

Tabelle 1. Chlorierung von n-Heptan mit Trichlormethansulfchlorid bzw. elementarem Chlor (98 °C); Zusammensetzung des Monochlorheptan-Anteiles

Chlorierungsagenz.	h	Katalysator	1-Chlor- 2-Chlor- 3-Chlor- 4-Chlor-n-heptan			
			[Gew.-%]			
Cl ₂ [*]	2	h _v	15,1	34,6	33,8	16,5
CCl ₃ SO ₂ Cl [**]	5	C ₆ H ₅ COOOH (5 Mol-%)	2,3	50,4	32,1	15,2
CCl ₃ SO ₂ Cl [***]	8	C ₆ H ₅ COOOH (5 Mol-%)	1,9	50,3	32,0	15,8

[*] 14,2 g (0,2 Mol) Cl₂ wurden während 2 h in 100,2 g (1 Mol) n-C₇H₁₆ eingeleitet; Monochlorheptanfraktion: 19,9 g.

[**] 100,2 g (1 Mol) n-C₇H₁₆ u. 30,5 g (0,14 Mol) CCl₃SO₂Cl; Monochlorheptan-Fraktion 12,8 g.

[***] 100,2 g (1 Mol) n-C₇H₁₆ u. 43,6 g (0,2 Mol) CCl₃SO₂Cl; Monochlorheptan-Fraktion: 20,0 g.

eine statistische Substitution statt. Weitere Halogenierungsversuche u. a. mit N-Chlorsuccinimid, tert.-Butylhypochlorit und N-Bromsuccinimid sollen den Befund sichern.

Das Reaktionsprodukt wurde im wesentlichen wie bei Asinger und Mitarbb. [2] angegeben adsorptionschromatographisch aufgearbeitet. Die Monochlorid-Fraktion wurde gaschromatographisch auf ihre Isomerenzusammensetzung untersucht. Die Trennung und quantitative Bestimmung der isomeren n-Heptylchloride gelang mit Hilfe einer 16 m langen, 8 % ββ'-Iminodipropionitril auf Chromosorb R 60–80 mesh als stationäre Phase enthaltenden Kolonne (80 °C, Trägergas He) in einem Gaschromatographen Modell 600 Series der Firma Research Specialties Co., Richmond, Calif.

Für gaschromatographische Untersuchungen danken wir Dr. Elisabeth Bendel.

Eingegangen am 18. Dezember 1962 [Z 414]

[1] Vgl. F. Asinger: Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, Akademie-Verlag Berlin, 1956, S. 608 f.

[2] F. Asinger, G. Geiseler u. K. Schmiedel, Chem. Ber. 92, 3085 (1959).

Polymethylen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff an bestrahlten Ruthenium-Katalysatoren

Von Prof. Dr. H. Pichler und Dr. B. Firnhaber

Carl-Engler- und Hans-Bunte-Institut für Mineralöl- und Kohleforschung der TH Karlsruhe

Die Hochdruckumsetzung von CO und H₂ bei möglichst tiefen Temperaturen gibt an einem alkalisierten Ruthenium-Katalysator bei 148 °C ein Produkt, das zu 19,5 % praktisch unverzweigte Paraffine mit einem mittleren Molekulargewicht von 43600 enthält [1]. Der Katalysator wurde aus Kaliumruthenat-Lösung durch reduzierende Fällung mit Methanol hergestellt. Er bestand aus RuO₂, das vor bzw. zu Beginn der Synthese mit Wasserstoff oder Synthesegas zum Metall reduziert wurde.

Wird ein solcher RuO₂-Katalysator in Gegenwart von Luft oder auch in einem evakuierten Glasrohr 65 h mit den γ-Strahlen einer ⁶⁰Co-Quelle (Dosis: 4·10⁵ r/h) bestrahlt, dann ist er außerordentlich aktiv gegen Kohlenwasserstoffe. Er reagiert bei Zimmertemperatur mit Nonan unter Aufglühen und Verbrennung des Nonans zu CO₂ und Wasser. Unbestrahltes RuO₂ reagiert nicht mit Nonan.

Wird der strahlungs-aktivierte RuO₂-Katalysator nach Eintragen in Nonan mit diesem in einen Autoklav gefüllt und Synthesegas hinzugepreßt, dann bildet er bei 132 °C und 1000 atm je Zeiteinheit um ein Vielfaches mehr Kohlenwasserstoffe aus CO und H₂ als ohne vorherige Bestrahlung. Das Syntheseprodukt war dunkel gefärbt. Infrarot-spektroskopische Untersuchungen ergaben neben den charakteristischen Paraffinbanden weitere Banden bei 1730 cm⁻¹, die auf sauerstoff-haltige Gruppen hinweisen, sowie bei 2000–2100 cm⁻¹, die wohl Metallcarbonylen zuzuschreiben sind. Durch

eine Nachbehandlung der Produkte mit Wasserstoff bei 150 °C und 200 atm konnten rein weiße Paraffine erhalten werden.

Das bei 132 °C und 1000 atm erhaltene und mit Wasserstoff nachbehandelte Produkt wurde durch Abkühlen seiner toluolischen Lösung fraktioniert. Bei 85 °C waren 27,4 % des gesamten Paraffins unlöslich. Diese Fraktion wies ein mittleres Molekulargewicht von 51900 auf. Bei 88 °C waren noch 9,4 % bezogen auf das gesamte Reaktionsprodukt unlöslich. Diese Fraktion hatte ein mittleres Molekulargewicht von 84700.

Bei den vor der Wasserstoff-Behandlung erhaltenen, dunkel gefärbten Verbindungen scheint es sich um zum erstenmal isolierte metallorganische Zwischenprodukte der Kohlenwasserstoff-Synthese zu handeln, deren Trennung in Metall und Kohlenwasserstoff nicht durch Extraktion, wohl aber durch Wasserstoff-Behandlung möglich war. Diese Feststellung ist vom Standpunkt des Reaktionsmechanismus der Synthese von Bedeutung.

Eingegangen am 18. Dezember 1962 [Z 416]

[1] 1. Mitteilung: H. Pichler, Brennstoff-Chem. 19, 226 (1938); vgl. auch: H. Pichler u. H. Buffleb, Brennstoff-Chem. 21, 257, 273, 285 (1940); E. Hofmann, Diplomarbeit T.H. Karlsruhe (1957); A. Besold, Dissertation T. H. Karlsruhe (1961).

Die Addition von Organozinn-hydriden an Aldehyde, Ketone und Azomethine

Von Priv.-Doz. Dr. W. P. Neumann und cand. chem. E. Heymann

Chemisches Institut der Universität Gießen

Organische Verbindungen mit der Sn–O- oder der Sn–N-Gruppe können durch Addition von Organozinn-hydriden an Carbonylverbindungen bzw. Azomethine dargestellt werden [1]. Es zeigte sich nun, daß die neue Synthese vielseitig anwendbar ist, und daß als Katalysator außer Radikalbildnern auch ZnCl₂ geeignet ist. Die Hydrierung der ungesättigten Komponente durch das Organozinn-hydrid, die ohne Katalysator allein stattfindet [2], wird dabei weitgehend unterdrückt.

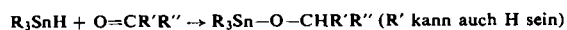

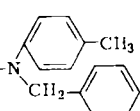


Tabelle 1. Produkte aus Aldehyden, Ketonen und Azomethinen mit Triäthylzinn-hydrid (unter Luftausschluß zwischen 40 und 90 °C erhalten)

Produkt (C ₂ H ₅) ₃ Sn-X, X=	erhalten mit	Kp (°C/Torr)	Reinausbeute, % [c]
–OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	Isobutyraldehyd [a]	95–96/11	80
–OCH ₂ –Phenyl	Benzaldehyd [a]	150–155/14	— [d]
–OCH ₂ –C ₆ H ₄ –OCH ₃	Anisaldehyd [a]	132/0,04	75
–OCH ₂ – 	Furfural [a]	121–125/12	— [d]
–OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	Methyläthylketon [b]	93–96/12	95
–O–cyclohexyl	Cyclohexanon [b]	69/0,1	61
–OCH(CH ₃)–C ₆ H ₄ –OCH ₃	p-Methoxyacetophenon [b]	90–93/10–4	70
–N– 	Benzal-p-toluidin [a,b]	142/10–3	63

[a] Katalysator Azoisobuttersäure-dinitril, [b] Katalysator ZnCl₂, [c] meist kleine Ansätze, [d] nicht ermittelt.