

# 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

**Leer - Vide - Empty**

MEINEN LIEBEN ELTERN

Leer - Vide - Empty

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. GUYER,

möchte ich meinen besten Dank für seine wertvollen Anregungen, sein reges Interesse an meiner Arbeit und die große Freiheit in der Gestaltung des Themas aussprechen.

Leer - Vide - Empty

# Inhalt

	Seite
Einleitung: Die technische Bedeutung der niederen Kohlenwasserstoffe	9
I. Theorie und Besprechung der Literatur	11
a) Die Halogenierung der niederen Kohlenwasserstoffe	11
1. Methoden, Reaktionsprodukte, Reaktionsverlauf	11
2. Reinigung und Identifizierung	14
b) Die Kondensation halogener Paraffine	15
1. Kondensation untereinander	17
2. Kondensation mit Aromaten	18
3. Kondensation mit minderwertigen Schmierölen	20
4. Darstellung von Olefinen	21
c) Aromatisierung niederer Kohlenwasserstoffe	22
II. Experimenteller Teil	26
A. Allgemeines	
a) Bromierung von Hexan	26
Ausgangsmaterial — Mechanismus — Wärmetönung — Bromierungsversuche — Reaktionsprodukte — Kristallisierte Derivate — Ausbeute — Stabilisierung	
b) Katalytische Umwandlung von Hexylbromid	40
Ausgangsmaterial und Methodik — $Al_4C_3$ mit Zusätzen — $Cu-Fe-Al_2O_3$ — $AlBr_3$ — Hexyl-/Benzylbromid — $Cr-Al_2O_3$	
B. Spezieller Teil	
a) Bromierung von Hexan	52
1. Ausgangsmaterialien	52
2. Apparatur und Methodik	54
3. Katalysatoren	57
4. Ergebnisse der Bromierungsversuche	57
5. Stabilisierungsversuche	60
6. Darstellung von 2-Brom-hexan und 3-Brom-hexan	61
b) Katalytische Umwandlung von Hexylbromid	64
1. Ausgangsmaterialien	64
2. Katalysatoren	65
3. Apparatur und Methodik	69
4. Versuchsergebnisse	72
Zusammenfassung	88
Literatur	90

Leer - Vide - Empty



## **Einleitung: Die technische Bedeutung der niederen Kohlenwasserstoffe**

Erdöl ist seit dem Altertum bekannt<sup>1</sup>. In Ägypten wurden damit Mumien einbalsamiert, die Chinesen verwendeten es als Heizmittel, die Römer zu Beleuchtungszwecken. Die antike Kriegskunst kannte flammenwerfende Waffen mit Erdöl als Brennstoff.

Bis zur zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts wußte man auch in der Neuzeit nicht viel mehr damit anzufangen, als es als Lampenöl zu brauchen. Erst mit der Entwicklung der Chemie und des Maschinenbaus erkannte man seinen Wert. Heute ist die Bedeutung, die das Erdöl in den letzten hundert Jahren als Quelle für Motorentreibstoffe, chemische Rohstoffe und Schmierstoffe für Maschinen gewonnen hat, nicht leicht zu überschätzen.

Bei den meisten dieser wichtigen Produkte handelt es sich um höhere und mittlere Kohlenwasserstoffe. Die Verfahren zu ihrer Gewinnung (Destillation, cracking process) liefern aber gleichzeitig und unvermeidlich große Mengen niederer Kohlenwasserstoffe mit 1—8 Kohlenstoffatomen (Erdgas, Butagas, leichtflüchtige Benzinanteile), die alle unter 150° sieden. Man hat sie lange als Heiz- und Feuerungsmaterial verwendet, was sich aber als nicht sehr wirtschaftlich erwies. So stellte sich auch hier die Aufgabe, der sich die Technik so oft gegenüber sieht, ein in großer Menge anfallendes Nebenprodukt zu veredeln, d.h. in diesem Fall aus den niederen Kohlenwasserstoffen durch geeignete Umsetzungen wertvollere Verbindungen aufzubauen.

Zu diesem Zweck sind im technischen Maßstab mehrere Verfahren üblich: die Polymerisation und die Oxydation von Olefinen, die Kondensation von gesättigten Halogenkohlenwasserstoffen und die Cyclisierung zu aromatischen Verbindungen.

Die Polymerisation der durch thermische Dehydrierung aus den gesättigten Verbindungen zugänglichen Olefine verläuft unter geeigneten Bedingungen (Wärme, Druck) bei Gegenwart von Katalysatoren. Die erhaltenen höheren Kohlenwasserstoffe werden als Schmieröle verwendet. Es sind, noch von der Dehydrierung her, sehr uneinheitliche Produkte mit verschiedenen Molekulargewichten und Konstitutionen, teilweise cyclisiert und sogar aromatisiert.

Die Oxidation von Olefinen, die auch aus Halogenalkylen erhalten werden und naturgemäß übersichtlicher reagieren als die gesättigten Verbindungen<sup>2</sup>, liefert reaktionsfähige Ausgangskörper (Säuren etc.) für viele chemische Synthesen.

Die Kondensation halogener Kohlenwasserstoffe kann so gelenkt werden, daß recht einheitliche, als Schmieröle vorzüglich geeignete Reaktionsprodukte entstehen. Da die als Ausgangsmaterial benutzten Halogenalkyle ferner als Lösungsmittel und für verschiedene technische Synthesen (*Wurtz-Fittig*, *Friedel-Crafts*, *Grignard*) kein geringes Interesse beanspruchen, sind sie, mehr als die Olefine, in den letzten Jahren besonders lebhaft studiert und zum Aufbau höherer Verbindungen herangezogen worden.

Weitaus die meisten dieser Versuche gehen von Chloralkylen aus, denn Chlor ist billig und leicht erhältlich. Die Verwendung von Brom und bromierten Verbindungen hat insofern Interesse, als die Abspaltung von Bromwasserstoff leichter erfolgt als die von Chlorwasserstoff und überhaupt Bromderivate reaktionsfähiger sind als die entsprechenden Chlorverbindungen. Daß Brom teurer ist, fällt nicht so sehr ins Gewicht, weil es regeneriert werden kann<sup>3</sup>.

Die Cyclisierung der niederen Paraffine mit mindestens sechs Kohlenstoffatomen in gerader Kette<sup>4</sup> führt unter gleichzeitiger Dehydrierung zu aromatischen Verbindungen wie Benzol, Toluol und Homologen, sowie Naphthalin. Das Verfahren wurde 1936 gefunden und während des zweiten Weltkrieges vor allem in den U. S. A. und in Rußland rasch ausgebaut.

# I. Theorie und Besprechung der Literatur

## a) Die Halogenierung der niederen Kohlenwasserstoffe

### 1. Methoden, Reaktionsprodukte, Reaktionsverlauf

Wohl als erster ließ *Schorlemmer*<sup>5</sup> verdampfendes Brom im Sonnenlicht auf die Dämpfe von siedendem Hexan einwirken. Er erhielt nur sekundäre Bromide und schloß daraus, daß die endständigen Methylgruppen von Brom nicht angegriffen werden. *Michael*<sup>6</sup> wiederholte diese Versuche ein Vierteljahrhundert später und konnte mit einer neuen Methode der Identifizierung (siehe S. 14) nicht nur 2- und 3-Brom-hexan fassen (etwa im Verhältnis 4:1), sondern auch die Bildung von etwas 1-Brom-hexan beweisen. Wieder 30 Jahre später gelang *Perelis*<sup>7</sup> die Darstellung von Monobrom-Derivaten des Methans, Äthans, Propans und Butans in Gegenwart von Eisenpulver bei 290—370° durch Anwendung geringer Bromkonzentrationen; diese wurden derart eingestellt, daß das betreffende Gas durch eine auf konstanter Temperatur gehaltene Schicht von flüssigem Brom hindurchgeleitet wurde. Die erhaltenen Bromide wurden nicht weiter charakterisiert. *Flörke*<sup>8</sup> beschrieb einige Reagensglasversuche im Sonnen- oder künstlichen Licht, bei denen er ein Petroleumdestillat bei Zimmertemperatur mit Brom versetzte, ohne über die Natur der entstandenen Produkte irgendwelche Angaben zu machen. *Rufer*<sup>9</sup>, der die Bromierung von Propan bei verschiedenen Brom-Konzentrationen und Temperaturen untersuchte, erhielt 1- und 2-Brom-propan in den wechselnden Verhältnissen 1:(8 bis 14), ohne daß sich aus seinen Ergebnissen eine Regelmäßigkeit ableiten ließe; lediglich beim Mischungsverhältnis Propan : Brom = 2:1 scheint sich die Ausbeute an 1-Brom-propan mit steigender Temperatur zu erhöhen.

Eine Übersicht über die von verschiedenen Autoren aufgestellten Substitutionsregeln findet sich ebenfalls bei *Rufer*<sup>9</sup>, über die entsprechenden Verhältnisse bei der Chlorierung referiert *Asinger*<sup>10</sup>. Demnach scheint besonders nach den Arbeiten von *Hass* und Mitarbeitern<sup>11</sup> heute festzustehen, daß bei der Chlorierung unter 300° „die verschiedenen Wasserstoffatome in den gasförmigen Kohlenwasserstoffen immer im relativen Verhältnis primäre : sekundäre : tertiäre wie 1 : 3,25 : 4,43 substituiert werden. An dieser Gesetzmäßigkeit ändern weder Katalysatoren noch ultraviolettes Licht etwas. Sie ist nur von der Reaktionstemperatur abhängig“, insofern als bei höherer Temperatur eine Angleichung bis zum Verhältnis 1:1:1 stattfindet<sup>12</sup>.

Die Patentliteratur\*) ist nicht viel ergiebiger. Sie beginnt 1913 mit einem Verfahren der *Badischen Anilin- und Soda-Fabrik*<sup>13</sup> zur Darstellung von Halogenderivaten der Paraffinreihe. Danach lassen sich die Monohalogenderivate der mehrere Kohlenstoffatome enthaltenden Paraffine, besonders der tief siedenden wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan und ihrer Isomeren, in sehr guter Ausbeute und Reinheit gewinnen, wenn man zunächst das dampfförmige Paraffin (zweckmäßig im Überschuss) mit dem Halogen im Dunkeln mischt und diese Mischung dann einem „künstlich erzeugten, an chemisch wirksamen Strahlen reichen“ Licht aussetzt. Besonders geeignet ist dazu das Licht der Quecksilberdampfampe. Zur Darstellung höher halogenierter Produkte verfährt man analog, entweder indem man von den Mono-Derivaten ausgeht oder, ohne diese zu isolieren, die Dichlorierung etc. in einer Operation ausführt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darstellung eines Gemenges von 1- und 2-Chlor- oder -Bromhexan aus n-Hexan, sowie von 2-Methyl-3,4-dichlor-butan aus Monochlor-isopentan.

In einem Verfahren der *Deutschen Petroleum AG.*<sup>14</sup> werden Methan oder methanhaltige Gasgemische mit weniger als 50 Volumenprozenten Brom bei Temperaturen oberhalb 200° über Katalysatoren, besonders Eisen, geleitet. Das gebildete Methylbromid

---

\*) Hier sind nur Bromierung und Halogenierung berücksichtigt, jedoch keine Patente, die sich nur mit Chlorierung befassen.

wird mit oder ohne Katalysatoren bei Temperaturen oberhalb 100° mit Chlor zur Umsetzung gebracht.

*Curme jr.*<sup>15</sup> leitet bei erhöhter Temperatur ein Gemisch von Halogen und Kohlenwasserstoff in Gasform über geeignete Katalysatoren, z. B. Aktivkohle, und erhält halogenierte Kohlenwasserstoffe, die durch Verflüssigung abgetrennt werden.

Nach *Polanyi* und *von Bogdandy*<sup>16</sup> werden chlorierte organische Verbindungen erhalten, wenn in ein Gemisch aus gasförmigem Halogen und organischem Dampf oder Gas (z. B. eines Kohlenwasserstoffs) als Halogenüberträger der Dampf von Kalium, Natrium, Zink oder Cadmium eingeführt wird.

Nach einem Patent der *I. G. Farbenindustrie AG.*<sup>17</sup> werden aliphatische Kohlenwasserstoffe bei niedriger oder gewöhnlicher Temperatur im Gas- oder Dampfzustand mit Brom im Dunkeln gemischt und dann durch Erhitzen zur Reaktion gebracht.

Die *N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij*<sup>18</sup> gibt ein Verfahren zur Halogensubstitution in gesättigten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Olefinen an. Diese begünstigen die Reaktion derart, daß sie unter Bedingungen erfolgt, unter denen sie ohne Olefine nicht erfolgen würde, also beispielsweise bei tieferer Temperatur und in der Dunkelheit.

Technisch-apparative Besonderheiten bringen die beiden nachfolgend erwähnten Patente aus den letzten Jahren.

Die *I. G. Farbenindustrie AG.*<sup>19</sup> läßt sich ein Verfahren zur Herstellung von bromierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit drei und mehr Kohlenstoffatomen schützen, wobei Brom in Dampfphase durch Kapillaren im Gegenstrom eingeblasen wird und die Produkte im Augenblick der Entstehung kondensiert werden. Die Halogenierung kann in Gegenwart oder Abwesenheit von aktivem Licht und auch bei verschiedenen Drucken durchgeführt werden.

Ebenfalls die *I. G. Farbenindustrie AG.*<sup>20</sup> führt die Halogenierung von Kohlenwasserstoffen in der Dampf- oder Gasphase in Anwesenheit von suspendierten Katalysatoren derart durch, daß die Gasgemische so schnell eingeleitet werden, daß der Katalysator dadurch in der Schwebe gehalten wird.

## 2. Reinigung und Identifizierung der Reaktionsprodukte

Die älteren Autoren mußten sich umständlicher chemischer Methoden bedienen, um die Natur ihrer Bromierungsprodukte aufzuklären. *Schorlemmer*<sup>5</sup> gelang es, trotz starker Bromwasserstoff-Abspaltung und Zersetzung bei der Destillation, eine bei 143—145<sup>0</sup> siedende Flüssigkeit zu erhalten. Dieses Hexylbromid überführte er mit Kaliumacetat ins Hexylacetat, das er mit Kalilauge zum Alkohol verseifte. Das daraus durch Oxydation mit Chromsäure entstehende Keton erkannte er nach Geruch und Siedepunkt als Methyl-butyl-keton und zog daraus die früher (S. 11) referierte Schlußfolgerung.

*Michael*<sup>6</sup> verfuhr ähnlich, isolierte jedoch bei der Destillation zwei getrennte Fraktionen vom Kp. 143—146<sup>0</sup> (a) und 148—155<sup>0</sup> (b). Aus der Fraktion a erhielt er auf dem gleichen Wege wie *Schorlemmer* ein Ketongemisch, das nach dem Siedepunkt aus Hexanon-2 und Hexanon-3 bestand; jenes lieferte unter bestimmten Bedingungen mit Semicarbazid-phosphat ein Semicarbazon, dieses nicht. — Aus der Fraktion b wurde, wiederum durch Oxydation des verseiften Acetates, Capronaldehyd erhalten, wodurch die Bildung des primären Bromids bewiesen war.

*Rufer*<sup>9</sup> trennte seine Reaktionsprodukte durch sorgfältige Rektifikation mit einer Kolonne nach *Podbielniak*<sup>21</sup> und charakterisierte sie durch Siedepunkt, Brechungsindex und Dichte.

In der übrigen referierten wissenschaftlichen und Patent-Literatur finden sich keine Angaben über Trennung und Identifizierung der Bromierungsprodukte. Nur im Patent von *Curme*<sup>15</sup> wird erwähnt, daß die halogenierten Kohlenwasserstoffe durch Verflüssigung abgetrennt werden.

Auch die bei *Asinger*<sup>10</sup> ausführlich besprochenen Arbeiten über Chlorierung enthalten keine weiteren Hinweise. Soweit die Chloride niederer Kohlenwasserstoffe aus diesen hergestellt wurden, wurden sie durch Destillation gereinigt und durch den Siedepunkt oder durch Umwandlung in die entsprechenden, Sauerstoff statt Halogen enthaltenden Verbindungen charakterisiert.

Zusammenfassend ergibt sich aus dieser Literaturübersicht folgendes Bild:

Die Reaktion zwischen Brom und den niederen Paraffinen, die im Überschuß angewendet werden sollen, geht leicht vor sich, wenn man das Gemisch der Reaktionspartner höherer Temperatur oder starker Belichtung aussetzt oder es mit geeigneten Katalysatoren oder Überträgern zusammenbringt oder wenn man diese Bedingungen kombiniert anwendet. Man erhält in jedem Fall Gemische von isomeren Monobromiden und mehrfach substituierten Produkten in wechselndem Verhältnis. Tertiäre und sekundäre Wasserstoffatome werden leichter ersetzt als primäre. Bei der Trennung der Reaktionsprodukte durch Destillation tritt teilweise Zersetzung ein. Sie lassen sich durch ihre physikalischen Eigenschaften oder durch mehrstufige chemische Umwandlungen in die entsprechenden Sauerstoff-Derivate charakterisieren. Methoden zur Herstellung reiner definierter Monobromide auf diesem Wege sind nicht bekannt.

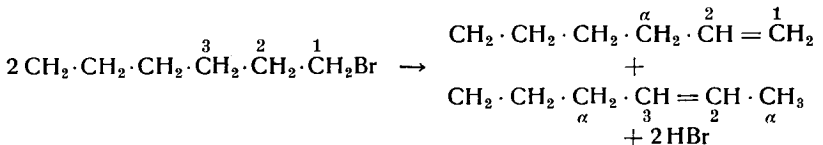
## **b) Die Kondensation halogener Paraffine**

Schon in der Einleitung (S. 10) wurde die Bedeutung der niederen Halogenalkyle für die Synthese von hochwertigen Schmierölen<sup>22</sup> hervorgehoben. Damit die Produkte höchste Viskosität besitzen, ist es bei solchen Synthesen notwendig, hochmolekulare Kohlenwasserstoffe mit möglichst langkettigen, wenig verzweigten Molekülen aufzubauen. Dies ist möglich, wenn die Reaktionen langsam und unter milden Bedingungen ablaufen. Es werden dann synthetische Schmieröle erhalten, die den aus Erdöl gewonnenen bedeutend überlegen sind und sich besonders für die mit hoher Kompression arbeitenden Verbrennungsmotoren eignen.

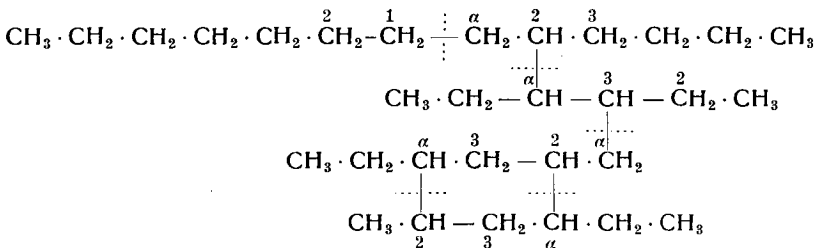
Unter „Kondensation“ versteht man nach *Lassar-Cohn*<sup>23</sup> „die Bildung eines neuen Körpers durch Zusammentritt zweier oder mehrerer Komponenten, wenn aus diesen Wasser, Alkohol, Halogenwasserstoff, Ammoniak oder Halogen austritt“. Es erscheint fraglich, ob die hier behandelte Umwandlung der niederen halogenierten Paraffine dieser Definition genügt. Zwar entstehen

neue Körper, und Halogenwasserstoff wird in Freiheit gesetzt, jedoch verläuft die Reaktion sehr wahrscheinlich in zwei Stufen<sup>24</sup>, nämlich thermisch-katalytische Halogenwasserstoff-Abspaltung<sup>25</sup> und nachfolgende Polymerisation der entstandenen Olefine<sup>26,27</sup>. Es existiert eine Anzahl technischer Verfahren, die diese beiden Stufen auch getrennt durchführen, also die Halogenalkyle erst in Olefine umwandeln (siehe unten S. 21) und diese dann unter geeigneten Bedingungen polymerisieren (vgl. Einleitung S. 10). In Anbetracht der Gesamtstoffbilanz zwischen Anfangs- und Endzustand der hier betrachteten Reaktion der Halogenalkyle erscheint aber deren Bezeichnung als „Kondensation“ doch wohl gerechtfertigt. Auch ist es zweckmäßig, zwei verschiedene technische Verfahren, wie die soeben beschriebenen, verschieden zu benennen.

Über den genauen Vorgang der Kondensation ist man auf Vermutungen angewiesen. Die erste Stufe, die Abspaltung von Halogenwasserstoff, vollzieht sich unter dem Einfluß höherer Temperatur an geeigneten Kontakten<sup>10,25</sup> und erzeugt isomere Olefine mit verschiedener Lage der Doppelbindung. Nach einer Theorie von *Lauer* und *Stodola*<sup>26</sup>, der sich *Kharasch*, *Welling* und *Mayo*<sup>27</sup> anschlossen, entstehen z. B. aus 1-Brom-hexan die beiden Isomeren Hexen-1 und Hexen-2 im Verhältnis 1:1.



Dieses Isomerengemisch kann sich nun unter Aufrichtung der Doppelbindungen in mannigfacher Weise polymerisieren, so daß Ketten, verzweigte Ketten, Netze und Ringe entstehen. Dabei lagern sich die beweglichen  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatome eines Moleküls an die Doppelbindung eines anderen an.





Die zahlreichen Verfahren der Patentliteratur zur Herstellung hochwertiger Schmieröle aus halogenierten Kohlenwasserstoffen lassen sich in drei Gruppen ordnen:

1. Kondensation von halogenierten Kohlenwasserstoffen untereinander.
2. Kondensation von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit Aromaten.
3. Kondensation von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit minderwertigen Schmierölen.

Außerdem soll in dieser Übersicht, im Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit, noch besprochen werden:

4. Darstellung von Olefinen aus halogenierten Kohlenwasserstoffen (erste Stufe der Kondensation).

### **1. Kondensation von halogenierten Kohlenwasserstoffen untereinander**

Die Kondensation von halogenierten Kohlenwasserstoffen zur Darstellung von Schmierölen ist zum erstenmal von *Zeller* und *Gmelin*<sup>28</sup> beschrieben worden. Dünflüssige Öle werden chloriert, die Chloride in organischen Lösungsmitteln mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt und mit Lauge und Wasser gewaschen. Erst ein Jahrzehnt später wird von der *I. G. Farbenindustrie AG.* (*Pier* und *Christmann*)<sup>29</sup> die Verwendung von Katalysatoren patentiert. Nach der Halogenierung der als Ausgangsmaterial dienenden hochmolekularen Kohlenwasserstoffe werden die Halogenide mit Hilfe von Aluminium-, Zink-, Ferri- oder Phosphoroxychlorid, Borfluorid, aktivem Aluminium-, Natrium- oder Zink-Staub oder durch stille elektrische Entladungen kondensiert und nachher eventuell hydriert. In einem Patent<sup>30</sup> derselben Firma aus dem gleichen Jahr wird die Chlorierung von Vaseline, Ceresin, Ozokerit und Montanwachs bei 100—150° mit nachfolgender Abspaltung von Chlorwasserstoff und Polymerisation mit Aluminiumchlorid geschützt. Die Anwendung erhöhter Drucke und Temperaturen zur Aufarbeitung der Kondensations- und Polymerisations-

produkte stammt ebenfalls von der *I. G. Farbenindustrie AG.* (*Pier* und *Eisenhut*)<sup>31</sup>. Ähnlich wird nach *Jolly* und *Swoope*<sup>32</sup> mit Aluminiumchlorid gearbeitet. Eine Nachbehandlung der Kondensations- oder Polymerisationsprodukte mit selektiv wirkenden Lösungsmitteln oder flüssigem Schwefeldioxyd wird in einem Zusatzpatent<sup>33</sup> der *I. G. Farbenindustrie AG.* vorgeschlagen. Die *Continental Oil Co.*<sup>34</sup> verwendet alkalische Kondensationsmittel. Die Kondensation hochchlorierter Paraffine wird von der *Lubri-Zol Development Corp.*<sup>35</sup> bei niedrigen Temperaturen (unter 100<sup>0</sup>) und bei Anwesenheit von Aluminium-, Ferri-, Zink-Chlorid oder Aluminiumbromid unter Zusatz von Lösungsmitteln durchgeführt. Die Anwendung von Aluminiumcarbid, das zum Unterschied von allen anderen Katalysatoren auch bei längerem Gebrauch beständig und aktiv bleibt und sich daher für kontinuierliche Arbeitsprozesse eignet, zur Kondensation chlorierter hochmolekularer Paraffine findet sich zum erstenmal in einem Patent der *Edeleanu-Gesellschaft (E. Steffen)*<sup>36</sup>. Ein Zusatzpatent<sup>37</sup> behandelt die Durchführung der Kondensation in zwei Stufen. Schließlich wird vom gleichen Erfinder<sup>38</sup> die kontinuierliche Kondensation vorgeschlagen, wobei man Metalle als Katalysatoren verwendet und zu deren Aktivierung anfänglich Aluminiumchlorid oder Chlorwasserstoff zusetzt. Neuerdings wird von der *I. G. Farbenindustrie AG.*<sup>39</sup> die Anwendung von Nickel- oder Cobaltcarbonyl als Katalysator bei 40—60<sup>0</sup> Reaktionstemperatur geschützt.

## 2. Kondensation von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit Aromaten

Die Reaktionsprodukte dieser Gruppe werden in erster Linie als Zusätze zu Schmierölen verwendet, um deren Viskosität zu erhöhen, den Stockpunkt zu erniedrigen und allgemein die schmier-technischen Eigenschaften zu verbessern. Die Verfahren sind daher vor allem in Ländern mit natürlichen Erdölvorkommen entwickelt worden, besonders in den U. S. A. und im britischen Empire.

Die *Standard Oil Co.*<sup>40</sup> läßt sich die Verwendung der Kondensationsprodukte von chlorierten Paraffinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen schützen. Auch chlorhaltige Kondensations-

produkte, die man mit Aluminiumchlorid aus wenig chlorierten Paraffinen und Aromaten oder chlorierten Aromaten erhält, werden von der *Standard Oil Co.*<sup>41</sup> als den Stockpunkt erniedrigende Zusätze zu Schmierölen vorgeschlagen. Eine gute stockpunkt-erniedrigende Wirkung sollen auch die Kondensationsprodukte aus mono- und dichlorierten Paraffinen mit Naphthalin aufweisen (*I. G. Farbenindustrie AG.*<sup>42</sup>). Als schmieröllösliche Zusätze werden von der *Standard Oil Co.*<sup>43</sup> die hydrierten oder alkylierten Kondensationsprodukte niederer Dichlorparaffine mit cyclischen Verbindungen bezeichnet. Je nach den angewandten Kondensationstemperaturen eignen sich die Produkte mehr als Zusätze zu Dieselölen oder zu Schmierölen. Außer Aluminiumchlorid dienen Zinkchlorid und Borfluorid als Katalysatoren. Durch Verwendung höher chlorierter Paraffine (*Standard Oil Co.*<sup>44</sup>) kann die Sauerstoffempfindlichkeit vermindert werden.

Von 1936 an nimmt die Patentliteratur auf diesem Gebiet immer größeren Umfang an, so daß wir uns auf die Besprechung wesentlicher Neuerungen beschränken müssen. *Standard Oil Co.*<sup>45</sup> kondensiert bromierte Paraffine mit Aromaten. Die Nachbehandlung der Kondensationsprodukte mit Natrium<sup>45</sup> oder Ammoniak<sup>46</sup> soll die Eigenschaften verstärken, die im Schmieröl den Fließpunkt erniedrigen. Später stellt die *Imperial Chem. Ind. Ltd.*<sup>47</sup> fest, daß sich das Ammoniak hierzu besser eignet als Alkali. In jedem Fall bezweckt wohl die Nachbehandlung die Herstellung halogen- und säurefreier Produkte. Von *Nash, Hunter* und *Wiggins*<sup>48</sup> wird metallisches Aluminium als Katalysator angegeben; seine Überlegenheit über Aluminiumchlorid wurde später in einer wissenschaftlichen Untersuchung derselben Autoren<sup>49</sup> bestätigt. In der gleichen Arbeit wurde gefunden, daß die Kondensationsprodukte einheitlicher Trichlorparaffine höhere Viskosität ergeben als diejenigen nicht fraktionierter Gemische. Die *Socony Vacuum Oil Co.*<sup>50</sup> kondensiert hochmolekulare Chlorparaffine mit aromatischen Oxyverbindungen. *Standard Oil Co.*<sup>51</sup> erzeugt viskositätserhöhende Produkte durch Kondensation beidseitig endständig chlorierter Paraffine mit hydrierten oder alkylierten Aromaten. Als Nachbehandlung werden die üblichen Kondensationsprodukte stillen elektrischen Entladungen ausgesetzt<sup>52</sup>

oder mit wasserfreien Salzen auf ca. 300<sup>0</sup> erhitzt (*Nash, Hunter und Wiggins*<sup>53</sup>). Dabei sollen reine Schmieröle anfallen. Nach der Kondensation werden die Paraffine, die das Produkt noch enthält, zweckmäßig mit flüssigem Propan entfernt (*Standard Oil Co.*<sup>54</sup>). Die Trennung des Katalysatorschlammes vom Endprodukt wird nach Angabe der *Imperial Chem. Ind. Ltd.*<sup>55</sup> erleichtert, wenn man das als Katalysator verwendete Aluminiumchlorid nicht vollständig zersetzt. Das zur teilweisen Zersetzung nötige Wasser wird dann zweckmäßig in Form von Kristallwasser hydratisierter Salze zugefügt. Eine Verbesserung der Ausbeute wird von der *I. G. Farbenindustrie AG.* der Verwendung chromhaltiger Gefäßmaterialien<sup>56</sup>, eine Verbesserung der Qualität dem Zusatz geringer Mengen mehrkerniger cyclischer Verbindungen<sup>57</sup> zugeschrieben. — Auch die Kondensation sauerstoffhaltiger, chlorierter, aliphatischer Verbindungen mit Aromaten ist in neuester Zeit von der *Standard Oil Co.*<sup>58</sup> angegeben worden. Die gleiche Firma<sup>59</sup> ersetzt die Behandlung der Kondensationsprodukte mit Alkalien durch eine solche mit Schwefelsäure in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels.

Auf eine Reihe von Patenten, welche nur Ergänzungen und Erweiterungen sekundärer Natur zu den besprochenen Verfahren beschreiben, sei lediglich hingewiesen<sup>60</sup>.

### 3. Kondensation von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit minderwertigen Schmierölen

Diese Gruppe von Verfahren ist von weit geringerer Bedeutung und soll nur der Vollständigkeit halber referiert werden.

*Ayris und Smith*<sup>61</sup> verbessern minderwertige Schmieröle durch Kondensation mit monohalogenierten Kohlenwasserstoffen bei ca. 50—150<sup>0</sup> in Anwesenheit von Aluminiumchlorid. Die *Standard Oil Co.*<sup>62</sup> beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung von Ölen durch Kondensation in Anwesenheit von Sauerstoff mit langkettigen halogenierten Paraffinverbindungen, welche Alkyl- oder Säureverbindungen sein können. Von Vorteil soll es sein, wenn die Alkylverbindung Sauerstoff, z. B. als Ketogruppe, enthält. Die Gegenwart von Chlorwasserstoff gibt dem Produkt eine hellere

Farbe und steigert die Ausbeute. Als Kondensationsmittel kommen Borfluorid, Zink- und Aluminiumchlorid in Betracht. *Smith*<sup>63</sup> kondensiert Schmieröle bei 110—200<sup>0</sup> mit sauerstoffhaltigen Stoffen wie Ricinusöl, Stearinsäure etc. und chlorierten Paraffinen, Naphthenen oder Aromaten.

#### 4. Darstellung von Olefinen aus halogenierten Kohlenwasserstoffen

Die Olefinbildung (vgl. S. 16) ist vermutlich die erste Stufe bei der Kondensation der Alkylhalogenide. Sowohl die wissenschaftliche wie die Patent-Literatur enthält eine große Anzahl von Angaben über die Durchführung dieser Reaktion, denn die Olefine sind wichtige Ausgangsmaterialien für die Herstellung nicht nur von Polymerisationsprodukten wie Schmieröl, Kunststoffen, hochklopfestem Benzin, sondern auch zahlreicher anderer chemischer Verbindungen. Alle diese Verfahren liegen außerhalb des Rahmens dieser Arbeit. Hier sollen lediglich die Angaben erwähnt werden, nach denen aus Halogenalkylen über festen Katalysatoren Halogenwasserstoff abgespalten wird und die entsprechenden Olefine entstehen; denn die gleiche Beobachtung wurde im Verlaufe dieser Arbeit gemacht, ohne daß die Durchführung dieser Reaktion beabsichtigt war.

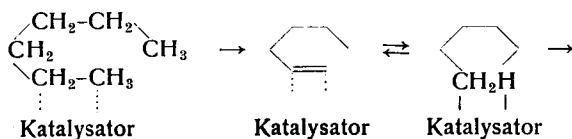
Nach *Hass* und *Westen*<sup>64</sup> werden verdampfte Alkylhalogenide von 4—5 Kohlenstoffatomen in Abwesenheit von Katalysatoren bei 450—650<sup>0</sup> oder in Gegenwart von Katalysatoren bei 200—450<sup>0</sup> unter Säureabspaltung in Olefine übergeführt. Als Katalysator dient Calciumchlorid oder, unter ähnlichen Bedingungen, Titan-dioxyd (*I. G. Farbenindustrie AG.*<sup>65</sup>). Bei *Senderens*<sup>66</sup> wird die Zersetzung einiger aliphatischer Halogenide bei 210—300<sup>0</sup> in Gegenwart von Thoriumoxyd, Aluminiumoxyd, Kaolin, Calciumoxyd, Calciumchlorid und Bariumoxyd beschrieben. Nach der *I. G. Farbenindustrie AG.*<sup>67</sup> werden die halogenierten Kohlenwasserstoffe bei 450<sup>0</sup> über Magnesiumchlorid geleitet. Ebenfalls nach einem Verfahren dieser Firma<sup>68</sup> erhält man Buten und Butadien aus den entsprechenden Halogenverbindungen durch thermische Halogenwasserstoff-Abspaltung bei 200—800<sup>0</sup> (vorteilhaft 450—

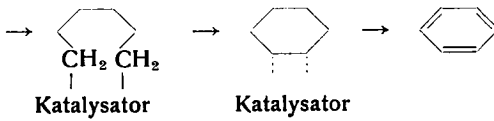
700<sup>o</sup>) in Anwesenheit der 1—10fachen Raummenge Halogenwasserstoff und eventuell Katalysatoren und bei nahezu vollständiger Abwesenheit von Wasser.

### c) Aromatisierung niederer Kohlenwasserstoffe

Aus Gründen, von denen im experimentellen Teil (S. 49) die Rede sein wird, befaßt sich ein Teil dieser Arbeit auch mit der Bildung von Aromaten aus Paraffinen oder Olefinen. Die große Bedeutung dieser Verbindungen für die chemische Industrie der Pharmazeutika, Farbstoffe, Kunststoffe und Sprengstoffe bedarf keiner Erläuterung.

Über die katalytische Aromatisierung von Hexan, Heptan und Octan und entsprechender Olefine und Naphthene enthält die Dissertation von *Hirschi*<sup>69</sup> eine ausführliche Übersicht, die hier nicht wiederholt, sondern nur durch die seither zugänglich gewordene Literatur ergänzt werden soll. Immerhin sei erwähnt, daß die Aromatisierung der niederen aliphatischen Kohlenwasserstoffe erst seit dem Jahre 1936 bekannt ist, aber sehr rasch große Bedeutung gewonnen hat. Die Reaktion verläuft bei ca. 500<sup>o</sup> in Gegenwart von Katalysatoren. Vorwiegend werden Metalloxyde der 4., 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems verwendet, meist Chromoxyd oder Vanadinoxyd auf indifferenten Trägermaterialien, meist Tonerde. Die Ausbeuten betragen 50—90% an Aromaten. Der Reaktionsmechanismus ist nicht völlig aufgeklärt, vermutlich sind Olefine und Naphthene Zwischenstufen der Aromatisierung. Die Bildung von Benzol aus Hexan hätte man sich danach etwa so vorzustellen, daß ein aktiviertes Hexan-Molekül an der Katalysatoroberfläche zu Hexan dehydriert wird. Dieses cyclisiert, möglicherweise über ein Biradikal, zu Cyclohexan, aus dem sich durch erneute Dehydrierung Benzol bildet. Die Reaktionsprodukte Benzol und Wasserstoff geben die Kontaktfläche wieder frei.





*Grosse, Morrell und Mattox*<sup>70</sup> aromatisieren n-Hexan, -Heptan und -Octan bei 450—500<sup>0</sup> mit Chrom-, Molybdän- oder Vanadinoxid und geben an, daß die Katalysatoren durch Kristallisation in ihrer Aktivität nachlassen, wenn man sie nicht auf Trägern wie Tonerde oder Magnesiumoxyd verwendet. Nach dem Patent derselben Autoren<sup>71</sup> entsteht Naphthalin in 25%iger Ausbeute, wenn n-Decan oder n-Decen bei 500—650<sup>0</sup> mit einer Verweilzeit von weniger als 15 Sekunden über einen 5%igen Chromoxyd-Tonerde-Katalysator geleitet wird. *Komarewsky*<sup>72</sup> erhält im Kreisprozeß bei 300<sup>0</sup> mit Nickel oder Nickeloxyd auf Tonerde bis 80% Ausbeute an Aromaten. Die *N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij*<sup>73</sup> verwendet Katalysatoren aus 10—40% Tonerde und 90—60% Chromoxyd mit Zusätzen von maximal 30 Mol-% Alkali-oxyden. *Taylor und Turkevich*<sup>74</sup> erhalten bei 425—550<sup>0</sup> über Chromtrioxyd bei Anwendung geringer Drucke Gemische von Aromaten und Olefinen im Verhältnis 1 : 2. *Grosse und Mattox*<sup>75</sup> erweitern ihr Verfahren<sup>71</sup> durch die Verwendung von Alkinen (Hexin, Heptin, Octin) und Diolefinen als Ausgangsmaterial. Nach *Wagner*<sup>67</sup> geht man von Kohlenwasserstoffgemischen aus, die durch Polymerisierung von Olefinen erhalten werden (600—650<sup>0</sup>, 17 at, 30 sec Verweilzeit). Man zerlegt durch Destillation in Fraktionen von kleinen Siedepunktsdifferenzen und hydriert sie einzeln über Nickeloxyd bei 165—400<sup>0</sup>. Dadurch werden die vorhandenen Diolefine etc. zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit niedrigerem Siedepunkt hydriert, und die Abtrennung der reinen Aromaten wird erleichtert. *Grosse*<sup>77</sup> empfiehlt Reaktionsräume, deren Wände mit Aluminium-Kupfer-Legierung bedeckt sind und gibt an, daß Alkali- oder Erdalkali-Zusätze zu Tonerde als Träger Lebensdauer und Regenerierung des Katalysators verlängern und daß dessen Vorbehandlung mit Luft, Wasserdampf und anderen Gasen bei erhöhter Temperatur seine Aktivität erhöht. In einer Untersuchung von *Kasanski*<sup>78</sup> wird die Eignung einiger Katalysatoren untersucht. Platin aromatisiert bei 300—310<sup>0</sup>, platinierte Kohle bei 270—

300<sup>0</sup>, Nickel-Tonerde bei 350<sup>0</sup>. Größere Ausbeuten geben die Elemente der 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems. Besonders günstig ist Chromoxyd (7%) auf Silicagel-Tonerde. Vanadin- und Thoroxyd sind nur auf Tonerde wirksam und benötigen Arbeitstemperaturen von über 500<sup>0</sup>. Alle Katalysatoren lassen sich durch Erwärmen an der Luft regenerieren. Die *Process Management Co. Inc.*<sup>79</sup> beschreibt die Darstellung von aktivem Chromoxyd aus Chromiacetat durch Erhitzen in Luft oder inerten Gasen auf 300—650<sup>0</sup>. Der Katalysator eignet sich zur Dehydrierung und Aromatisierung. *Ssergijenko*<sup>80</sup> untersucht und bespricht die Einwirkung von Chromoxyd-Cobaltoxyd-Tonerde-Katalysatoren auf n-Heptan, n-Octan und Nonan bei 475—500<sup>0</sup>. Neben der Aromatisierung tritt teilweise Cracking ein, beide Prozesse beschleunigen sich mit steigendem Molekulargewicht. Die Aromatisierung verläuft über die Olefine, bei Anwendung von Platin jedoch nicht über diese Zwischenstufe. Die Ausbeuten an Aromaten (Toluol, o-Xylol, Styrol, o-Äthyl-toluol) betragen 25—60%. *Hummer* und *Taylor*<sup>81</sup> berichten, daß Beimengungen von Thiophen im Ausgangsmaterial bei 470<sup>0</sup> zerstört werden und die Aromatisierungs-Aktivität von Chromoxyd fast vernichten, diejenige von Molybdänoxyd dagegen stark erhöhen. Von der *Process Management Co. Inc.*<sup>82</sup> wird ein Chromoxyd-Zinnoxid-Katalysator angegeben. In einem Verfahren der *N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij*<sup>83</sup> werden bei Temperaturen von 400—600<sup>0</sup> Chromoxyd-Tonerde-Kontakte mit einigen Gewichtsprozenten Alkalioxyd und Drucke von 2—10 at angewendet. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe sind dabei mit der 5—20fachen molekularen Menge Wasserstoff verdünnt, und die Katalysatoren werden mit Wasserdampf bei 650<sup>0</sup> regeneriert. Ein späteres Patent<sup>84</sup> beschreibt das gleiche Verfahren ohne Anwendung von Wasserstoff. Die Regenerierung der Kontakte erfolgt periodisch; nach jeder Regenerierung muß das Wasser sorgfältig entfernt werden, da es sonst zur Bildung von Kohlenoxyd führt, das als Kontaktgift wirkt. Ferner wird empfohlen, die Aromatisierung möglichst in Abwesenheit von Halogen durchzuführen. Diese letzte Angabe leitet über zu einem dritten Patent derselben Firma<sup>85</sup>. Danach werden die Ausgangsmaterialien (aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe)



zuerst mit Halogenverbindungen behandelt und dann durch alkalische Verbindungen (Kalk, Alkali- oder Magnesiumhydroxyd oder -carbonat) bei höherer Temperatur und unter Druck so gründlich dehalogeniert, daß der Halogengehalt unter 0,01 %, vorteilhaft sogar unter 0,001 % liegt. Die Aromatisierungskontakte sollen dadurch sehr geschont werden.

Eine Literaturübersicht mit Einschluß der Patentliteratur gibt *Plate*<sup>86</sup>.

## II. Experimenteller Teil

### A. ALLGEMEINES

Diese Arbeit soll einen Beitrag leisten zum Problem der Veredelung der niederen aliphatischen Kohlenwasserstoffe, wie sie bei der Destillation des Erdöls, dem cracking process und der Benzin-Synthese nach *Fischer-Tropsch* anfallen. Als Richtlinie wurde von den aus der Literatur bekannten und in der Einleitung erwähnten Möglichkeiten der Weg über die Halogenierung und zwar über die Bromierung gewählt. Als Kohlenwasserstoff wurde Hexan verwendet. Es sollte untersucht werden, ob aus Hexylbromiden durch katalytische Kondensation Produkte entstehen, die sich als Schmieröle eignen. Im Verlauf der Arbeit wurde auch die Möglichkeit der Cyclisierung zu aromatischen Verbindungen in die Untersuchung einbezogen.

Der erste Leitgedanke dieser Arbeit war, bei jedem Versuch von reinen, definierten Ausgangsmaterialien auszugehen, um möglichst zu ebensolchen Reaktionsprodukten zu gelangen. Auch wenn Gemische erhalten wurden, wie meist bei solchen Umwandlungen, war auf Grund der Überlegung, daß reine Ausgangsstoffe zur Anwendung gelangten, ihre Identifizierung weitgehend möglich, und es ließen sich Schlüsse über den Reaktionsverlauf ziehen.

#### a) Bromierung von Hexan

Die Bromierung von Propan war von *Rufer*<sup>9</sup> systematisch untersucht worden. Reines Butan war nicht erhältlich. Das käufliche „Butagas“ war ein Gemisch, aus dem sich kein reines Butan isolieren ließ, und zeigte folgende Analysenresultate:

43,2%	Buten und höhere Olefine
27,0%	Propylen
3,8%	Äthylen
2,4%	Wasserstoff
Rest = 23,6%	gesättigte Kohlenwasserstoffe C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>

Es wurde daher in dieser Arbeit *Hexan* verwendet, das zudem noch als Grundkörper für die Cyclisierung in Betracht kam. Ein Vorrat von technischem Hexan der Firma Kahlbaum stand zur Verfügung.

Zur Reinigung wurden verschiedene Methoden versucht. Schließlich gelang es durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Oleum, konz. Schwefelsäure, Kaliumpermanganat, Eisen(II)-sulfat und verdünnter Natronlauge nach *P. B. Müller*<sup>87</sup>, eine bei 67—98° (720 mm) siedende Fraktion zu erhalten, deren physikalische Daten (Dichte, Brechung, Siedepunkt) mit den Literaturangaben für *n*-Hexan ziemlich gut übereinstimmten, ohne jedoch die Möglichkeit von Beimengungen von 2- oder 3-Methyl-pentan auszuschließen. Hexene und stärker verzweigte Hexane wurden dagegen

*Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften isomerer Hexane*<sup>88</sup>.

	Kp. (760 mm)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
Eigenes Produkt	67—68° (720)	1,3792-6 (19°)	0,6681 (19°)
<i>n</i> -Hexan	69°	1,3754	0,6603
2-Methyl-pentan	60°	1,3720	0,6540
3-Methyl-pentan <sup>89</sup>	64°	1,3766	0,6760
2,3-Dimethyl-butan	58°	1,3783	0,6680 (17°)
Cyclohexan	81,4°	1,4290 (15°)	0,7791

sicher entfernt (Tab. 1). (Später wurde in diesem Institut festgestellt<sup>90</sup>, daß sich aus technischem Hexan gleicher Provenienz durch Reinigung mit Schwefelsäuremonohydrat und gründliches Rektifizieren mit einer *Stedman*-Kolonnen nur etwa 35 % reines *n*-Hexan gewinnen lassen.)

Zur Bromierung wurde käufliches chemisch reines *Brom* verwendet.

Die Anschauungen über *Kinetik*, *Mechanismus* und *Thermodynamik* der Halogenierung hat *Rufer*<sup>9</sup> ausführlich referiert. Vermutlich liegt eine Kettenreaktion vor, deren Primärprozeß, die Dissoziation des Halogenmoleküls, durch die Wand, durch Katalysatoren oder durch Lichtquanten ausgelöst wird. Zum Unterschied zur Chlorierung läßt sich auch energische Bromierung nur soweit treiben, daß an jedes Kohlenstoffatom ein Bromatom

gebunden wird. Bedingungen, unter denen eindeutige, praktisch brauchbare Substitutionsregeln gelten, sind bisher nicht gefunden worden. Daß tertiäre und sekundäre Wasserstoffatome leichter ersetzt werden als primäre, wurde bereits erwähnt (S. 15).

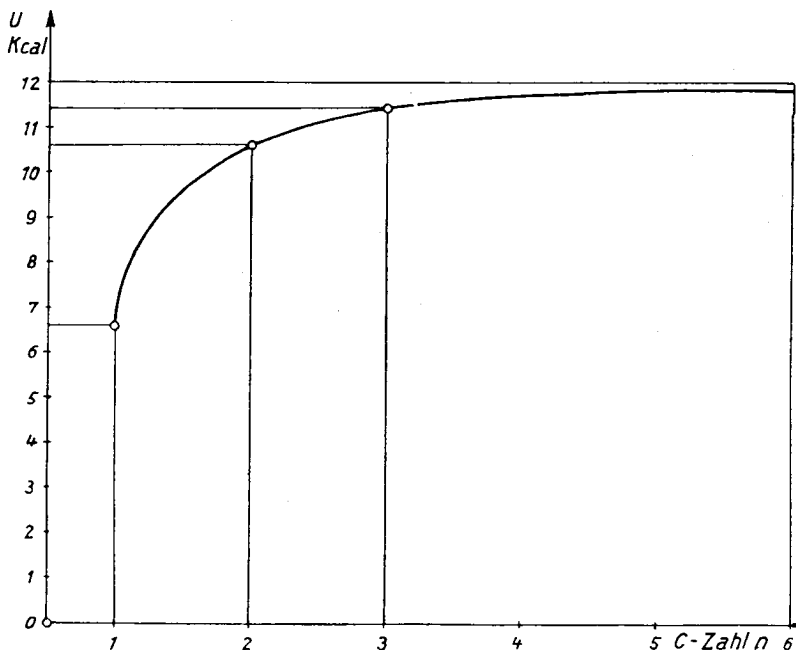
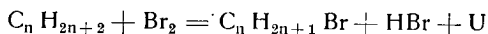


Fig. 1: Wärmetönung der Bromierung von Paraffinen als Funktion der C-Zahl



Die Wärmetönung einer Reaktion ist unabhängig vom Reaktionsmechanismus und gleich der Summe der Verbrennungswärmen der ursprünglichen Stoffe, vermindert um die Summe der Verbrennungswärmen der entstandenen<sup>91</sup>. Für die Bildung von Hexylbromid und Bromwasserstoff aus Hexan und Brom konnte die Wärmetönung nicht direkt berechnet werden, da die Literatur die Verbrennungswärme von Hexylbromid nicht enthält. Dagegen sind die Verbrennungswärmen von Methan, Äthan und Propan und ihrer Monobromide bekannt. Die fehlenden Werte für die folgen-

den Glieder können nun durch Extrapolation ermittelt werden. Dies ist in der homologen Reihe der Paraffine durchaus zulässig, da die Differenz der Verbrennungswärmen zweier benachbarter, nur um die Methylengruppe verschiedener Glieder von C<sub>1</sub> ab konstant bleibt; sie beträgt 157 kcal/Mol<sup>92</sup>. Die derart teils aus experimentellen, teils aus extrapolierten Werten berechneten Wärmetönungen für die Bromierung der Paraffine (Tab. 2) sind in Fig. 1 (S. 28) in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome graphisch dargestellt, um die Zulässigkeit der Extrapolation anschaulich zu machen. Man sieht, daß die Wärmetönung von C<sub>1</sub> ab mit zunehmender C-Zahl praktisch konstant bleibt (11,6—11,8 kcal), — was sich übrigens nach dem Gesagten von selbst versteht und nichts weiter bedeutet als die mathematische Schlußfolgerung aus der Additivität der Verbrennungswärmen innerhalb der beiden homologen Reihen der Paraffine und der Monobrom-Paraffine.

Tabelle 2: Wärmetönung der Reaktion  $RH + Br_2 = RBr + HBr$ .

	Verbrennungswärme von				Wärmetönung kcal
	RH <sup>92</sup> kcal	Br <sub>2</sub> kcal	RBr <sup>93</sup> kcal	HBr <sup>94</sup> kcal	
CH <sub>4</sub> + Br <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> Br + HBr	212,8		184		6,6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + Br <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br + HBr	372,8	0	340	22,2*)	10,6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + Br <sub>2</sub> = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br + HBr	530,6		497		11,4
⋮	⋮		⋮		⋮
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> + Br <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br + HBr (1002)			(968)		(11,8)

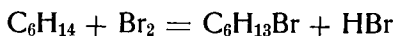
\*) Aus der Bildungswärme berechnet<sup>91, 94, 93</sup>.

Die Bromierungsversuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt. Die Reaktionspartner wurden im kontinuierlichen Betrieb mit langsamer, konstanter Geschwindigkeit zugeführt, getrennt jeder für sich verdampft und auf die jeweils konstant gehaltene Versuchstemperatur erwärmt und kamen erst dann in gemessenen Mengenverhältnissen und unter völligem Ausschluß von Sauerstoff und Wasser miteinander in Berührung. Die Reaktionsprodukte wurden kontinuierlich aus dem Reaktionsraum entfernt, durch Abkühlung kondensiert und gesammelt. Die Versuche erstreckten sich über den Temperaturbereich von 200—400°

bei wechselnden molekularen Verhältnissen von Brom : Hexan (1 : 16 bis 1 : 2); eine weitere Versuchsreihe wurde mit Bimsstein und Kupfer(II)-bromid, Zinkbromid und Eisen(III)-bromid als Katalysatoren<sup>9</sup> durchgeführt.

Die apparative Verwirklichung dieser Bedingungen ist im speziellen Teil ausführlich beschrieben.

Der Bromwasserstoff, der bei der Substitutionsreaktion



in äquivalenter Menge entstehen muß, wurde in Natronlauge aufgefangen und in regelmäßigen Stichproben titrimetrisch bestimmt. Die gefundene Menge entsprach, wie es die Theorie fordert, stets der Hälfte des angewendeten Broms. Da die Bromierung einer Doppelbindung eine Anlagerungsreaktion ist, bei der pro Doppelbindung beide Bromatome eines Moleküls verbraucht werden und kein Bromwasserstoff entsteht, war dadurch bewiesen, daß das verwendete Hexan wirklich keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe mehr enthalten hatte, denn sonst hätte die gefundene Menge Bromwasserstoff kleiner sein müssen als die theoretische.

Die Umsetzung war in allen Fällen quantitativ, nur bei 200<sup>0</sup> Reaktionstemperatur (bei allen Mischungsverhältnissen) und bei 240<sup>0</sup> (beim Mischungsverhältnis Brom : Hexan 1 : 2) fand sich im Reaktionsprodukt etwas freies Brom, das durch Ausschütteln mit Natriumbisulfit-Lösung entfernt wurde.

Von den durch Ausschütteln mit Natronlauge gereinigten Reaktionsprodukten wurde das unveränderte überschüssige Hexan abdestilliert und gewogen, um die von der geeichten Apparatur automatisch dosierten zugeführten Mengen zu kontrollieren.

Die entstandenen Bromide erwiesen sich, im Gegensatz zu den auf anderen Wegen synthetisierten 1-, 2- und 3-Brom-hexanen, als außerordentlich sauerstoffempfindlich. Nur durch den erwähnten völligen Ausschluß von Sauerstoff bei der Reaktion konnten sie in der Apparatur wasserhell erhalten werden. Beim Stehenlassen in Berührung mit Luft und bei Destillation, gleich-

gültig ob unter Atmosphären- oder unter vermindertem Druck, verharzten die Produkte mehr oder weniger rasch, färbten sich dunkel, spalteten Bromwasserstoff ab und hinterließen schwarze, schmierige Massen. (Vgl. *Flörke*<sup>8</sup>.) Dagegen kann man z. B. käufliches 1-Brom-hexan ohne weiteres im Vakuum destillieren und lange Zeit offen an der Luft stehen lassen, ohne daß es sich verändert. — Schließlich wurden durch Vakuumdestillation in Stickstoffatmosphäre Produkte erhalten, die beim Aufbewahren unter Stickstoff einige Tage farblos blieben, aber ebenfalls an der Luft sich so rasch verfärbten, daß sich ihr Brechungsindex nicht bestimmen ließ.

Diese Unbeständigkeit gegenüber Sauerstoff konnte nur auf einem Gehalt an ungesättigten Verbindungen beruhen, und zwar kamen Monobrom- und Dibrom-Hexene in Betracht, je nach dem Siedepunkt der betreffenden Fraktion (siehe unten). Die Doppelbindung dieser Verbindungen mußte leicht bei milden Bedingungen zu Tribrom- und Tetrabrom-hexanen bromierbar sein, deren Abtrennung durch Destillation dann leicht möglich wäre. Auf Grund solcher Überlegungen ergab sich schließlich folgendes Verfahren, mit welchem ziemlich, wenn auch nicht völlig stabile Produkte erhalten wurden. (Siehe S. 37.)

Die Vakuumdestillation der rohen Bromide unter Stickstoff lieferte die drei deutlich voneinander getrennten Fraktionen der Mono-, Di- und Polybromide (vgl. die in Tab. 3, S. 32, zusammengestellten Siedepunkte etc. der Literatur):

Fraktion I (Monobromide)	Kp. 30— 36° ( 9 mm)
Fraktion II (Dibromide)	Kp. 70— 76° (10 mm)
Fraktion III (Polybromide)	Kp. 111—116° ( 9 mm)

Die Fraktionen I und II wurden sofort bei  $-10^{0119}$  bis zur Sättigung bromiert und erneut destilliert. (Vorher war festgestellt worden, daß reines gesättigtes Hexylbromid unter diesen Bedingungen nicht verändert wird.) Unter der Voraussetzung nur einer Doppelbindung pro Molekül (Dienbromide müßten höher sieden) wurde aus dem Bromverbrauch der Gehalt an ungesättigten Verbindungen berechnet.

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften bromierter Hexane und Hexene.

Zusammengestellt nach:

Handbook of Chemistry & Physics (1939)      Beilstein Ergänzungsbande  
Zentralblatt      Am. Chemical Abstracts.  
J. Am. Chem. Soc.

	Kp	mm Hg	$n_D^t$	t °C	$D_4^t$	t °C
<b>Monobrom-Derivate</b>						
1-Bromhexan	156,0	(760)	1,4478	20	1,1705	20
1-Bromhexen-(1)	139—141	(751)	1,4596	20	1,1998	21
1-Bromhexen-(2)	28	(9)	1,4761	25	1,2049	25
1-Bromhexen-(3)	51—54	(17)				
	46—47	(13)	1,4704	15	1,2090	15
2-Bromhexan	144—144,5	(767)			1,1658	20
	77,8—78,1	(90)	1,4432	25	1,15979	25
2-Bromhexen-(1)	132,5—133,5	(740)				
	133,5—134,5	(760)	1,455	19	1,203	19
3-Bromhexan	143,4—144,2	(761,5)	1,4472	20	1,1703	20
	48—48,3	(26)			1,1733	20
3-Bromhexen-(1)	22	(9)	1,4627	25	1,1849	25
	51—52	(25)	1,4657	20	1,1957	20
3-Bromhexen-(3)	48,8—50,2	(33)	1,4643	20	1,2009	20
4-Brom-2-hexen	35—39	(20)				
	40—42	(9)				
<b>Dibrom-Derivate</b>						
1,2-Dibromhexan	82	(12)	1,5061	20	1,6110	20
	103—106	(38)	1,5023	20	1,5767	21
1,3-Dibromhexan	140—141	(14)				
1,4-Dibromhexan	94—97	(10)				
1,5-Dibromhexan	153—154	(100)				
	106—107	(15)	1,501717	15	1,601	15
1,6-Dibromhexan	122	(22)				
	116—118	(12)				
2,2-Dibromhexan	83,5—84	(24)	1,4930	22	1,5463	22
2,3-Dibromhexan	90	(16)	1,5025	20	1,5812	20
2,4-Dibromhexan	81,5—83	(10)	1,4985	22	1,5756	22
2,5-Dibromhexan	100	(15)				
		(F. 30°)				
3,4-Dibromhexan	79,6—80,1	(14)	1,5062	20	1,5982	20
1,1-Dibromhexen-(1)	90—92	(22)	1,5050	20	1,6047	20
1,2-Dibromhexen-(1)	89—91	(30)	1,5080	22	1,608	22
2,3-Dibromhexen-(1)	87—90	(11)	1,5240	18	1,6263	18
2,5-Dibromhexen-(3)	89—91	(11)	1,5335	21	1,6225	21
3,4-Dibromhexen-(1)	72—74,2	(19)	1,5154	20	1,6079	20
3,4-Dibromhexen-(3)	60—61	(9)	1,514	20	1,6128	20
<b>Tribrom-Derivate</b>						
3,3,4-Tribromhexan	118,6—119	(18)	1,5478	20	1,9285	20
1,2,3-Tribromhexan	127—129	(11)	1,5506	16	1,9429	16
Tribromhexan	121—123	(15)				
Tribromhexen	135—140	(11)				



Die physikalischen Eigenschaften der so erhaltenen Bromide sind, selbstverständlich ohne die durch Absättigung der Doppelbindung entstandenen zu berücksichtigen, in Tab. 4 zusammengestellt, und zwar handelt es sich bei diesen Angaben um Durchschnittswerte aus allen Bromierungsversuchen (ca. 70). Aus den

Tabelle 4: Physikalische Eigenschaften der Bromierungsprodukte.

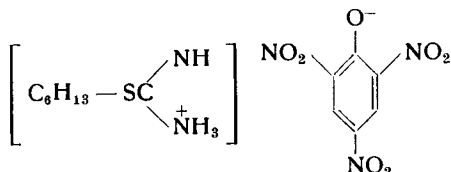
Fraktion	$n_D^t$	$t^\circ$	$d_4^t$	$t^\circ$	Kp.
I: Monobromide	1,4480 $\pm 0,001$	19°	1,1822 $\pm 0,0005$	16°	32— 36° (9 mm)
II: Dibromide	1,5115 $\pm 0,001$	14°	1,6002 $\pm 0,0005$	16°	72— 76° (10 mm)
III: Polybromide	1,56*)	14°	1,9420 $\pm 0,001$	17°	111—116° (9 mm)

\*) Die Brechung der Polybromide konnte nur annähernd und nur bei wenigen Versuchen bestimmt werden, da sich die Produkte rasch verfärbten.

gleichfalls angegebenen größten Abweichungen, die bei der Brechung nur die dritte, bei der Dichte nur die vierte Dezimale beeinflussen, geht ebenso wie aus den engen Siedebereichen hervor, daß die Versuche streng reproduzierbar sind und die Bromierungsprodukte einheitlich oder Gemische stets gleicher Zusammensetzung sein müssen. Trotzdem weisen die gefundenen Daten keine genügende Übereinstimmung mit den Eigenschaften von aus der Literatur bekannten Bromiden (Tab. 3) auf. Die Werte der Monobromide kommen immerhin denen für 3-Brom-hexan am nächsten, und in den Dibromiden könnte vorwiegend 3,4-Dibrom-Hexan vorliegen.

Es wurde nun versucht, wenigstens die Monobromide, deren Anteil an der Ausbeute (siehe S. 35) weitaus am größten ist und die auch für die Kondensation im zweiten Teil dieser Arbeit verwendet werden sollten, auf einem anderen Weg zu identifizieren. Die Überführung in Sauerstoffderivate kam als zu umständlich nicht in Betracht, dagegen schienen die von *Levy, Brown* und *Campbell*<sup>96</sup> beschriebenen S-Alkyl-isothioharnstoffpikrate, als feste, kristallisierte Derivate von Alkylhalogeniden, zur Identifizierung geeignet. Sie entstehen aus Alkylhalogenid und Thioharnstoff in alkoholischer Lösung nach Zugabe von Pikrinsäure.

Zuerst wird dabei unter Austritt von Halogenwasserstoff S-Alkylisothioharnstoff gebildet, der als Hydrobromid etc. in Lösung bleibt. Sein Pikrat dagegen ist schwer löslich und läßt sich aus Methanol-Wasser umkristallisieren. Das beschriebene<sup>96</sup> S-n-Hexyl-(1)-isothioharnstoff-pikrat  $C_{13}H_{19}O_7N_5S$  schmilzt bei  $157^{\circ}$  und besitzt folgende Konstitution:



Das aus der Monobromid-Fraktion hergestellte Derivat schmolz bei  $133-134^{\circ}$ , die Elementaranalyse stimmte auf obige Formel. Da in der Literatur nur das Derivat von 1-Brom-hexan beschrieben ist, wurden reines 2-Brom-hexan und 3-Brom-hexan synthetisch dargestellt, um ihre Derivate ebenfalls vergleichen zu können.

2-Brom-hexan entstand bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Hexanol-2<sup>97</sup>, das selbst aus Butyl-magnesiumbromid und Acetaldehyd erhalten wurde<sup>98</sup>. Auf demselben Wege wurde 3-Brom-hexan dargestellt, ausgehend von Propyl-magnesiumbromid und n-Butyraldehyd; der Aldehyd wurde aus Propyl-magnesiumbromid und Orthoameisensäureäthylester bereitet<sup>99</sup>.

Die Schmelzpunkte der Isothioharnstoffpikrate von 1-, 2- und 3-Brom-hexan und der bei der direkten Bromierung entstehenden Monobromid-Fraktion waren sämtlich voneinander verschieden (Tab. 5). Die Mischproben der Derivate der Monobromid-Fraktion

*Tabelle 5: Schmelzpunkte von S-Hexyl-isothioharnstoff-pikraten.*

Derivat von 1-Brom-hexan <sup>96</sup>	F. $157^{\circ}$ (Nadeln oder Prismen)
Derivat von 2-Brom-hexan	F. $149-150^{\circ}$ (Blättchen)
Derivat von 3-Brom-hexan	F. $152-153^{\circ}$ (Blättchen)
Derivat der Monobromid-Fraktion	F. $133-134^{\circ}$ (Blättchen)

und von 2-Brom-hexan bzw. 3-Brom-hexan schmolzen bei  $141-146^{\circ}$  bzw. bei  $135-141^{\circ}$ , die der beiden synthetisierten Brom-hexane bei  $139-143^{\circ}$ .

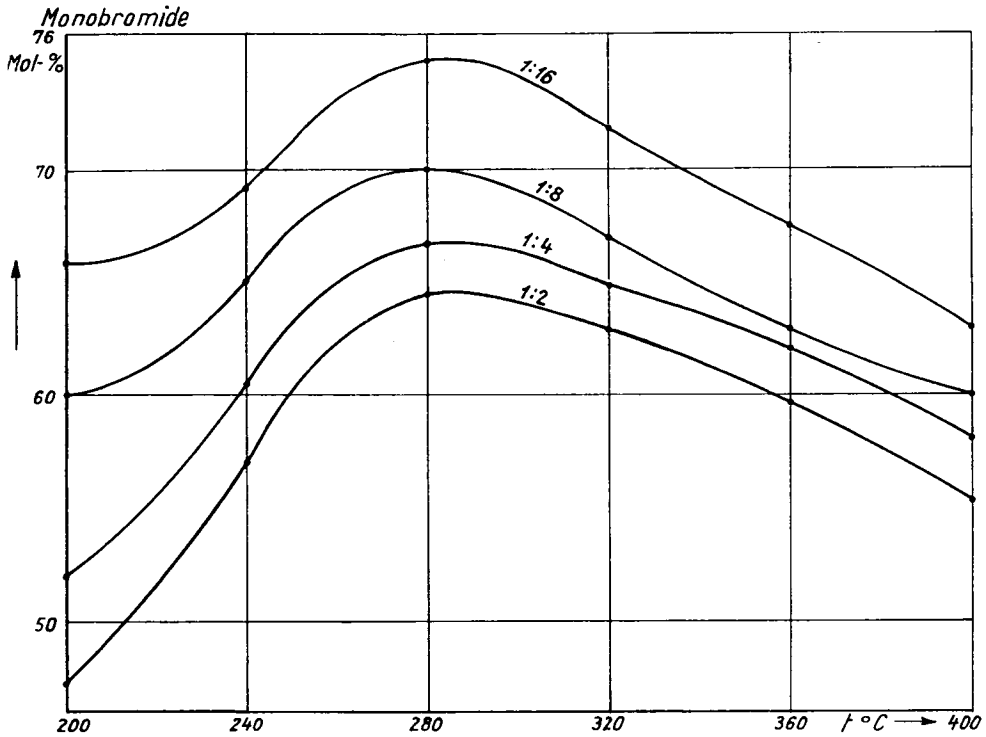


Fig. 2: Bromierung von Hexan

Ausbeute der Monobromide in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration (molekulares Verhältnis Brom : Hexan)

Zieht man ferner die physikalischen Eigenschaften (Tab. 4) und die Beschaffenheit des verwendeten Hexans (S. 27) in Betracht, so erweist sich die bei der beschriebenen Bromierung erhaltene Monobromid-Fraktion als ein Gemisch isomerer Hexylbromide wie 3-Brom-hexan, 2-Brom-hexan und möglicherweise 2-Brom-2-methyl-pentan oder (und) 3-Brom-3-methyl-pentan. 1-Brom-hexan war nicht oder nur in sehr geringer Menge entstanden.

Die höchste Ausbeute an Monobromiden wurde bei einer Reaktionstemperatur von 280° und dem größten angewendeten Hexanüberschuß (1 : 16) erreicht, nämlich 75% der umgesetzten Menge. Bei höherer Bromkonzentration und sowohl bei tieferen

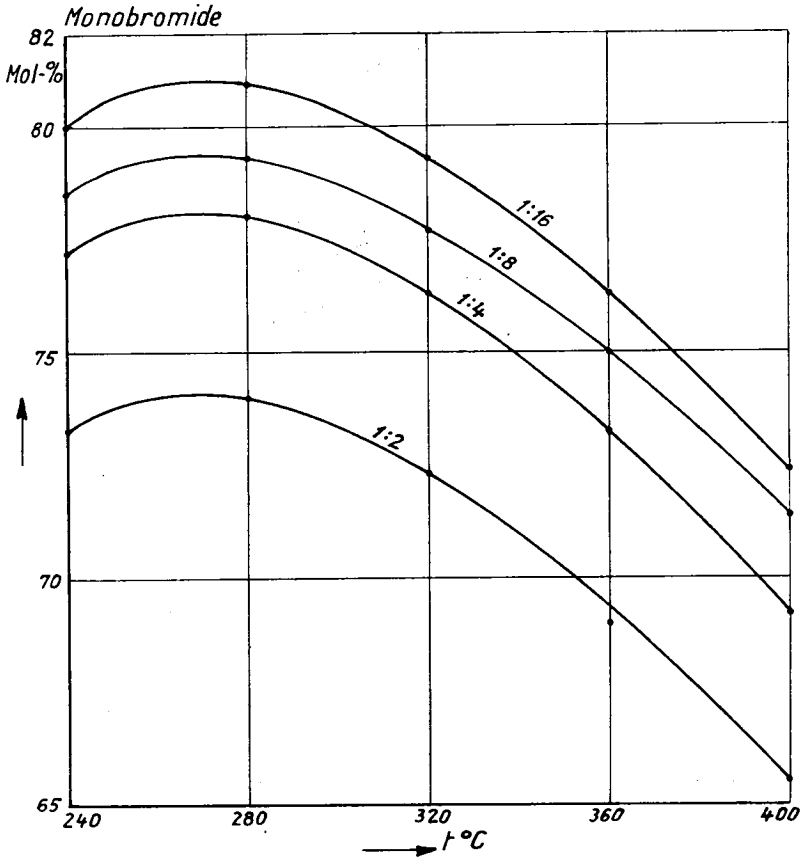


Fig. 3: Bromierung von Hexan  
Ausbeute der Monobromide (inkl. ungesättigte) in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration (molekulares Verhältnis Brom: Hexan)

als auch vor allem bei höheren Temperaturen sank die Ausbeute bis auf 55 % (400°, 1 : 2). Die Verhältnisse sind in Fig. 2 (S. 35) graphisch dargestellt. Fig. 3 stellt das analoge Ergebnis einer Serie von Vorversuchen dar, in denen die ungesättigten Bromide nicht entfernt wurden. Der Anteil der Dibromide blieb bei allen Versuchen ziemlich konstant und betrug 17—28 %. Die Bildung der Polybromide wurde durch niedrige Temperaturen und, wie vorauszusehen, durch erhöhte Bromkonzentrationen begünstigt:

Bei 200<sup>0</sup> und einem molekularen Verhältnis von Brom : Hexan = 1 : 2 entstanden 23 % Polybromide; bei 260<sup>0</sup> und 400<sup>0</sup> wurden gar keine Polybromide mehr erhalten. Offenbar zersetzten sie sich unter Bildung von ungesättigten Bromiden, die deutlich mit steigender Temperatur zunahmen und bei 200<sup>0</sup> 2 %, bei 400<sup>0</sup> 18 % der Reaktionsprodukte ausmachten; das Verhältnis von Brom zu Hexan war dabei ohne Einfluß.

Die Ergebnisse einer mit verschiedenen Katalysatoren bei 320<sup>0</sup> durchgeführten Versuchsreihe sind in Fig. 4 (S. 38) dargestellt. Wie in der Arbeit von *Rufer*<sup>9</sup> wurden Eisen(III)-bromid, Kupfer(II)-bromid und Zinkbromid auf Bimsstein als Träger verwendet. Der Träger für sich war praktisch wirkungslos. Die Katalysatoren förderten die Bildung von Di- und Polybromiden auf Kosten der Monobromide, und zwar war Zinkbromid am stärksten wirksam. Das Ergebnis ist ohne weiteres verständlich, da die Herabsetzung der Aktivierungsenergie, die der Katalysator bewirkt, Produkte höherer Temperaturstufe erwarten läßt. Es wäre deshalb von Interesse, die katalytische Bromierung bei Temperaturen unter 200<sup>0</sup> zu untersuchen. Voraussichtlich würde die Ausbeute an Monobromiden noch erhöht, und vielleicht ließen sich mit geeigneten Katalysatoren einheitliche Produkte gewinnen.

Es soll noch die Beobachtung erwähnt werden, daß mit zunehmender Temperatur und Bromkonzentration stärkere Abscheidungen von Kohlenstoff im Reaktionsrohr festzustellen waren. Man muß sie wohl der oxydativen Wirkung des Broms und einer dadurch verursachten sukzessiven Abbaureaktion zuschreiben, ähnlich wie sie von *Coehn* und *Cordes*<sup>100</sup> für die Bildung von Kohlenstoff bei der Chlorierung von Methan formuliert wurde.

Die früher (S. 30) erwähnte Luftempfindlichkeit der erhaltenen Bromide im Gegensatz zu den chemisch reinen, definierten Brom-hexanen beruhte tatsächlich zum Teil auf der Anwesenheit ungesättigter Verbindungen. Nach ihrer Eliminierung durch die beschriebene Bromierungsmethode blieben die Monobromide (nur von diesen ist im folgenden noch die Rede) immerhin 2—3 Wochen recht stabil. Völlige Stabilität war aber nach wie vor nur durch völligen Luftabschluß, z. B. Aufbewahren unter Wasser, zu erreichen. Auch Aufkochen und Filtrieren mit Tierkohle, um

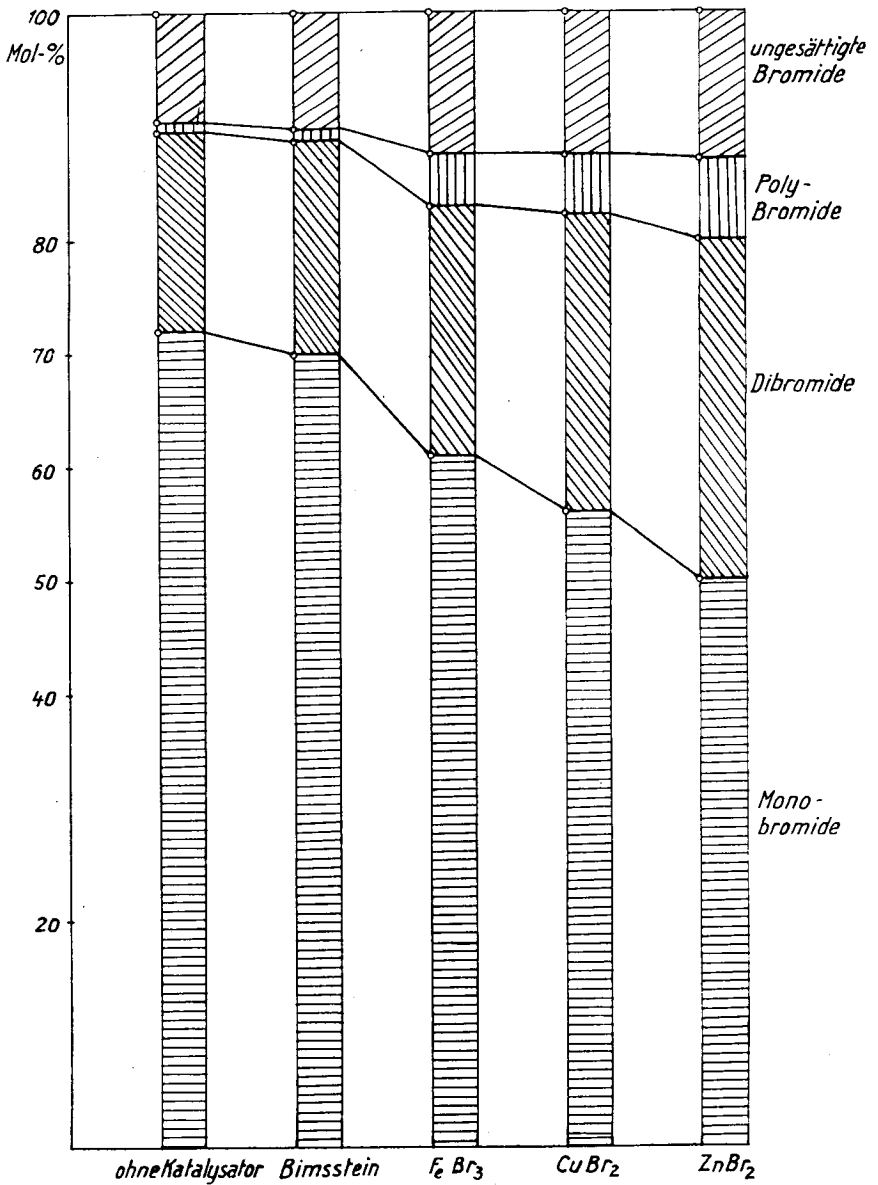


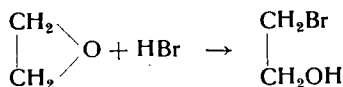
Fig. 4: Katalytische Bromierung von Hexan bei 320°  
Zusammensetzung der Reaktionsprodukte

gefärbte Verbindungen zu entfernen, verhinderte nicht deren Neubildung.

Da absoluter Luftabschluß für Serienarbeiten zu umständlich ist, wurde nach einem Verfahren gesucht, die Bromide auch in Gegenwart von Sauerstoff stabil zu erhalten.

Die in der Technik zu diesem Zweck meist verwendeten Stabilisatoren, die den Produkten in kleiner Menge (Bruchteile eines Prozentes) zugesetzt werden, beruhen anscheinend auf der Überlegung, daß die Verfärbung und Verharzung von ungesättigten Verbindungen stammt, die durch Spuren von Bromwasserstoff katalytisch polymerisiert werden. Man versucht daher, den Bromwasserstoff durch schwach alkalische oder ungesättigte Zusätze zu binden oder unschädlich zu machen oder durch Antioxydationsmittel seine Entstehung überhaupt zu verhindern. Von den zahlreichen Stoffen, die in der ziemlich umfangreichen Patentliteratur als geeignete Zusätze zur Stabilisierung von Halogen-Kohlenwasserstoffen empfohlen werden, seien als charakteristische Beispiele die folgenden erwähnt: Anilin und Phenole<sup>101</sup>, Äthylenoxyd oder Alkali<sup>102</sup>, Coffein<sup>103</sup>, Olefine<sup>104</sup>, Harnstoff und Guanidin<sup>105</sup>, Amine<sup>106</sup>, Pyridine<sup>107</sup>, Pinen<sup>108</sup>, cyclische Basen<sup>109</sup>, Hydrochinon<sup>110</sup>.

Auf Grund dieser Angaben wurden die gesammelten Monobromid-Fractionen versuchsweise mit Campher, Hydrochinon, Diphenylamin, Pyridin, Harnstoff und Äthylenoxyd behandelt. Campher und Hydrochinon waren wirkungslos. Diphenylamin entfärbte die Flüssigkeit vorübergehend. Mit großen Mengen von Harnstoff oder Pyridin und vor allem durch Behandlung mit Äthylenoxyd gelang die Stabilisierung ausgezeichnet, die Produkte waren danach wochenlang unverändert haltbar. Die Wirkung des Äthylenoxyds beruht wahrscheinlich darauf, daß es sich mit Bromwasserstoff leicht in Bromhydrin umwandelt, außerdem erwähnt das betreffende Patent<sup>102</sup> die Entfernung von Spuren von Metallsalzen, die unerwünschte katalytische Wirkungen haben könnten.



## b) Katalytische Umwandlung von Hexylbromid

Ob sich durch katalytische Kondensation bromierter Kohlenwasserstoffe Schmieröle oder Schmierölzusätze herstellen lassen, ist bisher kaum untersucht worden. Die in der Patentliteratur beschriebenen Verfahren gehen mit zwei Ausnahmen<sup>29, 45</sup> sämtlich von den billigen Chloriden aus. Dabei ist es eine elementare Erfahrung der organischen Chemie, daß die Bromide im allgemeinen reaktionsfähiger sind.

Als Beitrag zu einem unerschlossenen Gebiet sollte daher in dieser Arbeit das Verhalten von Hexylbromid bei höheren Temperaturen in Gegenwart einiger Katalysatoren studiert werden. Da es, wie in der Einleitung zum allgemeinen Teil (S. 26) ausgeführt, Prinzip dieser Arbeit war, von möglichst reinen, definierten Verbindungen auszugehen, und da bei den Versuchen zur Bromierung von Hexan kein einheitliches Bromid erhalten worden war, wurde 1-Bromhexan aus käuflichem Hexylalkohol mit Bromwasserstoff in größeren Mengen dargestellt. Das in 87%iger Ausbeute erhaltene Produkt zeigte die in der Literatur angegebenen physikalischen Eigenschaften und war ausgezeichnet haltbar.

Für einige Versuche zur gemischten Kondensation mit einer aromatischen Verbindung (vgl. S. 18) wurde Benzylbromid durch die bekannte Photo-Bromierung von Toluol bereitet.

Die teilweise automatisierte Versuchsanordnung der katalytischen Umwandlung brachte das Ausgangsmaterial mit einstellbarer, konstanter Geschwindigkeit und erst dann mit dem Katalysator in Berührung, wenn beide auf die Versuchstemperatur erwärmt waren. Die Versuche wurden bei jeweils konstanter Temperatur im Bereich von 150—400° mit verschiedenen Kontakten ausgeführt (die Versuche mit Aluminiumbromid, F. 97°, jedoch bei niedrigerer Temperatur und in anderer Versuchsanordnung). Die technischen Einzelheiten sind im speziellen Teil beschrieben, hier soll nur erwähnt werden, daß die Apparatur die Zuführung von Ausgangsmaterial nach einer bestimmten Menge selbsttätig unterbrach und daß die entstehenden Gase völlig drucklos aufgefangen wurden, um im Reaktionsraum Druckschwankungen zu vermeiden und eine gleichbleibende Strömungsgeschwindigkeit zu ge-



währleisten. Die teils flüssigen, teils gasförmigen Reaktionsprodukte wurden folgendermaßen untersucht: Die fraktionierte Destillation der mit Salzsäure, Natronlauge und Wasser gewaschenen Flüssigkeiten (im *Vigreux*-Kolben) lieferte unverändertes Hexylbromid, eine Mischung leichtflüchtiger Anteile (6 Kohlenstoffatome) und die Kondensationsprodukte, die aus Dimeren und einem nicht destillierbaren Rückstand bestanden. In den leichtflüchtigen Anteilen wurde mit Hilfe der Jodzahl<sup>111</sup> das Hexen bestimmt, der Rest war Hexan. Die Flüssigkeiten wurden durch Siedepunkt, Brechung und Dichte charakterisiert, in einigen Fällen kam die Elementaranalyse hinzu. Alle Ausbeuten wurden in auf das Ausgangsmaterial bezogenen Molprozenten ausgedrückt.

Aus den gasförmigen Produkten wurden die bei  $-80^{\circ}$  kondensierbaren Anteile (mit 3—4 C-Atomen) abgetrennt und in beiden Fraktionen mit dem *Orsat*-Apparat (Oleum 20%) die Olefine bestimmt. Der nicht absorbierte Rest der bei  $-80^{\circ}$  nicht kondensierten Fraktion bestand aus Wasserstoff und Paraffinen mit 1—3 Kohlenstoffatomen und wurde nach *Jaeger*<sup>112</sup> durch fraktionierte Verbrennung über Kupferoxyd analysiert. Da bei der Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs mit  $n$  C-Atomen  $n$  Moleküle Kohlendioxyd entstehen, entsprechen die pro  $\text{cm}^3$  verbrannten Kohlenwasserstoffs entstandenen  $\text{cm}^3$  Kohlendioxyd der mittleren Kohlenstoffzahl ( $n$ ) des Gemisches. Die Resultate der Gasanalyse wurden in Volumenprozenten der jeweils untersuchten Probe angegeben.

Die Titration des bei der Umsetzung entstandenen Bromwasserstoffs ließ die umgesetzte Menge Hexylbromid erkennen und diente durch Vergleich mit der zurückgewonnenen Menge als Kontrolle.

Auf diese Weise wurde nun in etwa 40 Versuchen (die meisten davon wurden zweimal ausgeführt) das Verhalten von 1-Bromhexan an verschiedenen Kontakten und bei verschiedenen Temperaturen untersucht, und zwar fiel die Wahl zunächst auf Aluminiumcarbid mit verschiedenen Zusätzen als Katalysator. Die *Edeleanu-Gesellschaft*<sup>36</sup> verwendete diesen Kontakt zur Kondensation eines chlorierten Paraffins mit 19,4 Ge-

wichtsprozenten Chlor, das aus Paraffin vom F. 52<sup>o</sup> hergestellt wurde. Nach diesen Angaben muß es sich dabei um ein Gemisch von Mono-, Di- und Trichlor-Kohlenwasserstoffen mit 23—24 Kohlenstoffatomen gehandelt haben, also um viel größere Moleküle als in dieser Arbeit, und es war von Interesse, die Wirkung von Aluminiumcarbid auf ein Bromid von kleinem Molekulargewicht zu erproben. Da der neue Katalysator nur in zwei Pa-

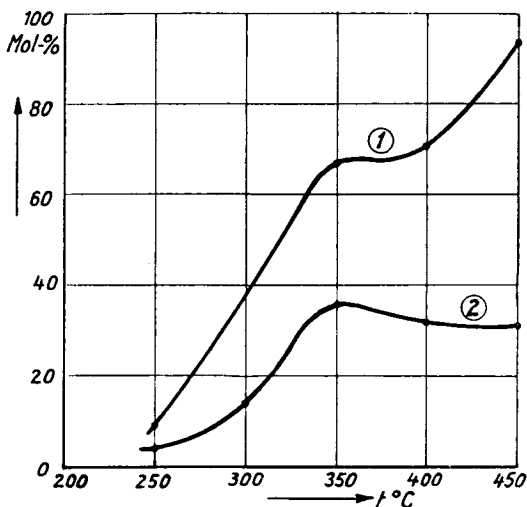


Fig. 5: 1-Bromhexan und  $Al_4C_3/Cu, Fe$

1 Umgesetztes 1-Bromhexan — 2 Entstandene Hexen-Hexan-Fraktion

tenten<sup>36,37</sup> erwähnt war, mußte man nicht befürchten, zu längst bekannten Ergebnissen zu gelangen. Vor allem aber besitzt Aluminiumcarbid gegenüber den häufig beschriebenen Kondensationsmitteln (Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Borfluorid) den großen Vorteil, daß es durch die Reaktion nicht zerstört wird, sondern seine Aktivität beibehält und dauernd verwendet werden kann.

In Patent<sup>36</sup> waren zur Erhöhung der Wirksamkeit metallische Zusätze (Kupfer, Eisen, Aluminium) empfohlen. Die ersten Versuche dieser Arbeit wurden daher mit Zusätzen von solchen angeätzten Metallspänen zum Aluminiumcarbid ausgeführt (Fig.5). Die Umsetzung war sehr unvollständig. Man mußte auf 350<sup>o</sup> erhitzen,

damit nur zwei Drittel des Hexylbromids reagierten, und zwar zur Hälfte unter Bildung von Hexen (mit etwas Hexan), zur anderen Hälfte von Propen und Buten. Die Gasfraktion bestand zu 80% aus Wasserstoff. Kondensationsprodukte waren nur in einer Ausbeute von 2—3 Mol-% entstanden und nicht destillierbar. Höhere Temperatur vermehrte die Ausbeute an Gasen. Es waren also neben- oder nacheinander hauptsächlich drei Prozesse vor

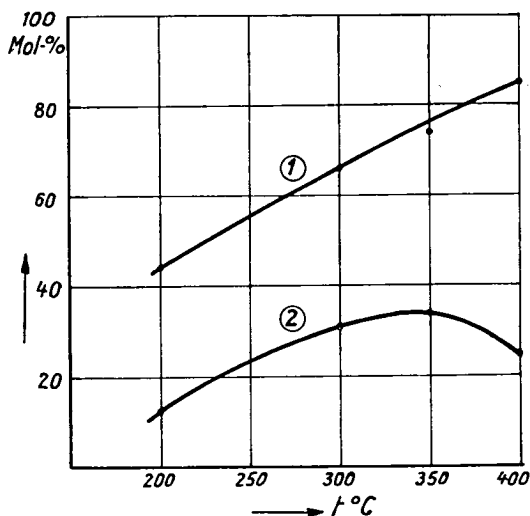


Fig. 6: 1-Bromhexan und  $Al_4C_3/Cu, Fe, Al_2O_3$

1 Umgesetztes 1-Bromhexan — 2 Entstandene Hexen-Hexan-Fraktion

sich gegangen: Abspaltung von Bromwasserstoff, Crackung und Dehydrierung, wobei die beiden letzten mit steigender Temperatur den Vorrang gewannen.

In der Absicht, die Bromwasserstoff-Abspaltung bei tieferer Temperatur in Gang zu bringen und so eher eine Polymerisation der Olefine zu ermöglichen, wurden die Metallspäne durch aktivere, aus den Metalloxyden durch Reduktion hergestellte Zusätze ersetzt, die aus Kupfer, Eisen und Aluminiumoxyd (das nicht reduziert wird) bestanden<sup>113</sup> (Fig. 6). Tatsächlich wurde dadurch schon bei 200° eine fast 50%ige Umsetzung erreicht. Wenn die Zusätze etwa ein Viertel (statt ein Zehntel) des Misch-

katalysators ausmachten, betrug die Umsetzung bei 200<sup>0</sup> sogar fast 80% ; dies bedeutet rasche Inaktivierung oder überhaupt geringe Aktivität. Es entstanden jedoch kaum Polymerisationsprodukte, sondern wieder viel ungesättigte Spaltgase neben Hexen-Hexan-Gemischen, in denen aber diesmal bei tieferen Temperaturen der Hexan-Anteil überwog. Die Mischkontakte bewirkten also außer Bromwasserstoff-Abspaltung, Dehydrierung und Crackung auch Hydrierung. Wenn man während der Reaktion Stickstoff durch die Apparate leitete, um die Reaktionsprodukte

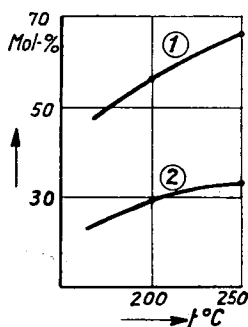


Fig. 7: 1-Bromhexan und  $Al_1C_3/Cu, Fe, Al_2O_3$  im Stickstoffstrom  
 1 Umgesetztes 1-Bromhexan — 2 Entstandene Hexen-Hexan-Fraktion

rasch abzuführen und dadurch gleichzeitig die Umsetzung zu fördern (Gleichgewicht) und die Crackung zu hindern (Fig. 7), so wurde außer diesen Effekten auch eine Hemmung der Hydrierung erreicht. Durchleiten von Bromwasserstoff, von dem bekannt ist, daß er die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe fördert<sup>114</sup>, steigerte die Ausbeute an (nicht destillierbaren) Kondensationsprodukten auf 8,6 Mol-%. (Für diese Versuche mit Gasspülung wurden die metallischen Zusätze zum Aluminiumcarbid nicht mit diesem vermengt reduziert, sondern vor der Vermischung für sich, um das bei der Reduktion entstehende Wasser fernzuhalten.)

Im zweiten Patent der *Edeleanu-Gesellschaft*<sup>37</sup> wird empfohlen, die Kondensation in zwei Stufen auszuführen. Zu diesem Zweck und um die entstehenden Olefine vielleicht in vermehrtem Maß zu polymerisieren, wurden in einer weiteren Versuchsreihe

mit demselben Katalysator (Aluminiumcarbid mit 10—20% Kupfer/Eisen/Aluminiumoxyd) zwei Öfen hintereinandergeschaltet und dabei die Temperatur im zweiten Ofen 50—100° höher gehalten als im ersten. Der einzige Erfolg war, neben einer 90%igen Umsetzung, nur eine noch stärkere Cracking.

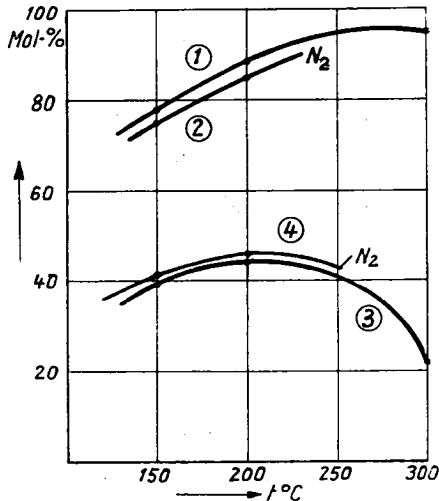


Fig. 8: 1-Bromhexan und Cu, Fe,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

1 Umgesetztes 1-Bromhexan (ohne Stickstoff) — 2 Umgesetztes 1-Bromhexan (im Stickstoffstrom) — 3 Entstandene Hexen-Hexan-Fraktion (ohne Stickstoff) — 4 Entstandene Hexen-Hexan-Fraktion (im Stickstoffstrom)

Nachdem bei allen bisherigen Versuchen keine nennenswerten Ausbeuten an Kondensationsprodukten erhalten worden waren, schien es angezeigt, den Katalysator zu wechseln. Immerhin hatte sich gezeigt, daß die verwendeten Zusätze zum Aluminiumcarbid die Abspaltung von Bromwasserstoff aus Hexylbromid bei tieferer Temperatur in Gang setzen, als sie ohne diese Zusätze verläuft. Mit Kupfer-Eisen-Aluminiumoxyd als Hauptkatalysator mußten die Olefine bei noch tieferer Temperatur entstehen, die Cracking wäre dadurch verringert, und die vermehrte Bildung von Polymerisationsprodukten sollte die Folge sein. Der erste Teil der Überlegung erwies sich in der Tat als richtig, indem sich

schon bei 160° 80% des Hexylbromids umsetzten (Fig. 8, S. 45). Jedoch wurden noch mehr Crackgase gebildet als bei den vorhergehenden Versuchen, und die Ausbeute an Polymeren lag unter 3 Mol-%. Es war weniger Wasserstoff entstanden, und das in einer Ausbeute von 40 Mol-% erhaltene Hexen-Hexan-Gemisch bestand zu über neun Zehnteln aus Hexan. Dieser Kontakt wirkte also vor allem stark hydrierend. — Durchleiten von Stickstoff veränderte dieses Ergebnis nur wenig.

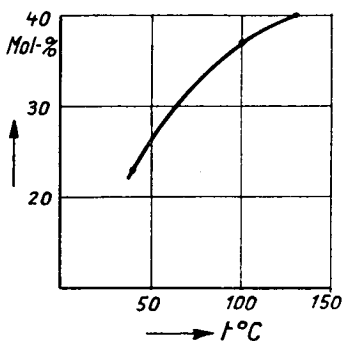


Fig. 9: 1-Bromhexan und  $AlBr_3$   
Umgesetztes 1-Bromhexan

Die nächste Versuchsreihe wurde mit Aluminiumbromid als Katalysator durchgeführt, das einmal in der Patentliteratur erwähnt wird<sup>35</sup> und zur Kondensation hochchlorierter Paraffine in Lösung und unter 100° geeignet sein soll. Es schmilzt bei 97° und ist mit Wasser sehr leicht zersetzlich und konnte daher in der Apparatur mit aufrecht stehendem Ofen nicht verwendet werden. Die einfache Anordnung, die unter Verzicht auf alle Feinessen statt dessen gewählt wurde, bestand im wesentlichen aus einem Dreihalskolben und ist im speziellen Teil beschrieben. Hexylbromid und Aluminiumbromid wurden zusammengegeben und dann auf die Versuchstemperatur erwärmt. Der entstehende Bromwasserstoff wurde titriert, die flüssigen Reaktionsprodukte wurden, wie es in der organischen qualitativen Analyse üblich ist, mit Eiswasser und Äther aufgearbeitet und destilliert.

Die Reaktion verlief sehr lebhaft. Bei Anwendung größerer Mengen Aluminiumbromid ( $\frac{1}{3}$  der Gewichtsmenge Hexylbromid) kam sie schon bei Zimmertemperatur in Gang und entwickelte einige Reaktionswärme. Trotzdem war die Umsetzung des Hexylbromids (Fig. 9, S. 46) auch bei  $130^{\circ}$  nur dann vollständig (100-prozentig), wenn reichlich Aluminiumbromid verwendet wurde. Bei der Aufarbeitung der in diesem Fall sehr dickflüssigen Reaktionsprodukte mit Eiswasser trat kaum Erwärmung ein, obwohl die Zersetzung von Aluminiumbromid sonst unter heftiger Wärmeentwicklung verläuft. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß man hier kaum von einem katalytischen Prozeß sprechen kann. Das Aluminiumbromid nimmt offenbar in bestimmten Mengenverhältnissen an der Reaktion teil und wird dabei zerstört.

Die Destillation der Reaktionsprodukte lieferte folgende Fraktionen:

- (1) Kp.  $60-62^{\circ}$  (720 mm)  $n_D^{20} = 1,3820$  (Hexen)
- (2) Kp.  $100-120^{\circ}$  (15 mm)
- (3) Kp.  $110^{\circ}$  (0,1 mm)
- (4) Kp.  $145-150^{\circ}$  (0,1 mm)
- (5) Rückstand Kp. über  $270^{\circ}$  (0,1 mm).

Die ätherischen Lösungen aller Fraktionen entfärbten Kaliumpermanganat-Lösung. Aus den Fraktionen 2, 3 und 4 ließen sich keine Pikrate herstellen. Die Produkte enthielten kein Halogen. Elementaranalyse der Fraktionen 3 und 4 einerseits, Molekulargewichtsbestimmung und die durch die Bromtitration der Doppelbindung erhaltenen Äquivalentgewichte andererseits lieferten keine

*Tabelle 6: Untersuchung der hochsiedenden Anteile aus der Kondensation von 1-Brom-hexan mit Aluminiumbromid.*

	Fraktion 3	Fraktion 4
Kp. (0,1 mm)	$110^{\circ}$	$145-150^{\circ}$
Elementaranalyse	C 84,22 % H 10,40 %	C 87,46 % H 10,51 %
Empirische Zusammensetzung	„ $C_{20}H_{30}O$ “	„ $C_{58}H_{80}O$ “
Molekulargewicht ber.	„286“	„768“
Molekulargewicht gef.	238,85	227,18
Äquivalentgewicht für eine Doppelbindung	247	216

übereinstimmenden Resultate und waren auf keine Weise miteinander in Einklang zu bringen (Tab. 6). Ein Versuch zur rechnerischen Korrektur der Analysenwerte ist jedoch im speziellen Teil gemacht (S. 76).

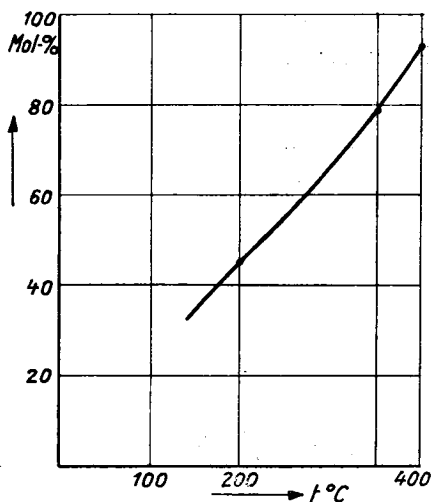


Fig. 10: 1-Bromhexan/Benzylbromid und  $Al_4C_3$  mit metallischen Zusätzen  
Umgesetztes Ausgangsmaterial

Immerhin scheint aus den Daten hervorzugehen, daß die erhaltenen Gemische reich an höheren aliphatischen oder alicyclischen und teilweise schwach ungesättigten Kohlenwasserstoffen waren. (Aluminiumbromid ist auch als Cyclisierungsmittel bekannt<sup>115</sup>.) Der nach der Analyse verbleibende Restgehalt außer Kohlenstoff und Wasserstoff ist nur gering. Er wurde in Tab. 6 als Sauerstoff gerechnet, doch kann es sich möglicherweise um (metallische?) Verunreinigungen handeln.

Die Fraktionen 4 und 5, die bei Normaldruck über  $350^{\circ}$  siedend, besitzen die Voraussetzungen zur Hydrierung<sup>29</sup> und zur Prüfung auf ihre Eignung als Schmiermittel<sup>116</sup>.

In einer weiteren Reihe von Versuchen war beabsichtigt, gemischte Kondensate herzustellen. Mischungen aus Hexylbromid und Benzylbromid wurden im molekularen Ver-



hältnis 1:1 mit sämtlichen bisher verwendeten Kontakten bei verschiedenen Temperaturen in Berührung gebracht. Aus den Ansätzen mit Aluminiumcarbid als Hauptkatalysator wurden jedoch wiederum keine nennenswerten Mengen von Kondensationsprodukten erhalten. Oberhalb 350<sup>0</sup> betrug die Bromwasserstoff-Abspaltung 80—90 % (Fig. 10, S. 48), und außer den Spaltgasen und den üblichen Hexen-Hexan-Gemischen entstanden Toluol (durch Hydrierung) und Benzol (durch thermische Spaltung) aus dem Benzylbromid. Kupfer-Eisen-Aluminiumoxyd allein bewirkte dieselben Umsetzungen bei etwas tieferer Temperatur. Dagegen verlief die Einwirkung von Aluminiumbromid (vgl. S. 46) wieder sehr energisch. Die Reaktion kam bei 40<sup>0</sup> in Gang und verlief unter Selbsterwärmung bis auf 80—90<sup>0</sup>. Dabei entstanden die üblichen Spaltgase und eine feste Masse, die nach der Aufarbeitung in allen Lösungsmitteln unlöslich war und bis 350<sup>0</sup> nicht schmolz. Die empirische Zusammensetzung, die sich aus der Elementaranalyse ergab, entsprach ungefähr der Formel  $(C_6H_6O)_x$ , doch ist es auch hier möglich, daß der durch die Verbrennung nicht erfaßte Rest kein Sauerstoff ist (vgl. S. 77).

Das offenbar hochpolymere Produkt, über dessen Konstitution nichts weiter ausgesagt werden kann, als daß es sich um ein aliphatisch-aromatisches Mischpolymerisat handelt, wurde im Institut für Technische Physik der E. T. H. auf seine Eignung als Preßstoff geprüft. Nach dem darüber erhaltenen Versuchsbericht zeigt das Material „keine Tendenz, bei hoher Temperatur und Drucken zu polykondensieren, d. h. zu härten. Es liegt entweder in einem polykondensierten Zustand vor (ausgehärtetes Harz), oder es handelt sich um eine Verbindung, die keine kondensationsfähigen Gruppen besitzt“. Dieser Befund ist verständlich; denn die Radikale und Doppelbindungen, die bei der katalytischen Umsetzung etwa entstanden, bewirkten eben die beobachtete Polymerisation und wurden dabei abgesättigt.

In den Versuchen dieser Arbeit mit Aluminiumcarbid als Hauptkatalysator und in einigen im experimentellen Teil nicht beschriebenen Vorversuchen mit Aluminiumcarbid allein waren in großer Menge Hexen, ungesättigte Spaltgase und Wasserstoff entstanden. Es hatte sich also gezeigt, daß dieser Kontakt vor

allein die Abspaltung von Bromwasserstoff und die Dehydrierung fördert. Dies legte den Gedanken nahe, durch Zusätze mit cyclisierender Wirkung in ein und demselben Arbeitsgang die Aromatisierung der entstehenden Olefine zu versuchen. Es ist bekannt<sup>4</sup>, daß Kohlenwasserstoffe, deren Struktur eine direkte Bildung des Sechsrings ermöglicht, leicht cyclisiert werden. Statt

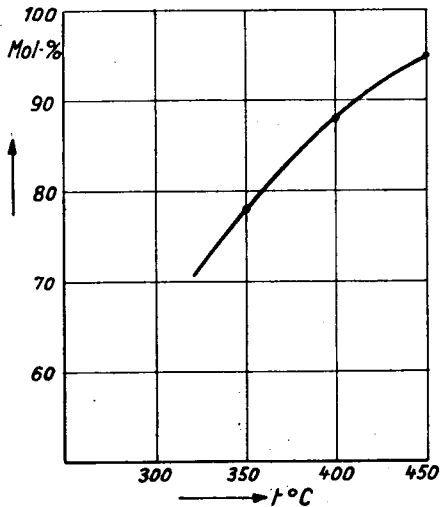


Fig. 11: 1-Bromhexan und  $Al_4C_3/Cr, Al_2O_3$   
Umgesetztes 1-Bromhexan

des meist gebrauchten Chromoxyds<sup>69</sup> wurde in dieser Arbeit ein reduzierter Chrom-Aluminiumoxyd-Katalysator<sup>95</sup> verwendet. Ein solcher 10%iger Zusatz zu Aluminiumcarbid bewirkte bei 350—450° eine weitgehende Umsetzung des Hexylbromids (Fig. 11). Unter 450° unterschieden sich die Reaktionsprodukte in Menge und Zusammensetzung nicht wesentlich von den früher mit Aluminiumcarbid/Kupfer-Eisen-Aluminiumoxyd erhaltenen, die Chromzusätze waren also nicht aktiver. Hingegen enthielt das Hexen-Hexan-Gemisch bei 450° 16,4 Mol-% (auf das Ausgangsmaterial berechnet) Benzol, das durch Siedepunkt und Brechung erkannt wurde. Die bei —80° kondensierten Gase bestanden zur Hälfte aus Propen, die Spaltgase zu 75% aus Wasserstoff. — Die

Ergebnisse der Umsetzung mit Chrom-Aluminiumoxyd allein bei 200<sup>0</sup> und unter Durchleiten von Stickstoff waren sehr ähnlich wie unter entsprechenden Bedingungen mit Eisen-Kupfer-Aluminiumoxyd allein (S. 46), d. h. der Kontakt wirkte hydrierend, und es entstanden über 30 Mol-% Hexan neben den üblichen Spaltgasen und wenig Kondensationsprodukten.

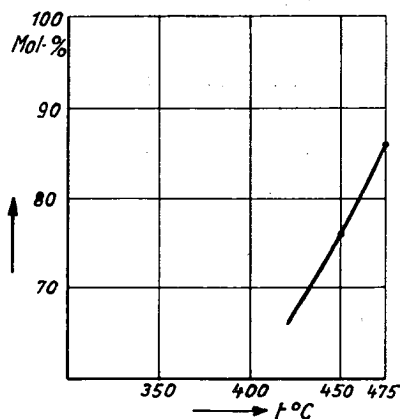


Fig. 12: Hexen und  $Cr, Al_2O_3$   
Umgesetztes Hexen

Dagegen konnten aus einem Hexen-Hexan-Gemisch statt Hexylbromid als Ausgangsmaterial bei über 450<sup>0</sup> mit Chrom-Aluminiumoxyd als Katalysator (Fig. 12) nahezu 30% Ausbeute an Benzol erhalten werden (auf Hexen bezogen). Allerdings entstanden wegen der hohen Temperatur auch mehr Spaltgase als sonst, die zu einem Drittel aus Methan und Äthan bestanden.

## B. SPEZIELLER TEIL

### a) Bromierung von Hexan

#### 1. Ausgangsmaterialien

Hexan.

In zwei Vorversuchen wurde eine mit der *Widmer*-Kolonnen erhaltene Fraktion (Kp. 65—70°/720 mm) des technischen Hexans der Firma *Kahlbaum* mit stets erneuerter konz. Schwefelsäure (oder mit 20%igem Oleum) so oft geschüttelt, bis diese farblos blieb. Der Brechungsindex des gewaschenen, getrockneten und wiederholt destillierten Produktes war jedoch in beiden Fällen nicht befriedigend. — Danach wurde nach *P. B. Müller*<sup>87</sup> folgendermaßen verfahren:

2,5—4,0 Liter technisches Hexan vom Kp. 66—69° (720 mm) wurden in einem 5-Liter-Rundkolben fünfmal 15 Minuten mit ca. 200 cm<sup>3</sup> 60%igem Oleum energisch durchgerührt. Das verbrauchte Oleum wurde nach der Trennung der Schichten jeweils abgehebert. 4—5 Liter der so behandelten Ansätze wurden in einem 6—8-Liter-Anrührgefäß gesammelt und so oft mit 200—400 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure 15 Minuten durchgerührt, bis die Säure klar und farblos ablief. Schließlich wurde mit folgenden Lösungen durch Rühren ausgewaschen:

3 Mal je	3 Minuten	mit Wasser,
1 „	15 „	„ 2%iger Kaliumpermanganat-Lösung,
4 „ je	3 „	„ Wasser,
1 „	15 „	„ 5%iger Eisen(II)-sulfat-Lösung,
4 „ je	3 „	„ Wasser,
1 „	5 „	„ 5%iger Natronlauge,
3 „ je	3 „	„ Wasser.

Nach dem Abtrennen des Wassers bis zur völligen Klärung des Hexans wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, abdekantiert und destilliert.

Kp. 67—68° (720 mm)      $n_D^{20} = 1,3792 - 1,3796$       $d_4^{19} = 0,6681$

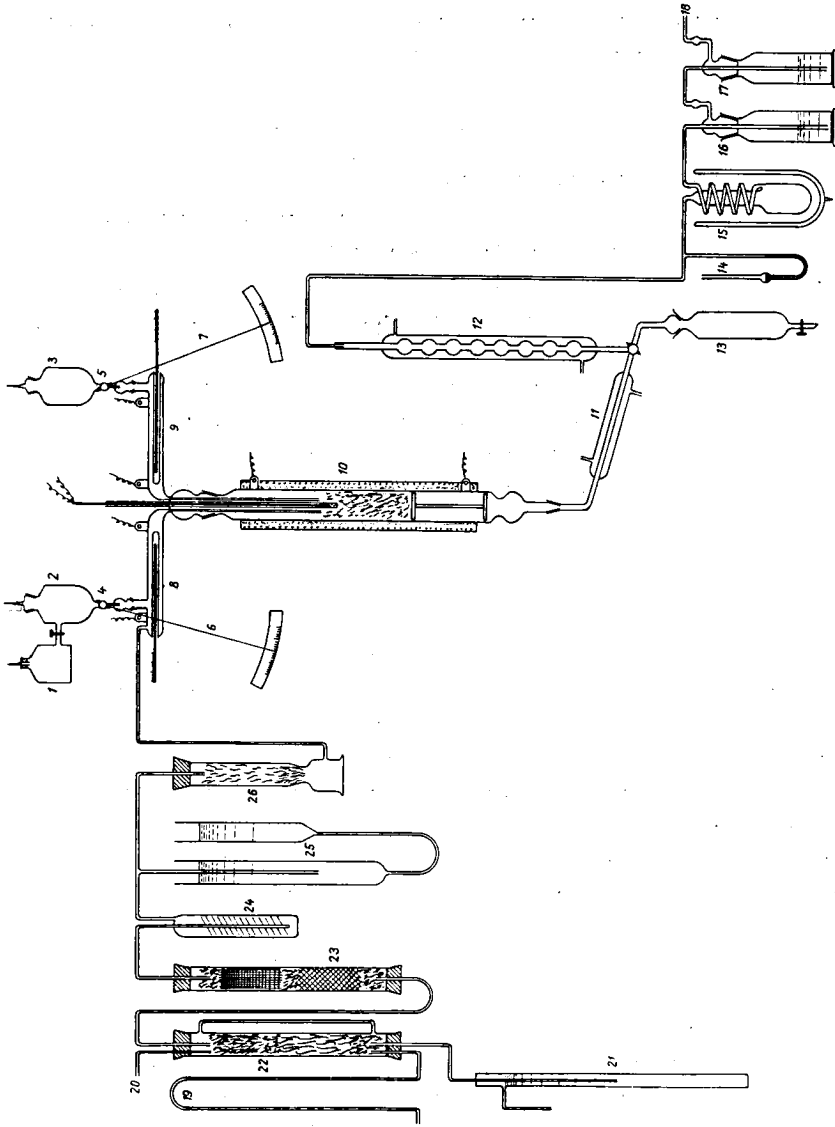


Fig. 13: Apparatur zur Bromierung von Hexan

Brom.

Käufliches schwefelsäurefreies, chemisch reines Brom wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

## 2. Apparatur und Methodik

Apparatur (Fig. 13, S. 53).

Um eine konstante Zuflußgeschwindigkeit zu erreichen, wurde das Brom durch einen Kapillarhahn 5 aus einem Vorratsgefäß 3 mit großem Querschnitt eintropfen gelassen. Die Tropfgeschwindigkeit hängt von der Flüssigkeitshöhe ab, die bei großem Querschnitt und dem volumenmäßig stets geringen Bromverbrauch nur langsam abnimmt. Bei der Zufuhr des Hexans wurde die Flüssigkeitshöhe im Vorratsgefäß 2 durch stete Zugabe aus einem zweiten Gefäß (1) konstant gehalten. An den Hähnen 4 und 5 waren Zeiger 6 und 7 angebracht, mit denen die gewünschte Zutropfgeschwindigkeit eingestellt wurde. Zur Kontrolle waren die Vorratsgefäße mit Tropfenzählern versehen.

In getrennten Vorwärmern 8 und 9 mit Thermometern wurden Brom und Hexan auf die gleiche gewünschte Versuchstemperatur gebracht. So war dafür gesorgt, daß die beiden Komponenten im Reaktionsrohr 10 (mit Thermoelement) nur in der Gasphase auftreten konnten. Vorwärmer und Reaktionsrohr wurden durch elektrische Heizung auf konstanter Temperatur gehalten.

Aus dem vertikal gestellten Reaktionsrohr 10, das in den Versuchen ohne Katalysator mit *Raschigringen* gefüllt war, gelangten die Gase in den Schlangenkühler 11. Die hier und im aufsteigenden Kühler 12 kondensierten flüssigen Reaktionsprodukte wurden im Sammelgefäß 13 aufgefangen.

Der entstandene Bromwasserstoff passierte ein Ausfriergefäß 15 ( $-80^{\circ}$ ) zur Entfernung kondensierbarer Gasreste und wurde dann in zwei Waschflaschen mit gemessenen Mengen 2n-Natronlauge (16 und 17) absorbiert und titrimetrisch bestimmt.

In den Vorwärmer 8 mündete ein System (19—26), das der Reinigung von Stickstoff<sup>117, 118</sup> diente. Der Stickstoff gelangte durch eine hochgeführte Glasrohrschleife 19, die das Zurücksteigen von Wasser (aus 22) verhinderte, in das mit frisch geschmol-

zenem gelben Phosphor beschickte Rohr 22, das allen Sauerstoff zurückhielt. Der Phosphor wurde dauernd mit frischem Wasser berieselt (20), das nach 21 abließ; zur Sicherheit war ein Überlauf angebracht. Durch ein mit Natronkalk, Aktivkohle und Silica-gel gefülltes Rohr 23, eine Waschflasche 24 mit alkalischer Natriumdithionit-Lösung (= „Natriumhyposulfit“) und einen Trokenturm 26 mit Calciumchlorid gelangte der gereinigte Stickstoff in den Vorwärmer 8.

Die Apparatur war an zwei Stellen (14 und 25) durch eine Art Sicherheitsventil nach dem Siphon-Prinzip gegen plötzlichen Überdruck gesichert, und zwar enthielt das U-Rohr 14 mit Paraffinöl überschichtetes Quecksilber, die entsprechende Einrichtung 25 Wasser.

Vor Beginn eines Versuches wurde die Apparatur evakuiert und auf die gewünschte Temperatur geheizt. Dann leitete man reinen Stickstoff durch und tropfte während 30 Minuten Hexan ein, um sicher eine sauerstofffreie Atmosphäre zu erzielen. Während der Versuche wurde bei 18 mit einem Druckregler schwaches konstantes Vakuum angelegt. Auf diese Weise wirkten die Waschflaschen nicht als Druckhindernis, und die Reaktionsprodukte wurden kontinuierlich aus dem Rohr 10 entfernt.

Die Versuche erstreckten sich auf den Temperaturbereich von 200—400° bei den verschiedenen molekularen Verhältnissen Brom: Hexan 1:16, 1:8, 1:4 und 1:2. Bei einigen Ansätzen bei 320° wurden Katalysatoren verwendet. Alle Versuche wurden mit der gleichen Strömungsgeschwindigkeit von 1 Gasblase pro 30 Sekunden (in den Waschflaschen beobachtet) durchgeführt, dies entsprach einer Raumgeschwindigkeit von ca. 0,02. Als Raumgeschwindigkeit ist folgender Quotient definiert:

$$\frac{\text{cm}^3 \text{ Ausgangsmaterial pro Stunde}}{\text{cm}^3 \text{ Katalysator}}$$

#### Aufarbeitung.

Die flüssigen Reaktionsprodukte aus dem Sammelgefäß 13 wurden mit 2n-Natronlauge ausgeschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen. Nur bei den Versuchen bei 200° (bei allen Mischungsverhältnissen) und bei einem Versuch bei 240° (bei dem relativ

kleinen Hexan-Überschuß von 1 : 2) war es notwendig, kleine Mengen nicht umgesetzten Broms durch Ausschütteln mit 10%iger Natriumbisulfid-Lösung zu entfernen. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat wurde der nicht umgesetzte Hexan-Überschuß abdestilliert und gewogen.

Die zurückbleibenden Bromide, die sich an der Luft rasch zersetzten, wurden durch Vakuumdestillation im Stickstoffstrom in drei leicht trennbare, deutlich verschieden siedende Fraktionen zerlegt.

Fraktion I (Monobromide)	Kp. 30— 36° ( 9 mm)
Fraktion II (Dibromide)	Kp. 70— 76° (10 mm)
Fraktion III (Polybromide)	Kp. 111—116° ( 9 mm)

Die sehr luftempfindlichen Fraktionen wurden in einer Serie von Vorversuchen zunächst nicht weiter gereinigt. Sie verharzten rasch und konnten, da sich die Brechung der dunklen Flüssigkeiten nicht bestimmen ließ, nur durch Siedepunkt und Dichte als im wesentlichen aus Mono-, Di- oder Polybromiden bestehend charakterisiert werden.

Bei den Hauptversuchen wurden in den Fraktionen I und II die ungesättigten Anteile bestimmt und entfernt<sup>119</sup>. Man kühlte die Gemische auf — 10 bis — 15° ab und versetzte sie so lange tropfenweise mit Brom, bis die rotbraune Farbe nach einigen Minuten nicht mehr verschwand. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Temperatur nicht über — 5° stieg.

Ein Parallelversuch hatte ergeben, daß reines 1-Brom-hexan unter diesen Bedingungen von Brom nicht angegriffen wird.

Durch die Bromierung waren die ungesättigten Mono- und Dibromide in Tri- und Tetrabromide umgewandelt, von denen sich die gesuchten gesättigten Mono- und Dibromide jetzt leicht durch Destillation im Vakuum (unter Stickstoff) abtrennen ließen. Der Gehalt an ungesättigten Verbindungen wurde aus dem Bromverbrauch unter der Voraussetzung berechnet, daß nur Mono-Olefine vorlagen (vgl. S. 31).

Die erhaltenen Fraktionen wurden durch Siedepunkt, Dichte und Brechung charakterisiert (Tab. 4, S. 33), die Monobromid-Fraktion außerdem durch den Schmelzpunkt ihres Isothioharnstoff-pikrates<sup>96</sup> (Darstellung S. 60): F. 133—134°.



### 3. Katalysatoren<sup>9</sup>

20 g Bimsstein wurden mit konz. Salpetersäure gereinigt und gründlich mit Wasser gewaschen. Dieser Träger wurde in einem Versuch für sich allein verwendet.

20 g gereinigter Bimsstein wurden mit einer Lösung von 12 g Eisen(III)-bromid in 100 cm<sup>3</sup> Wasser übergossen und nach mehrmaligem Behandeln mit Unterdruck, um den Bimsstein vollständig mit der Flüssigkeit zu durchtränken, gut getrocknet.

Auf die gleiche Weise wurden Kupfer(II)-bromid und Zinkbromid auf Bimsstein aufgebracht.

### 4. Ergebnisse der Bromierungsversuche

Die Versuche, deren Ergebnisse in den Tabellen auf den folgenden Seiten zusammengefaßt sind, wurden fast alle ein- bis zweimal wiederholt. Die dabei unter gleichen Versuchsbedingungen erhaltenen Werte stimmten stets gut überein, eine Streuung wurde nicht beobachtet. Dasselbe Bild zeigten die physikalischen Daten, deren Schwankungsbreite über sämtliche Versuche jeweils mit angegeben ist. — Das Verhältnis Brom:Hexan ist in molekularen Verhältniszahlen angegeben (also nicht gewichtsmäßig), und auch die Prozentzahlen der Ausbeuten sind als Molprozente berechnet.

In einer Serie von Vorversuchen (Tab. 7, S. 58) wurde technisches Hexan verwendet, das nur mit Schwefelsäure gereinigt war (vgl. S. 52), und aus den erhaltenen Bromiden wurden die ungesättigten Verbindungen nicht abgetrennt. Die Produkte zersetzten sich an der Luft rasch unter Gelb-, Grün- und Schwarzfärbung und verkohlten schließlich teilweise. Die Brechung konnte daher nicht bestimmt werden.

Die Resultate der Hauptversuche ohne Katalysator sind in Tab. 8 (S. 59) zusammengestellt. Die besten Ausbeuten an Monobromiden wurden bei 280<sup>0</sup> und großem Überschuß an Hexan erhalten. Bei höherer Temperatur wurden mehr ungesättigte Produkte gebildet. Während der Reaktion schied sich im Reaktionsrohr (10, Fig. 13) Kohlenstoff ab, und zwar umso mehr, je höher die Temperatur und die Konzentration an Brom waren.

*Tabelle 7 (Vorversuche): Einfluß von Temperatur und Konzentration auf die Bromierung von Hexan*

I = Monobromide (gesättigte und ungesättigte) Kp. 30— 36° (9 mm)  
 II = Dibromide ( " " " ) Kp. 70— 76° (10 mm)  
 III = Polybromide und Zersetzungsprodukte Kp. 111—116° (9 mm)

Ausbeuten in Mol-%

Temp. ° C	Verhältnis Brom : Hexan				° C	Verhältnis Brom : Hexan					
	1:16	1:8	1:4	1:2		1:16	1:8	1:4	1:2		
240	I	80,0	78,5	77,2	73,3	360	I	76,3	75,0	73,25	69,4
	II	17,0	17,2	12,8	13,5		II	5,3	6,7	8,0	9,1
	III	3,0	3,3	9,0	12,2		III	18,0	18,0	18,4	18,9
280	I	80,9	79,3	78,0	74,0	400	I	72,4	71,4	69,2	65,5
	II	12,4	15,0	15,0	17,6		II	3,3	9,6	18,0	19,0
	III	6,6	6,7	7,1	7,5		III	22,3	19,0	12,8	15,5
320	I	79,3	77,7	76,3	72,3						
	II	10,4	11,8	13,3	14,3						
	III	11,0	11,3	11,1	12,7						

Eine dritte Versuchsreihe wurde bei 320° und einem molekularen Hexan-Überschuß von 1:16 mit verschiedenen Katalysatoren durchgeführt (Tab. 9). Im Vergleich zu denselben Bedingungen ohne Katalysator entstanden dabei mehr Dibromide, Polybromide und ungesättigte Verbindungen, jedoch weniger Monobromide, und zwar zeigte Zinkbromid auf Bimsstein die relativ stärkste Aktivität.

*Tabelle 9: Einfluß von Katalysatoren auf die Bromierung von Hexan.*

Temperatur: 320°

Brom : Hexan = 1 : 16

Reaktions- produkte	Ausbeuten in Mol-%				
	ohne Katalysator	Bimsstein	FeBr <sub>3</sub> auf Bimsstein	CuBr <sub>2</sub> auf Bimsstein	ZnBr <sub>2</sub> auf Bimsstein
Monobromide	71,8	70,0	61,0	56,1	50,1
Dibromide	17,6	18,8	22,0	26,2	30,0
Polybromide	0,8	1,0	4,6	5,3	7,3
Ungesättigte Verbindungen	9,8	9,9	12,3	12,3	12,6

Tabelle 8 (Hauptversuche): *Einfluß von Temperatur und Konzentration auf die Bromierung von Hexan*

I = Monobromide Kp. 32— 36° (9 mm)  $n_D^{19} = 1,4480 \pm 0,001$   
 $d_4^{16} = 1,1822 \pm 0,0005$

II = Dibromide Kp. 72— 76° (10 mm)  $n_D^{14} = 1,5115 \pm 0,001$   
 $d_4^{16} = 1,6002 \pm 0,0005$

III = Polybromide Kp. 111—116° (9 mm)  $n_D^{14} = 1,56^*)$   
 $d_4^{17} = 1,9420 \pm 0,001$

IV = Ungesättigte Verbindungen

Ausbeuten in Mol-%

Temperatur ° C		Verhältnis Brom : Hexan			
		1 : 16	1 : 8	1 : 4	1 : 2
200	I	65,9	60,0	52,0	47,2
	II	24,9	27,0	27,2	27,9
	III	6,72	10,0	16,5	22,9
	IV	2,8	2,6	2,5	2,0
240	I	69,2	65,1	60,5	57,1
	II	20,5	22,8	23,1	23,5
	III	5,2	7,2	10,9	17,1
	IV	4,8	4,9	5,5	3,1
280	I	74,8	70,0	66,7	64,5
	II	16,7	19,0	20,0	21,0
	III	1,2	3,2	5,1	7,1
	IV	7,0	7,1	7,3	7,4
320	I	71,8	67,0	64,9	62,9
	II	17,6	20,4	21,4	22,5
	III	0,8	1,7	2,7	3,7
	IV	9,8	9,9	10,0	10,1
360	I	66,5	62,9	62,1	59,6
	II	20,0	22,2	22,8	24,6
	III	—	—	—	—
	IV	12,6	13,4	13,9	14,2
400	I	63,0	60,2	58,0	55,3
	II	18,3	21,7	23,6	26,1
	III	—	—	—	—
	IV	18,0	18,1	18,4	18,6

\*) Die Brechung der Polybromide konnte nur annähernd und nur bei wenigen Versuchen bestimmt werden, da sich die Produkte rasch verfärbten.

S-Alkyl-isothioharnstoff-pikrat<sup>96</sup>.

0,5 g der gesammelten Monobromid-Fractionen (Kp. 32—36<sup>0</sup>/9 mm) wurden mit 0,5 g Thioharnstoff in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol eine Stunde unter Rückfluß gekocht, dann mit 0,5 g Pikrinsäure versetzt und 10 Minuten weiter gekocht. Auf Zugabe von Wasser kristallisierten gelbe Blättchen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser konstant bei 133—134<sup>0</sup> schmolzen.

Zur Analyse wurde 15 Stunden bei 50<sup>0</sup> im Hochvakuum getrocknet.

19,30 mg Subst. gaben 28,36 mg CO<sub>2</sub> und 8,57 mg H<sub>2</sub>O  
 10,24 mg Subst. gaben 1,60 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (7<sup>0</sup>, 721 mm)

C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O <sub>7</sub> N <sub>5</sub> S	Ber. C 40,1	H 4,92	N 17,99%
	Gef. C 40,1	H 4,97	N 18,07%

Eine Mischprobe mit dem Derivat von synthetischem 2-Bromhexan (F. 149—150<sup>0</sup>) schmolz bei 141—146<sup>0</sup>, eine Mischprobe mit dem Derivat von 3-Bromhexan (F. 152—153<sup>0</sup>) bei 135—141<sup>0</sup>.

### 5. Stabilisierungsversuche

Mit Äthylenoxyd.

Eine durch Zersetzung grün-schwarz gewordene Probe der gesammelten Monobromid-Fractionen wurde mit einem Überschuß von Äthylenoxyd in Äther geschüttelt und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am Morgen war die Hauptmenge des Äthylenoxyds verdampft, die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Das erhaltene Produkt war farblos und blieb einen Monat unverändert.

Ein Teil des so stabilisierten Produktes wurde in einem *Erlenmeyer*kolben auf der Heizplatte eine halbe Stunde auf 100<sup>0</sup> erhitzt, wobei starke Zersetzung und Grünfärbung eintrat, und dann für die folgenden Stabilisierungsversuche benutzt.

Durch Behandeln mit der vierfachen Menge Äthylenoxyd oder durch Schütteln mit Äthylenoxyd und Wasser wurde ein farbloses Produkt erhalten, in dem während drei Wochen weder Zersetzung noch Farbverdunklung beobachtet wurde.

Mit Pyridin.

Nach Zusatz von Spuren Pyridin trat zuerst Entfärbung ein, doch färbte sich die Substanz im Verlauf einer Woche wieder grün.

Behandelte man jedoch mit viel Pyridin, z. B. mit ebenso viel, wie die zu stabilisierende Probe ausmachte, dann war auch nach drei Wochen noch keine Zersetzung festzustellen.

Mit Campher oder Hydrochinon

wurde keinerlei Stabilisierung erzielt. Im Gegenteil wurde die Zersetzung gefördert, und die Flüssigkeit färbte sich dunkler.

Mit Harnstoff.

Die dunkelgrüne Flüssigkeit entfärbte sich erst nach Zugabe großer Mengen von Harnstoff, blieb dann aber mindestens drei Wochen unverändert haltbar.

Mit Diphenylamin.

Nur auf Zusatz großer Mengen Diphenylamin trat Entfärbung ein, und im Verlauf von zwei Wochen färbte sich die Probe wieder dunkel.

## 6. Darstellung von 2-Brom-hexan und 3-Brom-hexan

n-Butanal (Butyraldehyd)<sup>99</sup>.

In einem  $\frac{3}{4}$  Liter fassenden Dreihalskolben mit Rührwerk, der einen Rückflußkühler und einen 250 cm<sup>3</sup>-Tropftrichter, beide mit Chlorcalciumrohr, trug, wurden 25 g trockene Magnesiumspäne mit 50 cm<sup>3</sup> absolutem Äther übergossen und mit einem Jodkriställchen angeätzt. Man gab noch 250 cm<sup>3</sup> absoluten Äther hinzu und ließ dann unter Rühren und gelegentlicher Kühlung mit Wasser langsam während einer halben Stunde eine Lösung von 103 g Propylbromid in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Äther zutropfen. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde eine weitere halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt.

Zu der so erhaltenen Lösung von Propylmagnesiumbromid ließ man bei Zimmertemperatur während 40 Minuten 102 g Orthoameisensäureäthylester zutropfen, erwärmte dann vier Stunden auf dem Wasserbad und destillierte schließlich den Äther vorsichtig

auf dem Wasserbad ab. Durch Zugabe von 700 cm<sup>3</sup> eiskalter 7%iger Salzsäure zur erkalteten Reaktionsmischung wurden die Magnesiumverbindungen und nicht verbrauchtes Magnesium gelöst und zwei Schichten erhalten; die obere enthielt das Reaktionsprodukt, Butanal-diäthyl-acetal, aus dem der Aldehyd durch Hydrolyse erhalten wurde. Man erhitzte 10 Minuten mit einer Lösung von 50 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure in 600 cm<sup>3</sup> Wasser unter Rückfluß und destillierte dann den rohen Aldehyd aus dem Gemisch ab, Kp. 68—77° (720 mm). Durch sorgfältige Rektifikation mit einem 20 cm langen *Widmer*-Aufsatz erhielt man in 50%iger Ausbeute 25 g reinen Aldehyd, eine stechend riechende, farblose Flüssigkeit, die bei 73—75° siedete.

#### Hexanol-3<sup>98</sup>.

Zu 11 g trockenen Magnesiumspänen, 200 cm<sup>3</sup> absolutem Äther und einer Spur Jod in einem Dreihalskolben ( $\frac{3}{4}$  Liter) mit Glasrührer, Tropftrichter und Rückflußkühler ließ man unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit während einer Stunde langsam eine Lösung von 42 g Äthylbromid in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Äther zutropfen und kühlte dabei mit kaltem Wasser. Die Reaktion wurde durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbad beendet. Man kühlte dann mit Eis und setzte während zwei Stunden eine Lösung von 25 g reinem, über geglühtem Natriumsulfat getrocknetem *n*-Butanal in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Äther tropfenweise zu. Nach erneutem einstündigen Erwärmen auf dem Wasserbad zersetzte man das Anlagerungsprodukt mit 700 g Eis, setzte 10 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure zu und wusch die wässrige Lösung, nach Abtrennen der Ätherschicht, mit 70 cm<sup>3</sup> Äther nach. Die vereinigten Ätherlösungen wurden neutral gewaschen, getrocknet und destilliert, der Rückstand wurde in einem 50 cm<sup>3</sup>-*Claisen*-Kolben fraktioniert.

Man erhielt 11 g reines Hexanol-3, eine angenehm riechende, wasserklare Flüssigkeit vom Kp. 134—136° (720 mm). Ausbeute 31 %.

$$n_D^{20} = 1,4138$$

#### 3-Brom-hexan<sup>97</sup>.

Man kühlte 11 g reines Hexanol-3 in einer Kältemischung und leitete  $\frac{3}{4}$  Stunden lang gewaschenen, aus Tetralin mit Brom entwickelten Bromwasserstoff ein. Während dieser Prozedur wurde

auf dem Wasserbad zweimal langsam auf 80° erwärmt, ohne das Einleiten von Bromwasserstoff zu unterbrechen; in der Wärme setzte sich der Bromwasserstoff, der in der Kälte reichlicher löslich ist, mit dem Alkohol leichter um. Man ließ über Nacht stehen, wiederholte das beschriebene Einleiten von Bromwasserstoff und ließ dann den verschlossenen Kolben zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die Gewichtszunahme betrug ca. 9,6 g statt der theoretischen 8,8 g, da das entstehende Wasser, das sich als untere Schicht abschied, ebenfalls mit Bromwasserstoff gesättigt wurde. Man wusch die Bromidschicht einmal mit verdünntem Ammoniak und dreimal, bis zur neutralen Reaktion, mit eiskaltem Wasser. Zur Trennung vom Waschwasser wurde in einer kleinen Handzentrifuge zentrifugiert und dann mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

Ein Teil des Produktes wurde sofort im Vakuum destilliert, Kp. 41—42° (17 mm), und zeigte danach  $n_D^{20} = 1,4432$ . Folgende Methode lieferte jedoch ein reineres Produkt:

Man schüttelte das Bromid mit kalter konz. Schwefelsäure, ließ eine Viertelstunde stehen und zentrifugierte. Die obere Schicht wurde mit wasserfreiem Kaliumcarbonat zugleich neutralisiert und getrocknet. Die anschließende Vakuumdestillation ergab reines Bromid vom Kp. 47° (22 mm),  $n_D^{20} = 1,4445$ . (Vgl. Tab. 3, S. 32.) Im ganzen erhielt man 13,0 g 3-Brom-hexan, was einer Ausbeute von 73% entsprach; auf n-Butanal bezogen betrug die Ausbeute 22,7%.

### S-Hexyl-(3)-isothioharnstoff-pikrat<sup>96</sup>.

Man kochte 0,5 g 3-Brom-hexan mit 0,5 g Thioharnstoff eine Stunde in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol unter Rückfluß, fügte 0,5 g Pikrinsäure hinzu und kochte noch 10 Minuten. Auf Zugabe von Wasser kristallisierte das Derivat in gelben Blättchen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser konstant bei 152—153° schmolzen. Zur Analyse wurde 15 Stunden bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

19,95 mg Subst. gaben 29,01 mg CO<sub>2</sub> und 8,77 mg H<sub>2</sub>O

11,49 mg Subst. gaben 1,80 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (7°, 722 mm)

C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O <sub>7</sub> N <sub>5</sub> S	Ber. C 40,10	H 4,92	N 17,99 %
	Gef. C 40,09	H 4,97	N 18,14 %

Eine Mischprobe mit dem Derivat von 2-Brom-hexan (siehe unten) schmolz bei 139—143°.

#### Hexanol-2<sup>98</sup>.

Die Darstellung entsprach derjenigen von Hexanol-3 (S. 62). Aus 46 g Butylbromid und 16 g Acetaldehyd wurden 10,2 g Hexanol-2 vom Kp. 136° (720 mm) erhalten, Ausbeute 30 %, auf Butylbromid bezogen.

$$n_D^{20} = 1,4125$$

#### 2-Brom-hexan<sup>97</sup>.

Die Veresterung von Hexanol-2 mit Bromwasserstoff wurde genau wie für Hexanol-3 oben beschrieben durchgeführt. Aus 8 g reinem Hexanol-2 entstanden 9 g 2-Brom-hexan vom Kp. 143° (720 mm). Die Ausbeute betrug 70 % auf Hexanol-2 bezogen.

$$n_D^{25} = 1,4422 \quad (\text{Vergl. Tabelle 3, S. 32})$$

#### S-Hexyl-(2)-isothioharnstoff-pikrat<sup>96</sup>.

Das wie oben bereitete Derivat kristallisierte ebenfalls in gelben Blättchen und schmolz bei 149—150°.

20,80 mg Subst. gaben 30,48 mg CO<sub>2</sub> und 9,40 mg H<sub>2</sub>O  
11,02 mg Subst. gaben 1,70 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (7°, 722 mm)

C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O <sub>7</sub> N <sub>5</sub> S	Ber. C 40,10	H 4,92	N 17,99 %
	Gef. C 39,99	H 5,06	N 17,87 %

## b) Katalytische Umwandlung von Hexylbromid

### 1. Ausgangsmaterialien

#### 1-Brom-hexan<sup>120</sup>.

(Es wurde in Anlehnung an die in der Literatur<sup>120</sup> beschriebene Herstellung von n-Dodecylbromid gearbeitet.)

Aus Tetralin und Brom entwickelter Bromwasserstoff wurde mit feuchtem roten Phosphor und konz. Bromwasserstoffsäure gereinigt und durch eine Fritte bei 80° in einen Destillierkolben mit käuflichem Hexanol-1 eingeleitet. Das Ansatzrohr des Kolben



tauchte in einen halb mit Wasser gefüllten *Erlenmeyer*kolben, in welchem nach Beendigung der Reaktion überschüssiger Bromwasserstoff aufgefangen wurde und so durch Schlierenbildung das Ende der Reaktion anzeigte. Nach 30 Stunden gab man das vorgelegte saure Wasser zum Reaktionsgemisch und ließ noch weitere 24 Stunden stehen. Die Bromide (untere Schicht) wurden dann mit einem Drittel ihres Volumens an konz. Schwefelsäure und darauf mit dem gleichen Volumen 50%igem wässerigen Methanol gut geschüttelt, dann vorsichtig mit 5%igem Ammoniak auf Phenolphthalein neutralisiert und noch einmal mit dem gleichen Volumen 50%igem Methanol geschüttelt; nach jeder Waschoption ließ man das Gemisch mindestens einen Tag stehen. Durch anschließende fraktionierte Destillation im Vakuum erhielt man 1-Brom-hexan in einer Ausbeute von 87 %.

Kp. 47,5–48,5° (12 mm)  $n_D^{19} = 1,4485$   $d_4^{20} = 1,1705$   
(Vergl. Tabelle 3, S. 32)

### Benzylbromid<sup>121</sup>.

In einer geeigneten vertikalen Versuchsanordnung wurden durch ihre Schwere herabsinkende Bromdämpfe (Kp. 59°) mit dem Dampf von siedendem Toluol (Kp. 111°) durch Belichtung mit einer 500 Watt-Lampe im Abstand von 20 cm zur Reaktion gebracht. Dabei mußte die Bromzufuhr so geregelt werden, daß im Reaktionsraum kein Überschuß an Brom entstand. Das hierbei gebildete Benzylbromid (Kp. 198–199°) kondensierte sich sofort und floß in den Toluol-Kolben zurück. Der entstehende Bromwasserstoff bildete in einer Vorlage mit Kalilauge Bromlauge, aus welcher Brom zurückgewonnen werden konnte.

Das Benzylbromid wurde zur Reinigung und Trocknung über Calciumchlorid fraktioniert destilliert.

Kp. 196,5° (720 mm)  $n_D^{17,5} = 1,5751$   $d_4^{19} = 1,4380$

## 2. Katalysatoren

### Aluminiumcarbid.

Das technische Aluminiumcarbid wurde auf eine Korngröße von 6–10 mm zerkleinert.

Aluminiumcarbid<sup>122</sup> schmilzt oberhalb 2200° bei 400 mm Druck. Seine Zersetzung beim Erhitzen ist vom Gehalt an Verunreinigungen abhängig. Sauerstoff bildet bei Rotglut eine Schutzschicht von Aluminiumoxyd. Beim Erhitzen an der Luft beträgt die Zersetzung nach 2½ Stunden bei 540° 85%, nach 7 Stunden bei 900° 100%. Durch Chlor wird bei dunkler Rotglut unter Erglühen Aluminiumchlorid und amorphe Kohle gebildet. Brom wirkt erst bei 700° ein.

### Kupfer-, Eisen-, Aluminium-Späne.

Die kleinen Späne wurden mit Äther entfettet und mit Salpeter- oder Salzsäure angeätzt.

### Kupfer-Eisen-Aluminiumoxyd<sup>113</sup>.

Eine Lösung von 1580 g Aluminiumnitrat, 85 Eisennitrat und 55 g Kupfernitrat in 2 Liter Wasser wurde gleichmäßig auf vier 6-Liter-Bechergläser verteilt und mit warmem Wasser verdünnt. Unter beständigem Rühren wurden 10—15 cm<sup>3</sup> mehr als die theoretisch erforderliche Menge 25%iges Ammoniak zugegeben. Von dem voluminösen Niederschlag der Hydroxyde goß man nach dem Absitzen die Flüssigkeit ab und wusch so oft durch Dekantieren, bis das Waschwasser gegen Phenolphthalein neutral reagierte und keine Ammoniumionen (*Nessler*-Probe) und Nitrationen (Nitrat-Ring mit Eisen(II)-sulfat und konz. Schwefelsäure) mehr nachweisbar waren. Der Niederschlag wurde durch ein Tuch filtriert und zunächst unter der Handpresse, dann unter der hydraulischen Presse (300 at) ausgepreßt. Die erhaltenen Brocken wurden 3—4 Tage bei 200° und 1 Tag bei 400° im elektrischen Ofen getrocknet und auf eine Korngröße von 4 mm zerkleinert. Ausbeute: 248 g (100 %).

Analyse: 4,4% CuO  
7,2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
88,4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Reduktion. Wasserstoff wurde bei 300° über Platinasbest geleitet, um Reste von Sauerstoff zu entfernen<sup>117</sup>, und über Calciumchlorid getrocknet. Das Gemisch der Metalloxyde wurde 18—22 Stunden bei 400—450° im Wasserstoffstrom reduziert<sup>123</sup> und dann, nachdem etwa das Doppelte der theoretisch nötigen Menge durchgeleitet war, im Wasserstoffstrom erkalten gelassen.

Aus 10 g Oxyden erhielt man 9,7 g Katalysator, der sich entsprechend obiger Analyse folgendermaßen zusammensetzte:

3,6% Cu  
5,2% Fe  
91,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Aluminiumcarbid mit Kupfer-Eisen-Aluminiumoxyd (a: getrennt, b: zusammen reduziert).

a) Die beiden auf die beschriebene Weise hergestellten Katalysatoren wurden im gewünschten Verhältnis gemischt. (Bei getrennter Reduktion kommt das Reduktionswasser nicht mit dem Aluminiumcarbid in Berührung.)

b) Das Gemisch der Metalloxyde wurde mit der gewünschten Menge Aluminiumcarbid gemischt und im Reaktionsrohr (10, Fig. 14) 18—22 Stunden bei 400—450° im Wasserstoffstrom reduziert<sup>123</sup>. Der Wasserstoff wurde auf die beschriebene Weise von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit<sup>117</sup>.

Aluminiumbromid.

Es wurde das käufliche, chemisch reine, wasserfreie Aluminiumbromid in Ampullen verwendet. (Nicht in der Apparatur nach Fig. 14 anwendbar. Mit Feuchtigkeit leicht zersetzlich, F. 97°.)

Chrom-Aluminiumoxyd<sup>113</sup>.

Normallösungen von Chromnitrat und Aluminiumnitrat (also je  $\frac{1}{3}$  Mol pro Liter enthaltend) wurden im Verhältnis 1 : 10 zusammengeworfen und aus einem Tropftrichter in sehr feinem Strahl und unter beständigem Rühren in die berechnete Menge 0,2n-Ammoniak einfließen gelassen. 800 cm<sup>3</sup> n-Lösung der Nitrats entsprechen 4 Liter 0,2n-Ammoniak. Man rührte noch ca. 10 Minuten weiter und erhielt die Hydroxyde so in sehr feiner, äußerst disperser Form. Man ließ die Fällung absitzen, hebte das Wasser vorsichtig ab und wusch auf dieselbe Weise so oft mit Wasser, bis das Waschwasser Phenolphthalein nicht mehr färbte, mit Eisen(II)-sulfat und konz. Schwefelsäure keinen Nitrat-Ring mehr zeigte und keine Ammoniumionen mehr enthielt (Nessler-Probe). Dann wurde

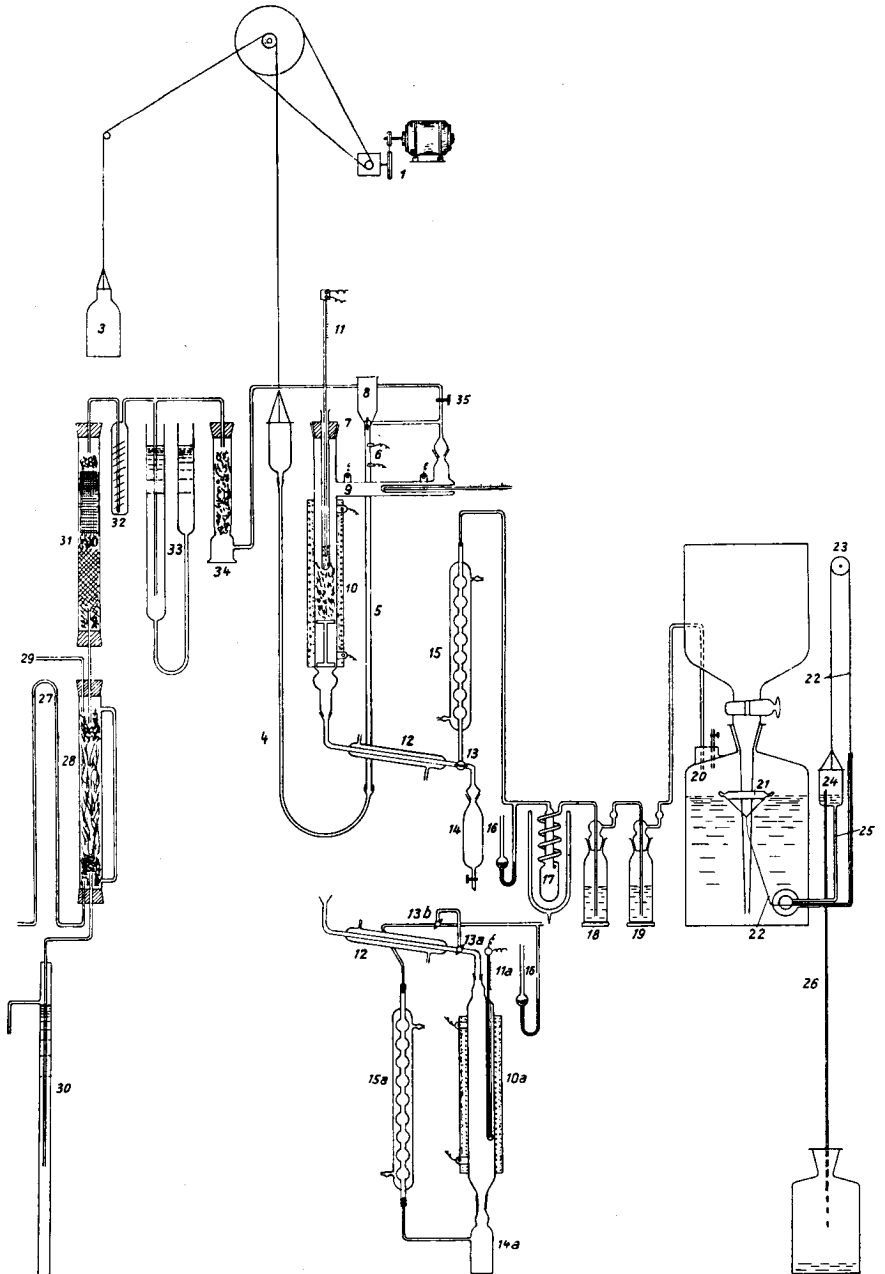


Fig. 14: Apparatur zur katalytischen Umwandlung von Hexylbromid

das Wasser durch ein Filtertuch gründlich abgesaugt, erst mit der Handpresse und schließlich mit der hydraulischen Presse bei 300 at ausgepreßt. Die erhaltenen Oxyde wurden im elektrischen Trockenschrank 3—4 Tage bei 200<sup>0</sup> und 1 Tag bei 400<sup>0</sup> in kleinen Brocken getrocknet und auf eine Korngröße von 4—6 mm zerkleinert.

Analyse: 10,8% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
89,2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Reduktion. Das Gemisch der Metalloxyde wurde bei 450<sup>0</sup> 18 Stunden im trockenen, sauerstofffreien Wasserstoffstrom reduziert (im Reaktionsrohr, 10, Fig. 14). Der reduzierte Katalysator hatte daher auf Grund obiger Analyse folgende Zusammensetzung:

4,0% Cr  
96,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Aluminiumcarbid mit Chrom-Aluminiumoxyd.

Das Gemisch der Metalloxyde mit Aluminiumcarbid im gewünschten Verhältnis wurde wie oben im Reaktionsrohr reduziert.

### 3. Apparatur und Methodik

Apparatur (Fig. 14, S. 68).

Das Ausgangsmaterial (meist Hexylbromid, 30—50 g) wurde aus dem Aufsatz 8 durch den Hahn 7 in das Rohr 5 eingefüllt und dort über Quecksilber gespeichert. Das Rohr 5 bildete mit dem Schlauch 4, der ebenfalls Quecksilber enthielt und über eine Rolle 2 mit einem Gegengewicht 3 ausbalanciert war, ein bewegliches System kommunizierender Röhren, das einen langsamen und gleichmäßigen Zufluß des Ausgangsmaterials ermöglichte. Wurde der Schlauch 4 durch den Antrieb des regulierbaren Elektromotors mit doppeltem Reduziergetriebe (1) langsam gehoben, so drückte das steigende Quecksilber die Flüssigkeit im Rohr 5 durch den Hahn 7 allmählich und stetig in die Apparatur. War die Zufuhr einer Charge beendet und erreichte das Quecksilber die am oberen Ende eingeschmolzenen Kontakte 6, dann wurde der Elektromotor durch ein Relais automatisch ausgeschaltet. Auf diese Weise war es möglich, die Apparatur oft stundenlang, eventuell über Nacht, ohne Aufsicht laufen zu lassen.

Durch den elektrisch auf 200—250<sup>0</sup> geheizten Vorwärmer 9 mit Thermometer, wo das Ausgangsmaterial verdampft wurde, gelangte es in das Reaktionsrohr 10, das ebenfalls elektrisch geheizt und mit Hilfe eines Kontaktthermometers 11 und eines „Heju“-Thermoregulators automatisch auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Der obere Teil enthielt keinen Katalysator, damit sich das Gas vor der Berührung mit dem erhitzten Kontakt sicher auf die Versuchstemperatur erwärmte.

Die bei Zimmertemperatur flüssigen Reaktionsprodukte wurden in den Kühlern 12 und 15 kondensiert und über den Dreiweghahn 13 im Sammelgefäß 14 aufgefangen. Im Kondensationsgefäß 17 blieben die bei —80<sup>0</sup> mit fester Kohlensäure kondensierbaren Anteile zurück. Bromwasserstoff wurde in den beiden Waschflaschen 18 und 19 mit gemessener Menge 2n-Natronlauge absorbiert und bestimmt. Die restlichen Reaktionsgase gelangten schließlich bei 20 in den Gasometer, wo sie über gesättigter Kochsalzlösung drucklos aufgefangen wurden.

Der Gasometer war so eingerichtet, daß er funktionierte, ohne die Druckverhältnisse in der Apparatur irgendwie zu beeinflussen. Der Schwimmer 21 war durch den durch ein Glasrohr nach außen geführten Nylonfaden 22 über eine Rolle 23 mit dem Niveaugefäß 24, das also an dem Faden hing, beweglich verbunden. Das Niveaugefäß kommunizierte durch den Schlauch 25 mit dem Gasometer und trug einen Überlauf 26. Nahm nun das Gasvolumen im Gasometer durch Zufuhr aus der Apparatur (20) nur um einen kleinen Betrag zu und verdrängte entsprechend viel Sperrflüssigkeit, dann sank mit dem Schwimmer 21 gleichzeitig das mit diesem verbundene Niveaugefäß 24, und genau die verdrängte Menge Sperrflüssigkeit floß durch den Überlauf 26 ab, bis im Niveaugefäß der Flüssigkeitsstand des Gasometers wieder erreicht war. Im Gasraum des Gasometers herrschte also stets Atmosphärendruck, wie in der übrigen Apparatur auch. Die durch 26 abgelassene Sperrflüssigkeit entsprach dem Volumen der aufgefangenen Reaktionsgase.

Das durch den Hahn 35 an den Vorwärmer angeschlossene System (27—35) diente zur Reinigung von technischem Stickstoff<sup>117, 118</sup>. Der Stickstoff gelangte durch eine hochgeführte Glaschleife 27, die das Ausfließen von Wasser aus dem Rohr 28

verhinderte, in dieses Rohr 28, das frisch geschmolzenen gelben Phosphor in Stangen enthielt. Der Phosphor wurde dauernd aus 29 mit frischem Wasser berieselt, das nach dem Niveaugefäß 30 abließ; zur Sicherheit war ein Überlauf angebracht. Der fast sauerstofffreie Stickstoff gelangte dann durch das Rohr 31, das durch Watte getrennte Sätze von Natronkalk, Aktivkohle und Silicagel enthielt, in die Waschflasche 32, wo mit alkalischer Natriumdithionit-Lösung (= „Natriumhyposulfit“) die letzten Reste Sauerstoff zurückgehalten wurden. Schließlich wurde der reine Stickstoff im Trockenturm 34 über Calciumchlorid getrocknet und durch den Hahn 35 in die Apparatur eingeleitet.

Die ganze Apparatur war an zwei Stellen (16 und 33) durch eine Art Sicherungsventil nach dem Siphon-Prinzip gegen Druckschwankungen gesichert. Das U-Rohr 16 enthielt mit Paraffinöl überschichtetes Quecksilber, die entsprechende Einrichtung 33 war mit Wasser gefüllt.

Bei einigen Versuchen waren zwei Öfen hintereinandergeschaltet. Die Gase gelangten dann aus dem Reaktionsrohr 10 durch den außer Betrieb gesetzten Kühler 12 in das zweite Reaktionsrohr 10a, das ebenfalls elektrisch auf konstante Temperatur geheizt war. Die flüssigen Reaktionsprodukte wurden im Kühler 15a kondensiert und in 14a gesammelt, die Gase wie oben weitergeleitet. Bei 13a und 13b waren Dreiweghähne angebracht. In diesem Fall wurden also die Apparaturteile zwischen dem Kühler 12 und dem U-Rohr 16 gegen die soeben beschriebene Anordnung „a“ ausgetauscht.

Das Reaktionsrohr (10) wurde meist zur Reaktion der Katalysatoren an Ort und Stelle verwendet. Nach der Reduktion oder nach dem Einfüllen des fertigen Katalysators wurde gründlich mit reinem Stickstoff gespült, bevor der Versuch begann.

#### Aufarbeitung.

Die bei Zimmertemperatur flüssigen Reaktionsprodukte aus den Sammelgefäßen (14, 14a, eventuell 17) wurden mit 2n-Salzsäure, 2n-Natronlauge und mit Wasser gewaschen und im *Vigreux*-Kolben teils bei Normaldruck, teils im Vakuum fraktioniert destilliert. Alle Fraktionen wurden durch Siedepunkt, Brechung und

Dichte charakterisiert. Neben unverändertem Ausgangsmaterial erhielt man Kondensationsprodukte, die durch Destillation in Dimere und Rückstand zerlegt wurden, und Hexen-Hexan-Gemische, in denen der Hexen-Anteil durch Bromierung und Titration (mit Kaliumjodid-Thiosulfat und Kaliumjodid-Kaliumjodat-Thiosulfat)<sup>111</sup> bestimmt wurde.

Die im Kondensationsgefäß 17 gesammelten Kohlenwasserstoffe mit 3 und 4 Kohlenstoffatomen wurden bei Zimmertemperatur verdampft, gemessen und im *Orsat*-Apparat mit 20%igem Oleum auf ihren Gehalt an Olefinen analysiert.

Die Gase im Gasometer wurden ebenfalls im *Orsat*-Apparat analysiert. Durch Absorption in Oleum bestimmte man zunächst die Olefine (Äthylen und eventuell wenig Propylen), dann wurden Wasserstoff und das Methan-Äthan- (eventuell wenig Propan) Gemisch über Kupferoxyd fraktioniert verbrannt<sup>112, 118</sup>, und zwar Wasserstoff bei 270°, die gesättigten Kohlenwasserstoffe bei 800°. Das bei der zweiten Verbrennung entstehende Kohlendioxyd wurde in Kalilauge 1:2 absorbiert, und aus dem betreffenden Volumen wurde die mittlere C-Zahl der gesättigten Fraktion:

$$n = \frac{\text{cm}^3 \text{ Kohlendioxyd}}{\text{cm}^3 \text{ Kohlenwasserstoff}}$$

berechnet.

Der in den Waschflaschen 18 und 19 in gemessener Natronlauge absorbierte Bromwasserstoff wurde titriert und aus dem Ergebnis die Menge des umgesetzten Ausgangsmaterials (Bromwasserstoff-Abspaltung) berechnet.

#### 4. Versuchsergebnisse

Sämtliche Versuchsdaten sind in Form von Tabellen zusammengestellt, auf denen Menge und Art des Ausgangsmaterials, des Katalysators und der Reaktionsprodukte, Reaktionszeit und Temperaturen angegeben sind. Die Ausbeuten an flüssigen Reaktionsprodukten sind auf das Ausgangsmaterial bezogen und in Mol-



Prozenten berechnet, ebenso der Grad der Umsetzung („umgesetzte Menge Hexylbromid“). Dies ist bei den Gasanalysen nicht möglich, da dabei keine gewichtsmäßigen Resultate erhalten werden und auch die meisten Volumina sich auf Gemische beziehen. Die Zusammensetzung der Reaktionsgase wird daher in Volumenprozenten angegeben, die sich auf die untersuchte Probe (100 cm<sup>3</sup>) beziehen.

Art und Beschaffenheit der Reaktionsprodukte, sowie ihre Isolierung und Identifizierung sind im vorangehenden Abschnitt besprochen.

1-Brom-hexan und Aluminiumcarbid/Metallspäne. Versuch 1—6, Tab. 10, S. 80.

Erst bei 250<sup>0</sup> begann das Hexylbromid zu reagieren, und zwar bildeten sich nur 4 Mol-% Hexen-Hexan-Mischung und 2,6 Mol-% Polymerisationsprodukte, der Rest des Hexylbromids wurde unverändert zurückerhalten. Bei höheren Temperaturen wurde mehr Bromwasserstoff abgespalten, trotzdem entstanden bei 350<sup>0</sup> nur 36,1 Mol-% Hexen (mit etwas Hexan) und kleine Mengen Polymerisationsprodukte. Bei 400—450<sup>0</sup> entstanden mehr gasförmige Produkte. Bei dieser Temperatur wirkte Aluminiumcarbid sehr stark als Dehydrierungsmittel, z. B. wurden im Versuch 5 85 Vol.-% der Gasometergase Wasserstoff gebildet.

1-Brom-hexan und Aluminiumcarbid/Kupfer-Eisen-Aluminiumoxyd. Versuch 7—11, Tab. 11, S. 80.

(Die Metalloxyde waren erst mit Aluminiumcarbid gemischt und dann reduziert worden.) Die Bromwasserstoff-Abspaltung wurde wesentlich größer als in den ersten Versuchen, schon bei 200<sup>0</sup> trat merkliche Abspaltung auf. Bei höheren Temperaturen (350<sup>0</sup>) war die Menge des gebildeten Hexen-Hexans ungefähr gleich groß wie bei Versuch 3, hingegen wurden wesentlich mehr gasförmige Produkte gebildet. Die Menge der Polymerisationsprodukte war kaum höher als bei den Versuchen 1—6, sie betrug höchstens 5,4 Mol-%.

1-Brom-hexan und Aluminiumcarbid/Kupfer-Eisen-Aluminiumoxyd im Gasstrom.

Versuch 12—14, Tab. 12, S. 81.

Die Metalloxyde waren für sich reduziert und erst dann mit Aluminiumcarbid gemischt worden. Während der Versuche 12 und 13 wurde mit Stickstoff gespült, während des Versuchs 14 wurde Bromwasserstoff durch die Apparatur geleitet.

Die Bromwasserstoff-Abspaltung war noch gesteigerter. Die Spaltung der gebildeten Kohlenwasserstoffe war stark zurückgedrängt, bei Versuch 12 wurden z. B. 35 Mol-% Hexen-Hexan erhalten. Gleichzeitig wurden weniger ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu gesättigten hydriert. Die Menge der Polymerisationsprodukte betrug 5,9 Mol-% und erhöhte sich durch Einleiten von Bromwasserstoff auf 8,6 Mol-%.

1-Brom-hexan und Aluminiumcarbid/Kupfer-Eisen-Aluminiumoxyd in zwei Öfen.

Versuch 15—16, Tab. 13, S. 82.

Die Temperatur des zweiten Ofens (10a, Fig. 14, S. 68) lag 50<sup>0</sup> oder 100<sup>0</sup> höher als die des ersten. Die Reaktionsgase im Gasometer wurden nicht analysiert.

Bei einer Temperatur von 250—300<sup>0</sup> blieben nur 10% des eingeleiteten Hexylbromids unverändert. Trotz der Verwendung des zweiten Ofens wurden nicht mehr Polymerisationsprodukte gebildet, jedoch war die Menge der Crackgase größer als bei den Versuchen mit einem einzigen Ofen.

1-Brom-hexan und Kupfer-Eisen-Aluminiumoxyd (z. T. im Stickstoffstrom).

Versuch 17—21, Tab. 14, S. 83.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff erfolgte schon bei 160<sup>0</sup>. Es wurden 2,6 Mol-% Hexen und 36,7 Mol-% Hexan gebildet, dieser Katalysator wirkte also stark hydrierend. Die Menge der Spaltgase war größer als bei den Versuchen 7—14, dagegen wurden nur 4,4 Mol-% Polymerisationsprodukte erhalten. Durch Einleiten von Stickstoff konnte die Hydrierung ein wenig zurückgedrängt werden, und auch die Menge der Polymerisationsprodukte erhöhte sich etwas (auf 6,6 Mol-%).

1-Brom-hexan und Aluminiumbromid.  
Versuch 22—28, Tab. 15, S. 84.

Diese Versuchsreihe konnte wegen der Beschaffenheit des Katalysators nicht in der beschriebenen Apparatur durchgeführt werden. Man arbeitete wie folgt:

In einem Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurde Hexylbromid mit frisch destilliertem Aluminiumbromid versetzt und dann langsam auf die Versuchstemperatur erwärmt. Von den Reaktionsgasen wurde nur Bromwasserstoff aufgefangen und in Natronlauge titriert, um die umgesetzte Menge Hexylbromid zu berechnen. Nach Beendigung der Reaktion wurde ein Strom trockenen Stickstoffs durch den Kolbeninhalt geleitet, um die letzten Reste Bromwasserstoff auszutreiben.

Die Reaktion begann gewöhnlich bei etwa 40°, trat jedoch bei Verwendung größerer Mengen (30%) Aluminiumbromid schon bei Zimmertemperatur ein. In diesem Fall stieg die Temperatur durch die Reaktionswärme von selbst auf 40°, sank aber nach einiger Zeit wieder, und die Reaktion wurde unterbrochen. Man erhitze danach so lange auf die gewünschte Versuchstemperatur, bis kein Bromwasserstoff mehr entwickelt wurde.

Es entstanden zunächst zwei Schichten, eine obere fast farblose bis hellgelbe, dünnflüssige, und eine untere dunkelbraune, dickflüssige, die für eine gewisse Zeit trotz heftigem Rühren unmischbar blieben, sich dann aber allmählich ineinander auflösten.

Zur Aufarbeitung wurde auf Eis gegossen, um unverändertes Aluminiumbromid zu zerstören. Die dabei entwickelte Reaktionswärme war umso geringer, je dickflüssiger die Reaktionsprodukte waren. Diese wurden, nötigenfalls nach Verdünnen mit Äther, mit 2n-Salzsäure, 2n-Natronlauge und Wasser gut gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert destilliert:

Fraktion 1	Kp. 60—62° (720 mm)	$n_D^{20} = 1,3820$ (Hexen)
Fraktion 2	Kp. 100—120° (15 mm)	
Fraktion 3	Kp. 110° (0,1 mm)	
Fraktion 4	Kp. 145—150° (0,1 mm)	
Fraktion 5	Rückstand, Kp. über 270° (0,1 mm).	

In den Fraktionen ließ sich kein Brom mehr nachweisen. Alle entfärbten, in Äther gelöst, verdünnte Kaliumpermanganat-Lösung.

Die Fraktionen 2, 3 und 4 gaben mit Pikrinsäure in Alkohol auch nach einigen Tagen keinen Niederschlag.

Die Titration der Doppelbindungen<sup>111</sup> in den Fraktionen 3 und 4 gab folgende Resultate:

Äquivalentgewicht für eine Doppelbindung:	Fraktion 3	247
	Fraktion 4	216
Molekulargewichtsbestimmung:	Fraktion 3	238,85
	Fraktion 4	227,18

Die Fraktionen 3 und 4 wurden 15 Stunden bei 30<sup>0</sup> im Hochvakuum getrocknet und analysiert.

Fraktion 3: 19,23 mg Subst. gaben 59,35 mg CO<sub>2</sub> und 17,88 mg H<sub>2</sub>O  
 Fraktion 4: 3,728 mg Subst. gaben 11,948 mg CO<sub>2</sub> und 3,502 mg H<sub>2</sub>O

Fraktion 3	Gef. C 84,22	H 10,40 %	
C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O	Ber. C 83,91	H 10,49 %	Mol.-Gew. 286
Fraktion 4	Gef. C 87,46	H 10,51 %	
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	Ber. C 87,50	H 10,42 %	Mol.-Gew. 768

Nimmt man an, daß die Fraktionen zum größten Teil aus Kohlenwasserstoffen bestehen, und zieht man die von der Verbrennung nicht erfaßten Bestandteile, die nur wenige Prozente ausmachen, gewissermaßen als „Rückstand“ von der Einwaage ab, dann ergeben sich rechnerisch folgende Werte:

Fraktion 3	Gef. (korr.) C 89,0	H 11,0 %	
C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Ber. C 89,3	H 10,7 %	Mol.-Gew. 242
Fraktion 4	Gef. (korr.) C 89,3	H 10,7 %	
C <sub>16</sub> H <sub>22</sub>	Ber. C 89,7	H 10,3 %	Mol.-Gew. 214
C <sub>17</sub> H <sub>24</sub>	Ber. C 89,5	H 10,5 %	„ „ 228

Für Kohlenwasserstoffe solcher Zusammensetzung kommen, falls man eine Doppelbindung pro Molekül annimmt und aromatische Konstitutionen ausschließt, nur Strukturen mit alicyclischen Ringen in Betracht; für rein aliphatische Struktur ist der Wasserstoffgehalt zu niedrig.

Gemisch von 1-Brom-hexan und Benzylbromid.  
Versuch 29—33, Tab. 16, S. 85.

Es wurden dieselben Versuchsbedingungen und Katalysatoren angewendet wie bei den Versuchen mit Hexylbromid allein. Die beiden Komponenten kamen in äquimolekularen Mengen zur Reaktion.

In den Versuchen 29—32 wurden die durch Bromwasserstoff-Abspaltung entstehenden Benzyliden-Radikale und das Hexen sehr wahrscheinlich durch vorhandenen Wasserstoff hydriert, deshalb entstanden keine Kondensationsprodukte. Bei 200<sup>0</sup> blieben 17,5 Mol-% Hexylbromid und 36,5 Mol-% Benzylbromid unverändert, trotz der Zugabe von 30% aktivem Kupfer-Eisen-Aluminiumoxyd zum Aluminiumcarbid. Bei 350<sup>0</sup> und noch höheren Temperaturen verlor das Benzyliden-Radikal oder das durch Hydrierung daraus entstandene Toluol die CH- oder CH<sub>3</sub>-Gruppe und bildete Benzol. Die Menge desselben stieg mit der Temperatur.

Bei der Umsetzung mit Aluminiumbromid (Versuch 33) — im Rundkolben wie Versuche 22—28 — erfolgte bei einer Temperatur von 40<sup>0</sup> eine heftige Reaktion, in deren Verlauf die Temperatur auf 80<sup>0</sup> stieg. Die Reaktionsprodukte waren nach einer halben Stunde zu einer festen Masse erstarrt. Bei —80<sup>0</sup> kondensierbare Anteile wurden nicht gebildet, die übrigen Reaktionsgase wurden nicht bestimmt. Die feste Masse wurde nacheinander mit 2n-Salzsäure, Wasser, 2n-Natronlauge, Wasser, Alkohol und Äther geschüttelt und dann im Hochvakuum 15 Stunden bei 110<sup>0</sup> getrocknet.

19,56 mg Subst. gaben 55,54 mg CO<sub>2</sub> und 10,34 mg H<sub>2</sub>O (0,53 mg Rückstand)

(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>x</sub>	Ber. C 76,6	H 6,4 %
	Gef. C 77,49	H 5,92 %

Betrachtet man den nicht verbrannten Anteil nicht als Sauerstoff, sondern zieht ihn als „Rückstand“ von der Einwaage ab, so ergibt sich rechnerisch ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung:

(C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>x</sub>	Ber. C 92,9	H 7,1 %
	Gef. (korr.) C 93,0	H 7,0 %

In einem solchen Kohlenwasserstoff müßten pro Polymerisationseinheit 1 Benzolring und 4 Doppelbindungen, Ringbildungen oder „Vernetzungen“ (Querverbindungen) vorliegen.

Das Produkt ist sehr wenig in Xylol löslich, unlöslich in Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroläther, Benzol und Nitrobenzol und schmilzt nicht bis 350°.

Im Institut für technische Physik der E. T. H. wurde versucht, die Masse durch Anwendung von Druck und Wärme zu härten. Der darüber erstattete Bericht hat folgenden Wortlaut:

a) **Vorgenommene Versuche:** Das Material wurde im Anlieferungszustand (ohne Füllstoffe) in einer Preßform wie folgt verpreßt:

1. Temperatur	110°	2. Temperatur	180°
Druck	110 atü	Druck	200 atü
Zeit	20 min	Zeit	30 min

b) **Versuchsergebnis:** 1. Unter diesen Bedingungen konnte ein Preßling nicht hergestellt werden. Beim Herausnehmen aus der Form zerfiel die Masse in lose Krumen. Eine Härtung im Sinne einer Polykondensation hatte nicht stattgefunden.

2. Hier gelang die Herstellung eines Preßlings. Das Aussehen, hauptsächlich am Rande, deutet aber darauf hin, daß auch hier ein Fließen der Preßmasse und eine nachträgliche Härtung nicht stattgefunden haben. Dies zeigte sich deutlich bei der Prüfung der mechanischen Festigkeiten. Sowohl die Biegefestigkeit wie die Schlagbiegefestigkeit waren so gering, daß sie auf dem Dynstat nicht gemessen werden konnten.

Aus der Bruchfläche der Probe ersieht man deutlich, daß die körnige Beschaffenheit des Materials auch nach dem Pressen sichtbar ist. Die äußere Festigkeit des Preßlings ist somit nur durch Adhäsionskräfte bedingt. Eine Polykondensation hat auch hier nicht stattgefunden.

c) **Zusammenfassung:** Das gelieferte Material zeigte keine Tendenz, bei hohen Temperaturen und Drucken zu polykondensieren, d. h. zu härten. Das Material liegt entweder in einem polykondensierten Zustand vor (ausgehärtetes Harz), oder es han-

delt sich um eine Verbindung, die keine kondensationsfähigen Gruppen besitzt.

1-Brom-hexan und Aluminiumcarbid/Chrom-Aluminiumoxyd. Versuch 34—36, Tab. 17, S. 86.

Die niedrig siedenden flüssigen Reaktionsprodukte enthielten Benzol, das durch Destillation abgetrennt und durch Siedepunkt und Brechung identifiziert wurde. — Die Gase im Kondensationsgefäß wurden in eiskaltes Brom eingeleitet und setzten sich dabei zur Hälfte zu 1,2-Dibrom-propan um, das durch Siedepunkt und Brechungsindex identifiziert wurde.

Bei 350° wurden 78 Mol-% des Hexylbromids umgesetzt, dabei bilden sich 24,1 Mol-% Hexen. Die chromhaltigen Zusätze waren also nicht aktiver, als die Kupfer-Eisen-Aluminiumoxyd-Kontakte. — Erst bei 450° entstanden aromatische Kohlenwasserstoffe, bei 350—400° konnten noch keine cyclisierten Produkte festgestellt werden. Bei 450° wurden 3,3 g einer Flüssigkeit isoliert, die bei 70—82° siedete und neben etwas Hexan aus Benzol bestand; die Ausbeute betrug 16,4 Mol-%. Daneben entstand eine größere Menge gasförmiger Produkte.

1-Brom-hexan oder Hexen/Hexan und Chrom-Aluminiumoxyd im Stickstoffstrom.  
Versuch 37—39, Tab. 18, S. 87.

In Versuch 37 blieben bei 200° 14,9 Mol-% des Hexylbromids unverändert, also etwas mehr als bei dem entsprechenden Versuch 20 (Tab. 14). Auch die Menge der gebildeten Gase war entsprechend etwas kleiner.

Die in den Versuchen 38 und 39 verwendeten Hexen-Hexan-Gemische stammten aus früheren Versuchen und enthielten 23,5% Hexen. Auf dieses als Ausgangsmaterial wurden die Ausbeuten bezogen. Bei 450° entstanden 20,6 Mol-% Benzol. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 475° stieg die Ausbeute auf 30 Mol-%, allerdings stieg auch die Menge der Spaltgase stark an.

*Tabelle 10: 1-Brom-hexan und  $Al_4C_3$ /Metallspäne*  
Hexylbromid 46,9 g Reaktionszeit 3 Std.

Versuch No.	Temperatur °C	Katalysator	Erhaltene Produkte										um-gesetzte Menge Hexylbromid Mol.-%				
			Flüssige Reaktionsprodukte					Reaktionsgase									
			unver-ändertes Hexylbromid Mol.-%	Hexen + Hexan Mol.-%	Hexen Mol.-%	Kondensationsprodukt		im Kondensationsgefäß		im Gasometer							
						Dimere Mol.-%	Dimere + Rückstand g	L	$C_nH_{2n+1}$ Vol.-%	L	$H_2$ Vol.-%	$C_nH_{2n}$ Vol.-%		$C_nH_{2n+1}$ Vol.-%	n		
1	250	$Al_4C_3$ + Cu-Späne 100 g 5 g	90,6	4,18	3,35	—	0,6	2,65									9,0
2	300	" "	62,6	14,21	11,8	2,65	1,21	5,30									37,0
3	350	" "	32,0	36,12	32,5		0,75	3,31	0,050	90							67,5
4	400	" "	28	31,9	30,3	—	0,65	2,88	0,200	97							71,5
5	450	$Al_4C_3$ + CuFe-Späne 100 g 10 g	5,12	31,6	31	—	0,3	1,32	0,400	98	2,000	85	7	8	1,23		94,3
6	400	$Al_4C_3$ + CuFeAl-Späne 100 g 15 g	18,5	27,1	26	—	0,6	2,65	0,200	97	2,500	82	5,16	11,94	1,28		81,3

*Tabelle 11: 1-Brom-hexan und  $Al_4C_3$ /Cu, Fe,  $Al_2O_3$*   
Hexylbromid 46,9 g Reaktionszeit 5 Std.

Versuch No.	Temperatur °C	Katalysator	Erhaltene Produkte										um-gesetzte Menge Hexylbromid Mol.-%			
			Flüssige Reaktionsprodukte					Reaktionsgase								
			unver-ändertes Hexylbromid Mol.-%	Hexen + Hexan Mol.-%	Hexen Mol.-%	Dimere Mol.-%	Dimere + Rückstand g	L	$C_nH_{2n+1}$ Vol.-%	L	$H_2$ Vol.-%	$C_nH_{2n}$ Vol.-%	$C_nH_{2n+1}$ Vol.-%	n		
7	400	$Al_4C_3$ + CuFeAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100 g 10 g	13,85	25,10	20,1	1,3	0,63	2,61	1,650	89	4,000	75	9,78	15,00	1,56	86,0
8	350	" "	26,0	34,30	23,62	1,35	0,65	2,88	0,300	76,8	2,100	68,75	5,00	26,25	2,19	75,0
9	300	" "	32,8	30,95	15,00	2,63	1,02	4,51	0,120	72,5	0,930	55,6	23,90	20,50	1,85	66,3
10	200	" "	54,75	12,50	3,85	3,15	1,23	5,4	0,070	70,00	0,710	54,2	19,6	26,20	2,1	44,6
11	200	$Al_4C_3$ + CuFeAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100 g 30 g	21,75	41,85	6,27	2,70	0,95	4,18	0,175	62	1,100	43,2	20	36,8	1,6	77,5



Tabelle 12: 1-Brom-hexan und  $Al_3C_3/Cu, Fe, Al_2O_3$  im Gasstrom

Hexylbromid 46,9 g  
 Reaktionszeit 5 Std.  
 Katalysator  $Al_3C_3 + CuFeAl_2O_8$  (für sich reduziert)  
 100 g 10 g

Versuch No.	Temperatur °C	Eingeleitete Gasmenge während der Reaktion in Liter	Erhaltene Produkte											um-gesetzte Menge Hexyl-bromid Mol-%		
			Flüssige Reaktionsprodukte					Reaktionsgase			Reaktionsgase					
			unver-ändertes Hexyl-bromid Mol-%	Hexen + Hexan Mol-%	Hexen Mol-%	Kondensationsprodukt		im Kondensationsgefäß <sup>1)</sup>	im Gasometer		im Gasometer		n			
						Dimere Mol-%	Dimere+Rückstand g Mol-%		L	$C_nH_{2n}$ Vol.-%	L	$C_nH_{2n}$ Vol.-%			$C_nH_{2n+1}$ Vol.-%	
12	250	0,500 $N_2$	32,8	33	16,83	2,61	1,24	5,48	0,040	86	0,943	59,6	3,5	36,9	1,2	66,3
13	200	1,500 $N_2$	42,7	29,7	11,8	6,8	1,34	5,92	0,250	85,5	0,260	56	13	31	2,06	56,3
14	200	HBr	56,25	29,0	13,6	1,95	8,62	0,025	75	0,250	58	19	22,9	1,66	43,7	

<sup>1)</sup> n = 3-4

Tabelle 13: 1-Brom-hexan und  $Al_1C_3/Cu, Fe, Al_2O_3$  in zwei Oefen

Hexylbromid 46,9 g  
 Reaktionszeit 5 Std.

Versuch No.	Temperatur °C	Katalysator	Erhaltene Produkte										um- gesetzte Menge Hexyl- bromid Mol-%
			Flüssige Reaktionsprodukte					Reaktionsgase					
			unver- ändertes Hexyl- bromid Mol-%	Hexen + Hexan Mol-%	Hexen Mol-%	Kondensationsprodukt		im Kondensationsgefäß L	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> <sup>1)</sup> Vol.-%	im Gasom- eter L		Gesamte Menge L	
						Dimere Mol-%	Dimere + Rückstand g			Mol-%			
15	250	$Al_1C_3 + CuFeAl_2O_3$ 100 g    10 g	10,65	33,5	16,75	2,63	1,02	4,51	0,100	78,5	1,750	1,850	88,5
	350	" "											
16	300	$Al_1C_3 + CuFeAl_2O_3$ 100 g    10 g	5,32	33,1	21,00	1,30	0,63	2,61	0,750	86,5	1,550	3,300	93,7
	350	$Al_1C_3 + CuFeAl_2O_3$ 100 g    20 g											

1) n = 3-4

Tabelle 14: 1-Brom-hexan und  $CuFeAl_2O_3$

Hexylbromid 46,9 g  
 Reaktionszeit 4,5 Std.  
 Katalysator  $CuFeAl_2O_3$   
 60 g

Versuch No.	Temperatur °C	Eingeleitete Gasmenge während der Reaktion in Liter	Erhaltene Produkte										um-gesetzte Menge Hexylbromid Mol-%			
			Flüssige Reaktionsprodukte					Reaktionsgase								
			unver-ändertes Hexylbromid Mol-%	Hexen + Hexan Mol-%	Hexen Mol-%	Kondensationsprodukt		im Kondensationsgefäß	im Gasometer							
						Dimere Mol-%	Dimere+Rückstand g		L	$C_nH_{2n}$ Vol.-%	$H_2$ Vol.-%	$C_nH_{2n}$ Vol.-%		$C_nH_{2n+1}$ Vol.-%	n	
17	150-160	—	20,3	39,3	2,56	—	0,65	2,88	0,175	90	1,775	32	20,2	47,8	1,4	78,1
18	200	—	10,65	44,6	4,24	2,65	1,00	4,41	0,550	—	1,500	40	22	38	2,8	88,1
19	300	—	3,19	22	3,3	—	0,5	2,20	1,200	78	6,000	53,1	25	21,9	1,75	95,5
20	200	$N_2$ 2,000	13,31	46,1	6,91	3,69	1,5	6,61	0,135	—	0,840	48,2	20	31,8	2,6	85,7
21	150-160	$N_2$ 1,500	23,42	41,8	4,18	—	0,65	2,88	0,100	77,5	0,350	41	28	31	1	75,5

1) n = 3 4

Tabelle 15: 1-Brom-hexan und  $\text{AlBr}_3$

Hexylbromid 29,3 g

Versuch No.	Temperatur °C	Katalysator $\text{AlBr}_3$ g	Reaktionszeit in Stunden	Erhaltene Produkte										un- gesetzte Menge Hexyl- bromid Mol.-%
				Kondensationsprodukte										
				1 Hexen Mol.-%	2 Kp. <sup>1,5</sup> 100-120°		3 Kp. <sup>0,1</sup> 110°		4 Kp. <sup>0,1</sup> 145-150°		5 Rück- stand g	Konden- sations- produkte Total g		
					Menge Mol.-%	Äquivalent- gewicht für 1 Doppelbindg.	Menge Mol.-%	Äquivalent- gewicht für 1 Doppelbindg.	Menge Mol.-%	Äquivalent- gewicht für 1 Doppelbindg.				
22	130	2	6,0	58,75	4,1	5,55						2,25	3,05	40,9
23	130	8	6,0	—	9,33	7,64	8,2	247	9,59	216		2,45	6,15	99-100
24	100	2	3	62	4,1	3,47						2,05	2,55	37,8
25	100	2	1,5	63	4,0	3,0						1,60	2,15	36,6
26	80	10	1,5	13,65	3,3							6,4	6,4	85,4
27	70	4	1,5	59	6,03							2,0	2,12	39,9
28	40	1	1,1	76,2	13,2							0,75	0,75	23,4

Tabelle 16: Gemische von 1-Brom-hexan und Benzylbromid

Hexyl-, Benzylbromid 39,3 g  
1 Mol : 1 Mol

Versuch No.	Temperatur °C	Katalysator	Eingeleiteter N <sup>2</sup> in Liter	Reaktionszeit in Stunden	Erhaltene Produkte										um-gesetzte Menge Hexyl-/Benzylbromid Mol-%	
					Flüssige Reaktionsprodukte					Reaktionsgase						
					unverändertes Hexyl-bromid Mol-%	Benzyl-bromid Mol-%	Hexen + Hexan Mol-%	Toluol Mol-%	Benzol Mol-%	Kondensationsprodukt ohne Rückstand g	Rückstand + g	im Kondensationsgefäß		im Gasometer		Gesamte Menge
												L	(C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> ) <sup>1</sup> Vol.-%			
29	200	Al <sub>2</sub> C <sub>3</sub> + CuFe-Späne 100 g 30 g	—	4,5	17,5	36,55	5,01	9,3	—	—	0,9	—	—	0,551	0,551	45
30	350	Al <sub>2</sub> C <sub>3</sub> + CuFeAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100 g 10 g	—	4,5	—	9,0	13,9	24,6	6,35	0,35	0,75	0,300	67,5	2,050	2,950	79,5
31	400	Al <sub>2</sub> C <sub>3</sub> + CuFe-Späne 100 g 10 g	—	4,5	—	5	10,65	10,75	10	0,3	0,7	0,075	—	4,200	4,275	93,0
32	250	CuFeAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40 g	1,500	4,5	—	5,2	20,3	14,0	2,88	0,3	1,2	0,050	98,0	0,185	0,235	93,5
33	80-90	AlBr <sub>3</sub> 2 g	—	1	—	—	—	—	—	—	15,0	?)	?)	?)	?)	93

1) n = 3-4

2) wurde nicht bestimmt

Tabelle 17: 1-Brom-hexan und  $Al_1C_3/Cr, Al_2O_3$ 

Hexylbromid 35 g  
 Reaktionszeit 4 Std.  
 Katalysator  $Al_1C_3 + CrAl_2O_3$   
 100 g 10 g

Versuch Nr.	Temperatur °C	Erhaltene Produkte										um-gesetzte Menge Hexylbromid Mol-%			
		Flüssige Reaktionsprodukte					Reaktionsgase								
		unver-ändertes Hexylbromid Mol-%	Hexen + Hexan Mol-%	Hexen Mol-%	Kondensationsprodukt		im Kondensationsgefäß		im Gasometer						
					Dimere Mol-%	Dimere + Rückstand g Mol-%	L	$C_nH_{2n^1}$ Vol.-%	L	$H_2$ Vol.-%	$C_nH_{2n}$ Vol.-%		$C_nH_{2n+1}$ Vol.-%	n	
34	350	21,3	33,5	24,1	1,86	0,8	3,54	—	0,500	63,5	12,5	24	2,25	78,6	
35	400	11,68	32,4	26,6	1,45	0,65	2,88	0,450	1,400	73,5	12	14,5	2,35	88	
36	450	3,2	18,2 <sup>2)</sup> 16,43 <sup>3)</sup>	—	—	0,3	1,32	1,000	50	8,450	75,6	9,4	15	2,1	95

1) n = 3—4

2) Sdp. 60—67 °;  $n_D$  1,38003) Als Benzol berechnet, da Sdp. und  $n_D$  auf aromatischen Charakter deuten.

Tabelle 18: 1-Brom-hexan oder Hexen-Hexan und  $CrAl_2O_3$  im Stickstoffstrom

Katalysator 50 gr  $CrAl_2O_3$

Versuch Nr.	Temperatur °C	Ausgangsmaterial	Eingeleitete Gasmenge während der Reaktion in Liter	Erhaltene Produkte										umgesetzte Menge Ausgangsmaterial Mol-%			
				Flüssige Reaktionsprodukte					Reaktionsgase								
				Kondensationsprodukte		Hexen + Hexan Mol-%	Hexen Mol-%	Dimere Mol-%	im Kondensationsgefäß		im Gasometer						
				unverändertes Ausgangsmaterial Mol-%	Dimere + Rückstand g				L	$C_nH_{2n}^{\delta)}$ Vol.-%	L	$H_2$ Vol.-%	$C_nH_{2n}$ Vol.-%		$C_nH_{2n+1}$ Vol.-%	n	
37	200	Hexylbromid 46,9 g	2,000 $N_2$	14,9	38,5	6,55	3,73	1,55	6,84	0,030	87	0,830	75	10	15	2,2	83,9
38	450	Hexen <sup>1)</sup> + Hexan 30 ccm	2,580 $N_2$	23 <sup>2)</sup>	20,6 <sup>3)</sup> aromat.	—	—	0,9	3,97	1,440	67,25	6,240	62	3,96	33,84	1,69	76
39	475	Hexen <sup>1)</sup> + Hexan <sup>1)</sup> 40 ccm	4,250 $N_2$	12,72 <sup>2)</sup>	29,9 <sup>3)</sup> aromat.	—	—	0,65	2,88	1,650	77,5	18,225	63	10,25	26,75	1,52	86

1) 23,5% Hexen

2) Nur Hexen wurde in der Rechnung berücksichtigt.

3) Nur Hexen wurde in der Rechnung berücksichtigt und als Benzol berechnet, da Sdp. und  $n_D$  auf aromatischen Charakter deuten.

4) n = 3—4

## 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.

## Literatur

1. *Pauk*, Erdöle, Schmierstoffe, Maschinenschmierung (1942).
2. *Scheller*, B. **72**, 1917 (1939).
3. *Neumann*, Chemische Technologie, 1. Bd., S. 258 (1939).
4. *Hoog, Verheus und Zuiderweg*, Trans. Faraday **35**, 993 (1939).
5. *Schorlemmer*, A. **188**, 250 (1877).
6. *Michael*, B. **34**, 4036 (1901).
7. *Perelis*, Ind. Engng. Chem. **25**, 1160 (1933).
8. *Flörke*, Z. phys. chem. Unterricht **52**, 100 (1939).
9. *Rufer*, Diss. E. T. H. Zürich (1940).
10. *Asinger*, B. **75**, 664 (1942).
11. *Hass*, Ind. Engng. Chem. **27**, 1192 (1935).
12. Zitiert bei *Asinger*, B. **75**, 348 (1942).
13. DRP. 261677 (1913).
14. Oes. P. 91533 (1919).
15. AP. 1422838 (1920).
16. Belg. P. 350829 (1928).
17. FP. 338742 (1929).
18. FP. 745543 (1932).
19. FP. 818251 (1937).
20. FP. 849084 (1939).
21. *Podbielniak*, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **3**, 177 (1931); **5**, 172 (1933).
22. *Krczil*, Mehrstoffpolymerisation, S. 552 pp. (1941).
23. *Lassar-Cohn*, Arbeitsmethoden, Spezieller Teil, S. 429 (1923) 5. Aufl.
24. *Krczil*, Mehrstoffpolymerisation, S. 575 (1941).
25. *Hass, McBee und Weber*, Ind. Engng. Chem. **27**, 1192 (1935); **28**, 333 (1936).
26. *Lauer und Stodola*, Am. Soc. **56**, 1215 (1934).
27. *Kharasch, Welling und Mayo*, Am. Soc. **61**, 1559 (1939).
28. DRP. 297771 (1921).
29. DRP. 556309 (1932).
30. FP. 40042 (1932).
31. DRP. 616833 (1935).
32. AP. 1934068 (1933).
33. DRP. 642340 (1937).
34. AP. 1945615 (1934).
35. EP. 510173 (1939).
36. DRP. 704352 (1941).

37. DRP. 706881 (1941).
38. DRP. 716792 (1942).
39. Belg. P. 448884 (1943).
40. FP. 736983 (1932).
41. AP. 1963917 (1934).
42. EP. 417659 (1934), FP. 766516 (1934).
43. FP. 771215 (1934), EP. 42810 (1935), AP. 2015748 (1935).
44. AP. 2030832 (1936).
45. AP. 2049058 (1936).
46. AP. 2030307 (1936).
47. EP. 485165 (1938).
48. EP. 447778 (1936).
49. *Nash, Hunter und Wiggins*, J. Inst. Petrol. **26**, 129 (1940); C. 1940 II 2255.
50. AP. 2048465 (1936).
51. AP. 2072107 (1936).
52. FP. 813276 (1937).
53. EP. 473334 (1937).
54. AP. 2113179 (1938).
55. EP. 491522 (1938).
56. FP. 837021 (1939), EP. 494657 (1938).
57. FP. 835766 (1938).
58. AP. 2238638 (1941).
59. AP. 2249317 (1941).
60. AP. 2057104 (1936), AP. 2087682 (1937), Holl. P. 42295 (1938), EP. 477923 (1938), EP. 483316 (1938), AP. 2141593 (1938), EP. 500979 (1939), *Reiff*, Ind. Engng. Chem. (1941) **33**, 351.
61. AP. 2010387 (1935).
62. FP. 827165 (1938).
63. AP. 2233683 (1941).
64. AP. 1975456 (1934).
65. DRP. 565160 (1932).
66. *Senderens*, C. r. **200**, 2137 (1935); **202**, 1948 (1936).
67. EP. 503220 (1939).
68. Holl. P. 49735 (1940).
69. *Hirschi*, Diss. E. T. H. Zürich (1944).
70. *Grosse, Morrell und Mattox*, Ind. Engng. Chem. **32**, 528 (1940).
71. AP. 2212019 (1940).
72. AP. 2212026 (1940).
73. EP. 860248 (1941).
74. AP. 2227606 (1941).
75. AP. 2217009—2217014 (1941).
76. AP. 2222128 (1940).
77. AP. 2231446 (1941).

78. *Kasanski*, J. phys. Chem. (russ.) **14**, 1330 (1940); C. 1941 II 3174.
79. AP. 2241708 (1941).
80. *Ssergijenko*, Bull. Acad. Sci. USSR. Cl. Sci. Chim. **1941**, 177; C. 1942 I 2219.
81. *Hummer und Taylor*, Am. Soc. **63**, 2801 (1941).
82. AP. 2252842 (1941).
83. FP. 874831 (1942).
84. FP. 885713 (1943).
85. Holl. P. 56123 (1944).
86. *Plate*, Fortschr. Chem. **9**, 1301 (1940); C. 1941 II 1381.
87. *P. B. Müller*, Helv. **26**, 1956 (1943).
88. Handbook of Chemistry and Physics (1939).
89. Rec. **58**, 329 (1939).
90. *Bolle*, Praktikumsschlußarbeit D 5, Wintersemester 1944/45.
91. *Eggert*, Physikalische Chemie, S. 374 pp. (1937); *Kauffmann*, Allgemeine und physikal. Chemie II, Sammlung Göschen Nr. 698, S. 56 (1930).
92. *W. Hüchel*, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Bd., S. 7 (1941).
93. International Critical Tables **5**, 162.
94. *Gmelin*, Handbuch der anorgan. Chemie **3**, 191, 109 (1926).
95. *Hoog, Verheus und Zuiderweg*, Trans. Faraday **35**, 993 (1939); *Sabatier*, La Catalyse en Chimie Organique, S. 168 (1913).
96. *Brown und Campbell*, Soc. **1937**, 1699; *Levy und Campbell*, Soc. **1939**, 1442.
97. *Ellis und Reid*, Am. Soc. **54**, 1681 (1932); *Houben*, Methoden **3**, 1156 (1930); *Sherrill, Otto und Pickett*, Am. Soc. **51**, 3027 (1929); *Shonle und Waldo*, Am. Soc. **55**, 4649 (1933); *Spiegler und Tinker*, Am. Soc. **61**, 940 (1939).
98. *Drack und Cooke*, Org. Synth. **12**, 48 (1932).
99. *Bachmann*, Org. Synth. **16**, 41 (1936); *Tschitschibabin*, B. **37**, 186 (1904); *Bodroux*, Bl. (3) **31**, 483, 824 (1904).
100. *Coehn und Cordes*, Z. physikal. Chemie **9 B**, 1 (1930).
101. FP. 732561 (1932).
102. FP. 755486 (1933), FP. 806632 (1936).
103. AP. 1996717 (1935).
104. AP. 2068607 (1937).
105. AP. 2069711 (1937).
106. AP. 2094367—2094368 (1937).
107. EP. 493875 (1938).
108. EP. 495410 (1938).
109. EP. 502838 (1939).
110. DRP. 687599 (1940).
111. *Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung, S. 804 (1938).

112. *Jaeger*, J. f. Gasbeleuchtung 41, 764 (1888), siehe 118.
113. *Krczil*, Aktive Tonerde, S. 24—33, 76 (1938).
114. *Pfeiffer*, Über Erdöl, Bitumen, Ölschiefer und künstliche Schmieröle, S. 67 (1922).
115. *Sabatier*, La Catalyse en Chimie Organique, S. 170 (1913).
116. *Neumann*, Chemische Technologie, Bd. 2, S. 953 pp. (1939).
117. *Bayer*, Gasanalyse, S. 61, 145 (1941).
118. *Wagner*, Gasanalytisches Praktikum, S. 41 (1944).
119. *Wilkinson*, Soc. 1931, 3060.
120. *Reid*, *Ruhoff* und *Burnett*, Org. Synth. 15, 24 (1935); *Houben*, Methoden 3, 1156 (1930).
121. DRP. 478084 in Frdl. 16, 335 (1929); *Schramm*, B. 18, 607 (1885); *Lauth* und *Grimaux*, Bl. (1) 7, 108 (1867).
122. *Gmelin*, Handbuch der anorgan. Chemie, 35 Al Teil B, S. 291 (1934).
123. *Gmelin*, Handbuch der anorgan. Chemie, 59 Fe Teil A, S. 213 (1933); *Gmelin-Kraut*, Handbuch der anorgan. Chemie, V 1 Kupfer, S. 620 (1909); Chemiker-Taschenbuch III, S. 201 (1937).

## **Lebenslauf**

Ich, Mohammed Khalil Al Tawil, bin am 5. April 1917 in Bagdad (Irak) als Sohn des Kaufmanns Khalil Al Tawil geboren. Ich besuchte in Bagdad die Primary, Middle und Secondary School und schloß diese 1937 mit der Maturität ab. Danach besuchte ich ein Jahr die Sprachschule, um mich für das Studium in deutscher Sprache vorzubereiten. Ich begann meine Studien 1938 an der chemischen Fakultät der Technischen Hochschule in Berlin und setzte sie 1939 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich fort. Hier absolvierte ich den Normalstudienplan der chemischen Abteilung und erwarb im Herbst 1942 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Anschließend führte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer die vorliegende Promotionsarbeit aus.