

Gaschromatographische Untersuchung der Olefinstruktur mit Hilfe der Quecksilberacetatreaktion *)

VON CLAUD-EBERHARD DÖRING und HERMANN G. HAUTHAL

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Strukturisomere mit verschiedener Stellung einer bestimmten funktionellen Gruppe zeigen sehr oft charakteristische Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies läßt sich zur Zuordnung von bei der Gaschromatographie auftretenden unbekanntem Peaks ausnutzen, indem man die vor und nach einer Konkurrenzreaktion erhaltenen Chromatogramme einer zu untersuchenden Isomerengruppe oder auch eines komplexen Gemisches vergleicht. Als Konkurrenzreaktion für die Bestimmung von Olefinen ist deren Umsetzung mit Quecksilberacetat in Methanol geeignet. Beispiele für die Anwendung dieser Methode werden diskutiert.

Einführung

Für die Zuordnung von unbekanntem Peaks in Gaschromatogrammen stehen im wesentlichen folgende Methoden zur Verfügung:

1. Zusatz von Testsubstanzen zur untersuchten Probe. Die relative Vergrößerung der Peakhöhe durch die Testsubstanz ist eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für die Identität von unbekannter und zuge-setzter Verbindung; das Auftreten eines neuen Peaks schließt diese Identität sicher aus.

2. Auswertung der Retentionsvolumina¹⁾ oder davon abgeleiteter Größen²⁾ als stoffspezifische Konstanten. Dabei wird die Kenntnis des Retentionsverhaltens der unbekanntem (vermuteten) Substanz und einiger Glieder der in Frage kommenden homologen Reihen an mindestens zwei Trennsäulen unterschiedlicher Polarität vorausgesetzt. Bei komplizierten Gemischen ge-

*) Ergebnisse dieser Arbeit wurden auf der Hauptjahrestagung 1962 vorgetragen, welche die Chemische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik vom 21. bis 24. November 1962 in Leipzig abhielt.

¹⁾ A. T. JAMES u. A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.* **50** 679 (1952).

²⁾ A. WEHRLI u. E. KOVATS, *Helv. chim. Acta* **24**, 2709 (1959).

staltet sich dieses Verfahren jedoch schwierig und umständlich, so daß seine Anwendungsmöglichkeit sehr begrenzt ist.

3. Isolierung der dem unbekanntem Peak entsprechenden Substanz am Detektorausgang und Identifizierung durch UV-, IR-³⁾ oder Massenspektroskopie⁴⁾ oder durch selektive chemische Nachweisreaktionen⁵⁾. Diese Verfahren können auch einstufig durchgeführt werden, wenn man beispielsweise ein Massenspektrometer direkt mit der gaschromatographischen Apparatur verbindet⁶⁾, das dann die Funktion eines zweiten, stoffspezifischen Detektors übernimmt. Geringe Probengrößen, schlechte Auflösung der Peaks oder Anwendung destruktiver Detektionsmethoden begrenzen die Anwendbarkeit auch dieser Methodik.

4. Durchführung von charakteristischen Gruppenreaktionen mit dem Analysengemisch und gaschromatographische Analyse vor und nach der jeweiligen Reaktion⁷⁻¹⁰⁾. Das Verschwinden bzw. die charakteristische Veränderung der Lage einzelner Peaks im Chromatogramm identifiziert dann Verbindungen mit bestimmten funktionellen Gruppen. Aus den Retentionsvolumina ergeben sich Hinweise auf die Molekülgröße der gesuchten Substanz.

Auch die letztgenannte Methodik, die in der Ausführung durchweg einfach ist, erweist sich in ihren Anwendungsmöglichkeiten als begrenzt. So sind die Verhältnisse hinsichtlich der anzuwendenden Reaktion komplizierter, wenn ein Gemisch von Isomeren mit derselben funktionellen Gruppe vorliegt. Beispiele hierfür sind die technischen C₆- und C₇-Fraktionen aus der Oligomerisation bzw. Mischoligomerisation von C₃- und C₄-Olefinen sowie die Olefinfraktionen aus der thermischen Paraffin-crackung. Die einfache Anwendung einer Gruppenreaktion, die lediglich das Vorhandensein einer Doppelbindung nachweist, führt hier nicht zum Ziele. Andererseits ist bei der großen Zahl von Isomeren — es existieren 17 bzw. 36 acyclische C₆- und C₇-Monoolefine — schwerlich zu erwarten, daß sich Unterscheidungsmerkmale für jedes einzelne Individuum auffinden lassen. Dagegen erscheint es aussichtsreich, nach Identifizierungsmöglichkeiten für einzelne Strukturtypen zu suchen.

³⁾ D. M. W. ANDERSON, *Analyst* **84**, 50 (1959).

⁴⁾ R. S. GOHLKE, *Analytic. Chem.* **31**, 107 (1959); G. WEYERMÜLLER, *Chem. Processing [London]* **22**, 107 (1959).

⁵⁾ J. T. WALSH u. C. MERRIT, *Analytic. Chem.* **32**, 1378 (1960).

⁶⁾ D. HENNEBERG, *Z. analyt. Chem.* **183**, 12 (1961).

⁷⁾ R. BASSETTE u. C. H. WITHNALE, *Analytic. Chem.* **32**, 1098 (1960).

⁸⁾ R. ROWAN, *ibid.* **33**, 658 (1961).

⁹⁾ L. F. HATCH u. F. J. S. PAYNE, *Ann. New Jersey Acad. Sci.* **72**, 698 (1959).

¹⁰⁾ R. SUFFIS u. D. E. DEAN, *Analytic. Chem.* **34**, 480 (1962).

die Essigsäure und das als Lösungsmittel in großem Überschuß vorhandene Methanol lassen sich durch die Anwendung der Rückspültechnik leicht umgehen. Auf die ausgeprägte Strukturspezifität der Reaktion wiesen besonders SPENGLER und Mitarbeiter¹³⁾ hin. Bei der maßanalytisch verfolgten Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit fanden sie, daß sich die Geschwindigkeiten von Olefinen mit Doppelbindung in 1-, 2- bzw. 3-Stellung ungefähr wie 100:10:1 verhalten und auch eine Verzweigung in Abhängigkeit von ihrer Stellung zur Doppelbindung von charakteristischem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Diese Befunde sind weitgehend unabhängig von der C-Zahl des Olefins. Da SPENGLER und Mitarbeiter¹³⁾ explizit keine Reaktivitätsskala für die von ihnen untersuchten Olefine aufstellten, haben wir zur Beurteilung der Anwendbarkeit der Quecksilberacetatreaktion die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten aller acyclischen und einiger cyclischer Monoolefine C₆ bestimmt.

Im allgemeinen wurden etwa 0,05 bis 0,1 m methanolische Lösungen zweier oder mehrerer Olefine mit einer halbstöchiometrischen Menge methanolischer Quecksilberacetatlösung bei 25° umgesetzt. Als Standardsubstanz dienten geeignete Paraffin- oder Cycloparaffin-Kohlenwasserstoffe. Das Ausgangsgemisch sowie zu verschiedenen Zeiten entnommene Proben des Reaktionsgemisches wurden gaschromatographisch analysiert, wozu verschiedene, der jeweiligen Trennaufgabe angepaßte Trennflüssigkeiten als stationäre Phasen benutzt wurden¹⁴⁾. Die Bestimmung der hier interessierenden Verhältnisse der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten k₂/k₁ erfolgte nach der für Konkurrenzreaktionen gültigen Beziehung¹⁵⁾:

$$\log \frac{[\text{Olefin}_1]}{[\text{Olefin}_1]_0} = \frac{k_2}{k_1} \log \frac{[\text{Olefin}_2]}{[\text{Olefin}_2]_0} \quad (2)$$

Da in Gleichung (2) nur Konzentrationsverhältnisse eingehen, können für die Olefin-Konzentrationen die relativen Peakhöhen der einzelnen Komponenten direkt eingesetzt werden. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten kann rechnerisch gewonnen werden, wozu nur eine Analyse des Reaktionsgemisches erforderlich ist, oder aber graphisch, wozu jedoch mehrere Analysen bei verschiedenen Umsetzungsgraden durchgeführt werden müssen. Zur Identifizierung unbekannter Komponenten genügte die rechnerische Bestimmung der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten.

¹³⁾ G. SPENGLER, H. FRÖMMELE, R. SCHAFF, P. FAUL u. P. LONSKY, *Brennstoff-Chem.* **37**, 47 (1956).

¹⁴⁾ C. E. DÖRING u. H. G. HAUTHAL, *J. prakt. Chem.* [4] **19**, 17 (1963).

¹⁵⁾ Vgl. z. B. T. S. LEE in S. L. FRIESS u. A. WEISSBERGER: *Technique of Organic Chemistry*, Vol. VIII, Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, Interscience Publ. Inc., New York 1953, S. 108.

Tab. 1 gibt einen Überblick über die auf trans-4-Methylpenten-(2) bezogenen Geschwindigkeitskonstanten der acyclischen und einiger cyclischer C₆-Monoolefine.

Die aus wenigstens drei Einzelmessungen erhaltenen Werte entsprechen etwa den von SPENGLER¹³⁾ angegebenen Verhältnissen. Endständige Olefine reagieren am schnellsten, mittelständige am langsamsten. Auch innerhalb der end- und mittelständigen Olefine liegen z. T. beträchtliche Geschwindigkeitsabstufungen vor. Insgesamt entsprechen die erhaltenen Abstufungen nicht in jedem Fall der sich etwa aus der Lage der UV-Absorptionsbanden von Olefin-Jod-Komplexen ergebenden Basizität der einzelnen Olefintypen¹¹⁾.

Abb. 1 veranschaulicht einmal das Prinzip der Konkurrenzreaktion und offenbart zugleich die zwischen endständigen Olefinen bestehenden Geschwindigkeitsunterschiede.

Eine Methylverzweigung an einer end- oder mittelständigen Doppelbindung bewirkt stets eine Erhöhung der Basizität und damit der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies führt zu einer Überlagerung der Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Olefintypen und somit zu einer gewissen Einschränkung des vorgesehenen Anwendungsbereiches. So übertreffen bzw. erreichen 2-Methylpenten-(2) und die 3-Methylpentene-(2) die Geschwindigkeiten von 3- und 4-Methylpenten-(1) sowie von 3,3-Dimethylbuten-(1).

Stark ausgeprägte Unterschiede bestehen jedoch bei end- und mittelständigen Olefinen mit gleichem Kohlenstoff-Skelett.

Beispiele hierfür sind die Stoffpaare n-Hexen-(1)/cis- oder trans-n-Hexen-(2), 2-Methylpenten-(1)/2-Methylpenten-(2) und 4-Methylpenten-(1)/cis- oder trans-4-Methylpenten-(2). Wenig deutlich erscheinen dagegen die Geschwindigkeitsunterschiede zwischen 2- und 3-ständigen Olefinen, was von

Tabelle 1
Relative Reaktionsgeschwindigkeiten
von C₆-Monoolefinen mit Hg(OAc)₂ in
Methanol bei 25°

	rel. RG
A. Acyclische Monoolefine	
2,3-Dimethylbuten-(2)	0,2
trans-4-Methylpenten-(2)	1
cis-4-Methylpenten-(2)	2
trans-Hexen-(2)	2
trans-Hexen-(3)	4
cis-Hexen-(2)	5
cis-Hexen-(3)	6
trans-3-Methylpenten-(2)	10
cis-3-Methylpenten-(2)	13
3-Methylpenten-(1)	15
4-Methylpenten-(1)	18
3,3-Dimethylbuten-(1)	20
2-Methylpenten-(2)	25
n-Hexen-(1)	70
2,3-Dimethylbuten-(1)	130
2-Methylpenten-(1)	470
2-Äthylbuten-(1)	570
B. Cyclische Monoolefine	
3-Methylecyclopenten	11
1-Methylecyclopenten	22
Cyclohexen	22
Methylenecyclopentan	3700

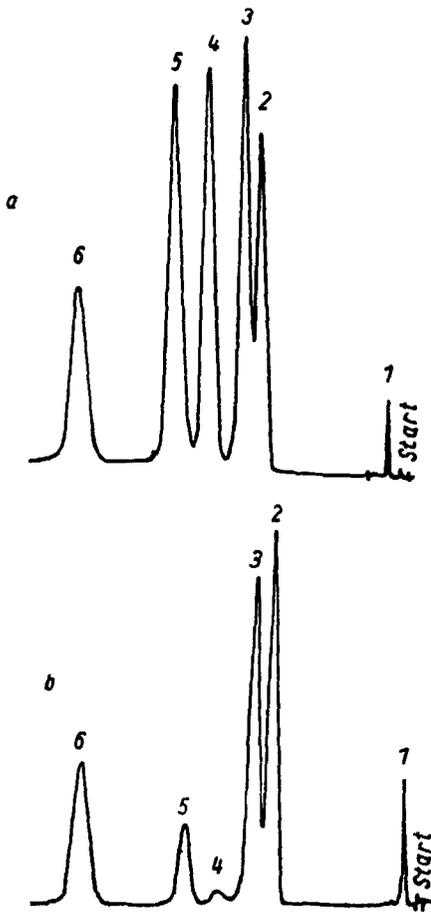


Abb. 1. Prinzip der Konkurrenzreaktion bei der Umsetzung von Olefinen mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$. Gaschromatographische Analyse a) vor, b) nach der Reaktion. Vorsäule zur Entfernung der Reaktionsprodukte und des Lösungsmittels durch Rückspülung: 150 mm Länge, 6 mm Innendurchmesser, 25 Gew.-% Bis(propionitril)-äther auf Sterchamol (0,3 bis 0,5 mm). Trennsäule: 6 m Länge, 6 mm Innendurchmesser, 6 mm Innendurchmesser, Phase: 25 Gew.-% Cyanessigsäureäthylester auf Sterchamol (0,3-0,5 mm). Trägergas: Elektrolytwasserstoff, 6 l/h. Detektor: Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle (W. GIEDE, Berlin-Oberschöneweide). Arbeitstemperatur: 25°C. 1) Luft; 2) n-Hexan; 3) 3-Methylpenten-(1); 4) 2,3-Dimethylbuten-(1); 5) Hexen-(1); 6) 3-Methylcyclopenten

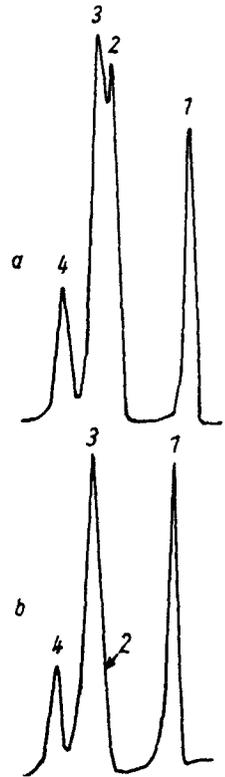


Abb. 2. Gaschromatographische Identifizierung der bei der Pyrolyse von 5-Methylhexyl-(2)-acetat entstehenden Olefine durch Konkurrenz-

Addition von $\text{Hg}(\text{OAc})_2$. Gaschromatographische Analyse a) vor, b) nach der Reaktion. Trennsäule: 10 m Länge, 6 mm Innendurchmesser. Stationäre Phase: 20 Gew.-% 7,8-Benzochinolin auf Sterchamol (0,3-0,5 mm).

- 1) Methylcyclopentan; 2) 5-Methylhexen-(1); 3) trans-5-Methylhexen-(2); 4) cis-5-Methylhexen-(2)

den Befunden SPENGLERS¹³⁾ abweicht. In Ergänzung zu den n-Hexenen-(2) und -(3), die sich nicht wesentlich unterscheiden, wurden die Geschwindigkeiten der 2-Methylhexene-(1), -(2) und -(3) gemessen, wobei sich folgende Verhältnisse ergaben:

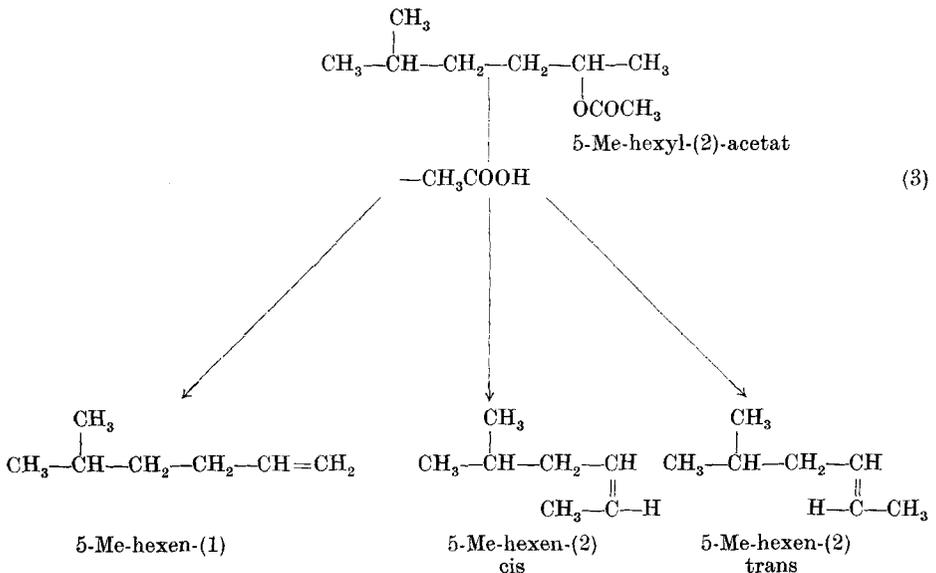
	rel. RG
2-Methylhexen-(1)	300
2-Methylhexen-(2)	3
2-Methylhexen-(3) (cis/trans-Gemisch)	1

Die Unterschiede zwischen 1- und 2-Stellung sind wieder sehr stark, die zwischen 2- und 3-Stellung wenig ausgeprägt.

Die cis-Verbindungen reagieren durchweg schneller als die entsprechenden trans-Isomeren. Bei den cyclischen Olefinen ist die sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit der exo-Doppelbindung des Methylcyclopentans bemerkenswert.

Anwendungsbeispiele

1. Bei der Herstellung von Olefinen durch Esterpyrolyse¹⁶⁾ erfolgt die Eliminierung in bestimmten Fällen unter Bildung verschiedener Olefin-Isomerer. Beispielsweise entstehen bei der Pyrolyse von 5-Methylhexyl-(2)-acetat 5-Methylhexen-(1) sowie cis- und trans-5-Methylhexen-(2):



¹⁶⁾ C. H. DE PUY u. R. W. KING, Chem. Rev. 60, 431 (1960).

Wie die Geschwindigkeit der $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ -Addition zeigte (Abb. 2b), entspricht der zuerst eluierte Peak dem 5-Methylhexen-(1), die nachfolgenden sind die isomeren 5-Methylhexene-(2). Dieses Ergebnis wurde IR-spektroskopisch gesichert.

2. Es wurde versucht, die Methode auf komplizierte Olefingemische anzuwenden.

Abb. 3 zeigt das Chromatogramm der C_7 -Fraktion eines Mischoligomerisats von Propylen und Isobutylen vor und nach der Reaktion mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$. Das Verschwinden zweier Peaks nach der Umsetzung weist auf das Vorliegen endständiger Olefine hin, die durch gezielten Zusatz von Modellsubstanzen als 2,3-Dimethylpenten-(1) und 3-Methyl-2-äthylbuten-(1) identifiziert werden konnten.

3. Von besonderem Interesse ist die Anwendung der Quecksilberacetatreaktion zur Identifizierung cis-trans-isomerer Verbindungen. Die gaschromatographische Unterscheidung dieser Isomeren ist in Abhängigkeit von der relativen Lage ihrer Siedepunkte bisweilen problematisch¹⁴⁾.

Wie bereits erwähnt, reagieren bei der $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ -Addition, wie bei vielen anderen Reaktionen auch, die cis-Isomeren schneller als die entsprechenden trans-Verbindungen. Dieser Sachverhalt ist seit längerem bekannt und verschiedentlich zum Zweck der Zuordnung¹⁷⁾ oder auch zu analytischen Bestimmungen¹⁸⁾ ausgenutzt worden.

Beim Übergang von di- zu trisubstituierten Äthylenen nehmen die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten der cis-trans-Isomeren wohl ab, bleiben aber noch deutlich meßbar.

Die Zuordnung der cis- bzw. trans-Struktur der 3-Methylpentene-(2) war lange Zeit unklar. In einer großen Zahl von Publikationen wird dem

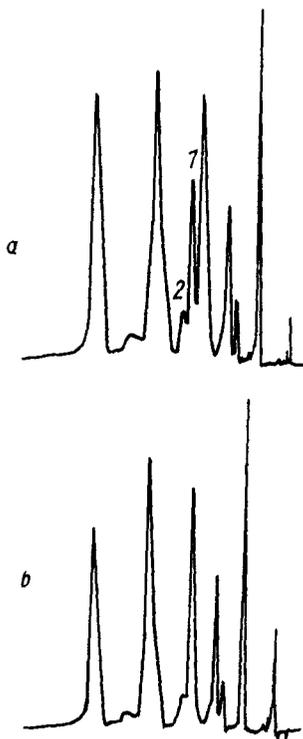


Abb. 3. Gaschromatographische Identifizierung endständiger Olefine in komplexen Gemischen durch Konkurrenz-Addition von $\text{Hg}(\text{OAc})_2$. Gaschromatographische Analyse a) vor, b) nach der Reaktion. Trennsäule vgl. Abb. 2. 1) 2,3-Dimethylpenten-(1); 2) 3-Methyl-2-äthylbuten-(1)

¹⁷⁾ M. H. THOMAS u. F. E. W. WETMORE, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 136 (1941).

¹⁸⁾ W. H. BROWN u. G. F. WRIGHT, *ibid.* **62**, 1961 (1940); TH. CONNOR u. G. F. WRIGHT, *ibid.* **62**, 256 (1940); D. C. DOWNING u. G. F. WRIGHT, *ibid.* **68**, 141 (1946); D. F. KUEMMEL, *Analytic. Chem.* **34**, 1003 (1962).

niedriger siedenden Isomeren die trans-Struktur, dem höher siedenden die cis-Struktur zugeordnet.

Von verschiedenen Seiten¹⁹⁾ werden neuerdings Argumente für die gegenteilige Zuordnung geltend gemacht. Setzt man voraus, daß die $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ -Addition bei cis-Isomeren durchweg schneller verläuft als bei trans-Isomeren, so ist nach den Befunden der vorliegenden Arbeit ein weiteres Argument für die letztere Auffassung gegeben.

4. Eine bei der Auswertung von Chromatogrammen häufig auftretende Frage ist die nach der einheitlichen Zusammensetzung bestimmter Peaks. In diesem Zusammenhang erlaubt Gleichung (2) noch eine interessante Anwendungsmöglichkeit.

Ist Gleichung (2) erfüllt, so erhält man beim graphischen Auftragen entsprechender Wertepaare von

$$\log \frac{[\text{Olefin}_2]}{[\text{Olefin}_2]_0} \quad \text{gegen} \quad \log \frac{[\text{Olefin}_1]}{[\text{Olefin}_1]_0}$$

Linearität.

Fallen nun in einem Peak zwei nicht getrennte Komponenten zusammen, die sich in der Geschwindigkeit der $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ -Addition unterscheiden, so ist zu erwarten, daß an Stelle einer Geraden eine Kurve wie in Abb. 4 erhalten wird.

Der Unterschied in den Neigungen der linearen Abschnitte entspricht dem Geschwindigkeitsunterschied der beiden Komponenten. Am Verhalten des Stoffpaares 2-Methylpenten-(1)/n-Hexen-(1), das an bestimmten Trennsäulen nicht aufgelöst wird, wurden diese Annahmen überprüft. Als Bezugsstoff diente 4-Methylpenten-(1).

Der Abschnitt mit der steileren Neigung entspricht dem 2-Methylpenten(1), der mit der flacheren dem n-Hexen-(1).

Die Methode ermöglicht also die Prüfung bestimmter Peaks auf Einheitlichkeit, vorausgesetzt, daß sich die nicht getrennten Komponenten in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ genügend unterscheiden ($k_2/k_1 > 2$)

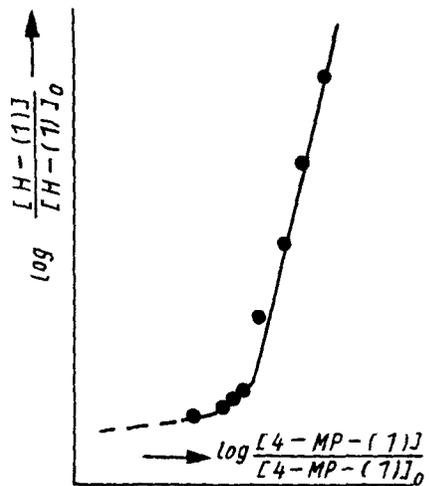


Abb. 4. Prüfung gaschromatographischer Peaks auf einheitliche Zusammensetzung

¹⁹⁾ J. W. COENFORTH, R. H. COENFORTH u. K. K. MATHEW, J. chem. Soc. (London) 1959, 112; R. ONESTA u. G. CASTELFRANCHI, Chim. e Ind. (Milano) 42, 735 (1960); K. W. GREENLEE u. V. G. WILEY, J. org. Chemistry 27, 2304 (1962); s. a. H. F. BARTOLO u. F. D. ROSSINI, J. phys. Chem. 64, 1685 (1960).

und ihr relatives Mengenverhältnis nicht zu sehr verschieden ist. Aus dem Verhältnis der Neigungen der beiden Geraden kann man Aufschluß über die relative Additions geschwindigkeit der im Peak enthaltenen unbekanntes Komponente und somit unter Umständen Hinweise zu ihrer Identifizierung gewinnen.

Die Anwendung des Prinzips der Konkurrenzreaktion auf die gaschromatographische Identifizierung erscheint verallgemeinerungsfähig und sicher auch auf die Aufklärung der Isomerenzusammensetzung von Stoffklassen mit anderen funktionellen Gruppen anwendbar.

Experimentelles

Monoolefine

Zur Darstellung der Monoolefine C_6 s.¹⁴).

2-Methylhexen-(1) aus n-Propylmagnesiumbromid und Methallylchlorid nach ²⁰).

2-Methylhexen-(2) und 2-Methylhexen-(3) (cis-/trans-Gemisch) durch Pyrolyse des Acetats von 2-Methylhexanol-(3)²¹ bei 500° im Quarzrohr²²). Aus 342 g 2-Methylhexyl-(3)-acetat wurden 177 g Kohlenwasserstoffe gewonnen, die laut gaschromatographischer Analyse neben 5% < C_7 66% 2-Methylhexen-(3) und 29% 2-Methylhexen-(2) enthielten. Durch Feindestillation ließen sich 2-Methylhexen-(3) als cis-/trans-Isomere gemisch in reiner Form (Kp_{-760} 86°, $n_D^{20} = 1,4000$, nach²³) Kp_{-760} 86°, $n_D^{20} = 1,399$) und 2-Methylhexen-(2) 99,3proz. (Kp_{-760} 95°, $n_D^{20} = 1,4108$, nach²³) Kp_{-760} 95,41°, $n_D^{20} = 1,4106$) abtrennen.

5-Methylhexen-(1) und cis- und trans-5-Methylhexen-(2) durch Pyrolyse des Acetats von 2-Methylhexanol-(5)²⁴ bei 450° im Quarzrohr²²). Aus 194 g Acetat wurden 93 g, entsprechen 78% d. Th., C_7 -Olefin gemisch erhalten, das nach der gaschromatographischen Analyse aus 41% 5-Methylhexen-(1), 41% trans-5-Methylhexen-(2) und 17% cis-5-Methylhexen-(2) bestand (daneben 1% niedere Kohlenwasserstoffe).

C_7 -Fraktion. Von einem bei 170° und 30 atü an einem Phosphorsäurekatalysator hergestellten Mischoligomerisat aus Propylen und Isobutylen (Molverhältnis etwa 1:1) wurde die Fraktion vom Siedebereich 70–98°, $n_D^{20} = 1,4105$, untersucht.

Beispiel zur Durchführung der $Hg(OAc)_2$ -Addition

Eine 0,066-m-Lösung von $Hg(OAc)_2$ in Methanol (Lösung 1) sowie eine Lösung von 0,1188 g cis-4-Methylpenten-(2) (1,42 mMol), 0,1973 g trans-4-Methylpenten-(2) (2,35 mMol), 0,1972 g 2,3-Dimethylbuten-(2) (2,35 mMol) und 0,1639 g n-Hexan (1,90 mMol) als Standardsubstanz in 10 ml Methanol (Lösung 2) wurden bei 25,0° thermostatiert. Zur Ermittlung der Anfangskonzentrationen wurde Lösung 2 gaschromatographisch an einer 6 m langen Trennsäule mit 20 Gew.-% Isochinolin auf Sterchamol (0,3–0,5 mm) analysiert,

²⁰) J. P. SCHUMACHER u. J. P. WIBAUT, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **72**, 1042 (1953).

²¹) F. C. WHITMORE u. F. JOHNSTON, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 2266 (1938).

²²) Zur Durchführung der Esterpyrolyse vgl. S. 30 in¹⁴).

²³) F. D. ROSSINI et al., *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Pittsburgh 1953, S. 56.

²⁴) M. TUOR, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **202**, 1339 (1936).

wobei das Lösungsmittel durch Rückspülung an einer 15 cm langen, mit 25 Gew.-% Bis(propionitril)-äther auf Sterchamol (0,3—0,5 mm) gefüllten Vorsäule abgetrennt wird. Durch schnelles Vermischen von 6 ml Lösung 1 und 2 ml Lösung 2 wurde die Reaktion in Gang gebracht und nach 10 Minuten eine Probe zur gaschromatographischen Analyse entnommen. Die graphische Auswertung nach Gleichung (2) erfordert die Durchführung mehrerer Analysen zu verschiedenen Reaktionszeiten oder mehrerer Versuche unter Variation der Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner.

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.

Herrn Dipl.-Phys. E. MÜLLER danken wir für die Durchführung der IR-spektroskopischen Untersuchungen und Herrn WERNER PEHLE für die ausgezeichnete experimentelle Mitarbeit.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1963.