

# Gaschromatographische Untersuchungen an C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffen<sup>1)</sup>

Von CLAUS-EBERHARD DÖRING und HERMANN G. HAUTHAL

Mit 1 Abbildung

## Inhaltsübersicht

Zur Analyse von Mono-, Di- und Cycloolefinen, wie sie in technischen C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoff-Fractionen vorliegen, wurde eine Kombination von Feindestillation und Gaschromatographie benutzt. Als wesentliches Hilfsmittel erwies sich die Hydrierung der Proben unter gaschromatographischen Bedingungen. Eine Anzahl von Flüssigphasen unterschiedlicher Polarität wurde hinsichtlich ihrer Trenneigenschaften untersucht. Die Retentionsvolumina der interessierenden Kohlenwasserstoffe sind angegeben.

---

Die Gaschromatographie hat sich bei der Analyse technischer Kohlenwasserstoffgemische vielfach bewährt. Während die Trennung und Bestimmung der Kohlenwasserstoff-Individuen bis C<sub>5</sub> noch ohne weiteres möglich ist, treten bereits im Bereich der C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe infolge der zunehmenden Isomerenzahl beträchtliche Schwierigkeiten auf.

In der Literatur ist schon verschiedentlich über gaschromatographische Arbeiten zur Analyse der C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe berichtet worden<sup>2-11)</sup>. Während die Trennung der C<sub>6</sub>-Paraffine und -Naphthene keinen

---

<sup>1)</sup> Ergebnisse dieser Arbeit wurden auf der vom Verein Ungarischer Chemiker in Budapest vom 10. bis 13. April 1962 veranstalteten Erdölkonferenz vorgetragen.

<sup>2)</sup> F. T. EGGERTSEN u. S. GROENINGS, *Analytic. Chem.* **30**, 20, 303 (1958).

<sup>3)</sup> H. S. KNIGHT, *ibid.* **30**, 9 (1958).

<sup>4)</sup> L. J. SULLIVAN, J. R. LOTZ u. C. B. WILLINGHAM, *ibid.* **28**, 495 (1956).

<sup>5)</sup> A. ZLATKIS, *ibid.* **30**, 332 (1958).

<sup>6)</sup> H. G. STRUPPE u. R. KAISER, *Mitteilungsblatt der Chemischen Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik, Sonderheft Analytische Chemie, Bericht von der Jahreshauptversammlung 1959*, S. 285–290.

<sup>7)</sup> R. A. HIVELEY, *J. chem. Engng. Data* **5**, 237 (1960).

<sup>8)</sup> K. H. NELSON, W. J. HINES, M. D. GRIMES u. D. E. SMITH, *Analytic. Chem.* **32**, 1110 (1960).

<sup>9)</sup> R. ROWAN, *ibid.* **33**, 658 (1961).

<sup>10)</sup> R. L. MARTIN, *ibid.* **32**, 336 (1960).

<sup>11)</sup> J. SHABTAL, J. HERLING u. E. GIL-AY, *J. Chromatogr.* **2**, 406 (1959).

besonderen Aufwand erfordert, ist dies bei den  $C_6$ -Olefinen schon in erheblichem Maße der Fall.  $C_6$ -Diolefine sind bisher kaum in größerem Umfange untersucht worden. Die Schwierigkeiten sind noch weitaus größer, wenn Vertreter zweier oder mehrerer Stoffklassen gemeinsam vorliegen und mit dem Auftreten von Individuen benachbarter C-Zahlen zu rechnen ist. Dies trifft auf die meisten technischen Gemische zu. Der Versuch einer vollständigen Analyse derartig komplexer Gemische in einem Arbeitsgang unter Anwendung nur einer Analysenmethode bietet wenig Aussicht auf Erfolg. Möglicherweise ist die Kapillar-Gaschromatographie die Methode, die der Verwirklichung dieser Absicht einmal am nächsten kommt. Gegenwärtig ist man jedoch zumeist gezwungen, gewisse Vorzerlegungen durchzuführen. Eine Möglichkeit hierfür ist die Auftrennung des betreffenden Gemisches in Fraktionen mit den Komponenten eines bestimmten Siedebereiches. Die Vorzerlegung kann jedoch auch unter dem Gesichtspunkt der Zusammenfassung bestimmter Stoffklassen in einzelnen Fraktionen erfolgen, wie es etwa bei der FIA-Methode der Fall ist. Die so erhaltenen Fraktionen werden dann mit besserem Erfolg der Analyse unterzogen, wobei es vom Grad der Vorzerlegung abhängt, wie groß der hierzu nötige Aufwand ist.

Technische Kohlenwasserstoffgemische, die Vertreter nahezu aller Stoffklassen enthalten, sind z. B. die bei der thermischen Paraffin cracking anfallenden Flüssigspaltprodukte<sup>12)</sup>. Die Hauptbestandteile solcher Spaltprodukte sind bekanntlich die homologen n-Alkene-(1)<sup>13)</sup>. Über den Gehalt an individuellen Diolefinen, dessen Bestimmung hinsichtlich der weiteren Verwendung der Crackolefine, etwa für die Oxosynthese, von Interesse ist, lagen bisher keine quantitativen Angaben vor. Es gelang mit Hilfe der nachstehend beschriebenen Methoden, in der  $C_5$ - und  $C_6$ -Fraktion der erwähnten Spaltprodukte bemerkenswerte Anteile an Diolefinen, daneben Cycloolefine und in geringerem Maße auch verzweigte Monoolefine individuell nachzuweisen und quantitativ zu erfassen<sup>12)</sup>.

Wieder eine ganz andere Zusammensetzung zeigen Fraktionen von Propylendimeren, wie man sie bei der Oligomerisation von Propylen an Phosphorsäurekatalysatoren erhält.

Solche  $C_6$ -Fraktionen enthalten im Gegensatz zu den Angaben von TERRES<sup>14)</sup> alle theoretisch möglichen acyclischen Monoolefine  $C_6H_{12}$ , daneben je nach den Reaktionsbedingungen auch kleinere oder größere

<sup>12)</sup> K. SMEYKAL, G. ZIMMERMANN u. H. G. HAUTHAL, *Chem. Techn.* **13**, 431 (1961).

<sup>13)</sup> F. ASINGER, *Chemie und Technologie der Monoolefine*, Akademie-Verlag Berlin 1957, S. 180f.

<sup>14)</sup> E. TERRES, *Brennstoff-Chem.* **34**, 355 (1953).

Mengen von gesättigten Kohlenwasserstoffen<sup>15)</sup><sup>16)</sup>). Hier besteht die analytische Aufgabe darin, eine Vielzahl von hauptsächlich verzweigten Olefinkohlenwasserstoffen in Gegenwart der ihnen entsprechenden gesättigten Komponenten gleichzeitig quantitativ zu erfassen.

Die vollständige Trennung der 17 isomeren acyclischen Monoolefine C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> an gepackten gaschromatographischen Säulen ist noch nicht gelungen. Die bisher bekannten Arbeiten zeigen, daß unter Einsatz polarer Trennflüssigkeiten bei möglichst niedriger Arbeitstemperatur und mit relativ langen Trennsäulen die besten Ergebnisse erhalten wurden. So verwendet KNIGHT<sup>3)</sup> 16,6 m lange Säulen mit Oxydipropionitril und Dimethylsulfolan als Flüssigphasen und führt chromatographische sowie destillative Vortrennungen durch. MARTIN<sup>10)</sup> arbeitet mit 11,3 m langen Isochinolin-Trennsäulen unter Zuhilfenahme einer Subtraktionstechnik, wobei die olefinischen Bestandteile der Probe in einer zweiten Analyse an einer eingeschalteten Absorptionssäule zurückgehalten werden.

Im vorliegenden Fall wurde der oben begründeten Notwendigkeit einer Vortrennung komplexer Kohlenwasserstoffgemische durch die Anwendung der Feindestillation entsprochen. Das unter Einsatz hochwirksamer Füllkörperkolonnen gewonnene Rektifikationsdiagramm erlaubt in Verbindung mit dem Verlauf der zugehörigen Kennlinie einer bestimmten Stoffeigenschaft, z. B. des Brechungsindex, recht weitgehende qualitative Aussagen, aber nur diese<sup>12)</sup>). Bei optimaler Wahl der Fraktionsbreite und unter Zuhilfenahme der Hydrierung der Analysenproben unter gaschromatographischen Bedingungen können die Einzelkomponenten an normalen 6 m langen Trennsäulen gaschromatographisch identifiziert und quantitativ bestimmt werden.

Für die gaschromatographischen Untersuchungen wurde eine ganze Anzahl von Flüssigphasen auf ihre Eignung zur Trennung der ungesättigten C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe geprüft. Die meisten der häufig verwendeten polaren Phasen haben den Nachteil großer Flüchtigkeit. Insbesondere im Hinblick auf die beabsichtigte Ausdehnung der Arbeiten auf höhere C-Zahl-Bereiche bestand Interesse auch an der Verwendung wenig flüchtiger polarer Phasen, die ein Arbeiten oberhalb der Raumtemperatur ermöglichen. Kürzlich hat BAYER<sup>17)</sup> auf die Eignung der aus Acrylnitril und mehrwertigen Alkoholen entstehenden Nitriläther als temperaturbeständige polare Flüssigkeiten hingewiesen. Zwei Flüssigphasen dieser

---

<sup>15)</sup> L.-A. IVANOVA u. V. I. ISAGULJANC, Arbeiten des wissenschaftlichen Forschungsinstituts für synthetische Alkohole und organische Produkte (russ.), 1. Ausgabe, Leningrad 1958, S. 188.

<sup>16)</sup> K. SMEYKAL, H. G. HAUTHAL u. C. E. DÖRING, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>17)</sup> E. BAYER, Angew. Chem. **73**, 525 (1961). Vgl. auch Analytic. Chem. **33**, 1449 (1961).

Art, der Äthylenglykol-bis-(propionitril)-äther (= ÄBPÄ) und der Butandiol-(1,4)-bis(propionitril)-äther (= BBPÄ), wurden neben Bis(propionitril)-thioäther (= BPTÄ), 7,8-Benzochinolin (= 7,8-B), Cyanessigsäuremethylester (= CEM), Cyanessigsäureäthylester (= CEÄ), Dimethylsulfoxyd (= DMSO), Benzylcyanid (= BC) und Aroxan C in die Untersuchung mit einbezogen. Die an diesen Flüssigphasen erhaltenen und auf n-Hexan bezogenen relativen Retentionsvolumina zeigt Tab. 1. In bestimmten Fällen erwies sich Isochinolin als optimale Trennflüssigkeit. Die Retentionsdaten einer großen Zahl von Kohlenwasserstoffen an dieser Flüssigphase sind in der Literatur bereits bekannt<sup>7)</sup>.

Es war von Interesse, die verwendeten Flüssigphasen hinsichtlich ihrer Selektivität gegenüber den besonders interessierenden Stoffklassen Paraffine, Olefine und Diolefine zu beurteilen. Legt man der Angabe des Selektivitätskoeffizienten die Retentionswerte der annähernd gleichsiedenden Stoffe n-Hexan, cis-Hexen-(2) und 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) zugrunde, so erhält man für die Trennung Paraffine/Olefine Werte zwischen 1,3 und 2,5, während die Werte für die Trennung Paraffine/Diolefine zwischen 2 und 7 liegen und im allgemeinen, wie bereits HEINEMANN<sup>18)</sup> feststellte, etwa den Quadraten der Werte für die Paraffin/Olefin-Trennung entsprechen. Dehnt man den Vergleich auf das etwas niedriger siedende 3-Methylcyclopenten aus, so folgen für die Selektivitätskoeffizienten der Paraffin/Cycloolefin-Trennung Werte zwischen 1,5 und 3,3. Wie sich zeigt, wird der als hochselektive Flüssigphase bekannte BPTÄ vom ÄBPÄ, der den Vorteil der geringeren Flüchtigkeit und somit der längeren Lebensdauer besitzt, in der Selektivität annähernd erreicht. BBPÄ ist zwar noch weniger flüchtig als ÄBPÄ; infolge der längeren CH<sub>2</sub>-Kette ist jedoch seine Polarität soweit verringert, daß bereits eine merkliche Abnahme der Selektivität eintritt.

Bemerkenswert erscheint das Retentionsverhalten der untersuchten cis-trans-isomeren Kohlenwasserstoffe an polaren Trennsäulen. Die Trennung von Isomerenpaaren mit niedriger siedender trans-Verbindung bereitet im allgemeinen keine Schwierigkeiten (cis-trans-Isomere des Buten-(2), Penten-(2), Hexen-(2)). Hierbei werden die — wenn auch geringen — Flüchtigkeitsunterschiede verstärkt durch die Wechselwirkungskräfte Flüssigphase Olefin, die im Falle des cis-Isomeren stärker sind als beim trans-Isomeren. Ist die cis-Verbindung das niedriger siedende Isomere, so wirken jetzt Flüchtigkeitsunterschied und zwischenmolekulare Kräfte gegeneinander, wobei es von der Stärke der letzteren, d. h. von der Polarität der verwendeten Flüssigphase

<sup>18)</sup> W. HEINEMANN, Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. **14**, 917 (1961).

Tabelle 1

Relative Retentionsvolumina (n-Hexan = 1) von C<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffen an verschiedenen Flüssigphasen (ÄBPÄ = Äthylenglykol-bis-(propionitril)-äther; BBPÄ = Butandiol-(1,4)-bis-(propionitril)-äther; BPTÄ = Bis-(propionitril)-thioäther; 7,8-B = 7,8-Benzochinolin; CEM = Cyanessigsäuremethylester; CEÄ = Cyanessigsäureäthylester; DMSO = Dimethylsulfoxyd; BC = Benzyleyanid)

	Kp. °C	ÄBPÄ 25°	BBPÄ 50°	BPTÄ 40°	7,8-B 50°	CEM 25°	CEÄ 25°	DMSO 25°	BC 25°	Aroxan C 50°
<b>Paraffine</b>										
Isopentan . . . . .	27,85	0,374	0,366	0,454	0,263	0,410	0,410	0,333	0,270	0,272
n-Pentan . . . . .	36,07	0,460	0,465	0,568	0,400	0,500	0,500	0,390	0,362	0,364
2-Methylpentan . . . . .	60,27	0,795	0,703	0,836	0,666	—	0,922	0,666	0,642	0,668
3-Methylpentan . . . . .	63,28	0,955	0,763	—	0,771	—	—	0,890	0,819	0,802
n-Hexan . . . . .	68,74	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
n-Heptan . . . . .	98,43	2,33	2,03	—	2,66	—	—	—	—	2,47
<b>Cycloparaffine</b>										
Cyclopentan . . . . .	49,26	1,42	1,23	1,82	1,01	1,37	1,37	1,50	—	0,908
Methylcyclopentan . . . . .	71,81	1,95	1,77	2,54	1,60	2,00	2,22	1,89	—	1,50
Cyclohexan . . . . .	80,74	2,96	2,20	3,64	2,11	—	—	2,77	—	3,11
<b>Cyclomono- und -diolefine</b>										
Cyclopenten . . . . .	44,24	2,49	1,70	3,75	1,17	2,59	2,22	2,67	1,46	1,03
3-Methylcyclopenten . . . . .	65,0	3,37	2,07	3,35	1,58	—	3,10	3,15	—	1,50
Methylcyclopentan . . . . .	75,7	5,48	2,88	6,53	3,05	—	5,23	5,11	—	2,98
1-Methylcyclopenten . . . . .	75,8	5,00	2,39	5,62	3,24	—	4,68	4,81	—	2,40
Cyclohexen . . . . .	82,98	6,80	4,60	9,03	3,68	—	—	7,64	—	3,24
Cyclopentadien . . . . .	41	6,21	3,01	7,18	1,40	6,28	4,49	6,83	—	1,51
Cyclohexadien-(1,3) . . . . .	81	15,01	7,49	17,83	4,44	—	—	16,07	—	3,95
Benzol . . . . .	80,10	34,31	8,35	41,25	6,00	—	—	17,08	—	6,16

Tabelle 1 (Fortsetzung)

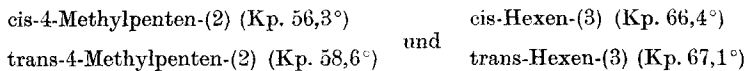
	Kp. °C	ÄBPÄ 25°	BBPÄ 50°	BPTÄ 40°	7,8-B 50°	CEM 25°	CEÄ 25°	DMSO 25°	BC 25°	Aroxan C 50°
<b>C<sub>5</sub>-Mono- und -Diolfine</b>										
3-Methylbuten-(1) . . . . .	20,06	0,584	0,498	0,796	0,263	0,684	0,606	0,540	0,349	0,272
Penten-(1) . . . . .	29,97	0,794	0,641	1,14	0,334	0,909	0,873	0,776	0,527	0,356
2-Methylbuten-(1) . . . . .	31,16	1,00	0,832	1,36	0,439	1,09	1,06	1,00	0,606	0,429
trans-Penten-(2) . . . . .	36,35	0,955	0,765	1,25	0,564	0,912	1,03	0,890	0,654	0,495
cis-Penten-(2) . . . . .	36,94	1,12	0,900	1,59	0,564	1,27	1,19	1,06	0,725	0,495
2-Methylbuten-(2) . . . . .	38,57	1,29	1,03	1,82	0,614	1,46	1,33	1,33	0,811	0,582
Pentadien-(1,4) . . . . .	25,97	—	—	—	—	—	1,47	—	—	—
Isopren . . . . .	34,07	2,49	1,63	3,41	0,685	2,73	2,22	2,67	1,15	0,693
trans-Pentadien-(1,3) . . . . .	42,03	3,17	2,00	3,26	1,01	—	2,87	3,67	1,67	0,943
cis-Pentadien-(1,3) . . . . .	44,07	4,12	2,63	3,87	1,09	4,14	3,33	4,11	1,90	1,03
<b>C<sub>6</sub>-Monoolefine</b>										
3,3-Dimethylbuten-(1) . . . . .	41,2	0,787	0,693	0,940	0,413	—	0,777	0,710	—	0,453
4-Methylpenten-(1) . . . . .	53,9	1,25	1,07	1,30	0,808	—	1,22	1,30	1,50	0,734
3-Methylpenten-(1) . . . . .	54,1	1,25	1,07	1,30	0,808	—	1,22	1,30	1,50	0,734
2,3-Dimethylbuten-(1) . . . . .	55,7	1,56	1,20	1,41	0,837	—	1,60	1,60	—	0,845
cis-4-Methylpenten-(2) . . . . .	56,3	1,25	1,07	1,35	0,861	1,46	1,31	1,39	1,70	0,834
trans-4-Methylpenten-(2) . . . . .	58,6	1,21	1,07	1,30	0,861	1,45	1,31	1,42	1,70	0,834
2-Methylpenten-(1) . . . . .	60,7	2,01	1,44	2,05	1,12	2,14	—	1,83	—	1,08
Hexen-(1) . . . . .	63,5	1,85	1,46	1,80	1,16	1,96	1,82	1,83	1,46	1,15
2-Äthylbuten-(1) . . . . .	64,7	2,44	1,62	2,30	1,30	—	2,07	2,11	1,74	1,21
cis-Hexen-(3) . . . . .	66,4	1,91	1,52	2,15	1,32	2,23	2,03	1,83	1,67	1,17
trans-Hexen-(3) . . . . .	67,1	1,71	1,37	1,85	1,32	1,96	1,85	1,83	1,58	1,17
2-Methylpenten-(2) . . . . .	67,3	2,44	1,62	2,25	1,39	—	2,14	2,22	1,81	1,26
trans-3-Methylpenten-(2) . . . . .	67,6	2,73	1,74	2,60	1,45	—	2,30	2,39	1,95	1,34

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Kp. °C	ÄBPÄ 25°	BBPÄ 50°	BPTÄ 40°	7,8-B 50°	CEM 25°	CEÄ 25°	DMSO 25°	BC 24°	Aroxan C 50°
<b>C<sub>6</sub>-Monoolefine</b>										
trans-Hexen-(2) . . . . .	67,9	2,06	1,45	2,00	1,39	2,19	2,01	1,89	1,68	1,25
cis-Hexen-(2) . . . . .	68,8	2,48	1,71	2,50	1,43	2,41	2,76	2,22	1,90	1,36
cis-3-Methylpenten-(2) . . . . .	70,5	2,88	1,80	2,60	1,63	—	2,35	2,67	2,14	1,48
2,3-Dimethylbuten-(2) . . . . .	73,2	3,26	2,20	3,20	1,96	—	3,10	3,50	—	1,70
<b>C<sub>6</sub>-Diolfine</b>										
Hexadien-(1,5) . . . . .	59,46	3,55	2,02	3,64	1,30	3,66	3,78	3,17	2,08	1,22
Hexadien-(1,4) <sup>*)</sup> . . . . .	65	3,62	2,35	4,09	1,75	4,45	3,97	3,94	2,51	1,50
Hexadien-(1,4) <sup>**)</sup> . . . . .			4,20	4,94	1,75	5,23	4,54	4,61	2,76	1,55
2-Äthylbutadien-(1,3) . . . . .	65	5,29	3,27	5,60	2,16	6,05	4,94	5,51	—	1,70
2,3-Dimethylbutadien-(1,3) . . . . .	68,78	6,02	3,42	7,27	2,09	6,53	5,99	6,46	—	2,01
Hexadien-(1,3) . . . . .	73	5,95	4,03	6,91	2,49	7,25	6,35	6,25	4,27	2,22
Hexadien-(1,2) . . . . .	76	5,74	3,49	5,80	2,46	6,13	6,08	7,22	—	2,45
2-Methylpentadien-(1,3) . . . . .	76	7,27	4,39	7,85	2,63	8,50	7,76	8,09	—	2,58
4-Methylpentadien-(1,3) . . . . .	76,3	8,72	4,86	9,54	3,14	10,21	9,07	9,46	—	2,78
3-Methylpentadien-(1,3) <sup>*)</sup>	77	9,06	4,73	8,98	3,33	10,19	—	10,00	—	2,80
		10,13	5,20	10,00	3,47	11,47	—	11,16	—	3,04
trans-trans-Hexadien-(2,4) . . . . .	80	9,46	5,37	9,67	3,93	11,06	—	8,94	—	3,87
cis-trans-Hexadien-(2,4) . . . . .		11,58	6,25	11,87	4,11	13,27	—	11,18	—	3,87
cis-cis-Hexadien-(2,4) . . . . .		12,90	6,73	13,67	—	14,89	—	12,44	—	3,87

\*) wahrscheinlich trans-Verbindung; \*\*) wahrscheinlich cis-Verbindung.

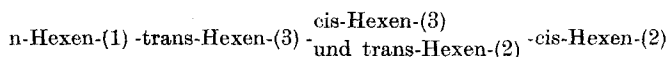
abhängt, welches Isomere zuerst eluiert wird. Beispiele hierfür sind die Isomerenpaare:



Legt man das Retentionsverhältnis  $V_{\text{cis}}/V_{\text{trans}}$  für das letztgenannte Stoffpaar einer willkürlich definierten Polaritätsskala zugrunde, (s. a. <sup>19</sup>) so lassen sich die verwendeten Flüssigphasen nach abnehmender Polarität in der Reihenfolge

BPTÄ > CEM > ÄBPÄ > BBPÄ > CEÄ > BC > DMSO  $\sim$  7,8 – B  $\sim$  Aroxan C anordnen.

Wie Tab. 1 zeigt, gibt es unter den acyclischen Monoolefinen  $C_6H_{12}$  einige Stoffpaare mit eng benachbarten Siedepunkten, deren Auftrennung Schwierigkeiten bereitet. Hierzu gehören das Stoffpaar 3-Methylpenten-(1)/4-Methylpenten-(1) sowie die fünf zwischen 66,4° und 67,9° siedenden Olefine (vgl. Tab. 1). An den verwendeten polaren Flüssigphasen werden verzweigte Olefine durchweg später eluiert als geradkettige. Dies führt im Falle des 2-Methylpenten-(1) und n-Hexen-(1), sowie des 2-Äthylbuten-(1), das in den Retentionsbereich der zwischen 66,4° und 67,9° siedenden Olefine fällt, zu weiteren Erschwernissen. An Benzylcyanid als Flüssigphase lassen sich die geradkettigen Hexene in der Reihenfolge



trennen und bestimmen. Hiervon wurde bei der Analyse der Crackprodukte Gebrauch gemacht. In Anwesenheit verzweigter Olefine treten dann jedoch die oben angedeuteten Überlagerungen der Peaks auf. Die verwendeten Flüssigphasen ergeben im Retentionsverhalten der  $C_6$ -Olefine wohl Unterschiede, jedoch reichen diese nicht zur Überwindung der angedeuteten Schwierigkeiten aus.

Diese Schwierigkeiten konnten, wie bereits erwähnt, zum großen Teil durch den Einsatz der Feindestillation sowie durch die Ergänzung der gaschromatographischen Olefinanalyse durch die Analyse der hydrierten Produkte überwunden werden. Die Hydrierung erfolgte dabei unter gaschromatographischen Bedingungen an einer der Trennsäule unmittelbar vorgeschalteten, mit Pt-Asbest gefüllten Vorsäule<sup>8)20)</sup>.

Zerlegt man die  $C_6$ -Fraktion durch einen Schnitt bei etwa 64° in zwei Hauptteile, so sind im niedriger siedenden Teil folgende  $C_6$ -Kohlenwasserstoffe zu erwarten:

<sup>19)</sup> L. ROHRSCHEIDER, Z. analyt. Chem. **170**, 256 (1960).

<sup>20)</sup> Vgl. auch G. SCHARFE, Erdöl und Kohle **12**, 723 (1959); B. SMITH u. R. OHLSON, Acta chem. scand. **14**, 1317 (1960).



Paraffine*)	Olefine*)	Diolfine	
2,3-Dimethylbutan	4-Methylpenten-(1)	3-Methylpentadien-(1,4)	
2-Methylpentan	3-Methylpenten-(1)	2-Methylpentadien-(1,4)	
3-Methylpentan	2,3-Dimethylbuten-(1)	Hexadien-(1,5)	
	cis-4-Methylpenten-(2)		
	trans-4-Methylpenten-(2)		
	2-Methylpenten-(1)		
	Hexen-(1)		
Im höher siedenden, bis etwa 76° liegenden Bereich sind folgende Verbindungen enthalten:			
Paraffine und Cycloparaffine	Olefine	Diolfine	Cycloolefine
n-Hexan	(Hexen-(1))	cis-Hexadien-(1,4)	3-Methylcyclopenten
Methylcyclopentan	2-Äthylbuten-(1)	trans-Hexadien-(1,4)	4-Methylcyclopenten
	cis-Hexen-(3)	Hexadien-(2,3)	1-Methylcyclopenten
	trans-Hexen-(3)	2,3-Dimethylbutadien-(1,3)	Methylencyclopentan
	2-Methylpenten-(2)	3-Methylpentadien-(1,2)	
	trans-3-Methylpenten-(2)	4-Methylpentadien-(1,2)	
	trans-Hexen-(2)	2-Methylpentadien-(2,3)	
	cis-Hexen-(2)	cis-, trans-Hexadien-(1,3)	
	cis-3-Methylpenten-(2)	2-Äthylbutadien-(1,3)	
	2,3-Dimethylbuten-(2)	cis-, trans-2-Methylpentadien-(1,3)	
		Hexadien-(1,2)	
		4-Methylpentadien-(1,3)	

\*) Das zu den C<sub>6</sub>-Paraffinen gehörende 2,3-Dimethylbutan erscheint infolge seines niedrigen Siedepunktes in der C<sub>5</sub>-Fraktion. Entsprechendes gilt für 3,3-Dimethylbuten-(1).

In der anschließenden Fraktion ist dann noch mit dem Auftreten der isomeren 3-Methylpentadiene-(1, 3) und Hexadiene-(2, 4) sowie mit Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol zu rechnen. Im ersten Anteil gewährleisten die stärker polaren Flüssigphasen eine hinreichende Abtrennung der paraffinischen Anteile von den Monoolefinen. In gleicher Weise wird das Hexadien-(1, 5) ohne Schwierigkeiten von den Monoolefinen abgetrennt<sup>21)</sup>.

Die Zusammensetzung des Peaks, der das 3- und 4-Methylpenten-(1) enthält, läßt sich durch Analyse der Hydrierungsprodukte und Differenzbildung ermitteln<sup>22)</sup>, da das 3-Methylpenten-(1) die einzige Substanz dieser Fraktion ist, die bei der Hydrierung 3-Methylpentan liefert. Ähnlich läßt sich die Zusammensetzung des an unseren Säulen nicht getrennten Substanzpaares Hexen-(1)/2-Methylpenten-(1) bestimmen.

Im Prinzip ähnlich sind die Verhältnisse bei der Analyse der oberhalb 64° siedenden Fraktion, doch müssen hier gewisse Einschränkungen hingenommen werden. Während n-Hexan ohne weiteres von den anderen Bestandteilen der Fraktion getrennt und bestimmt werden kann, liegen Methylcyclopentan sowie die Cycloolefine im Retentionsbereich der Mono- bzw. Diolefine. Durch Hydrierung ist zwar ihre Summe zu erfassen, die Möglichkeit der Bestimmung der Einzelkomponenten ist jedoch abhängig von der übrigen Zusammensetzung der Fraktion.

Bei der Analyse der überwiegend aus endständigen Olefinen sowie aus Diolefinen und Cycloolefinen bestehenden Crackprodukte an BPTÄ-, CEÄ- oder BC-Säulen liegen 3- und 4-Methylcyclopenten zwischen cis-Hexen-(2) und trans-Hexadien-(1, 4), 1-Methylcyclopenten und Methylcyclopentan vor Hexadien-(1, 3) und sind auswertbar. Sind weiterhin verzweigte Mono- bzw. Diolefine vorhanden, so müssen Unsicherheiten in der Bestimmung der einzelnen Individuen in Kauf genommen werden. Die durch Überlagerung der geradkettigen Hexene durch verzweigte entstehenden Schwierigkeiten sind, soweit es die letzteren anbelangt, wieder durch Hydrierung und Differenzbildung zu beseitigen. In bezug auf die isomeren n-Hexene muß wieder die Einschränkung hingenommen werden, daß die Bestimmung ihrer Summe wohl möglich, die Bestimmung der Einzelkomponenten in Abhängigkeit von der übrigen Zusammensetzung der Fraktion jedoch mehr oder weniger unsicher ist.

In den höher siedenden Fraktionen ließen sich geringe Anteile von C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffen durch Hydrierung der Proben einwandfrei nachweisen und bestimmen.

---

<sup>21)</sup> 2- und 3-Methylpentadien-(1,4) wurden vorerst nicht in die Untersuchung einbezogen.

<sup>22)</sup> Zur Trennung von 3- und 4-Methylpenten-(1) vgl. B. SMITH u. R. OHLSON, *Acta chem. scand.* **13**, 1253 (1959).

Den C<sub>6</sub>-Diolefinen als gaschromatographisch bisher noch relativ wenig untersuchter Stoffklasse wurde besondere Aufmerksamkeit zugewandt und das Verhalten von Modellgemischen synthetisch hergestellter Diene an verschiedenen Trennsäulen untersucht. Während Hexadien-(1,3) und 2-Methylpentadien-(1,3) in den Modellgemischen wie auch bei der Untersuchung der technischen Gemische nur als je ein Peak erhalten wurden, konnten die Stereoisomeren der anderen untersuchten C<sub>6</sub>-Diolefine ohne weiteres getrennt werden. Bemerkenswert ist ferner, daß das bei 68° siedende 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) an den meisten Trennsäulen später eluiert wird als das um 8° höher siedende Hexadien-(1,2). An stark polaren Trennflüssigkeiten (ÄBPÄ, BPTÄ, CEM) wird das Hexadien-(1,3) mit konjugierten Doppelbindungen stärker zurückgehalten als das um 3° höhersiedende Hexadien-(1,2) mit kumulierten Doppelbindungen. An den weniger stark polaren Phasen BBPÄ und DMSO erfolgt dagegen die Elution in der Reihenfolge der Siedepunkte. Zur Trennung der verwendeten Modellgemische war eine 10 m DMSO-Säule am besten geeignet, da hier im Bereich der Methylpentadiene und der isomeren Hexadiene-(2,4) die geringste Überlagerung eintritt (Abb. 1).

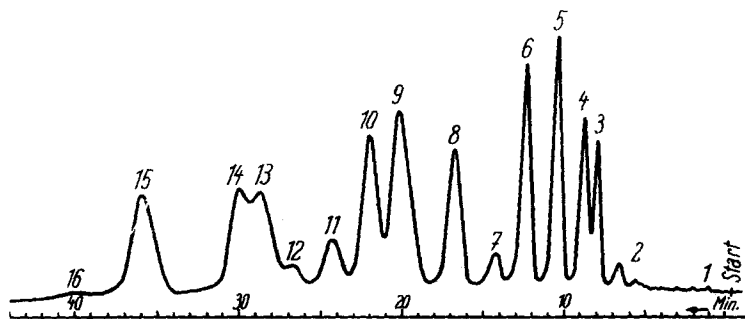


Abb. 1. Gaschromatographische Analyse eines Modellgemisches verschiedener Hexadiene. Säule: 10 m Länge, 6 mm Innendurchmesser. 25 Gew.-% DMSO auf Sterchamol (0,4 mm bis 0,5 mm). Trägergas: Elektrolytwasserstoff, 6,7 l/h. Detektor: Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle. Säulentemperatur: 22°C. 1 Luft; 2 C<sub>6</sub>-Monoolefine; 3 trans-3-Methylpenten-(2); 4 cis-3-Methylpenten-(2), 5 Hexadien-(1,5) + 2,3-Dimethylbuten-(2), 6 trans-Hexadien-(1,4), 7 cis-Hexadien-(1,4), 8 2-Äthylbutadien-(1,3), 9 Hexadien-(1,3) + 2,3-Dimethylbutadien-(1,3), 10 Hexadien-(1,2), 11 2-Methylpentadien-(1,3), 12 trans-3-Methylpentadien-(1,3), 13 4-Methylpentadien-(1,3) + trans-trans-Hexadien-(2,4), 14 cis-3-Methylpentadien-(1,3), 15 cis-trans-Hexadien-(2,4), 16 cis-cis-Hexadien-(2,4)

Der quantitativen Auswertung lag die Annahme zugrunde, daß bei Verwendung einer Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle als Detektor und Wasserstoff als Trägergas kein großer Fehler begangen wird, wenn man die im

Chromatogramm erhaltenen Flächenprozent den Gewichtsprozent der Mischungsbestandteile gleichsetzt.

Zur Überprüfung wurden die relativen (auf Benzol als Standard bezogenen) Signale einiger  $C_5$ - und  $C_6$ -Kohlenwasserstoffe in der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle nach der Methode von MESSNER, ROSIE und ARGABRIGHT<sup>23)</sup> bestimmt.

Tabelle 2

Verbindung	relatives Signal (Benzol = 100) pro Mol	
	Wasserstoff	Helium
Cyclopenten	87	
Cyclopentan	91	97
Benzol	100	100
Hexadien-(1,5)	105	
Hexadien-(1,3)	105	
2-Äthylbutadien-(1,3)	105	
Cyclohexen	105	
2,3-Dimethylbuten-(1)	107	
2-Äthylbuten-(1)	108	
2-Methylpenten-(1)	108	
4-Methylpenten-(1)	108	
Hexen-(1)	108	
Methylcyclopentan	108	115
Cyclohexan	108	114
n-Hexan	111	123

Wie Tab. 2 zeigt, sind die individuellen Unterschiede der untersuchten  $C_6$ -Kohlenwasserstoffe sehr gering, so daß die Gleichsetzung von Flächen- und Gewichtsprozent im vorliegenden Fall ohne weiteres vorgenommen werden kann. Tab. 2 enthält daneben noch aus der Literatur bekannte Werte, die für Helium<sup>23) 24)</sup> als Trägergas ermittelt wurden. Wie der Vergleich zeigt, sind

die für Wasserstoff erhaltenen Werte deutlich niedriger, worüber inzwischen auch von HEINEMANN<sup>18)</sup> ausführliche Angaben vorliegen.

Tab. 3 zeigt die an einigen Modellgemischen erhaltenen Ergebnisse. Der Gehalt an 2-Methylpenten-(2), das mit dem 2-Äthylbuten-(1) in einem Peak zusammenfällt, wurde durch Hydrierung und Bestimmung des 2-Methylpentans ermittelt, der Gehalt an 2-Äthylbuten-(1) durch Differenzbildung, wie aus Tab. 3 zu ersehen ist. Die angegebenen Werte stellen das Mittel aus je 5 Einzelversuchen dar.

## Experimentelles

### Apparatives, Trennsäulen

Die zur Durchführung der Arbeit verwendeten Trennsäulen bestanden aus Glas (meist 6 m lang, 6 mm Innendurchmesser) und wurden mittels Umlaufthermostaten auf konstanter Temperatur gehalten. Es wurden eine Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle sowie ein Steuerkasten der Firma W. Giede, Berlin-Oberschöneweide, verwendet. Zur Registrierung diente

<sup>23)</sup> A. E. MESSNER, D. M. ROSIE u. P. A. ARGABRIGHT, *Analytic. Chem.* **31**, 230 (1959).

<sup>24)</sup> D. M. ROSIE u. R. L. GROB, *ibid.* **29**, 1263 (1957); R. L. GROB, D. MERCER, T. GRIBBEN u. J. WELLS, *J. Chromatogr.* **3**, 545 (1960).

ein Kompensograph des MAW „Karl Marx“, Magdeburg (0–2 mV). Die Dosierung der Proben erfolgte mit einer Injektionsspritze (Hamilton Microliter Syringe) durch eine Gummimembran. Es wurden 5–10  $\mu$ l angewandt. Die Dosierstelle war elektrisch auf eine Temperatur beheizt, die oberhalb des Siedepunktes der zu analysierenden Stoffe lag. Als Trägergas diente Elektrolytwasserstoff mit einer Volumengeschwindigkeit von 6,7 l/h. Zur Hydrierung der Proben wurde der Trennsäule ein 4 cm langes Rohrstück (6 mm Innendurchmesser) vorgeschaltet, das mit Pt-Asbest (10% Pt) gefüllt war. Wie Versuche ergaben, erfolgte die Hydrierung der in Frage kommenden Olefine und Diolefine unter gewöhnlichen gaschromatographischen Bedingungen einwandfrei und quantitativ. Die Auswertung der Peaks wurde mit Hilfe eines Polarplanimeters vorgenommen.

Die Säulenfüllungen wurden mit Sterchamol (0,4–0,5 mm) als Trägermaterial in der üblichen Weise hergestellt. Die verwendeten Flüssigkeiten waren z. T. kommerzieller Herkunft, einige, wie BPTÄ, ÄBPÄ, BBPÄ wurden synthetisiert<sup>25)</sup>26). Sie wurden in folgenden Mengenanteilen auf das Trägermaterial aufgebracht:

Flüssigphase g	ÄBPÄ	BBPÄ	BPTÄ
	11,44	7,54	14,66
auf g Sterchamol	45,78	49,66	43,94
Flüssigphase g	7,8–B	CEM	CEÄ
	8,02	14,71	15,04
auf g Sterchamol	45,57	44,98	45,11
Flüssigphase g	DMSO	BC	Aroxan C
	14,74	14,63	13,67
auf g Sterchamol	44,68	43,84	41,04

<sup>25)</sup> M. J. ASTLE u. R. W. ETHERINGTON, Ind. Engng. Chem. **44**, 2871 (1952).

<sup>26)</sup> J. N. NASAROV, G. A. SCHWECHGEMER u. G. A. RUDENKO, J. allg. Chem. (UdSSR) **24**, 329 (1954).

Tabelle 3

Modellgemisch	geg.		ber.		gef.		ber.	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
Hexen-(1)	8,5		13,2		13,5 $\pm$ 0,2		44,0 $\pm$ 2,0	
2-Äthylbuten-(1)	13,4		12,7		64,5 $\pm$ 0,2		45,8 $\pm$ 0,9	
2-Methylpenten-(2)	26,9		52,9		16,0 $\pm$ 0,2		6,7 $\pm$ 0,3	
trans-3-Methylpenten-(2)	26,4		16,0		6,0 $\pm$ 0,3		3,5 $\pm$ 0,5	
cis-3-Methylpenten-(2)	24,8		5,2		14,1 $\pm$ 0,3		45,1 $\pm$ 1,2	
n-Hexan *)					51,8 $\pm$ 0,7		13,0 $\pm$ 0,5	
2-Methylpentan *)					34,0 $\pm$ 0,5		41,9 $\pm$ 0,9	
3-Methylpentan *)								

\*) nach Hydrierung.

### Zur Darstellung der reinen Kohlenwasserstoffe

Die in die Untersuchungen einbezogenen Paraffine, Cycloparaffine, C<sub>5</sub>-Mono- und -Diolefine, sowie Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclopentadien-(1,3) und Cyclohexadien-(1,3) standen zur Verfügung. Alle eingesetzten C<sub>6</sub>-Monoolefine mit Ausnahme von Hexen-(1), das wie Penten-(1) aus Versuchen zur thermischen Spaltung von Mittelparaffin (VEB Synthesewerk Schwarzheide)<sup>12)</sup> vorhanden war, sowie die verwendeten C<sub>6</sub>-Diolefine und die anderen C<sub>6</sub>-Cycloolefine mußten präparativ hergestellt werden. Wo nicht anders angegeben, erfolgte die Reinigung der Kohlenwasserstoffe bzw. die Trennung von zwei oder mehr bei einem Herstellungsverfahren gleichzeitig entstandenen Individuen durch Rektifikation in hochwirksamen Füllkörperkolonnen. Alle so erhaltenen Olefine, Diolefine und Cycloolefine wurden auf ihre Identität durch Bestimmung des Siedepunktes, des Brechungsindex und Vergleich mit Literaturdaten sowie gaschromatographisch geprüft, ihre Reinheit betrug mindestens 99,5%. Die Sicherung der Struktur und der Reinheit erfolgte auch durch Totalhydrierung unter gaschromatographischen Bedingungen und anschließende Identifizierung der entstandenen gesättigten Kohlenwasserstoffe<sup>8)</sup>20).

Bei Heranziehung der Esterpyrolyse als Darstellungsmethode<sup>27)</sup> wurde ein senkrecht stehendes Quarzrohr von 1100 mm Länge und 18 mm Innendurchmesser benutzt, das mit Quarzscherben (etwa 50 mm<sup>2</sup> Oberfläche, 1 mm dick) gefüllt (600 mm Füllhöhe) und von außen elektrisch beheizt war (im folgenden kurz als Quarzrohr bezeichnet). Die Zugabegeschwindigkeit des Esters betrug jeweils 40 cm<sup>3</sup>/Std.

### Monoolefine C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>

3,3-Dimethylbuten-(1) durch Pyrolyse von Pinakolylacetat<sup>28)</sup> bei 450° im Quarzrohr. Nach Rektifikation Ausbeute an reinem Olefin 88% d. Th. Im Nachlauf wurden gaschromatographisch, bezogen auf das entstandene 3,3-Dimethylbuten-(1), 0,7% der anderen beiden Dimethylbutene bestimmt.

4-Methylpenten-(1) durch Umsetzung von Allylbromid mit Isopropylmagnesiumbromid nach HURD und BOLLMAN<sup>29)</sup>.

3-Methylpenten-(1) nach der BOORDSchen Bromäthermethode<sup>30)31)</sup>.

2,3-Dimethylbuten-(1) und 2,3-Dimethylbuten-(2) durch Pyrolyse von 2,3-Dimethylbutyl-(2)-acetat bei 450° im Quarzrohr. Ausbeute an Olefingemisch 88% d. Th., Verhältnis der Isomeren etwa wie 6:1 (vgl. <sup>32)</sup>).

cis- und trans-4-Methylpenten-(2) nach der BOORDSchen Bromäthermethode<sup>30)31)</sup>. Das durch Behandlung von 2-Methyl-3-äthoxy-4-brompentan mit Zinkstaub in Propanol gewonnene Olefingemisch enthielt die cis/trans-Isomeren etwa im Verhältnis 1:8.

2-Methylpenten-(1) durch Dimerisierung von Propylen mittels Aluminiumtriäthyl nach ZIEGLER<sup>33)</sup>.

<sup>27)</sup> G. G. SMITH u. F. D. BAGLEY, Introduction to Tables on Pyrolysis of Esters. Pyrolyses of Carboxylates, US Dept. of Commerce, Office of Technical Services, Washington 1960; C. H. DE PUY u. R. W. KING, Chem. Rev. **60**, 431 (1960).

<sup>28)</sup> F. C. WHITMORE u. H. S. ROTHROCK, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1107 (1933). L. SCHMERLING, B. S. FRIEDMAN u. V. N. IPATIEFF, *ibid.* **62**, 2448 (1940).

<sup>29)</sup> C. D. HURD u. H. T. BOLLMAN, *ibid.* **55**, 700 (1933).

<sup>30)</sup> C. G. SCHMITT u. C. E. BOORD, *ibid.* **54**, 751 (1932).

<sup>31)</sup> M. SEIFERT, Mh. Chem. **79**, 198 (1948).

<sup>32)</sup> W. J. BAILEY u. W. F. HALE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 647 (1959).

<sup>33)</sup> K. ZIEGLER, H. C. GELLERT u. K. ZOSEL, Liebigs Ann. Chem. **629**, 162 (1960).

2-Äthylbuten-(1) gemeinsam mit trans- und cis-3-Methylpenten-(2) durch Pyrolyse von 3-Methylpentyl-(3)-acetat bei 460° und 10 l N<sub>2</sub>/Std. im Quarzrohr. Ausbeute an Olefingemisch 80% d. Th. Es wurden 43% 2-Äthylbuten-(1), 23% trans- und 34% cis-3-Methylpenten-(2) gefunden.

cis- und trans-Hexen-(3), sowie trans- und cis-Hexen-(2) jeweils als Gemisch nach der Boordschen Bromäthermethode<sup>30,31</sup>). Hier wurde die Feinfraktionierung nur soweit getrieben, daß die Fraktionen an dem jeweiligen cis- bzw. trans-Isomeren deutlich angereichert waren, was für die gaschromatographische Zuordnung ausreichte.

2-Methylpenten-(2) als unter 250° thermodynamisch stabilstes Methylpenten<sup>31</sup>) durch Isomerisierung von 2-Methylpenten-(1) an einem Phosphorsäurekatalysator (35% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf Aktivkohle) bei 105° und Normaldruck und Aufarbeitung des Isomerisierungsgemisches durch Rektifikation.

### Diolefine C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>

Hexadien-(1,5) durch Einwirkung von Magnesium auf Allylchlorid in Äther<sup>35</sup>).

cis- und trans-Hexadien-(1,4) durch Behandlung von 5-Brom-4-äthoxy-hexen-(1) mit Zinkstaub in Propanol als Gemisch<sup>36</sup>).

2-Äthylbutadien-(1,3) gemeinsam mit trans- und cis-3-Methylpentadien-(1,3) durch Pyrolyse von 3-Methylpenten-(1)-yl-(3)-acetat bei 450° und 4 l N<sub>2</sub>/Std. im Quarzrohr. Das aus dem Pyrolysat bis 80° abdestillierte Diengemisch (62% d. Th., ber. für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>) wurde mit 5proz. Natriumbicarbonatlösung neutral gewaschen und enthielt neben geringfügigen Verunreinigungen (unter 1%) etwa 61% 2-Äthylbutadien-(1,3), 15% trans- und 24% cis-3-Methylpentadien-(1,3). Während das erstere Isomere bei der Feindestillation in reiner Form erhalten wurde, erfolgte bei den 3-Methylpentadienen-(1,3) eine Anreicherung des jeweiligen Isomeren, was für die Zuordnung jedoch genügte.

2,3-Dimethylbutadien-(1,3) durch Dehydratisierung von Pinakol an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>37</sup>).

Hexadien-(1,3) gemeinsam mit den Hexadienen-(2,4) durch Pyrolyse von Hexen-(2)-yl-(4)-acetat bei 450° und 4 l N<sub>2</sub>/Std., vgl. <sup>38</sup>), s. a. <sup>39</sup>)<sup>40</sup>). Ausbeute an Diolefinemisch 76% d. Th. Durch Feinfraktionierung wurde Hexadien-(1,3) abgetrennt (eine Auflösung des Peaks bei der gaschromatographischen Untersuchung wurde nicht erreicht). Bei den Hexadienen-(2,4) erfolgte eine Anreicherung der einzelnen Isomeren in den Fraktionen, was unter Berücksichtigung des Verhaltens gegenüber Maleinsäureanhydrid<sup>40</sup>) die gaschromatographische Zuordnung erlaubte. Für die Zusammensetzung des Diolefinemisches wurde gefunden: 51% Hexadien-(1,3), 22% trans-trans-Hexadien-(2,4), 22% cis-trans-Hexadien-(2,4) und 5% cis-cis-Hexadien-(2,4)<sup>41</sup>).

Hexadien-(1,2) durch Behandlung von 3-Chlorhexin-(1) mit verkupferem Zinkstaub in Äthanol<sup>42</sup>).

<sup>34</sup>) F. D. ROSSINI in: Physical Chemistry of the Hydrocarbons (Hrsg. A. FARKAS), Vol. I, Academic Press New York 1950, S. 400.

<sup>35</sup>) Org. Synth., Coll. Vol. III, John Wiley & Sons, New York 1955, S. 121.

<sup>36</sup>) B. H. SHOEMAKER u. C. E. BOORD, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1505 (1931).

<sup>37</sup>) Org. Synth., Coll. Vol. III, John Wiley & Sons, New York 1955, S. 313.

<sup>38</sup>) A. J. VAN PELT u. J. R. WIBAUT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **60**, 61 (1941).

<sup>39</sup>) J. REIF, Ber. deutsch. chem. Ges. **41**, 2739 (1908).

<sup>40</sup>) K. ALDER u. W. VOGT, Liebigs Ann. Chem. **571**, 137 (1951).

<sup>41</sup>) Über die stereoisomeren Hexadiene-(2,4) wird später ausführlich berichtet.

<sup>42</sup>) G. F. HENNING u. J. J. SHEEHAN, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1964 (1949).

2-Methylpentadien-(1,3) neben 4-Methylpentadien-(1,3) und geringeren Mengen an anderen  $C_5$ - und  $C_6$ -Diolefinen durch Pyrolyse von 2-Methylpenten-(2)-yl-(1)-acetat bei  $525^\circ$  im Quarzrohr. Ausbeute an Diengemisch 72% d. Th., ber. für  $C_6H_{10}$ , darin Gehalt an 2-Methylpentadien-(1,3) 48% (eine Auflösung des Peaks konnte bei der gaschromatographischen Untersuchung nicht erreicht werden (vgl. 7)) und an 4-Methylpentadien-(1,3) 36%. Durch Feindestillation wurden an den beiden Isomeren angereicherte Fraktionen erhalten. Für 4-Methylpentadien-(1,3) wurde durch partielle Hydrierung der entsprechenden Fraktionen (Aufnahme von 1 Mol  $H_2$ /Mol Dien) in n-Heptan an Pt-schwarz bei Raumtemperatur und anschließende gaschromatographische Analyse der entstehenden Monoolefine der Strukturbeweis erbracht (vgl. dazu<sup>20</sup>).

4-Methylpentadien-(1,3) neben 2-Methylpentadien-(1,3) und geringeren Mengen an anderen Diolefinen auch durch Pyrolyse von 4-Methylpenten-(1)-yl-(3)-acetat bei  $495^\circ$  im Quarzrohr. Ausbeute an Diolfingemisch 56% d. Th., ber. für  $C_6H_{10}$ . Gehalt an 4-Methylpentadien-(1,3) 65%, an 2-Methylpentadien-(1,3) (auch hier wurde mit den verwendeten Flüssigphasen gaschromatographisch keine Auflösung des Peaks erreicht) 16%.

### Cycloolefine $C_6H_{10}$

3-Methylcyclopenten aus 3-Chloreyclopenten und Methylmagnesiumchlorid gemäß<sup>43</sup>).

1-Methylcyclopenten neben Methylencyclopentan durch Pyrolyse von 1-Methylcyclopentylacetat bei  $450^\circ$  im Quarzrohr<sup>44</sup>). Durch Feindestillation wurden die beiden Isomeren in den einzelnen Fraktionen angereichert.

Wir danken dem Leiter des Analytischen Laboratoriums, Herrn Dr. S. RENNHAKE, und dem Leiter des Zentralen Versuchslaboratoriums, Herrn Dr. K. SMEYKAL, für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>43</sup>) G. GRANE, C. E. BOORD u. L. A. HENNE, *ibid.* **67**, 1237 (1945).

<sup>44</sup>) G. EGLINTON u. M. N. RODGER, *Chem. and Ind.* **1959**, 256; W. J. BAILEY u. W. F. HALE, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 653 (1959).

Leuna (Krs. Merseburg), VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.  
Analytisches Laboratorium und Zentrales Versuchslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1962.