

Oxidative Entfernung von Isoalkanen aus *n*-Alkanen durch Iod-tris(trifluoracetat)

Horst Plettenberg, Bernhard Gosciniak und Joachim Buddrus*

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie,
Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, D-4600 Dortmund 1

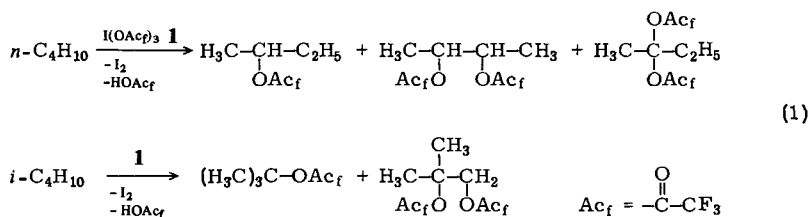
Eingegangen am 11. Dezember 1981

Oxidative Removal of Isoalkanes from *n*-Alkanes by Iodine Tris(trifluoroacetate)

Small amounts of isoalkanes are nearly completely removed from *n*-alkanes by oxidation with iodine tris(trifluoroacetate).

n-Alkane werden aus Erdgas bzw. Erdöl durch Rektifikation gewonnen und von restlichen Isoalkanen durch Molekularsieb (5 Å) weitgehend befreit. Sie weisen eine Reinheit von ca. 99.5% auf und sind im Handel unter der Bezeichnung *pro analysi* oder *purissimum* erhältlich. Bei den Nebenbestandteilen handelt es sich hauptsächlich um Isoalkane. Diese können bei der Verwendung der *n*-Alkane als Lösungsmittel für chemische oder physikalische Untersuchungen stören. Im folgenden wird ein Verfahren beschrieben, geringe Mengen Isoalkane aus *n*-Alkanen auf chemischem Wege zu entfernen.

Wie kürzlich von uns beschrieben¹⁾, oxidiert Iod-tris(trifluoracetat) (1) gesättigte Kohlenwasserstoffe bei Raumtemperatur zu einem Gemisch aus trifluoracetylierten Alkoholen, α -Glycolen und Ketonen, z. B. gemäß (1).



Die Oxidationsgeschwindigkeit hängt von der Konstitution des jeweiligen Kohlenwasserstoffs ab. Isoalkane mit tertiärem Wasserstoff werden etwa 500mal schneller oxidiert als *n*-Alkane, wie vergleichende Versuche zeigen. Wir haben diesen Reaktivitätsunterschied zur oxidativen Entfernung von Isoalkanen aus *n*-Alkanen herangezogen.

Das *n*-Alkan wird mit 20 Gewichtsprozent 1 versetzt und das Gemenge 2–5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dabei werden die Isoalkane zu höher siedenden Verbindungen oxidiert, von denen die *n*-Alkane durch Destillation (über LiAlH₄) abgetrennt werden. Die Oxidationen überdauern nur Alkane ohne tertiären Wasserstoff (z. B. Neopentan, Cyclopentan). Die prozentuale Zusammensetzung der *n*-Alkane vor und nach der Oxidation geht aus der Tabelle hervor. Vor der Oxidation beträgt der Gehalt ca. 99.5%, danach $\geq 99.9\%$. Gleichzeitig sinkt der Isoalkangehalt von ca. 0.5% auf $\leq 0.001\%$.

Einige Nebenbestandteile, insbesondere von *n*-Octan, wurden nicht identifiziert. Die Tatsache, daß diese nach der Oxidation nicht mehr nachweisbar waren, zeigt, daß es sich um Isoalkane handeln muß.

Das Reinigungsverfahren kann auch auf Gemische, bestehend aus mehreren *n*-Alkanen, angewandt werden. Abb. 1 zeigt das Gaschromatogramm einer Mischung aus den *n*-Alkanen C_nH_{2n+2} mit $n = 10$ bis 14, die nach dem Molekularsiebverfahren (s. Einleitung) weitgehend, aber nicht vollständig von anderen Alkanen befreit war. Der Gehalt an *n*-Alkanen beträgt laut GC ca. 99.6%, der an Isoalkanen ca. 0.4%. Abb. 2 gibt das Chromatogramm nach der Oxidation mit 1 wieder. Der Unterschied zu Abb. 1 ist beeindruckend: Praktisch alle Nebenbestandteile sind durch die Oxidation entfernt worden.

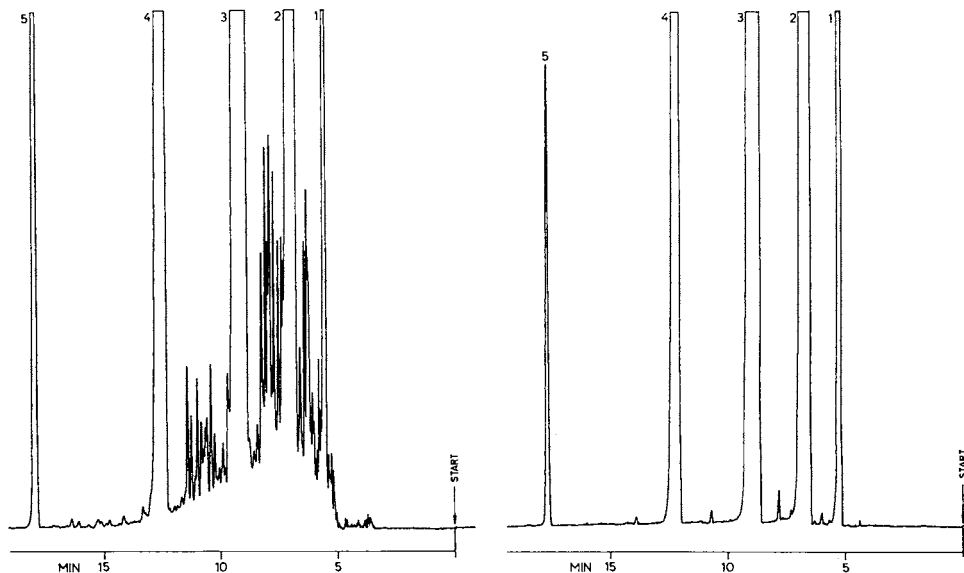


Abb. 1 (links). Gaschromatogramm der im Text beschriebenen *n*-Alkan-Mischung vor der Oxidation.

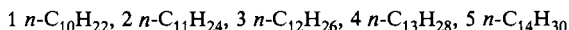


Abb. 2 (rechts). Gaschromatogramm der im Text beschriebenen *n*-Alkan-Mischung nach der Oxidation.

1 bis 5: s. Abb. 1. (Die gegenüber Abb. 1 verringerte Höhe von 5 beruht auf der destillativen Abreicherung von $n-C_{14}H_{30}$, s. Experimenteller Teil)

Cycloalkane lassen sich aus unterschiedlichen Gründen nur unvollständig reinigen. Cyclopentan (*purum*, Fa. Fluka) und Cyclohexan (*pro analysi*, Fa. Fluka) enthalten vorwiegend *n*-Alkane und/oder Neoalkane. Cycloheptan und Cyclooctan sind bereits so reaktionsfähig, daß kaum Unterschiede bezüglich der Reaktivität zu den Isoalkanen bestehen.

Die Verfasser danken Herrn Dr. L. Rohrschneider, Chemische Werke Hüls, Marl, für interessante Hinweise.

Experimenteller Teil

Man suspendiert 2 g 1²⁾ in 10 g *n*-Alkan und rührt bei Raumtemperatur. Nach 3–5 Tagen haben sich die gelben Kristalle von **1** in schwarzviolette Iod-Kristalle umgewandelt. Das Gemenge wird mit wäßriger Na₂SO₃-Lösung geschüttelt und die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet. Zur Umwandlung der flüchtigen Oxidationsprodukte in nicht flüchtige Salze wird die organische Phase mit ca. 2 g LiAlH₄ 8 h unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert vom überschüssigen Reduktionsmittel und von gebildeten Lithiumalkoholaten ab und erhält das jeweilige *n*-Alkan bzw. Alkangemisch. Im Falle von Pentan und Hexan muß die Vorlage durch Eiswasser gekühlt werden. Ausbeute an *n*-Alkan ca. 90%. Reinheit s. Tabelle.

Tab.: Zusammensetzung der Alkanmischung vor und nach der Oxidation mit **1**. Die Zahlen geben den Flächenanteil des jeweiligen GC-Signals in Prozent wieder. Die Bestandteile sind von oben nach unten nach zunehmender Retentionszeit geordnet

Pentan puriss. p. a. (Fluka AG)	vor Oxidation	nach Oxidation	Hexan p. a. (Merck AG)	vor Oxidation	nach Oxidation
Neopentan	0.005	0.005	2-Methylpentan	0.151	– a)
Isopentan	0.462	– a)	3-Methylpentan	0.265	– a)
<i>n</i> -Pentan	99.52	99.98	<i>n</i> -Hexan	99.34	99.91
Cyclopentan	0.015	0.015	Methylcyclopentan + 2,2-Dimethylpentan	0.126	0.007
			2,4-Dimethylpentan	0.006	– a)
			Cyclohexan	0.101	0.085

Heptan puriss. p. a. (Fluka AG)	vor Oxidation	nach Oxidation	Octan puriss. p. a. (Fluka AG)	vor Oxidation	nach Oxidation
<i>n</i> -Hexan	0.009	0.009	b)	0.038	– a)
2-Methylhexan	0.031	– a)	3-Methylheptan	0.179	– a)
3-Methylhexan	0.094	– a)	<i>n</i> -Octan	99.69	99.97
b)	0.056	– a)	b)	0.016	– a)
2,2,4-Trimethyl- pentan	0.225	0.049 ^{c)}	b)	0.011	– a)
<i>n</i> -Heptan	99.48	99.94	b)	0.029	– a)
Methylcyclohexan	0.066	– a)			

a) Gehalt ≤ 0.001%. – b) Konstitution unbekannt. – c) Gehalt wird unter 0.001% gesenkt, wenn man 40 Gewichtsprozent **1** verwendet.

Für die gaschromatographischen Untersuchungen wurde eine Glaskapillarsäule (50 m OV 101) verwendet. Es wurden 0.5 µl aufgegeben, das Splitverhältnis betrug 1 : 20. Die Säulentemperatur lag je nach Siedepunkt des *n*-Alkans zwischen Raumtemperatur (Pentan) und 150 °C (Paraffingemisch). Die Ermittlung der Flächen unter den einzelnen GC-Signalen wurde mit dem Integrator Hewlett-Packard 3380 A vorgenommen.

Die Nebenbestandteile wurden teilweise gaschromatographisch unter Heranziehung authentischer Proben, teilweise massenspektroskopisch (Kopplung GC-MS) bestimmt.

¹⁾ J. Buddrus und H. Plettenberg, *Angew. Chem.* **88**, 478 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 436 (1976).

²⁾ M. Schmeißer, K. Dahmen und P. Sartori, *Chem. Ber.* **100**, 1633 (1967).