

1. A. D. Petrow, A. P. Meschtscherjakow und D. N. Andrejew: Über die katalytische Isomerisation des *n*-Heptans, *n*-Octans und α -Hexens unter Druck.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R.]

(Eingegangen am 9. November 1934.)

Im Jahre 1903 beobachtete A. E. Faworski¹⁾ beim Erhitzen verschiedener Alkylbromide unter Druck ihre Neigung, sich zu stärker verzweigten Alkylbromiden zu isomerisieren (Propylbromid \rightarrow Isopropylbromid, Isobutylbromid \rightarrow *tert.*-Butylbromid usw.). Diese Untersuchungen lehrten, daß die Struktur der Kohlenwasserstoff-Moleküle nur bei normalen Temperatur- und Druck-Verhältnissen unverändert bleibt, bei erhöhter Temperatur dagegen, und ganz besonders unter erhöhtem Druck, sowie in Gegenwart von Katalysatoren, eine Tendenz zur Isomerisation unter steigender Verzweigung der Kette hervortritt.

Die Isomerisation acyclischer Kohlenwasserstoffe unter normalem und unter erhöhtem Druck wurde später noch von Norris und Reuter²⁾, G. Hugel und A. Szayna³⁾, G. Hugel und M. Kohn⁴⁾, Strafford⁵⁾, A. D. Petrow⁶⁾, A. D. Petrow und I. S. Iwanow⁷⁾, sowie anderen Forschern festgestellt, jedoch vorwiegend für die Bedingungen des Zerfalls (Cracking) normaler Kohlenwasserstoff-Ketten oder ihrer Polymerisation (Kohlenwasserstoffe der Olefin-Reihe).

Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen ist es interessant, zu vermerken: die Zunahme der Isomerisation mit der Zunahme der Temperatur und mit der Einfügung von Halogenid-Katalysatoren ($ZnCl_2$ und $AlCl_3$), die außerordentliche Beständigkeit des *n*-Hexans und des *n*-Heptans, die bei 2-stdg. Erhitzen auf 400–500° unter Druck (in Abwesenheit von Katalysatoren) völlig unverändert bleiben, endlich die Neigung der Kohlenwasserstoffe der Olefin-Reihe, die Doppelbindung aus der α - in die β -Stellung zu

1) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 903 [1903], **38**, 914 [1906], **39**, 469 [1907].

2) Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2624 [1927].

3) Ann. de l'office National de combustibles liquides **1926**, 781–836.

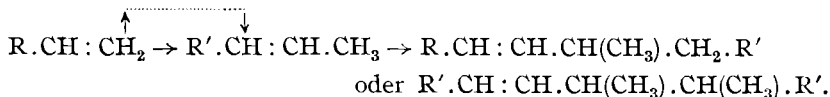
4) M. Kohn, Dissertat., Paris 1931.

5) Ann. de l'office National de combustibles liquides **1929**, 317.

6) B. **64**, 1827 [1931].

7) Bull. Soc. chim. France [4] **47**, 1270 [1930].

verlegen, was anscheinend als notwendige Vorbedingung erscheint für die dann folgende Bildung von Dimeren mit Iso-Struktur nach dem Schema:



N. D. Zelinsky und Levina⁸⁾ gelang sogar eine fast quantitative Umwandlung des 2.6-Dimethyl-octens-(7) in 2.6-Dimethyl-octen-(6) durch Erhitzen auf 200° über palladiniertem Asbest, und G. Hugel und M. Kohn⁹⁾ konnten nachweisen, daß beim Erhitzen von Hexadecen unter Druck Dimere C₃₂H₆₄ entstehen, und zwar sowohl ein normales als auch eines mit Iso-Struktur.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, festzustellen, ob eine Isomerisation niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe der Paraffin- und der Olefin-Reihe ohne Cracking und Polymerisation prinzipiell möglich oder unmöglich ist, und zu versuchen, die stattfindende Isomerisation bei verschiedener Temperatur und Erhitzungs-Dauer, sowie bei Gegenwart nicht nur der halogenhaltigen Katalysatoren, sondern auch des gewöhnlichen Katalysators für die destruktive Hydrogenisierung, MoS₃, quantitativ zu bewerten.

Die von uns ausgeführten und weiter unten beschriebenen Versuche haben erwiesen: 1) daß im Falle der Olefin-Kohlenwasserstoffe die Temperatur-Schwellen der Isomerisation, des Crackings und besonders der Polymerisation einander sehr nahe liegen; 2) daß bei 6-stdg. Erhitzen des *n*-Heptans mit ZnCl₂ auf 300–400° dessen Isomerisation zu 20–25 % möglich ist; 3) daß das *n*-Heptan auch in Gegenwart von MoS₃ bei 420° merklich isomerisiert wird, wobei die Zunahme der Isomerisation mit der Zunahme der Erhitzungs-Dauer von 3 auf 14 Stdn. deutlich beobachtet wurde; 4) daß das *n*-Octan in Gegenwart von MoS₃ schon bei 410° isomerisiert wird und bei 440° eine sehr tiefgehende Umlagerung (jedoch schon unter bedeutendem Cracking) erleidet; 5) daß das MoS₃ noch stärker isomerisierend wirkt als ZnCl₂ aber schwächer als AlCl₃.

Das α -Hexen bleibt, wie wir gefunden haben, beim Erhitzen auf 300° in Gegenwart von MoS₃ unverändert, bei 350° beginnt es, sich zu polymerisieren, und dieser Vorgang nimmt bei 400° sehr bedeutend zu. Zum Unterschied von Kohlenwasserstoffen der Paraffin-Reihe werden hier Fraktionen, die niedriger siedeln als der Ausgangs-Kohlenwasserstoff, kaum gebildet. Eine nach der Isomerisierung (durch 1-stdg. Erhitzen auf 400° unter 140 atm Druck) vorgenommene Oxydation der Fraktion, die annähernd in denselben Temperatur-Grenzen (in Wirklichkeit etwas höher) siedete wie das Ausgangsmaterial, zeigte, daß das α -Hexen in sehr bedeutendem Maße zu β -Hexen und in sehr geringem Maße zu γ -Hexen isomerisiert war; Hexene mit Iso-Struktur konnten nicht nachgewiesen werden.

Diese Tatsachen zeigen deutlich, 1) daß in bezug auf das Ausmaß der Struktur-Veränderung die destruktive Hydrogenisierung (katalytische Hydrogenisierung unter Wasserstoff-Druck) wesentliche Vorteile bietet im Vergleich mit dem Reforming-Cracking, und 2) daß es zwecks Verminderung der Ver-

⁸⁾ B. 62, 1861 [1929].

⁹⁾ loc. cit.

luste an niedrigsiedenden Fraktionen (Polymerisationen der Olefine als Nebenreaktionen) zweckmäßig erscheint, das Reforming-Cracking des Benzins mittels direkter Destillation (die selbstverständlich von einer partiellen Olefin-Bildung begleitet ist) in Gegenwart von wirksamen Isomerisations-Katalysatoren und bei herabgesetzten Temperaturen durchzuführen.

Beschreibung der Versuche.

Die zu unserer Untersuchung verwendeten Materialien waren: 1) *n*-Heptan aus Pinus Jeffrey¹⁰⁾ (Sdp. 97.5–98.2°; $d_4^{20} = 0.6857$; $n_D^{17} = 1.3900$); 2) die Heptan-Fraktion des Grosnyj-Benzins, mit $SbCl_5$ behandelt (Sdp. 96 bis 100°; $d_4^{20} = 0.7256$; $n_D^{20} = 1.4075$); 3) *n*-Octan, von uns synthetisch nach Wurtz dargestellt (Sdp. 124–126°; $d_4^{20} = 0.705$; $n_D^{20} = 1.3998$); 4) α -Hexen (Sdp. 63–64.5°; $d_4^{20} = 0.6760$; $n_D^{20} = 1.3891$). Zur Darstellung des α -Hexens gingen wir aus von *n*-Butylbromid und Äthylenoxyd, aus denen wir durch eine Grignard-Synthese *n*-Hexylalkohol gewannen; diesen dehydratisierten wir über Al_2O_3 bei 350° nach W. Ipatiew; davon, daß unser α -Hexen keine Beimengung des β -Isomeren enthielt, überzeugten wir uns, indem wir es nach Butlerow mit $KMnO_4$ oxydierten, wobei in den zum Schluß erhaltenen Silbersalzen nur *n*-Valeriansäure nachgewiesen werden konnte; eine der Analysen sei hier angeführt:

0.0570 g Sbst.: 0.0297 g Ag. — $C_6H_{10}O_2$ Ag. Ber. Ag 51.64. Gef. Ag 52.1.

Erhitzt wurde in einem Hochdruck-Autoklaven von 0.5 l Inhalt mit innerer Temperatur-Messung. Die Versuche wurden unter Wasserstoff- oder Stickstoff-Druck ausgeführt; die Produkte fraktioniert und ihre Konstanten bestimmt. Die Grenz-Kohlenwasserstoffe wurden erst mit Schwefelsäure behandelt, dann bestimmte man in ihnen mittels $SbCl_5$ nach Schaaarschmidt¹¹⁾ die Beimengung von Kohlenwasserstoffen mit Iso-Struktur (Kontrollversuche zeigten, daß vor dem Erhitzen die Ausgangsmaterialien, Heptan und Octan, keine Komplexe mit $SbCl_5$ bildeten).

Die Ergebnisse der Versuche mit dem *n*-Heptan (Versuch Nr. 1) und der Heptan-Fraktion (alle übrigen Versuche) sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Versuchs- Nummer	Katalysator	Temp.	Dauer	Anfangs- druck	Sdp. (nach d. Versuch)	d_4^{20}	n_D^{20}	Isomerisiert (nach Schaaarsch- midt)
1	5 % $ZnCl_2$	300°	6 Stdn.	50 atm H_2	95–100	0.6885	1.3904	27%
2	5 % $ZnCl_2$	400°	7 Stdn.	60 atm H_2	85–101	0.7307	1.4060	18%
3	1 % $AlCl_3$	220°	3 Stdn.	50 atm H_2	96–100	0.7283	1.4058	8%
4	5 % MoS_3 + 5 % CuO	400°	1 Stde.	60 atm N_2	96–102	0.7252	1.4050	—
5	5 % MoS_3 + 5 % CuO	400°	7 Stdn.	60 atm N_2	92–102	0.7247	1.4052	15%

¹⁰⁾ California chemic. Corporat., San-Francisco.

¹¹⁾ Petroleum 28 (12), 1–4 [1932].

Tabelle 2.

Versuchs- nummer	Kataly- sator	Temp.	Dauer (Stdn.)	Anfangs- druck	Sdp. d. Gesamt- fraktion	I. Fraktion			II. Fraktion			Fraktion mit höherem Sdp. als das Aus- gangsmaterial
						Aus- beute	Sdp.	d_4^{20}	Aus- beute	Sdp.	d_4^{20}	
6	5% MoS ₃	420°	3	70 atm H ₂	90—102	11%	90—96	0.7191	85%	96—100	0.7242	4%
7	5% MoS ₃	420°	7	70 atm H ₂	88—102	19%	88—96	0.7109	74%	96—100	0.7238	7%
8	5% MoS ₃	420°	14	70 atm H ₂	86—103	20%	86—96	0.7147	69%	96—100	0.7253	11%

Aus diesen Tabellen ist zu ersehen, daß die Isomerisation, die vor allem in der Verbreiterung der Siedetemperatur-Grenzen ihren Ausdruck findet, tatsächlich stattfindet, und daß ihr Ausmaß durch die Dauer und die Temperatur des Erhitzens bedingt ist, während die Rolle des Katalysators anscheinend darauf sich beschränkt, die Temperatur etwas herabzudrücken (Herabdrückung der „Temperatur-Schwelle“ der Isomerisation).

Analoge Ergebnisse lieferten auch die unten aufgeführten Versuche mit *n*-Octan, wobei, wie sich zeigte, bei der Temperatur der maximalen Isomerisation (440°) schon ein deutlich zu beobachtendes Cracking stattfindet. Die Temperatur-Schwelle der Isomerisation liegt folglich bei den normalen Kohlenwasserstoffen der Paraffin-Reihe, wenigstens in Gegenwart von MoS₃, sehr nahe zu der Temperatur-Schwelle ihres Crackings.

Versuch Nr. 1: Angewendet 60 ccm *n*-Octan, 5% MoS₃; Anfangsdruck 70 atm H₂; Dauer des Erhitzens auf 360° 3 Stdn. Die Destillation zeigte, daß das Produkt unverändertes *n*-Octan darstellte.

Versuch Nr. 2: Angewendet 60 ccm *n*-Octan, 5% MoS₃; Anfangsdruck 70 atm H₂; Dauer des Erhitzens auf 400° 3 Stdn. Destillation und Untersuchung des Reaktionsprodukts ergaben folgendes Resultat:

Fraktion: Sdp. 117—124°	6.7%	$d_4^{20} = 0.694$	$n_D^{20} = 1.3968$
Fraktion: Sdp. 124—126°	87.7%	$d_4^{20} = 0.703$	$n_D^{20} = 1.3990$
Fraktion: Sdp. 126—127°	4.7%	—	$n_D^{20} = 1.4038$
Verlust	0.9%		

Versuch Nr. 3: Angewendet 60 ccm *n*-Octan, 5% MoS₃; Anfangsdruck 70 atm H₂; Dauer des Erhitzens auf 440° 3 Stdn. Die Fraktionierung und Untersuchung des Produkts ergaben:

Fraktion: Sdp. 30—95°	36.25%	$d_4^{20} = 0.644$	$n_D^{20} = 1.3806$
Fraktion: Sdp. 95—127°	43.75%	$d_4^{20} = 0.709$	$n_D^{20} = 1.4042$
Sdp. oberhalb 127°	7.5%	—	—
Verlust	12.5%		

Die Behandlung des Reaktionsprodukts mit dem Katwinkelschen Gemisch zeigte, daß 8% ungesättigte + aromatische Verbindungen vorhanden waren. Nach der Behandlung zeigte das Reaktionsprodukt einen Gehalt an Kohlenwasserstoffen mit Iso-Struktur (nach Schaarschmidt) = 23.6%.

Versuch Nr. 4: Angewendet 50 ccm *n*-Octan, 5% MoS₃; Anfangsdruck 70 atm H₂. Dauer des Erhitzens auf 410° 3 Stdn. Die Fraktionierung und die Untersuchung des Reaktionsproduktes ergaben:

Fraktion: Sdp. 50—124°	13.1%	$d_4^{20} = 0.697$	$n_D^{20} = 1.3954$
Fraktion: Sdp. 124—126°	74.5%	$d_4^{20} = 0.704$	$n_D^{20} = 1.3996$
Fraktion: Sdp. 126—128°	10.2%	—	$n_D^{20} = 1.4020$
Rest	1.2%	—	—
Verlust	1%		

Gehalt an Kohlenwasserstoffen mit Iso-Struktur (nach Schaarschmidt) 18%.

Versuch Nr. 5: Angewendet 60 ccm *n*-Octan, 5 % ZnCl_2 ; Anfangsdruck 70 atm H_2 ; Dauer des Erhitzens auf 410° 3 Stdn. Die Fraktionierung und die Untersuchung des Reaktionsprodukts ergaben:

Fraktion: Sdp. 36—95°,	6 %,	$d_4^{20} = 0.642,$	$n_D^{20} = 1.3772.$
Fraktion: Sdp. 95—124°,	12.5 %,	$d_4^{20} = 0.695,$	$n_D^{20} = 1.3972.$
Fraktion: Sdp. 124—126°,	75.6 %,	$d_4^{20} = 0.704,$	$n_D^{20} = 1.3996.$
Rest: Sdp. oberhalb 126°,	4 %	—	$n_D^{20} = 1.4065.$
Verlust	1.9 %.		

Gehalt an Kohlenwasserstoffen mit Iso-Struktur in der Fraktion vom Sdp. 95—126° 13.3 %.

Versuch Nr. 6: Angewendet 100 ccm *n*-Octan, 5 % AlCl_3 ; Anfangsdruck 70 atm H_2 ; Dauer des Erhitzens auf 405 — 410° 3 Stdn. Die Fraktionierung und die Untersuchung des Reaktionsprodukts ergaben:

Fraktion: Sdp. 27—95°,	11.4 %,	$d_4^{20} = 0.628,$	$n_D^{20} = 1.3690.$
Fraktion: Sdp. 95—124°,	12.1 %,	$d_4^{20} = 0.697,$	$n_D^{20} = 1.3979.$
Fraktion: Sdp. 124—126°,	59.2 %,	$d_4^{20} = 0.702,$	$n_D^{20} = 1.3992.$
Rest: Sdp. oberhalb 126°,	2.8 %,	$d_4^{20} = 0.708,$	$n_D^{20} = 1.4024.$
Gase und Verlust	14.5 %.		

Gehalt an Kohlenwasserstoffen mit Iso-Struktur 23.3 %.

Versuch Nr. 1. Beim 1-stg. Erhitzen von α -Hexen mit MoS_3 auf 300° erlitt das Hexen keine Veränderung.

Versuch Nr. 2. 60 g α -Hexen, 5 % MoS_3 ; Anfangsdruck 40 atm H_2 ; Dauer des Erhitzens auf 350° 1 Stde.

Fraktion Sdp. 63—65°:	28 g = 56 %,	$d_4^{20} = 0.6750,$	$n_D^{20} = 1.3900.$
Fraktion Sdp. 65—65.5°:	9 g = 18 %,	$d_4^{20} = 0.6763,$	$n_D^{20} = 1.3906.$
Rest	9 g = 18 %,	—	—
Verlust	8 %.		

Versuch Nr. 3: 60 g α -Hexen, 5 % MoS_3 ; Anfangsdruck 40 atm H_2 ; Dauer des Erhitzens auf 400° 1 Stde.

I. Fraktion: Sdp. 56—63°,	0.5 g = 1 %,	—	$n_D^{20} = 1.3774.$
II. Fraktion: Sdp. 63—65°,	0.5 g = 1 %,	—	$n_D^{20} = 1.3890.$
III. Fraktion: Sdp. 65—67°,	18 g = 36 %,	$d_4^{20} = 0.6768,$	$n_D^{20} = 1.3915.$
IV. Fraktion: Sdp. 67—69°,	2 g = 4 %,	$d_4^{20} = 0.6821,$	$n_D^{20} = 1.3937.$
V. Fraktion: Sdp. 69°.	26 g = 52 %.	—	—
Verlust	6 %.		

Die Fraktionen III und IV dieses Versuches wurden vereinigt und ebenso wie das Ausgangs-Hexen mit KMnO_4 oxydiert. Die Analyse der Ag-Salze der erhaltenen Säuren (Valeriansäure, Essigsäure und Spuren Buttersäure) zeigte, daß hier die im Ausgangs-Hexen nicht enthaltenen β -Hexen und Spuren γ -Hexen vorhanden waren.