

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des  
§ 63 NStGB. In der Fassung des Gesetzes  
vom 24. 4. 34 (RGBl. I S. 341 ff.)

**Synthetische Flugschmieröle aus  $\alpha$ -Olefinen**

Verantwortung über verschrieben, bei Kopie-  
fäbungen als "Geheim"

2. Haftung unter Verantwortung des  
Erschaffers unter geübtem Verschleiß

Von H. S u i d a und J. H a u r

(Aus dem Institut für Technische Chemie organischer Stoffe  
der Technischen Hochschule Wien).

(Eingegangen am 10. April 1942)

Über die Polymerisation einheitlicher Olefine mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen liegen nur recht beschränkte Angaben vor. F. W. S u l l i -  
v a n J r., V. V o o r h e e s, A. W. H e e l y und R. V. S h a n k l a n d  
1 polymerisierten unter anderem Hexen- (1), Octen- (1) und Ceten mit  
Aluminiumchlorid unter Bedingungen (21 bis 93°C), die zur Bildung hoch-  
viskoser Öle geeignet sind. Ihre Ergebnisse waren nicht untereinander  
vergleichbar und auch durchaus nicht befriedigend. Denn der Vergleich  
der Viscositätsindizes der Polymerisate von Hexen- (1), Octen- (1),  
Ceten = 91, 104, 138 war unzulässig, solange die Stockpunkte sich grö-  
ßenordnungsgemäß unterschieden (-38, -29, +7!). Die Autoren fanden,  
daß der hohe Stockpunkt der Cetenpolymerisate nicht durch einen ge-  
wissen Gehalt an hochschmelzendem Paraffin bewirkt wird, sondern daß  
dieser hohe Stockpunkt eine charakteristische Eigenschaft des synthe-  
tischen Produktes und eine Folge der langen unverzweigten Ketten sei.  
Wie weiter unten gezeigt wird, trifft diese Behauptung nicht zu. Diese  
Arbeit liefert somit keine befriedigende Antwort auf die Frage: Welche  
Kettenlänge des  $\alpha$ -Olefins liefert die Polymerisate mit den günstigsten  
Eigenschaften? Die Polymerisation erfolgte in starker Verdünnung mit  
Benzin, die Olefine waren aus den Alkoholen durch katalytische Dehy-  
dratation über Aluminiumoxyd hergestellt worden. Über die Reinheit und  
die Konstanten der Ausgangsolefine wird nichts mitgeteilt.

Seit dieser Arbeit aus einem Entwicklungslaboratorium der ameri-  
kanischen Ölindustrie hat man sich auch in Deutschland mit dem Problem  
befaßt, die richtigen Bausteine und Aufbaumethoden für synthetische  
Öle höchster Qualität zu finden. Besonders im Ölforschungslaboratorium  
der I. G. F a r b e n i n d u s t r i e und im K o h l e n f o r -  
s o h u n g s i n s t i t u t M ü l h e i m ist in dieser Richtung  
viel gearbeitet worden [2].

Die aus diesen Arbeiten gewonnenen Erkenntnisse sind sehr bemerkens-  
wert, wenn sie auch nicht über Olefine mit mehr als C<sub>8</sub> hinausrei-  
chen.

1. Vor allem konnte eindeutig festgestellt werden, daß die Lage  
der Doppelbindung im Ausgangsolefin den Charakter der daraus gewinn-  
baren Polymerisate entscheidend beeinflusst. Die Olefine mit endstän-  
diger Doppelbindung ( $\alpha$ -Olefine) ergeben die Öle mit den besten Eigen-  
schaften. Je mehr die Doppelbindung gegen die Molekülmitte rückt,  
desto ungünstiger werden die Eigenschaften der Polymerisate.

2. Eine analoge Gesetzmäßigkeit ergab sich bei Kettenisomeren.  
Die günstigsten Ergebnisse liefern die unverzweigten Olefine; mit zu-  
nehmender Verzweigung der Kette gehen die Polymeriseigenschaften zu-  
rück.

3. Mit zunehmender C-Zahl des Olefins wird die Viscositätsstemp-  
raturkurve des gewonnenen Polymerisates flacher.

4166

Diese Erkenntnisse sind ohne weiteres verständlich, wenn man bedenkt, daß die Moleküle der Polymerisate gedrängter, dichter werden und sich immer mehr der Kugelgestalt nähern müssen, wenn 1. die Doppelbindung vom Ende des Olefinmoleküls gegen die Mitte rückt, 2. das Olefin selbst schon eine stark verzweigte Kette besitzt, und wenn 3. das Ausgangsolefin eine kürzere Kette aufweist.

Die Tatsache kommt bei den Polymerisaten von F. H i l b e r a t h (Diss. S. 63, Tafel 10) noch nicht ganz klar zum Ausdruck, weil eine der Voraussetzungen für die Vergleichbarkeit von Polymerisaten ein annähernd gleicher Polymerisationsgrad ist. Tatsächlich aber zeigt das polymerisierte Hexen-(1) ein mittleres Mol.Gew. von etwa 1100, dagegen das polymerisierte Hexen-(2) ein solches von etwa 400.

Da auswertbares Vergleichsmaterial nur bis  $C_8$  vorliegt, bleibt die Frage offen, wie sich der Vergleich bei Olefinen mit noch längerer Kette gestaltet.

Eine Lücke der Erkenntnisse besteht auch darin, daß bei der Bewertung und beim Vergleich der Olefinpolymerisate die Bedeutung der S t o c k p u n k t e und der A l t e r u n g s b e s t ä n d i g k e i t übersehen wurde. Ferner wurden die Polymerisationen nicht auf ein bestimmtes Produkt (Autoöl, Flugschmieröl usw.) in bestimmtem Viskositätsbereich abgestellt, sondern Ole aus verschiedensten Anwendungsbereichen (Viskositäten) hergestellt und zum Teil untereinander verglichen. Schließlich wurde meist eine einmal gewählte Polymerisationsmethode beibehalten. Es sind aber nicht nur die Polymerisationstemperatur und -dauer, sondern auch andere Polymerisationsbedingungen - auch bei Anwendung desselben Katalysators - für den Ausfall bzw. die Eigenschaften des Produktes maßgeblich, wie etwa der Grad der Verdünnung und die Art der Verdünnungsmittel.

Die nachfolgende Studie befaßt sich damit, möglichst einheitliche  $\alpha$ -Olefine  $C_6-C_{18}$  unter vergleichbaren Bedingungen zu polymerisieren, die Polymerisate nach technischen Regeln auf vergleichbare Flugschmierölkonzentrate neben Destillaten aufzuarbeiten, die Eigenschaften der raffinierten (entharzten) Konzentrate (Destillate) festzustellen und mit den Eigenschaften bisher beschriebener bzw. gebräuchter Flugschmieröle zu vergleichen. Die gewonnenen Produkte sind vorerst nur als Modelle anzusehen, solange technisch gangbare Wege für die Herstellung der Ausgangsolefine fehlen.

Es galt also vorerst, die benötigten Olefine, Hexen-(1), Dodecen-(1), Ceten-(1), Octadecen-(1) in genügender Menge und Reinheit herzustellen. Als Ausgangsmaterial dienten die von Th. Schuchardt, Görlitz bezogenen primären Alkohole, Hexanol-(1), Dodecanol-(1), Hexadecanol-(1) und Octadecanol-(1) in gereinigtem Zustande.

Die Dehydratisierung dieser Alkohole wurde einerseits durch katalytische Wasserabspaltung im Dampfzustand über verschiedenen Katalysatoren bei möglichst niedriger Temperatur, andererseits durch spaltende Destillation ihrer Palmitinsäureester versucht. Für die katalytische Wasserabspaltung diente ein etwa 4m langes, aufrecht stehendes, mit dem betreffenden Katalysator gefülltes, elektrisch beheiztes, 32 mm weites Silberrohr, dem oben ein elektrisch beheizter Verdampfer mit ebenso beheiztem Zulaufgefäß vorgeschaltet war; zwischen Zulaufgefäß und Verdampfer befand sich ein Spindelventil zur Regulierung des Zulaufes. Die Temperatur in allen Teilen des Apparates wurde mit Thermo-Elementen gemessen. Am unteren Ende des Rohres waren gekühlte Vorlagen und Spiralwaschgefäße, schließlich eine Gasuhr, bzw. eine Vakuumpumpe angeschlossen.

Für die Herstellung von Hexan eignete sich am besten engporiges Kieselgel (6-8 mm) bei einer Kontakttemperatur von 290°. Andere Katalysatoren und die Esterspaltung ergaben ungünstigere Resultate, bzw. auch bei niedrigerer Spalttemperatur vorwiegend Hexan-(2) oder-(3).

Für die Herstellung von Dodecan, Ceten und Octadecan eignete sich am besten ein Katalysator nach DRL, 583 564, hergestellt aus A-Kohle "Carbotox" mit Phosphorsäure. Bensorben-Kohle ergab wesentlich schlechtere Ausbeuten. Gearbeitet wurde bei 350° und unter einem Vakuum von 200-25 Torr. Bei den oben angegebenen Temperaturen war die Umsetzung jeweils genügend weitgehend, andererseits wurden Zersetzungen unter Bildung permanenter Gase, die bei nur wenig höherliegenden Temperaturen eintreten, vermieden.

Ceroxyd auf Bimsstein, bzw. andere versuchsweise verwendete basische Katalysatoren benötigten höhere Temperaturen und lieferten wesentliche Gasmengen, oder waren kaum wirksam.

Diese Befunde sind um so bemerkenswerter, als Kieselgelkontakte für solche Zwecke unseres Wissens im Schrifttum erst von A. R o l l e t und H. M a u r e r - S t r o h 3 erwähnt werden und anscheinend relativ niedermolekulare Alkohole (Hexanol) schonender dehydratisieren als alle bisher sonst verwendeten Kontaktmassen. Bei höhermolekularen Alkoholen sind dagegen Phosphorsäure-A-Kohle-Kontakte wesentlich wirksamer als Kieselgel und alle bisher meist verwendeten basischen Kontakte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ceroxyd, Thoroxyd u.a.)

Die Esterspaltung ist bei höhermolekularen Alkoholen (Palmitate von C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub>-Alkoholen) anscheinend schonender als die Kontaktspaltung überhaupt. Es reichen tiefere Temperaturen hin und somit wird die Wanderung der Doppelbindung vom Molekülende gegen die Molekülmitte und die Bildung verzweigter Isomere vermieden oder zurückgedrängt. Daß diese Vorgänge in geringerem oder stärkerem Ausmaße stets verlaufen ergibt die Untersuchung der Roholefine.

Schon A. K i r r m a n n 4 hat darauf verwiesen, daß vollständig reine α-Olefine überhaupt nur durch Synthese erhalten sind. Die Untersuchung von A. W. S c h m i d t, V. S c h o e l l e r und K. E b e r l e i n 5] beweist dies an einer Reihe synthetisch gewonnener α-Olefine.

Bei den von uns hergestellten Hexen konnten wir durch Feinfraktionierung zeigen, daß auch unter den mildesten Dehydratisierungsbedingungen aus reinem Hexanol-(1) ein Gemisch der Bindungsisomeren Hexene (-1, -2, -3) mit kettenisomeren Hexenen entsteht. Nach der erhältlichen Menge Hexen-(1) läßt sich geradezu die Wirksamkeit des Dehydratisierungskatalysators bestimmen. Während z.B. über Kieselgel etwa 21 % Hexen-(1) neben allen möglichen Isomeren entstand, wurden bei mildester Anwendung von A-Kohle-Phosphorsäure-Katalysator nur etwa 10 % Hexen-(1), über Ceroxyd-Bimsstein überhaupt kein Hexen-(1), sondern vorwiegend Hexen-(3) neben Hexen-(2) erhalten. Die Esterspaltung lieferte vorwiegend Hexen-(2).

Bei den höhermolekularen Olefinen versagt jedoch die Methode der Feinfraktionierung bei ihrem derzeitigen Stand der Entwicklung nicht bloß wegen der hohen Siedepunkte, sondern in erster Linie wegen der äußerst geringen Siedepunktunterschiede zwischen den nächstliegenden Isomeren, z.B. zwischen Ceten-(3) und Ceten-(4) usw. Will man daher den Weg der Synthese vermeiden, so bleibt nur übrig, die schonendste Spaltmethode (hier die Spaltung der Palmitate der Alkohole) zu verwenden und sich mit einem v o r w i e g e n d aus unverzweigten Olefin-(1) bestehenden Produkt zu begnügen [5].

Zum Vergleich haben wir Handelsparaffin katalytisch über Ceroxid-Bimsstein-Kontakt dehydriert [7]. Das Spaltprodukt wurde entparaffiniert und so wie die einheitlichen Olefine als Ausgangsmaterial für Schmieröle verwendet.

Die Polymerisation der Olefine wurde nach einer Reihe von Versuchen unter starkem Rühren mit 3 % Aluminiumchlorid (resublimiert) anfangs unter starker Kühlung in 50 - 70 Std. so durchgeführt, daß die Temperatur 20° niemals überschritten wurde. In der Regel erfolgte sie in Gegenwart einer beschränkten Menge Tetrachlorkohlenstoff als Aktivator für das Aluminiumchlorid [8]. Andere Aktivatoren wirkten ungünstig. In einem Vergleichsfall wurde  $\text{CO}_2$  fortgelassen, die anderen Bedingungen aber gleichgehalten. In diesem Falle (Ceten) wurde ein Polymerisat annähernd gleicher Eigenschaften mit wesentlich höherem Stockpunkt erhalten.  $\text{CO}_2$  drückt also den Stockpunkt der Polymerisate wesentlich herab.

Wesentlich verschieden von den bisher bekanntgewordenen Polymerisaten erfolgt die Aufarbeitung der Rohpolymerisate:

Die Rohpolymerisate wurden nach Entfernung des Katalysators (verd. Salzsäure, Wasser, Trocknen) bei einem Vakuum von 12 Torr bis 200° Dampftemperatur abgetropft; dieses erste Konzentrat wurde jeweils am dreistufigen Molekularverdampfer bei 0,001 Torr auf ein Konzentrat und drei Seitenstromdestillate verarbeitet. Die Einstellung der Heizung wurde so gewählt, daß das Konzentrat eine Viskosität von etwa 20 bis 25° E (50°) zeigte; durch Raffination mit Adsorptionserde konnten dann Raffinate von etwa 18 bis 22° E/50° erhalten werden, die Flugschmierölen entsprechen.

Die aus Hexen-(1), Dodecen-(1), Hexadecen-(1), Octadecen-(1), aus einer Mischung Hexen-(1) + Octadecen-(1) im Verhältnis 1 : 1 und aus Olefingemisch (Paraffindehydrierung) erhaltenen raffinierten Flugschmierölkonzentrate mit Viskositäten 18 bis 22° E/50° zeigten durchwegs Flammpunkte von über 310°, die Verseifungszahl 0, eine Neutralisationszahl von höchstens 0,01, keinen Aschegehalt, keinen Hartasphalt, Stockpunkte von -13° bis -15° und einen Conradsonwert von 0,31 bis 0,63 (vgl. Tafel 11/12 im Versuchsteil).

Die Öle aus Dodecen-(1), Hexadecen-(1) und Octadecen-(1) zeigen Polhöhen von 1,42, 1,33, 1,34 bzw. Viskositätsindizes von 122, 126, 126.

Das Öl aus Hexen-(1) hatte eine Polhöhe von 2,01, Viskositätsindex 86,8 [9], das Mischpolymerisat (Hexen/Octadecen) 1,76 bzw. 105, das Öl aus Olefingemisch 1,51 bzw. 117.

Man sieht deutlich, daß die  $\alpha$ -Olefine mit längerer Kette die besseren Öle liefern, daß Mischpolymerisate annähernd die Mittelwerte zwischen den Eigenschaftswerten der Polymerisate aus den Komponenten, und daß Olefingemische aus Paraffin [10] keine so hochwertigen Öle liefern als reine  $\alpha$ -Olefine. Diese Ge d a n k e n sind im Wesentlichen schon früher geäußert worden; der experimentelle Beweis für die höhermolekularen Olefine fehlte jedoch.

Die zugehörigen, nicht raffinierten Destillate, z.B. diejenigen von Charakter eines Winterautodies (Viskosität 5 bis 8° E/50°) zeigen noch wesentlich bessere Eigenschaften: Bei genügend hohen Flammpunkten (250°) werden Polhöhen von etwa 1,3 bzw. Viskositätsindizes von 136 und Stockpunkte von -15° erreicht; die Conradsonwerte liegen unter 0,05.

In beiden Fällen (Konzentrate und Destillate) läßt sich Doppelbindung in der Menge von 0,75 bis 1,1 bezogen auf das jeweilige mittlere

Molekulargewicht durch Wasserstoffanlagerung mit Pd auf BaSO<sub>4</sub> nach S k i t a nachweisen. Diese Menge entspricht durchaus der erwarteten Restdoppelbindung in den Polymerisaten.

Die Wirkung dieser Restdoppelbindung ist aber bei den D e n t i l l a t e n und K o n z e n t r a t e n eine gänzlich verschiedene.

Während die unraffinierte Destillate mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 750 ungesättigt der vorhandenen Restdoppelbindung den strengsten Anforderungen der Alterungsbeständigkeit (British Air Ministry Test 12 Std. 200°; Zunahme des Conradswertes unter 1 % abs. und der Viskosität unter 100 % rel) genügen, zeigen die mit Bleicherde raffinierten (entharzten) Konzentrate (mittleres Molekulargewicht etwa 950) eine nicht zureichende Alterungsbeständigkeit.

Hydriert man jedoch ein solches Konzentrat nach S k i t a bis zum Verschwinden der Doppelbindung, so ändern sich die übrigen Eigenschaftswerte zwar kaum, die Alterungsbeständigkeit dagegen wird hervorragend gut.

Das bloße Vorhandensein einer Restdoppelbindung ist also für sich noch nicht Ursache für gute oder mangelhafte Alterungsbeständigkeit.

Ebensowenig gibt die Höhe des Conradswertes einen Hinweis auf bessere oder schlechtere Alterungsbeständigkeit. Denn das Konzentrat änderte seinen Conradswert durch die Hydrierung nur von etwa 0,6 % auf 0,5 %, also nicht größenordnungsgemäß, trotzdem wurde die gleiche hohe Alterungsbeständigkeit erzielt wie bei den Destillaten mit einem Conradswert von unter 0,05 %.

### Versuche [11].

#### H e x a n.

Aus Hexanol-(1) durch Wasserabspaltung im Kontaktrohr über Kieselgel, Carboxy-Phosphorsäure, Ceroxyd-Bismstein, Ceroxyd-Magnesia; Fraktionierung über einer Feinfraktionierkolonne nach J a n t s e n - H i l b e r a t h [2], Rücklaufverhältnis 1 : 10.

|                           | Kieselgel | Phosphorsäure-Carboxy | Ceroxyd-Bismstein | Ceroxyd-Magnesia |
|---------------------------|-----------|-----------------------|-------------------|------------------|
| Verlauf Gew. % *)         | 9,5       | 11,95                 | 7,2               | 0                |
| Hexan-(1)                 | 21,3      | 10,23                 | 6                 | 0                |
| Hexan-(2)                 | 20,5      | 40,04                 | 19,7              | 0                |
| Hexan-(3)                 | 25,7      | 20,03                 | 23,8              | 0                |
| Zwischenfraktionen Gew. % | 11,5      | 7,78                  | 40,33             | 0                |
| nicht anweisbar Gew. %    | 11,7      | gel 9,63              | 8,87              | -                |
| unveränderter Alkohol     | -         | -                     | -                 | 99 Gew. %        |

\*) vom Rohhexan.

Tabelle 1

Tabella 2

|                                | Kieselgel-<br>katalysator | Phosphorsäure-<br>Carbotox | Ceroxyd-<br>Bimsstein | Ceroxyd-<br>Magnesia |
|--------------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------|
| Hexen-(1) Gew. % <sup>x)</sup> | 11,4                      | 5,02                       | 0                     | 0                    |
| Hexen-(2) "                    | 10,82                     | 17,0                       | 8,2                   | 0                    |
| Hexen-(3) "                    | 13,62                     | 9,75                       | 9,89                  | 0                    |
| unveränd.<br>Alkohol "         | 13,4                      | 17,8                       | 49,7                  | 99                   |
| Dehyd.<br>Temperatur           | 290°C                     | 200°C                      | 480°C                 | 520°C                |

x) Die Gewichtsprocente sind hier auf die eingesetzte Alkoholmenge bezogen

Tabella 3

|                               |                              | Hexen-(1) | Hexen-(2)<br>(cis-trans) | Hexen-(3)<br>(cis-trans) |
|-------------------------------|------------------------------|-----------|--------------------------|--------------------------|
| gefunden                      | Kp <sub>760</sub>            | 63,5°     | 67,8°                    | 66,6°                    |
|                               | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | 1,3885    | 1,3951                   | 1,3950                   |
|                               | D <sub>4</sub> <sup>20</sup> | 0,6749    | 0,6790                   | 0,6789                   |
| G. Egloff 12                  | Kp <sub>760</sub>            | 63,5°     | 68,0 - 69,5°             | 66,28 - 66,9°            |
|                               | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | 1,3886    | 1,3950-1,3990            | 1,3942-1,3947            |
|                               | D <sub>4</sub> <sup>20</sup> | 0,6747    | 0,6792 (23,3°)           | 0,6775-0,6802            |
| H. Koch u.<br>F. Hilberath 13 | Kp <sub>760</sub>            | 63,6°     | 68,1 - 68,8°             | ---                      |
|                               | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | 1,3880    | 1,3952-1,3971            | ---                      |
|                               | D                            |           |                          |                          |

Hexanol-(1)-palmitat aus Hexanol-(1) und Palmitinsäurechlorid, aus Alkohol umkristalliert (noch nicht beschrieben, Fp = 19°; D<sub>20</sub> = 0,8488; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4393). Löst sich durch wiederholtes Destillieren bei Normaldruck zu Hexen spalten. Das Hexen besteht zum größten Teil aus Hexen-(2) und enthält kaum Hexen-(1).

Rohhexen, hergestellt über Kieselkontakt, wurde mit Palladium auf Bariumsulfat in der Schüttelzelle mit Wasserstoff hydriert, das hydrierte Produkt noch mit Mercuriacetat nach Angabe von H. Koch und F. Hilberath [14] behandelt, dann dreimal feinfraktioniert.

Aus 106 ccm Hexangemisch wurden erhalten:

|                             |                     |
|-----------------------------|---------------------|
| 68,4 ccm Hexan              | 64,7 Vol. %         |
| 5 ccm 3-Methylpentan        | 4,7 Vol. %          |
| 3 ccm 2,3-Dimethylbutan     | 2,8 Vol. %          |
| 21,4 ccm Zwischenfraktionen | 19,1 Vol. %         |
| 8,2 ccm nicht ausweisbar    | 8,7 Vol. %          |
| <u>106,0 ccm</u>            | <u>100,0 Vol. %</u> |

Durch Integration der Siedekurve nach U. v. Weber 15 errechnen sich:

- 66,2 Vol.-% unverzweigte Kohlenwasserstoffe
- 30,7 Vol.-% einfach verzweigte Kohlenwasserstoffe
- 3,07 Vol.-% zweifach verzweigte Kohlenwasserstoffe,

was mit Obigem annähernd übereinstimmt.

Tabelle 4

|                   | gefunden          |                              | nach G. Egloff    |                              |
|-------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|
|                   | Kp <sub>760</sub> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Kp <sub>760</sub> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> |
| Hexan             | 68,6°             | 1,3750                       | 68,8°             | 1,3750                       |
| 3-Methylpentan    | 63,2°             | 1,3766                       | 63,2°             | 1,3765                       |
| 2,3-Dimethylbutan | 57,9°             | —                            | 58°               | 1,3749                       |

2-Methylpentan konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.  
 2,2-Dimethylbutan war im Gemisch nicht vorhanden.

Tabelle 5

| Es ergeben bei der Hydrierung:   |                   |                         |
|--|-------------------|-------------------------|
| Hexan-(1)<br>Hexan-(2)<br>Hexan-(3)  | Hexan             | Kp <sub>760</sub> 68,8° |
| 2-Methylpenten-(1)<br>2-Methylpenten-(2)<br>4-Methylpenten-(1)<br>4-Methylpenten-(2) | 2-Methylpentan    | Kp <sub>760</sub> 60,2° |
| 3-Methylpenten-(1)<br>3-Methylpenten-(2)<br>2-Aethylbuten-(1)                        | 3-Methylpentan    | Kp <sub>760</sub> 63,2° |
| 2,3-Dimethylbuten-(1)<br>2,3-Dimethylbuten-(2)                                       | 2,3-Dimethylbutan | Kp <sub>760</sub> 58°   |
| 3,3-Dimethylbuten-(2)<br>3,3-Dimethylbuten-(1)                                       | 2,2-Dimethylbutan | Kp <sub>760</sub> 49,7° |

Die Isolierung von Hexan, 3-Methylpentan und 2,3-Dimethylbutan aus hydriertem Rohhexan beweist eindeutig, daß bei der Hexanherstellung aus Hexanol-(1) schon bei niedrigen Temperaturen neben Bindungsisomeren auch Kettenisomere entstehen.

Für die Polymerisation wurde nur Hexan-(1) verwendet.

## D o d e c e n.

Verwendet wurde reiner Laurylalkohol der Deutschen Hydrierwerke (Fp = 23°). Gespalten wurde über Aktivkohle-Phosphorsäurekontakt bei 350° und 200 Torr Druck. Der Umsatz war fast quantitativ, Gas wurde nicht beobachtet.

Ferner wurde der Palmitinsäureester [16] hergestellt (Fp = 41°) und dieser bei 200 Torr und etwa 160 bis 170° gespalten.

Die erhaltenen Dodecene wurden im Vakuum rektifiziert.

Tabelle 6

| Kennzahlen für Dodecen-(1)   |                     |                |                 |        |
|--|---------------------|----------------|-----------------|--------|
|  | Kp                  | D <sub>4</sub> | n <sub>D</sub>  | Fp     |
| Eigene Werte<br>Kontaktspaltung  | 15 Torr<br>95,5°    | 20°<br>0,7590  | 20°<br>1,4322   | -34°   |
| Eigene Werte<br>Esterspaltung  | 15 Torr<br>95,5°    | 20°<br>0,7601  | 20°<br>1,4329   | -33,6° |
| F. K r a f f t [16]<br>Esterspaltung   | 15 Torr<br>96°      | 30°<br>0,7511  | —               | -31,5° |
| E. B. E v a n s [17]<br>Kontaktspaltung                                      | —                   | 20°<br>0,7600  | 20°<br>1,4338   | —      |
| A. M a n a n [18]  | 3 Torr<br>86,5°     | 20°<br>0,7605  | 20°<br>1,4304   | —      |
| A. W. S c h m i d t u. M i t a r b e i t e r [15]<br>Synthese                | 11 Torr<br>89-89,5° | 20°<br>0,7582  | 20°<br>1,4308   | -33,6° |
| A. K r a s s i l c h i k [19]  | 15 Torr<br>95,5°    | 15°<br>0,7621  | 21,5°<br>1,4326 | —      |
| F. J o s t e s u. W. B a r t e l s [20]<br>gekauft v. Deutsch. Hydrierwerken | 760 Torr<br>90-91°  | 20°<br>0,7598  | 20°<br>1,4319   | —      |
| A. P i o t e t u. J. P o t o k [21]  | 760 Torr<br>213°    | 20°<br>0,7598  | —               | —      |
| G. E g l o f f [12]<br>Mittelwerte   | —                   | 20°<br>0,7600  | 20°<br>1,4327   | -31,5° |

Die eigenen Werte liegen günstiger als die Mittelwerte von G. E g l o f f und ungünstiger als die Werte von A. W. S c h m i d t und M i t a r b e i t e r. Da man das synthetische Dodecen-(1) als das reinste ansehen muß, so enthält ~~man~~ das von uns hergestellte Dodecen-(1), so wie alle anderwärts beschriebenen, zweifellos gewisse Mengen an Bindungsisomeren.



## Hexadecan (Ceten).

Verwendet wurde reiner Getylalkohol. Gespalten wurde über Aktivkohle-Phosphorsäure bei 360° und 25 Torr Druck. Der Umsatz war fast quantitativ; Spaltgase entstanden nicht.

Ferner wurde der Palmitinsäureester (Fp = 53°) hergestellt und dieser durch Destillation über einen Destillieraufsatz bei 18 Torr Druck gespalten. Das Rohseten wurde einigemale bei 15 Torr fraktioniert.

Tabelle 7

| Kennzahlen für Hexadecan-(1)                       |                       |                |                |           |
|--|-----------------------|----------------|----------------|-----------|
|  | Kp                    | D <sub>4</sub> | D <sub>D</sub> | Fp        |
| Eigene Werte<br>Kontaktspaltung                    | 15 Torr<br>155°       | 20°<br>0,7840  | 20°<br>1,4420  | -4,5°     |
| Eigene Werte<br>Esterspaltung                      | 15 Torr<br>155°       | 20°<br>0,7833  | 20°<br>1,4419  | -3°       |
| F. Krafft [16]<br>Esterspaltung                    | -                     | -              | -              | +4,0-4,1° |
| A. Haman [18]                                      | 15 Torr<br>145°       | 20°<br>0,7830  | -              | -         |
| H.I. Waterman u.<br>Mitarb. [22]                   | -                     | 20°<br>0,7821  | 20°<br>1,4414  | -         |
| H.I. Waterman u.<br>Mitarb. [23]                   | 15,5 Torr<br>157,5°   | 20°<br>0,7825  | 20°<br>1,4419  | +2,2°     |
| W.E. Messer [24]<br>Walrat b. 300-400 Torr         | 21 Torr<br>163°       | 25°<br>0,779   | -              | +4°       |
| E.B. Evans [17]<br>Walrat-Dest.                    | 11,5 Torr<br>158+1°   | 20°<br>0,7827  | 20°<br>1,4418  | -         |
| H. Gault u. Mitarb. [25]<br>Walrat-Dest.           | 15 Torr<br>150-160°   | 20°<br>0,781   | 20°<br>1,4407  | +3,5°     |
| S.L. Langedijk u.<br>Mitarb. [26]<br>Esterspaltung | 15 Torr<br>154,5-155° | -              | 20°<br>1,4411  | +4,0-4,1° |
| B.T. Brooks u. Mit-<br>arb. aus Walrat [27]        | 18 Torr<br>130-150°   | -              | -              | -         |
| W.F. Paraghen u.<br>Mitarb., aus Walrat [28]       | 10 Torr<br>125-145°   | -              | -              | -         |
| G. Egloff [12]<br>Mittelwerte                      | -                     | 20°<br>0,7835  | 20°<br>1,4417  | +4°       |

Einwandfreie Werte für Hexadecen-(1) sind nicht bekannt; die bekannten und gefundenen Werte streuen merkbar; es ist anzunehmen, daß alle bisher hergestellten Octene neben Hexadecen-(1) wesentliche Mengen der Bindungsisomeren enthalten; Klarheit kann hier nur die synthetische Herstellung von reinem Hexadecen-(1) schaffen, welche Arbeit bei uns im Gange ist.

**O c t a d e c e n .**

Verwendet wurde reiner Octadecylalkohol (Fp = 59°). Gespalten wurde über Aktivkohle-Phosphorsäure bei 350° und 25 Torr Druck; die Umsetzung war praktisch vollständig; Spaltgase entstanden nicht.

Der Palmitinsäureester (Fp = 59°) wurde bei 18 Torr Druck gespalten. Die Trennung von Palmitinsäure erfolgte mit Petroläther und alkoholischer Kalilauge; der Petrolätherauszug wurde mit Alkohol ausgeschüttelt, das Octadecen wiederholt bei 15 Torr Druck fraktioniert.

Tabelle 8

| Kennzahlen für Octadecen-(1)  |                     |                |                |       |
|---|---------------------|----------------|----------------|-------|
|   | Kp                  | D <sub>4</sub> | n <sub>D</sub> | Fp    |
| Eigene Werte<br>Kontaktspaltung                                       | 15 Torr<br>179°     | 35°<br>0,7789  | 25°<br>1,4440  | -     |
| Eigene Werte<br>Esterspaltung   | 15 Torr<br>179°     | 35°<br>0,7793  | 25°<br>1,4447  | 18,5° |
| F. K r a f f t [16]<br>Esterspaltung                                  | 15 Torr<br>179°     | -              | -              | 18°   |
| H. G a u l t u. Mitarb.<br>aus Walrat [25]                            | 15 Torr<br>175-180° | 20°<br>0,7793  | 20°<br>1,4456  | 18°   |
| M. V. D o v e r u. Mitarb.,<br>Stearinsr. Ester, 120-140 Torr<br>[28] | 10 Torr<br>174°     | 20°<br>0,7834  | -              | 18°   |
| K. H. M a y e r u. Mitarbeiter,<br>aus Benzol d. Dest. [30]           | 18 Torr<br>178-180° | -              | -              | 18°   |
| S. C. C o r r a t h e r s [31]  | 15 Torr<br>179°     | -              | -              | -     |
| G. E g l o f f, Mittelwerte [12]                                      | -                   | -              | -              | 18°   |

Auch für Octadecen-(1) fehlt jeder Beweis für die Einheitlichkeit; Bindungsisomere sind zweifellos in gewisser Menge vorhanden; synthetisch wurde Octadecen-(1) nicht hergestellt.

Olefine aus Handelsparaffin.

Dehydriert wurde Handelsparaffin:  $D_{20}^{20} = 0,811$ ; Siedebeginn bei 4 Torr  $134^{\circ}$ ; mittl. Molgewicht 337; Erstarrungspunkt (Shukow)  $51^{\circ}$ ; Jodzahl 2,7.

Unterhalb  $500^{\circ}$  wurden nur 10 bis 15 % des dampfförmigen Paraffins umgesetzt; oberhalb  $535^{\circ}$  entstanden vorzugsweise leichtflüchtige, niedermolekulare Reaktionsprodukte.  $535^{\circ}$  als mittlere Kontakttemperatur bei Anwendung von Ceroxyd auf Bimstein und 15 Torr Druck zeigte die günstigsten Ergebnisse.

Das Paraffin wurde in elektrisch geheizten Vorratsgefäß aufgeschmolzen und durch ein Spindelventil mit einer Geschwindigkeit von 2 cm/Minute in den unter Vakuum stehenden, auf  $510^{\circ}$  geheizten Verdampfer/tropfen gelassen, von wo die Dämpfe unmittelbar in den Kontaktraum strömten; das in den Vorlagen gesammelte Reaktionsprodukt wurde durch mäßiges Ausfrieren von den festen Bestandteilen befreit, die flüssigen Anteile durch Abdampfen bis  $K_p = 220^{\circ}$  (Normaldruck) von den spaltbenzinartigen Anteilen abgetrennt.

Die so erhaltenen Olefine mußten im Bereich von etwa  $C_{12}$  bis  $C_{20}$  liegen. Gefunden wurde:  $K_p = 102$  bis  $212^{\circ}$ ; Stockp. (40-mm-Rohr)  $+ 6,7^{\circ}$ ; Jodzahl 130,2;  $D_{20}^{20} = 0,8010$ ; mittleres Molgewicht 242 (aus Naphthalin).

Polymerisation der Olefine.

Vorversuche mit Hexadecen bei 20 bis  $125^{\circ}$  mit 3 bis 5 %  $AlCl_3$ , innerhalb 3 bis 50 Stunden, ohne Verdünnung unter Verdünnung mit Nitrobenzol, Pyridin,  $CCl_4$ , ergaben:

1. Daß in allen Fällen prinzipiell gleichartige Rohpolymerisate mit annähernd gleicher  $D_{20}^{20}$  entstanden.

2. Daß Nitrobenzolsatz die Reaktion stark hemmt, Pyridin die Reaktion praktisch verhindert, Tetrachlorkohlenstoff die Reaktion nur sehr wenig verzögert.

3. Daß höhere Temperaturen den Umsatz verstärken, die Viskositäts-temperaturkurve in geringem Maße steiler machen.

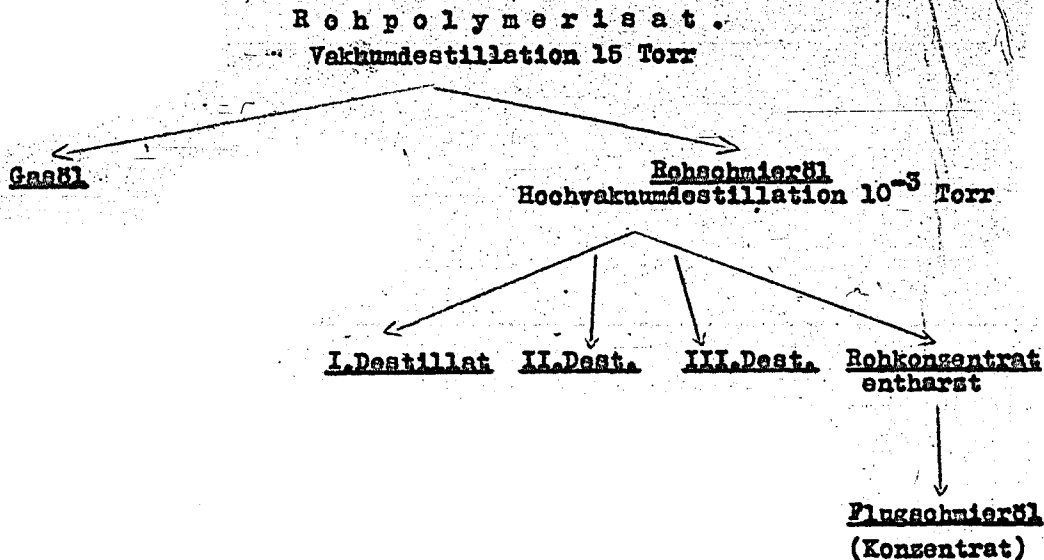
4. Daß Tetrachlorkohlenstoff wesentlich tiefer liegende Stockpunkte hervorruft.

5. Die Schwankungen der Dichten betragen nicht mehr als 5 Einheiten der 4. Dezimalstelle; die Schwankungen der Viskositätsindizes lagen innerhalb 125,4 bis 131; die Schwankungen der Stockpunkte dagegen zwischen  $-5^{\circ}$  bis  $-18^{\circ}$  (bei den Konzentrationen aus obigen Versuchen).

Aus diesen Gründen wurde bei den Hauptversuchen bei  $20^{\circ}$  in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff, in einem Versuchsfall ohne Tetrachlorkohlenstoff polymerisiert.

Bei den Hauptversuchen wurden für 3 g  $AlCl_3$ , 60 cc  $CCl_4$  verwendet und vom Olefin 3 %  $AlCl_3$ . Es wurde unter Luftabschluß stark gerührt, anfangs zur Erhaltung der Temperatur stark mit fließendem Wasser gekühlt. Bei Hexan-(1) mußte die Reaktionsdauer von 50 auf 80 Stunden erhöht werden, um einigermaßen gleiche Viskosität zu erreichen.

Die Polymerisate wurden mit verdünnter Salzsäure gut gemischt, dann gut mit Wasser ausgewaschen, mit etwas  $\text{CCl}_4$  verdünnt, mit  $\text{CaO}_2$  getrocknet; durch Destillation bis  $100^\circ$  wurde  $\text{CCl}_4$  abgetrennt. Bei 15 Torr Vakuum wurde dann bis  $200^\circ$  destilliert zur Abtrennung von unverbrauchtem Olefin bzw. Gasöl. Der Rückstand war das Rohschmieröl. Das Roschmieröl wurde im dreistufigen Molekularverdampfer bei einem Vakuum von  $10^{-3}$  Torr (gemessen an MacLeod) mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 1,5 Tropfen/Sek. in 3 Seitenstromdestillate und ein Rohkonzentrat zerlegt. Die Rohkonzentrate wurden in zehnfacher Verdünnung mit Petroläther mit viel Bleicherde entharzt  $\rightarrow$  Flugschmieröl (Konzentrat).



## Tabelle 9

Rohschmieröle.

| Rohschmieröle (in Gegenwart v. $CO_2$ ) |               |                 |                               |                   |                                      |                                 |
|---|---------------|-----------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
|   | aus Hexen-(1) | aus Dodecen-(1) | aus <sup>+) Hexaden-(1)</sup> | aus Octadecen-(1) | aus Hexen-(1) u. Octadecen-(1) 1 : 1 | aus Olefinen v. Handelsparaffin |
| Gasöl %                                 | 56,3          | 27              | 26,7                          | 29,2              | 8,5                                  | 16,7                            |
| Rohschmieröl                            | 43,7          | 73              | 73,3                          | 70,8              | 91,5                                 | 83,3                            |
| D <sub>20</sub><br>4                    | -             | 0,8420          | 0,8494                        | 0,8480            | 0,8432                               | -                               |
| Visk. 35° Ost                           | 41,6          | 122             | 149                           | 170               | 24,9                                 | 64                              |
| " 50° "                                 | 25            | 73              | 85,14                         | 98,2              | 16,84                                | 40                              |
| " 99° "                                 | 6,05          | 15,9            | 17,9                          | 20                | 5,23                                 | 10,2                            |
| " 100° "                                | 5,86          | 15,6            | 17,47                         | 19,7              | 5,11                                 | 9,93                            |
| Visk. 50° E°                            | 3,46          | 9,63            | 11,2                          | 12,92             | 2,51                                 | 5,34                            |
| " 100° E°                               | 1,47          | 2,38            | 2,58                          | 2,83              | 1,4                                  | 1,82                            |
| Visk. Polhöhe                           | 1,85          | 1,32            | 1,38                          | 1,37              | 1,19                                 | 1,29                            |
| Visk. Index                             | 98,1          | 123,9           | 125,8                         | 125,3             | 148,4                                | 136,1                           |

+) Vgl. Tabelle 12.

Bei gleichartig geführter Polymerisation zeigen die Olefine  $C_{12}$ ,  $C_{16}$  und  $C_{18}$  ein annähernd gleichartiges Ergebnis.

Hexen-1 reagiert viel träger, liefert viel Gasöl und Rohschmieröl niedriger Viskosität.

Mischpolymerisat aus Hexen-1 und Octadecen-1 gibt wenig Gasöl, das Rohschmieröl zeigt aber eine noch tiefere Viskosität als das aus Hexen-

Olefine aus Handelsparaffin geben wenig Gasöl, aber auch nur niedrigviskoses Rohschmieröl.

Entsprechend den weit auseinanderliegenden Viskositäten dieser Rohschmierölgruppen besagen die verschiedenen Werte für das Temperaturviskositätsverhalten nichts und sind sogar irreführend, wie man dann bei den Konzentraten gleichen Viskositätsbereiches sieht.

Rohkonzentrate.

Entsprechend dem Ausfall der Rohschmieröle mußte nach Konzentrieren derselben auch die Ausbeute an Rohkonzentraten Visk. 20 bis 25<sup>0E</sup>/50<sup>0</sup> recht verschieden sein.

Ein strenger Vergleich der verschiedenen Rohkonzentrate wäre nur möglich, wenn alle Öle s.B. bei 50<sup>0</sup> gleiche Viskositäten hätten; dies ließ sich aber bei aller Sorgfalt der Arbeit vorerst nicht erreichen; immerhin liegen nun die Viskositäten bei 50<sup>0</sup> schon so nahe beisammen, daß gewisse Vergleiche gezogen werden können. Die Rohkonzentrate von C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub> und C<sub>18</sub> stehen jedenfalls an der Spitze; die Rohkonzentrate aus Hexan-(1) und aus dem Gemisch Hexan-(1) mit Octadecen-(1) sind die schlechtesten; das Rohkonzentrat aus Olefingemisch fällt wegen des hohen Harzgehaltes aus der Reihe.

Tabelle 10

| Rohkonzentrate (harzhaltig)          |                       |                       |                                 |                     |                                      |                                 |
|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
|                                      | aus Hexen-(1)         | aus Dodecen-(1)       | aus <sup>x)</sup> Hexadecen-(1) | aus Octadecen-(1)   | aus Hexen-(1) u. Octadecen-(1) 1 : 1 | aus Olefinen v. Handelsparaffin |
| Ausbeute vom Olefin %                | 24,6                  | 43,2                  | 38,6                            | 36,4                | 24,1                                 | 38,1                            |
| Ausbeute vom Rohschmieröl %          | 56,3                  | 59,3                  | 52,7                            | 51,3                | 26,3                                 | 45,7                            |
| D 20<br>4                            | 0,8401                | 0,8531                | -                               | 0,8550              | 0,8483                               | 0,8891                          |
| n 20<br>D                            | 1,4751                | 1,4750                | -                               | 1,4762              | 1,4810                               | 1,4956                          |
| Visk. 38 <sup>0</sup> Ost            | 318,2                 | 340                   | 339                             | 351,6               | 382                                  | 339,2                           |
| " 50 <sup>0</sup> "                  | 182                   | 182,7                 | 188,7                           | 193,3               | 187,8                                | 173,2                           |
| " 99 <sup>0</sup> "                  | 21,5                  | 30,3                  | 34                              | 34,1                | 27,2                                 | 28,5                            |
| " 100 <sup>0</sup> "                 | 20,8                  | 29,6                  | 33                              | 33,37               | 26,64                                | 27,8                            |
| Visk. 50 <sup>0</sup> E <sup>0</sup> | 20,01                 | 24,04                 | 24,83                           | 25,8                | 24,73                                | 22,78                           |
| " 100 <sup>0</sup> E <sup>0</sup>    | 2,96                  | 4,02                  | 4,44                            | 4,49                | 3,65                                 | 3,80                            |
| Visk. Polhöhe                        | 2,05                  | 1,50                  | 1,35                            | 1,40                | 1,79                                 | 1,56                            |
| Visk. Index                          | 86,6                  | 117,6                 | 124,3                           | 123                 | 102,7                                | 113,9                           |
| Flammpunkt                           | über 310 <sup>0</sup> | über 310 <sup>0</sup> | u. 310 <sup>0</sup>             | u. 310 <sup>0</sup> | über 310 <sup>0</sup>                | über 310 <sup>0</sup>           |
| Neutral. Zahl                        | 0,01                  | 0,01                  | 0                               | 0,013               | 0                                    | 0,001                           |
| Verseifungszahl                      | 0                     | 0                     | 0                               | 0                   | 0                                    | 0,001                           |
| Asche                                | 0                     | 0                     | 0                               | 0                   | 0                                    | 0,001                           |
| Conradson %                          | 0,651                 | 0,623                 | 0,712                           | 0,782               | 0,721                                | 0,536                           |
| Hartaspalt %                         | 0                     | 0                     | 0                               | 0                   | 0                                    | 0                               |
| Stockpunkt                           | -10 <sup>0</sup>      | -12 <sup>0</sup>      | -10 <sup>0</sup>                | -11 <sup>0</sup>    | -10 <sup>0</sup>                     | -7 <sup>0</sup>                 |
| Harz %                               | 12,2                  | 17,4                  | 17                              | 16,0                | 17,1                                 | 27,8                            |

x) Tabelle 11

Flugschmieröle (Reinkonzentrate).

Diese lassen sich wegen gleichem Reinheitsgrad (Verfall der Harze) nun noch besser vergleichen als die Rohkonzentrate.

Die Flugschmieröle aus Hexan-(1), Dodecan-(1) und aus Olefingemisch haben etwa die gleiche Viskosität bei 50°, können also gut verglichen werden; von diesen drei Ölen zeigt das aus Dodecan-(1) die günstigsten Eigenschaften (V.I., Stockp., Dichte, Conradson); das Öl aus Hexan-(1) hat einen zu niedrigen Viskositätsindex.

Jedenfalls zeigen die Öle aus C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> wieder die günstigsten Eigenschaften.

Mit Hexadecan-(1) wurden mehrere Versuche durchgeführt, davon einer durch Polymerisation ohne CO<sub>2</sub> und ohne Verdünnungsmittel.

Tabelle 11.

| Flugschmieröle (Reinkonzentrate) |               |                 |                                 |                   |                                    |                                  |
|----------------------------------|---------------|-----------------|---------------------------------|-------------------|------------------------------------|----------------------------------|
|                                  | aus Hexan-(1) | aus Dodecan-(1) | aus <sup>x)</sup> Hexadecan-(1) | aus Octadecan-(1) | aus Hexan-(1) u. Octadecan-(1) 1:1 | aus Olefingemisch v. Hartasphalt |
| Farbe                            | hellgelb      | hellgelb        | hellgelb                        | hellgelb          | hellgelb                           | hellgrün fluoresc.               |
| Anabente von Olefin %            | 21,6          | 35,7            | 32                              | 30,6              | 20                                 | 27,5                             |
| D <sub>20</sub> <sup>4</sup>     | 0,8400        | 0,8530          | —                               | 0,8549            | 0,8480                             | 0,8863                           |
| n <sub>D</sub> <sup>20</sup>     | 1,4746        | 1,4740          | —                               | 1,4730            | 1,4809                             | 1,4944                           |
| Visk. 38° Ost                    | 278           | 250,1           | 303                             | 258               | 340,1                              | 253,6                            |
| " 50° "                          | 138           | 138             | 172                             | 145,8             | 170,1                              | 140,3                            |
| " 99° "                          | 19,5          | 25,5            | 32,4                            | 23,1              | 25,8                               | 24,2                             |
| " 100° "                         | 18,6          | 24,9            | 31,6                            | 27,2              | 25,1                               | 23,6                             |
| Visk. 50° E°                     | 18,16         | 18,05           | 22,64                           | 19,18             | 22,38                              | 18,47                            |
| " 100° E°                        | 2,71          | 3,45            | 4,27                            | 3,72              | 3,47                               | 3,29                             |
| Visk. Polhöhe                    | 2,01          | 1,42            | 1,33                            | 1,34              | 1,76                               | 1,51                             |
| Visk. Index                      | 88,8          | 122             | 126,4                           | 126               | 105,1                              | 117                              |
| Flammpunkt                       | über 310°     | u. 310°         | u. 310°                         | u. 310°           | u. 310°                            | über 310°                        |
| Neutr. Zahl                      | 0,01          | 0,01            | 0                               | 0,01              | 0                                  | 0,001                            |
| Verseifungszahl                  | 0             | 0               | 0                               | 0                 | 0                                  | 0                                |
| Asche                            | 0             | 0               | 0                               | 0                 | 0                                  | 0,001                            |
| Conradson %                      | 0,3100        | 0,3520          | 0,6140                          | 0,4260            | 0,411                              | 0,482                            |
| Hartasphalt %                    | 0             | 0               | 0                               | 0                 | 0                                  | 0                                |
| Stockpunkt                       | -15°          | -18°            | -18°                            | -15°              | -15°                               | -13°                             |

+) Vgl. Tabelle 12

Ungeachtet des verschiedenen Anfalls der Viskosität bei 50° zeigen alle Öle die gleiche Polhöhe bzw. den gleichen Viskositätsindex; auch alle anderen Konstanten liegen gleich; nur im Stockpunkt zeigt das ohne CCl<sub>4</sub> hergestellte Öl eine wesentliche Verschiedenheit. Obige Zusammenstellung liefert gleichseitig den Beweis der Reproduzierbarkeit.

Tabelle 13.

| Flugschmieröle (Reinheitskonzentrate)<br>aus Hexadecen-(1) |                            |   |                               |                             |
|--|----------------------------|---|-------------------------------|-----------------------------|
|  | mit CCl <sub>4</sub><br>I. | mit <sup>+) CCl<sub>4</sub><br/>II.</sup> | ohne CCl <sub>4</sub><br>III. | mit CCl <sub>4</sub><br>IV. |
| D 20<br>4  | 0,8535                     | -   | -                             | 0,8532                      |
| Mittl. Molgew.   | -                          | -   | -                             | ca 900                      |
| Visk. 38° Ost<br>99° "                                     | 241,1<br>26,4              | 303<br>32,4                               | 261,2<br>28,2                 | 290,87<br>30,48             |
| Visk. 50° E  | 18,16                      | 22,64                                     | 19,48                         | 21,58                       |
| Visk. Polhöhe  | 1,34                       | 1,33                                      | 1,34                          | 1,34                        |
| Visk. Index  | 126                        | 126,4                                     | 125,7                         | 125,3                       |
| Conradson %  | 0,6261                     | 0,6140                                    | 0,6210                        | -                           |
| Stockpunkt<br>(40-mm-Rohr)                                 | -18°                       | -18°                                      | -5°                           | -17°                        |

+) Gleicher Versuch wie Tabelle 9, 10, 11.



### Stockpunkte und Entparaffinierung.

Von P. W. O u l l i v a n jr. und Mitarbeiter [1] wurde behauptet, daß die hohen Stockpunkte der Cetenpolymerisate nicht auf den Gehalt von "Paraffin" zurückzuführen seien, sondern daß es sich um eine spezifische Eigenschaft des Polymerisates handle. Schon im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß der Ausfall des Stockpunktes von den Polymerisationsbedingungen abhängt.

Tabelle 15.

|                              | Öl II (Tab. 12) |                           |          | Öl III (Tabelle 12) |                           |          |
|------------------------------|-----------------|---------------------------|----------|---------------------|---------------------------|----------|
|                              | Öl II           | Öl nach Entparaffinierung | Paraffin | Öl III              | Öl nach Entparaffinierung | Paraffin |
| Ausbeute %                   | 100             | 82,8                      | 15,7     | 100                 | 89,9                      | 70,1     |
| Visk. 38°C                   | 303             | 300                       | +        | 261,2               | +                         | 339      |
| " 99° "                      | 32,4            | 30,6                      |          | 28,2                |                           | 34,6     |
| Visk. 50°C                   | 22,64           | 22,11                     | +        | 19,48               | +                         | 24,01    |
| Visk. Polhöhe                | 1,33            | 1,33                      | +        | 1,54                | +                         | 1,33     |
| Visk. Index                  | 126,4           | 124,1                     | +        | 125,7               | +                         | 125,9    |
| Stockpunkt (Erstarrungspkt). | -18°            | -23,5°                    | -2°      | -5°                 | -25°                      | +2°      |
| Mittleres Molekulargewicht   | -               | 946                       | 1266     | -                   | 915                       | 1430     |

+) Wegen geringer Menge nicht bestimmbar.

Zur weiteren Klärung dieser Frage wurde sowohl ein mit CO<sub>2</sub>, als auch ein ohne CO<sub>2</sub> aus Ceten-(1) hergestelltes Flugschmieröl regelrecht "entparaffiniert". Das an und für sich tiefstockende mit CO<sub>2</sub> hergestellte Flugschmieröl lieferte nun ein Öl mit noch tieferem Stockpunkt neben 15,7 % eines sehr niedrig schmelzenden "Paraffins". Das ohne CO<sub>2</sub> hergestellte Flugschmieröl mit rel. hohem Stockpunkt ergab aber nur wenig (29,8 %) tiefstockendes Öl neben der Hauptmenge von 70,1 % eines bei +2° schmelzenden Paraffins.

Es hat also den Anschein, als ob die höhermolekularen Anteile (M > 1000) der Polymerisate die Ursache für die Stockpunkterhöhung bilden.

## Destillate.

Wiewohl sich die vorliegende Studie in erster Linie auf Flugschmierstoffe bezog, war es doch wesentlich, zu erfahren, welche Eigenschaften die beim Konzentrieren der Rohpolymerisate anfallenden Destillate aufweisen, bzw. wann sie zu brauchen wären.

Tabelle 14

| Rohdestillate (aus dem Molekularverdampfer) 1, 2, u. 3. Fraktion vereinigt. |               |                 |                   |                   |                                       |  |
|---|---------------|-----------------|-------------------|-------------------|---------------------------------------|--|
|   | aus Hexen-(1) | aus Dodecen-(1) | aus Hexadecen-(1) | aus Octadecen-(1) | aus Hexen-(1) u. Octadecen-(1)<br>1:1 | aus Olefinmisch-<br>v. Handelsparaffin |
| Ausbeute v. Olefin %  | 20            | 29,8            | 31,8              | 34,3              | 67,3                                  | 45,3                                   |
| Visk. 38° Ost   | -             | 38              | 78                | 100               | -                                     | -                                      |
| " 50° "   | -             | 24,18           | 48,1              | 61,98             | -                                     | -                                      |
| " 99° "   | -             | 6,8             | 12                | 14,4              | -                                     | -                                      |
| " 100° "  | -             | 6,65            | 11,7              | 14                | -                                     | -                                      |
| Visk. 50° E   | 1,73          | 3,34            | 6,38              | 8,19              | 1,61                                  | 1,56                                   |
| " 100° E  | -             | 1,53            | 1,99              | 2,22              | -                                     | -                                      |
| Visk. Polhöhe   | -             | 1,28            | 1,29              | 1,30              | -                                     | -                                      |
| Visk. Index   | -             | 137,8           | 136               | 134,1             | -                                     | -                                      |
| Flammpunkt  | 231°          | 236°            | 258°              | 2638              | 255°                                  | 197°                                   |
| Stockpunkt  | -15,8°        | -19°            | -15°              | -15               | -19°                                  | +4°                                    |
| Conradson %   | 0,0213        | 0,042           | 0,0359            | 0,0425            | 0,0245                                | 0,1234                                 |

Da der Molekularverdampfer schlecht fraktioniert und da die Mengen der einzelnen Fraktionen gering waren, wurden die Destillate jedes Polymerisates vorerst vereinigt und untersucht. Bei Hexadecenpolymerisaten wurden auch die einzelnen Destillatfraktionen bewertet.

Von diesen Rohdestillaten sind vorerst nur die aus Dodecen, Hexadecen und Octadecen gewonnenen interessant; die anderen zeigen zu niedrige Viskosität und müssen weiter zerlegt werden; aber schon diese vereinigten Destillatfraktionen von C<sub>6</sub>, C<sub>12</sub> und C<sub>18</sub>-Olefin besitzen im unraffinierten Zustand hervorragende Eigenschaften.

Um so mehr mußten Einzelfraktionen aus diesem Bereich interessieren.

Tabelle 15

| Rohdestillate (aus dem Molekularverdampfer) |  |                |                |  |                |                |
|---|--|----------------|----------------|--|----------------|----------------|
|   | aus Hexadecen-(1)<br>Versuch II (Tabelle 12)<br>mit $CO_2$ |                |                | aus Hexadecen-(1)<br>Versuch III (Tabelle 12)<br>ohne $CO_2$ |                |                |
|   | 1.<br>Fraktion   | 2.<br>Fraktion | 3.<br>Fraktion | 1.<br>Fraktion   | 2.<br>Fraktion | 3.<br>Fraktion |
| Ausbeute von<br>Olefin %                    | 18   | 9,3            | 8,9            | 12,4   | 10             | 15             |
| Visk. 38°Cst                                | 33,4   | 63             | 107            | 21,4   | 70             | 86,2           |
| " 50°C "                                    | 21,46  | 38,5           | 65,1           | 14,6   | 43,5           | 51,3           |
| " 99°C "                                    | 6,39   | 9,9            | 13,9           | 4,74   | 10,9           | 11,7           |
| " 100°C "                                   | 6,18   | 9,7            | 13,63          | 4,65   | 10,6           | 11,53          |
| Visk. 50°C <sup>EO</sup>                    | 3,03   | 5,14           | 8,33           | 2,28   | 5,78           | 6,79           |
| " 100°C <sup>EO</sup>                       | 1,49   | 1,8            | 2,18           | 1,36   | 1,89           | 1,97           |
| Visk. Polhöhe                               | 1,24   | 1,30           | 1,35           | 1,15   | 1,29           | 1,36           |
| Visk. Index                                 | 142  | 134,5          | 126,1          | 157,6  | 135,3          | 125,8          |
| Flammpunkt                                  | 244°C  | 263°C          | 296°C          | 194°C  | 252°C          | 302°C          |
| Stockpunkt                                  | -21°C  | -15°C          | -14°C          | -17°C  | -15°C          | -12°C          |
| Conradson %                                 | 0,0172   | 0,0312         | 0,0581         | 0,0192   | 0,0402         | 0,0620         |
| Mittleres Mole-<br>kulargew.                | -  | 703            | 766            | -  | 728            | 741            |

Zunächst fallen hier die hohen mittleren Molekulargewichte im Vergleich zur Viskosität auf, besonders da es sich um Destillate handelt. Diese relativ hohen Molekulargewichte sind für den hohen Wert dieser Öle besonders verantwortlich. Eine Erklärung hierfür gibt die schonende Molekulardestillation bei einem Vakuum von  $10^{-5}$  Torr.

Die 2. und 3. Fraktionen liegen im Bereich der Fahrzeugöle (Charteröle) und weisen geradezu Spitzeneigenschaften auf.

Aber auch die 1. Fraktionen, die an der Grenze zwischen Transformator- und Spindelölen liegen, zeigen - vorbehaltlich Alterungsbeständigkeit - überragende Eigenschaften.

Alterungsbeständigkeit.

Für Flugschmieröle werden besonders strenge Anforderungen an die Alterungsbeständigkeit gestellt; aber auch für Fahrzeugöle hoher Qualität wird eine entsprechende gute Alterungsbeständigkeit gefordert.

A. W. H a s h , H. M. S t a n l o y und A. R. B e w e n [32] stellten bei den synthetischen Schmierölen eine wesentlich schlechtere Alterungsbeständigkeit gegenüber hochwertiger Schmierölen aus Erdöl fest.

Für Flugschmieröle wird bei Anwendung des British Air Ministry Test (12 Stunden bei 200°) verlangt, daß der Conradtest um nicht mehr als 1 % absolut und daß die Viskosität bei 100° F um nicht mehr als 200 % von ursprünglichen Wert steigen darf.

Die Untersuchung der Flugschmieröle (entharzte Konzentrate) ergab folgendes:

Tabelle 16

| Flugschmieröle (Reinkonzentrate) (von Tabelle 11) |               |                 |                   |                   |                                   |                                       |
|---|---------------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
|   | aus Hexen-(1) | aus Dodecen-(1) | aus Hexadecen-(1) | aus Octadecen-(1) | aus Hexen- u. Octadecen-(1) 1 : 1 | aus Olefingemisch von Handelsparaffin |
| Filterbarer Schlamm                               | Spur          | 0               | 0                 | 0                 | 0                                 | Spur                                  |
| Normalbenzinunlösliches (Hartasphalt)             | 2,22          | 1,43            | 1,61              | 1,81              | 2,01                              | 2,12                                  |
| Conradson Zunahme % abs.                          | 2,95          | 2,28            | 1,70              | 2,20              | 2,23                              | 2,38                                  |
| Viskositätszunahme bei 100° F in % rel.           | 326           | 234             | 241               | 256               | 209                               | 321                                   |

Gegenüber den sonst so hervorragenden Eigenschaften dieser Flugschmieröle erwies sich die Alterungsbeständigkeit als ausgesprochen schlecht und jedenfalls als gänzlich unzureichend!

Bei Hydrierung im kleinen Maßstab nach Skita zeigten diese Reinkonzentrate bezogen auf mittleres Molekulargewicht etwa 1 bis 1,1 Doppelbindung. Bei einer reinen Olefinpolymerisation ohne wesentliche Nebenreaktionen muß dies auch so sein. Bei den Konzentraten war also zweifellos diese Restdoppelbindung die Ursache für das Versagen bei der Alterungsprüfung.

Es wurde daher ein Reinkonzentrat aus Hexadecen-(1) in größerer Menge mit Pd auf BaSO<sub>4</sub> bei 210° nach Skita hydriert und nun neuerdings

die Alterungsprüfung vorgenommen; gleichzeitig wurde zum Vergleich ein derzeit in Verwendung stehendes Fabrikflugschmieröl mituntersucht.

Das hydrierte Reinkonzentrat entspricht nun auch im Alterungsverhalten den an Flugschmieröl gestellten Forderungen.

Das nicht synthetische Vergleichsöl bildet bei der Alterung keinen Hartasphalt und ist jedenfalls zum Großteil ein Destillat, was auch aus dem sehr niedrigen Conradsontest hervorgeht, oder ein Lösungsmittelraffinat.

Tatsächlich ist also beim synthetischen K o n z e n t r a t die Rostdoppelbindung Ursache für mangelhafte Alterungsbeständigkeit.

Überraschenderweise bildet die Rostdoppelbindung bei den D e s t i l l a t e n keinen Anlaß für mangelhafte Alterungsbeständigkeit.

Tabelle 17

|  | aus Benzoccon-(1)<br>Reinkonzentrat<br>(Versuch IV, Tabelle 12)<br>32,5 % v. Olefin |   | Fabriks-<br>Flugschmieröl,<br>damit in<br>Verwendung<br>steht |
|--|---|---|---|
|  | Rein-<br>konzentrat   | Reinkonzentrat<br>bei 21° hy-<br>driert |   |
| 20<br>D <sub>4</sub>                             | 0,8532  | 0,8532                                  | 0,8550  |
| Visk. 39° Cat                                    | 290,87  | 293,96                                  | 248,03  |
| Visk. 29° Cat                                    | 30,48   | 30,90                                   | 19,7  |
| Visk. 50° D°                                     | 21,58   | 21,76                                   | 16,97   |
| Visk. Polhöhe                                    | 1,34  | 1,34                                    | 1,87  |
| Visk. Index                                      | 125,3   | 125,4                                   | 98  |
| Mittleres<br>Mol. Gewicht                        | ca 900  | ca 900                                  | 626,6   |
| Stockpunkt                                       | -17°  | -15°                                    | -18°  |
| Conradson %                                      | 0,626   | 0,389                                   | 0,05  |
| gealtert 12 St. 200° British Air Ministry Test   |   |   |   |
|  | Alterungswerte<br>v. Versuch I,<br>Tabelle 12 und<br>Tabelle 15                     |   |   |
| filtrierbarer<br>Schlamm                         | 0   | 0                                       | 0   |
| Normalbensin-<br>unlösliches<br>(Hartasphalt)    | 1,61 %  | 0,61 %                                  | 0   |
| Conradson<br>Zunahme % abs.                      | 1,70 %  | 0,746 %                                 | 0,917 %   |
| Viskositätszunahme<br>bei 100° F<br>in % relativ | 241 %   | 14,6 %                                  | 36,8 %  |

07316

Diese nach der Viskosität als Fahrzeug-(Charter)Öle anspruchsvollen Destillate mit hervorragendem Temperaturviskositätsverhalten erweisen sich ungeachtet der vorhandenen Restdoppelbindungs menge als hervorragend alterungsbeständig.

Tabelle 18

## Destillate aus Hexadecenpolymerisat

|   | Aus Versuch III<br>Tabelle 12, 14, 15,<br>2. und 3.<br>Fraktion 1:1<br>gemischt | Aus Versuch II<br>Tabelle 12, 14, 15,<br>2. und 3.<br>Fraktion 1:1<br>gemischt | Aus Versuch I<br>Tabelle 12, 14, 15,<br>1., 2. und 3.<br>Fraktion gemischt<br>wie angefallen |
|---|---|--|--|
| Mittl. Mol.<br>Gewicht                            | - 735   | 734,5  | -  |
| Doppelbindg.                                      | 0,78  | 0,8  | -  |
| Visk. 50°E°                                       | 6,29  | 6,74   | 6,38   |
| Visk. Index                                       | 130   | 130  | 136  |
| Conradson %                                       | 0,051   | 0,045  | 0,036  |
| gealtert 12 St. 200° British Air Ministry Test    |   |  |  |
| Normalbenzin-<br>unlösliches<br>(Hartasphalt)     | -   | -  | -  |
| Conradson<br>Zunahme % abs.                       | 0,4639  | 0,4454   | 0,7314   |
| Viskositätszu-<br>nahme bei 100°F<br>in % relativ | 34,8  | 41,1   | 55,6   |

Anmerkungen und Schrifttum.

- [1] Ind. Engng. Chem. 23, 604 (1931); dort auch die gesamte ältere Literatur.
- [2] F. Fischer u. Mitarb.: Brennstoff-Chem. 16, 1 (1935); H. Zorn: Angew. Chem. 50, 791 (1937); 51, 847 (1938); F. Hilberath, Dissertat. Univ. Kiel 1940; H. Koch u. R. Billig: Brennstoff-Chem. 21, 176 (1940); H. Bütefisch, "Über die chemische Konstitution der Kraft- und Schmierstoffe": Dtsch. Akad. Luftfahrtforschung, 10. u. 11. Mai 1939; H. Zorn, Diskuss. Beitrag zu vergen. Arbeit, Berlin 10. Mai 1939; Literatur 1931 bis 1940 s. Dissertat. F. Hilberath.
- [3] Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 740 (1940).
- [4] Bull. soc. chim. France (4) 32, 988 (1926).
- [5] Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1313 (1941).
- [6] Ceten-(1) wurde s. B. überhaupt noch nicht synthetisch hergestellt und auch von A. W. Schmidt u. Mitarb. [5] übergangen, da die zur Synthese nötigen Komponenten nur äußerst schwer zugänglich und s. T. noch nicht beschrieben sind. In einer demnächst herauskommen- den Arbeit von uns wird synthetisches reines Ceten-(1) beschrieben werden.
- [7] Vgl. H. Zorn: Angew. Chem. 51, 852 (1938); wir arbeiteten in dem für die Olefinherstellung aus Alkoholen beschriebenen Kontaktapparat bei 535°, aber zum Unterschied von H. Zorn bei einem Vakuum von 15 Torr.
- [8] Vgl. E. Ott: Angew. Chem. 54, 142 (1941).
- [9] Das von F. Hilberath hergestellte Polymerisat aus Hexen-(1) mit einer Viskosität von 38,5° E bei 50° hatte eine Polhöhe von 1,78 und einen Viskositätsindex von 103; allerdings ist kein Stockpunkt angegeben.
- [10] Die von uns gefundenen Werte stimmen mit den Angaben von H. Zorn gut überein.
- [11] Genaue Einzelangaben s. J. Haura, Dissertat. Techn. Hochschule Wien 1942 (geheim).
- [12] "Physical Constants of Hydrocarbons", New York 1939.
- [13] Brennstoff-Chem. 21, 187 (1940).
- [14] Brennstoff-Chem. 22, 145 (1941).
- [15] Angew. Chem. 52, 607 (1939).
- [16] F. Krafft, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 3018 (1883).
- [17] Journ. Instn. Petrol. Technologists 24, 321 (1938).
- [18] Publ. techn. ministère air France No. 66, 1 (1935).
- [19] Ann. Office nat. Combustibles liqu. 10, 923 (1935).
- [20] Öl u. Kohle 13, 1166 (1937).
- [21] Helv. chim. acts 2, 508 (1919).
- [22] H. I. Watermann u. J. J. Leendertse: Trans. Faraday Soc. 32, 251 (1936).



07318

- [23] H.I. Waterman, P. van't Spijker u. H.A. van Westen: Rec.trav.chim. Pays-bas 48, 1103 (1929).
- [24] Chem. News 158, 292 (1929).
- [25] H. Gault u. Y. Aitchidjian: Ann.Chimie (10), 2, <sup>209</sup> (1924).
- [26] S.L. Langedijk u. O.L. Stedehouder: Rec.trav.chim. Pays-bas 55, 526 (1937).
- [27] B.T. Brocks u. I. Humphrey: Journ. Amer. chem. Soc. 40, 841 (1918).
- [28] W.F. Paragher, W.A. Gruse u. F.H. Garner: Journ. Ind. Engng. Chem. 13, 1044 (1921).
- [29] M.V. Dover u. W.A. Hensley, Ind. Engng. Chem. 27, 337 (1935).
- [30] K.H. Meyer u. P. Streuli, Helv. chim. acta 20, 1179 (1937).
- [31] Trans. Faraday Soc. 24, 300 (1938).
- [32] Petrol. Times 24, 799 (1930).