

Herstellung und katalytische Umwandlung bromierter Hexane

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Mohammed Khalil Al Tawil

dipl. Ingenieur-Chemiker

von Bagdad (Irak)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz



ZÜRICH 1946

Dissertationsdruckerei AG. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

Zusammenfassung

1. Es wurde die Bromierung von technischem Hexan in der Dampfphase in Abhängigkeit von Temperatur, Brom-Konzentration und einigen Katalysatoren untersucht.

2. Bei allen Versuchen entstanden Gemische von Monobromiden, Dibromiden, Polybromiden und ungesättigten Bromiden.

3. Die höchste Ausbeute (75%) an Monobromiden entstand bei 280° und großem Hexan-Überschuß. Bei höheren Temperaturen und Brom-Konzentrationen wurden mehr Polybromide gebildet, die sich jedoch oberhalb 360° restlos zu ungesättigten Bromiden zersetzten. Der Anteil der ungesättigten Bromide stieg mit der Temperatur, war jedoch unabhängig von der Brom-Konzentration.

4. Die katalytische Beeinflussung der Bromierung wurde bei 320° mit Eisen(III)-bromid, Kupfer(II)-bromid und Zinkbromid auf Bimsstein als Träger untersucht. Bei dieser Temperatur förderten die Katalysatoren die Bildung von mehrfach bromierten Produkten auf Kosten der Monobromide, und zwar in der angegebenen Reihenfolge mit steigender Wirksamkeit.

5. Einheitliche, definierte Verbindungen wurden nicht erhalten. Die Fraktion der Monobromide enthielt vorwiegend 2-Brom-hexan und 3-Brom-hexan, die der Dibromide 3,4-Dibrom-hexan.

6. Zur Identifizierung der Monobromid-Fraktion wurde deren S-Hexyl-isothioharnstoff-pikrat bereitet, F. 133—134°.

7. Zu Vergleichszwecken wurden 2-Brom-hexan und 3-Brom-hexan, ausgehend von Acetaldehyd und Butyraldehyd, synthetisch dargestellt und zum erstenmal in ihre S-Hexyl-isothioharnstoff-pikrate übergeführt. Das Derivat von 2-Brom-hexan schmolz bei 149—150°, dasjenige von 3-Brom-hexan bei 152—153°.

8. Es wurde versucht, die an der Luft zersetzliche Fraktion der Monobromide durch verschiedene Zusätze zu stabilisieren. Unter den geprüften Zusätzen erwies sich Äthylenoxyd als am besten geeignet, doch gelang die Stabilisierung ebenfalls mit Harnstoff, sowie mit Pyridin.

9. Die katalytische Umwandlung von synthetischem 1-Brom-hexan, von 1-Brom-hexan/Benzylbromid-Gemischen und von Hexen wurde in Abhängigkeit von der Temperatur über verschiedenen Katalysatoren untersucht.

10. Mischkatalysatoren aus Aluminiumcarbid und verschiedenen metallischen Zusätzen bewirkten oberhalb 200° Abspaltung von Bromwasserstoff, Crackung und gleichzeitig Hydrierung und Dehydrierung. Es entstanden vorwiegend Hexen-Hexan-Gemische, Wasserstoff und Spaltgase, aber nur wenig polymere Produkte, aus Benzylbromid außerdem etwas Benzol und Toluol.

11. Durchleiten von Stickstoff förderte die Bromwasserstoff-Abspaltung und drängte Hydrierung und Crackung etwas zurück, ohne die Polymerisation wesentlich zu begünstigen.

12. Durchleiten von Bromwasserstoff förderte die Polymerisation und hinderte alle übrigen Vorgänge, beides jedoch in geringem Ausmaß.

13. Durch Einschalten eines zweiten Reaktionsofens mit höherer Temperatur hinter dem ersten wurde zwar die Umsetzung vervollständigt, jedoch nur der Anteil der Spaltgase vermehrt.

14. Kupfer-Eisen-Aluminiumoxyd oder Chrom-Aluminiumoxyd als Hauptkatalysatoren bewirkten beide die Bromwasserstoff-Abspaltung aus Hexylbromid schon unter 200°, förderten die Hydrierung des gebildeten Hexens zu Hexan und erzeugten den größten Anteil an Spaltgasen von allen Versuchen.

15. Bei 450° wurden aus Hexylbromid mit Aluminiumcarbid/Chrom-Aluminiumoxyd und aus Hexen mit Chrom-Aluminiumoxyd allein 15—29% aromatische Verbindungen (Benzol) neben viel Spaltgasen erhalten. Unter 450° entstanden auch mit diesen Katalysatoren nur Hexen-Hexan-Gemische und Spaltgase.

16. Aluminiumbromid erzeugte aus Hexylbromid unter 100° in exothermer Reaktion ca. 30% eines dickflüssigen polymeren Gemisches, das vorwiegend aus schwach ungesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffen bestand und nach der Hydrierung als Schmiermittel in Frage kommen könnte.

17. Das Gemisch von 1-Brom-hexan und Benzylbromid wurde von Aluminiumbromid unter 100° zu einer festen Masse polymerisiert, aus welcher aber kein Kunstharz hergestellt werden konnte.