

Versammlungsberichte

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Über neuere Arbeiten des Instituts

Mülheim/Ruhr, am 14. Mai 1952

K. ZIEGLER, Mülheim/Ruhr: *Neuartige katalytische Umwandlungen von Olefinen.* (Versuche von *K. Ziegler* und *H. G. Gellert*, zusammen mit *H. Martin*, *K. Nagel* und *K. Zosel*).

Der Vortrag entsprach mit wesentlichen Teilen seines Inhalts dem Vortrag von *K. Ziegler* auf der Tagung der GDCh in Frankfurt/Main am 19. 5. 1952, der in diesem Heft abgedruckt ist.

H. G. GELLERT, Mülheim/Ruhr: Über die Herstellung der Katalysatoren zur Olefin-Umwandlung. (Versuche von K. Ziegler, und H. G. Gellert, zusammen mit H. Martin, K. Nagel und K. Zosel).

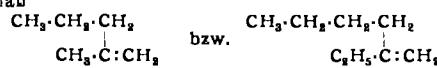
Vortr. gab zunächst einen Überblick über die bisher bekannten Methoden zur Herstellung von Aluminiumtrialkylen und ging dann im einzelnen auf die Vorgänge ein, die in dem Frankfurter Vortrag von K. Ziegler in diesem Heft auf S. 325 beschrieben sind.

H. MARTIN, Mülheim/Ruhr: Zwischenprodukte und Teilreaktionen der neuartigen Katalyse. (Versuche von K. Ziegler, H. G. Gellert und H. Martin).

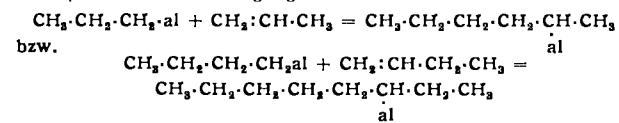
Es wurde ausführlicher über Herstellung und Eigenschaften des Diäthyl-aluminiumhydrids als Prototyp der Dialkyl-aluminiumhydride berichtet, wie sie gemäß dem Hauptvortrag von K. Ziegler bei den neuen katalytischen Reaktionen als Zwischenprodukte auftreten. Mischt man das Hydrid mit Olefinen in einem sog. „Kontraktometer“ (Glaskugel mit langem und mit Skala verschenen Hals) und schmilzt dieses zu, so kann man die Additions geschwindigkeit der Dialkyl-aluminiumhydride an Olefine leicht kinetisch an der Kontraktion verfolgen. Die „Halbwertszeiten“ bei Gegenwart überschüssigen Olefins bei 64° betragen für α -Olefine etwa 10 min. Bei Olefinen mit der Doppelbindung inmitten der Kette sind sie rund 100 mal größer. Kohlenwasserstoffe vom Isobutyle n-Typ (1,1-disubstituierte Äthylen e) verhalten sich den α -Olefinen ähnlich, doch spalten die Additionsprodukte wieder leicht Dialkyhydrid ab, insbes. bei Gegenwart von Olefinen wie Äthylen und Propylen, die eine größere Affinität zur al-H-Bindung haben. Alle im Hauptvortrag im Rahmen der Deutung der Olefin-Dimerisation gemachten Angaben konnten experimentell bestätigt werden.

K. ZOSEL, Mülheim/Ruhr: *Die Konstitution einiger dimerer Olefine. (Versuche von K. Ziegler, H. G. Gellert und K. Zosel).*

Eine sorgfältige Untersuchung des dimeren Propens und n-Butens, hergestellt mit Aluminiumalkylen als Katalysatoren, ergab, daß diese Produkte tatsächlich zum weitaus überwiegenden Teil gemäß



gebaut sind. Feindestillationen der Dimeren selbst oder ihrer Hydrierungsprodukte lehrten, daß normalketige Kohlenwasserstoffe, die den Primärvorgängen



entsprechen würden, nur in Mengen von 1-5 % gebildet werden. Auch eine Wanderung der Doppelbindung in den verzweigt-kettigen Hauptprodukten der oben angegebenen Konstitution findet höchstens in ganz untergeordnetem Maße statt, wie durch Ozon-Abbau bewiesen werden konnte.

Die Dimeren aus Penten-(1) und Penten-(2) wurden durch Umwandlung in identische und zur Kennzeichnung geeignete kristalline Produkte als gleich gebaut erkannt. Die auf Versuche von K. Meyer im M.P.I. für Kohlenforschung zurückgehende Kennzeichnungsmethode bestand in der Addition von Thioglykolsäure an die Olefine und Umwandlung der Additionsprodukte in kristalline Benzylthiuroniumsalze.

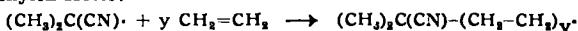
H. SAUER, Mülheim/Ruhr: *p-Xylo aus Buten bzw. Äthylen.*
(Nach Erfahrungen von H. Koch auf eine Anregung von K. Ziegler, bearbeitet von H. Sauer).

Es wurde im einzelnen über die am Ende des Zieglerschen Vortrags beschriebenen Versuche zur Darstellung von C_8 -Aromaten aus dimerem Buten bzw. tetramerem Äthylen an Cr_3O_3 -Kontakten berichtet. Die Trennung der Aromatisierungsprodukte dieser C_8 -

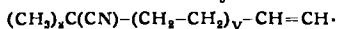
Olefine in die Komponenten ist, da m-XyloL fehlt, außerordentlich einfach. Es genügt eine Kombination von Tieftkühlung und Destillation. Schon die zuerst etwa 50 % aromatisierten Rohkatalysate scheiden beim Tieftkühlen kristallisiertes p-XyloL aus; vollständiger wird die Abtrennung, wenn zunächst die noch nicht umgesetzten Aliphaten abdestilliert werden und der Rückstand, mit Methanol vermischt, ausgefroren wird. Äthylbenzol und o-XyloL lassen sich durch Destillation trennen. Gesamtbilanz: 55 % p-XyloL, 26 % o-XyloL, 19 % Äthylbenzol, kein m-XyloL.

K. MEYER, Mülheim/Ruhr: Die Wirkung des Acetylens auf die durch Radikale ausgelöste Polymerisation des Äthylens.

Durch die Polymerisation von Äthylen-Acetylen-Gasmischungen (mit maximal 25 Vol-% Acetylen) unter Drucken von 400–500 atm. und bei einer Temperatur von 60–65° C in Gegenwart von Azoisobuttersäure-nitril als Radikal-Erreger sowie Benzol als indifferentem Lösungsmittel wird festgestellt, daß das Acetylen die Polymerisation des Äthylens unter Verkleinerung des mittleren Molekulargewichts und Verringerung der Ausbeute des anfallenden Polymerisats stark inhibiert. Das Acetylen baut sich dabei unter Bildung ungesättigter Gruppierungen in die Polymermolekeln ein. Die Untersuchung vor allem des Polymerisats aus dem Gasgemisch 75 Vol-% Äthylen und 25 Vol-% Acetylen mit dem Ultrarotspektrophotometer, die Reaktionen mit z. B. Brom, Jod, Ozon, Thioglykolsäure, Benzopersäure u. a. sowie N-Analyse und Bestimmung des mittleren Molekulargewichts ergeben, daß diese ungesättigten Gruppierungen mittel- und endständige olefinische Doppelbindungen darstellen. Die Fixierung von Maleinsäure-anhydrid bei erst 200° C, d. h. im Temperaturgebiet der substituierten Addition in Allyl-Stellung beweist, daß konjugierte Doppelbindungen nicht vorliegen. Auf Grund der Versuchsergebnisse wird folgender Reaktionsmechanismus diskutiert: Das Isobuttersäurenitril-Startradikal wirkt als Erreger für das Wachstum der Äthylen-Kette:



Dies gebildete Makroradikal reagiert mit einer Acetylen-Molek ℓ unter Bildung eines substituierten Vinyl-Radikals:



das dann entweder wieder eine Poly-Äthylen-Kette anlagert und wieder mit einer Acetylen-Moleköl reagiert oder sich durch ein H-Atom absättigt, das vermutlich einer Äthylen-Moleköl selbst entrissen wird. Da nach jeder dieser Acetylen-Anlagerungen der Bruchteil der durch H-Fixierung absterbenden Polymerisationszentren relativ groß (in der Größenordnung von $\frac{1}{2}$) ist, muß das Kettenwachstum sehr rasch zum Stillstand kommen. Von den durch den Wasserstoff-Entzug neu entstandenen ($-\text{CH}=\text{CH}_2$?) Radikalen konnte nichts wiedergefunden werden. Jedenfalls scheinen diese ihrerseits eine Polymerisation des Äthylen nicht anzuregen.

E. G. HOFFMANN, Mülheim/Ruhr: Erste Anwendungen des Infrarotspektrometers in der Laboratoriumspraxis des Instituts

Es wurde das Prinzip der Deutung von Infrarotspektren dargelegt und an ausgewählten, in den letzten Monaten im Institut bearbeiteten Problemen gezeigt, welche Bedeutung die Infrarotspektroskopie für die Tagesarbeit im Laboratorium besitzt. Die Beispiele betrafen: 1) Bestimmung von Art und Lage der Doppelbindung in Olefinen (Beispiele aus dem Bereich der neuen Reaktionen mit Al-alkylen); 2) Konstitutionsermittlung und Endgruppenbestimmung von Polymerisaten (Beispiele: Produkte aus der Arbeit von K. Meyer); 3) Reinheitsprüfung von technischen Gasen (\AA thylen); 4) Quantitative Analyse von Isomergemischen (n- und sek. Butylchlorid, 2,4- und 2,5-Dimethylhexan).

K. H. ZIESECKE, Wanne-Eickel: Umwandlung von Alkoholen in die nächsthöheren Homologen mit Kohlenstoff und Wasserstoff

Es wurde über eine Arbeit berichtet, bei der es möglich war, Alkohole in die nächsthöheren Homologen umzuwandeln unter Verwendung von Kobalt als Katalysator bei Temperaturen um 200°C und Drücken bis 1200 atm Kohlenoxyd + Wasserstoff.

Bei den meisten Versuchen wurde Methanol verwendet, bei dem es im günstigsten Falle gelang, etwa 70% C₃-Verbindungen, d. h. Äthanol, Essigsäure und Acetate zu erhalten.

Die Reaktion ging z. T. beträchtlich über das nächsthöhere Homologe hinaus. Die Umsetzungsgeschwindigkeit nahm jedoch bei den primären Alkoholen mit steigender Kettenlänge ab. Die sekundären und tertiären Alkohole dagegen reagierten, anscheinend unabhängig von ihrer Kettenlänge, sehr gut. Als Nebenprodukte entstanden z. T. bei diesen Umsetzungen Aldehyde, Äther, Ester und Säuren sowie Äther des Äthylenglykols.

Die cyclischen Alkohole wie Benzylalkohol und Cyclohexanol ließen sich in β -Phenyl-äthylalkohol bzw. Cyclohexyl-carbinol umwandeln.

Bei der Benzylalkohol-Umsetzung trat die leichte Hydrierung zum Toluol als unangenehme Nebenreaktion auf. Selbst bei Verwendung von Kohlenoxyd und Wasser an Stelle von Kohlenoxyd und Wasserstoff wurden große Mengen an Toluol im Reaktionsprodukt gefunden. Ebenfalls verwandte Ketone reagierten über ihre Hydrierungsprodukte, die entsprechenden sekundären Alkohole.

Da als wirksame Kontakt-Komponente der Kobalt-carbonylwasserstoff angesehen wurde, war es gleichgültig, in welcher Form das Kobalt angewendet wurde, da sich in jedem Falle unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylwasserstoff aus den Kobalt-Verbindungen bildete. Eisen als Katalysator war für diese Umsetzungen unwirksam.

Entsprechend den entstandenen Reaktionsprodukten wurde angenommen, daß die Umsetzung der Alkohole vorwiegend nach einer intermediären Dehydratisierung zu den entsprechenden Olefinen nach Art der Oxo-Synthese abläuft, und daß die um 1 C-Atom längeren Aldehyde in gleicher Reaktion zu den Alkoholen hydriert wurden.

Auf einige ähnliche, z.T. kurz vor und zum Teil nach Beendigung der Versuche bekanntgewordene Arbeiten anderer Autoren wurde verwiesen¹⁾.

H. KOCH, Mülheim/Ruhr: *Alkylierung mit Fluorwasserstoff*.

Unter dem Verfahren, mit deren Hilfe die auch heute noch ständig wachsende Nachfrage nach hochklopffesten Flugkraftstoffen befriedigt werden kann, steht die katalytische Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen an erster Stelle. Der Alkylat-Anteil in den Flugbenzinzen beträgt je nach den Anforderungen bis zu 70 %, wobei die Gesamtproduktion an diesen Kraftstoffen in den USA im zweiten Weltkrieg bis auf rund 25 Mill. Tonnen jährlich gesteigert wurde.

Die Entdeckung der günstigen Eigenschaften, die Fluorwasserstoff als Alkylierungskatalysator besitzt, bildete den Gegenstand des US-Patentes 2267730 vom 31. 12. 1938 der Universal Oil Products Comp. und unabhängig davon das D.R.P. 742578 der Studien- und Verwertungsgesellschaft m. b. H. Mülheim-Ruhr, der Trägerin der verwertbaren Erfindungen des M. P. I. -(bzw.

¹⁾ DPA. 489 764 vom 7. 7. 1941. O. Hecht u. H. Kröper, Naturforsch. u. Med. in Deutschland 1939-46, Bd. 36, Präparative organische Chemie I, 136. I. Wender, R. Levine u. M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc. 71, 4160/61 [1949]. I. Wender, R. A. Fratedel u. M. Orchin, Science [New York] 113, 206/07 [1951].

K. W. I.) für Kohlenforschung vom 12. 7. 1939. In den USA begann man bereits Ende 1942 mit der großtechnischen Produktion nach dem HF-Verfahren und setzte dafür bisher insgesamt 78 Reaktionskammern in Betrieb. In ihnen verläuft die Umsetzung bei 35-40° C bei einem Mischungsverhältnis von Isoparaffin zu Olefin zwischen 5:1 und 10:1, wobei etwa gleiche Mengen Fluorwasserstoff und Kohlenwasserstoffe intensiv durchmischt werden.

Die eigenen Versuche im Mülheimer Kohlenforschungsinstitut führten zur Entwicklung einer kontinuierlichen Arbeitsweise unter Druck, nach der die Alkylierung bei Temperaturen zwischen -20° und 200° untersucht wurde. Die Zusammensetzung der Alkylate in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen sowie von der Wahl der Ausgangskohlenwasserstoffe wurde eingehend untersucht und vermittelte einen Einblick in den Reaktionsmechanismus. Hierfür waren besonders auch die mit einheitlichen Naphthenen durchgeführten Versuche aufschlußreich.

H. van RAAV, Mülheim/Ruhr: *Über Fortschritte auf dem Gebiete der Feinfractionierung im Laboratorium*.

Nach Erläuterung der wachsenden Bedeutung der Laboratoriumsfeinfractionierung für Forschung und Betrieb und der Zusammenhänge zwischen der Siededifferenz der Gemischkomponenten und der zur Trennung notwendigen theoretischen Bodenzahl wurden die Entwicklungsaarbeiten im M. P. I. für Kohlenforschung geschildert. Die Verbesserung der bereits früher von H. Koch, F. Hilberath und F. Weinroter beschriebenen Anordnung²⁾ führte zur Konstruktion von Drehbandkolonnen auch für Vakuum- bzw. Tieftemperaturbetrieb, deren Trennwirkung einem Bodenwert von rd. 2,5 cm entspricht. Die Verwendung des neuen Spiraldrehbandes ermöglicht auch im Vakuum noch einen sehr guten Trenneffekt. Die Beschreibung der drei z. Zt. in Betrieb befindlichen Drehbandkolonnen-Typen wurde durch Angaben über Vakuumeinrichtung, Betriebsweise und Anwendungsbeispiele ergänzt.

Für die Steigerung der Wirksamkeit der Füllkörper-Kolonnen war die Verbesserung der bekannten 2x2 mm Drahtwendel-Füllkörper wesentlich, die durch Dehnung der Spiralen auf einen gewissen Windungsabstand erreicht wurde. Eine mit diesen Spiralen gefüllte 2 m hohe Kolonne von 25 mm Ø zeigte bei der Testung mit n-Heptan-iso-Octan unter totalem Rückfluß eine Trennleistung entspr. 206 theoretischen Böden; unter Betriebsbedingungen betrug die vergleichsweise theoretische Bodenzahl noch ca. 150. Angaben über Fluten und Einfahren der Kolonnen, Vakuum-Einrichtung und sonstiges Zubehör sowie einige Anwendungsbeispiele vervollständigten die Ausführungen.

Abschließend wurde die sorgfältige Überprüfung des α -Wertes für das Testgemisch n-Heptan-Methylcyclohexan (wahrscheinlichster Wert 1,072 bei 760 Torr) sowie die Anwendung weiterer Testgemische für Normaldruck und Vakuum erwähnt.

[VB 379]

²⁾ Chem. Fabrik 14, 387 [1941].

120. Kongreß der American Chemical Society und der 12. Internationale Kongreß für reine und angewandte Chemie

vom 8.-18. 9. 1951 in New York

Eine glanzvolle internationale Chemikertagung von bisher unerreichtem Umfang fand vom 3. September bis 13. September 1951 in New York statt. 18000 Chemiker und Chemicingenieure aus 42 Staaten trafen sich zur Herbstsitzung der „Amerikanischen Chemischen Gesellschaft“, um das 75. Jubiläum der Gesellschaft zu feiern. Die Gesellschaft wurde 1876 in New York gegründet — an der Gründungsstelle wurde jetzt eine Gedenktafel errichtet — und hat heute mehr als 66000 Mitglieder. An diese Tagung schlossen sich die 16. Konferenz der „Union für reine und angewandte Chemie“ und der 12. „Internationale Kongreß für reine und angewandte Chemie“ an. Die Anzahl der nichtamerikanischen Teilnehmer an der Tagung dürfte sich auf 3-4000 belaufen haben, unter ihnen etwa 30 Teilnehmer aus Westdeutschland. Mehrere von ihnen hielten Vorträge. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker war durch Prof. Dr. H. Butenandt vertreten.

An die Tagungen schlossen sich Exkursionen an¹⁾, bei denen auf einer vierwöchigen Rundreise Industrie- und Hochschullaboratorien besucht wurden. Dazu waren 300 jüngere Chemiker aus etwa 50 Ländern eingeladen, auch mehrere Deutsche.

Ferner beging im Anschluß an die Tagung das „National Bureau of Standards“ in New York die Feier des 50 jährigen Bestehens. Sowohl die „Amerikanische Chemische Gesellschaft“,

als auch die „Internationale Union für reine und angewandte Chemie“ hatten — soweit als möglich — Referate der Vorträge zusammengefaßt herausgegeben, so daß den Teilnehmern die Auswahl der zu hörenden Vorträge erleichtert wurde. Insgesamt wurden etwa 1650 Vorträge gehalten. — Durch die freundliche Hilfe einiger Teilnehmer sind wir in der Lage, eine kleine Auswahl von Vorträgen wiederzugeben, die besonderes Interesse fanden.

F. A. PANETH, Durham (England): *Die chemische Erforschung der Stratosphäre*.

Während man früher aus theoretischen Gründen annahm, daß infolge der Trennung durch die Gravitationskraft der Anteil der leichteren Bestandteile der Atmosphäre mit der Höhe zunehmen würde, ergaben mit zuverlässigeren Methoden vor dem letzten Weltkrieg durchgeführte Analysen, daß bis zu 25 km Höhe die prozentuale Zusammensetzung der stratosphärischen Luft nicht merklich von derjenigen der Bodenatmosphäre verschieden ist. Es erscheint möglich und sogar wahrscheinlich, daß in größeren Höhen die Durchmischung der Atmosphäre durch Turbulenz aufhört, und die Trennung durch die Schwerkraft wirksam zu werden beginnt. Je größer die Höhe, desto schwieriger wird die Probenahme und desto empfindlicher müssen die verwendeten Analysenmethoden sein, da nur sehr kleine Luftmengen zur Untersuchung erhalten werden können.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 113 [1952].