939 zum A.R. 73 nach Weimar einberufen.

Am 12. September 1939 verunglückte ich beim Einsatz vor Warschau als Krad-Melder und wurde am 4. 10. 1940 als Kriegsbeschädigter der Verschrtenstufe II aus dem Wehrdienstverhältnis entlassen.

Von September 1940 bis Juni 1942 war ich mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigt, die ich am Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr auf Anregung und unter Anleitung der Herren Geh. Reg.-rat Prof. Dr. Franz F i s c h e r und Dr. Herbert K o c h durchführte.