

GERHARD ÖHLMANN, EDGAR SCHRÖDER und EBERHARD LEIBNITZ

Über die Bildung von Ketonen bei der Gasphasenoxydation von n-Heptan im Tieftemperaturgebiet

Aus dem Institut für Verfahrenstechnik der Organischen Chemie, Leipzig,
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Eingegangen am 29. Juni 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Durch gaschromatographische Analyse wird nachgewiesen, daß bei der Gasphasenoxydation von n-Heptan bei 215 und 235° erhebliche Mengen Aceton, Methyläthylketon und Methylpropylketon entstehen. Die langsame Oxydation führt zu einem Überschuß der Ketone im Vergleich zu den höheren Aldehyden, während im Kaltflammengebiet die höheren Aldehyde gegenüber den Ketonen überwiegen. Es wird versucht, eine Erklärung für die Bildung niederer Ketone aus höheren unverzweigten Kohlenwasserstoffen zu geben.

Bereits seit einigen Jahrzehnten ist die Oxydation von Kohlenwasserstoffen in den verschiedensten Temperaturbereichen Gegenstand intensiver experimenteller Untersuchungen. Der Chemismus hat sich als außerordentlich kompliziert erwiesen und kann auch heute noch nicht als völlig geklärt angesehen werden. Einer der Gründe hierfür muß zweifellos in der Vielzahl der bei der Oxydation entstehenden Zwischenprodukte gesehen werden. Bekanntlich handelt es sich bei relativ niedrigen Temperaturen vorwiegend um sauerstoffhaltige Verbindungen wie Hydroperoxyde, Aldehyde, Alkohole und Ketone, während bei höheren Temperaturen auch niedere Kohlenwasserstoffe und vor allem Olefine beobachtet werden.

Über die Entstehung dieser verschiedenen Verbindungsklassen herrscht heute in der Literatur weitgehende Übereinstimmung. Die für die Bildung der Hydroperoxyde, Alkohole und Aldehyde vorgeschlagenen Elementarreaktionen, deren tatsächlicher Verlauf auf Grund experimenteller Untersuchungen sehr wahrscheinlich wird, treffen gleicherweise auf die Oxydation von verzweigten wie von geradkettigen Paraffinen zu.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Ketonen. Seit der Veröffentlichung der inzwischen allseitig als unzulänglich erkannten Theorie der destruktiven Oxydation durch J. C. POPE, F. J. DYKSTRA und G. EDGAR¹⁾ hat sich im Schrifttum bis heute die Ansicht erhalten, daß die intermediäre Bildung von niederen Ketonen aus höheren Kohlenwasserstoffen an die Anwesenheit tertiärer Kohlenstoffatome im Molekül des oxydierten Kohlenwasserstoffes gebunden ist^{2,3,4)}. Die erwähnten Autoren sehen die Ursache für die relativ hohe Oxydationsbeständigkeit der Isoparaffine gerade in der Ketonbildung an den Verzweigungsstellen der Kohlenstoffkette. Tatsächlich existieren auch bis heute keine Vorstellungen über Elementarreaktionen, nach denen das Vorhandensein solcher niederer Ketone im Gemisch der Oxy-

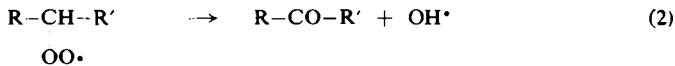
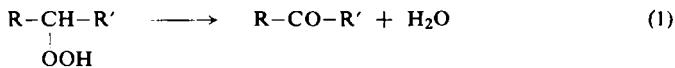
¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **51**, 1875, 2203, 2213 [1929].

²⁾ C. F. CULLIS, Trans. Faraday Soc. **45**, 709 [1949].

³⁾ C. F. CULLIS, F. R. T. HARDY und D. W. TURNER, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **244**, 573 [1958].

⁴⁾ A. D. WALSH, Trans. Faraday Soc. **42**, 269 [1946]; **43**, 297 [1947].

dationsprodukte normaler Kohlenwasserstoffe zumindest denkbar wäre. Solange die Analyse der Ketone bei der Oxydation von Normalparaffinen⁵⁾ nur summarisch erfolgte, verblieb als einzige Möglichkeit, ihre Entstehung zu deuten, die Annahme einer Dehydratation sekundärer Hydroperoxyde oder des Zerfalls sekundärer Peroxydradikale. Nach A. D. WALSH⁴⁾ kann man sich diese Reaktionen folgendermaßen vorstellen:



Charakteristisch für beide Prozesse ist jedoch die Erhaltung des ursprünglichen Kohlenstoffsskeletts; es entstehen immer nur Ketone, die genau so viel Kohlenstoffatome enthalten, wie im Ausgangskohlenwasserstoff vorhanden waren.

Durch Anwendung der Gaschromatographie auf die Analyse von Oxydationsprodukten der Kaltflammenverbrennung von n-Hexan konnte G. KYRYACOS⁶⁾ vor kurzer Zeit jedoch die Anwesenheit von Aceton und Methyläthylketon nachweisen, ohne aber die Tatsache näher zu erörtern.

Bei unseren eigenen Untersuchungen über die Oxydation von n-Heptan fanden wir ebenfalls durch Anwendung der Gas/Flüssigkeits-Chromatographie beträchtliche Mengen niederer Ketone neben den höheren Aldehyden.

Die Oxydation erfolgte im statischen System sowohl im Gebiet der langsamen Oxydation bei 215° als auch im Kaltflammenbereich bei 235°.

Das Reaktionsgefäß bestand aus Rasothermglas und besaß einen Durchmesser von 42 mm. Zur Probenentnahme wurde die Reaktion unterbrochen und das gesamte Reaktionsgemisch in flüssiger Luft ausgefroren. Bei Raumtemperatur bestand das flüssig gewordene Gemisch aus einer wäbrigten und einer Kohlenwasserstoffphase, die getrennt gaschromatographisch untersucht wurden. Zur Analyse selbst fand eine 10 m lange Säule mit 15% Polyäthylen-glykol-400 + 1.5% Silbernitrat auf Sterchamol Verwendung. Der geringe Zusatz von Silbernitrat brachte eine merkliche Verminderung der sonst bei den Aldehyden im Chromatogramm auftretenden „Schwänze“ mit sich. Eine Säulentemperatur von 70° gestattete noch eine genügende Auf trennung der Komponenten. Als Detektor diente eine Wärmeleitfähigkeitszelle. Zuvor war der Heptanüberschuß auf einer Silikonölsäule gaschromatographisch abgetrennt worden; danach wurde das Gemisch mit Hilfe einer beheizten Gasschleife auf die oben genannte Säule aufgetragen.

Die gefundenen Analysenwerte (Tab. 1–3) sind Mittelwerte aus mehreren Parallelversuchen. Abbild. 1 und 2 zeigen als Beispiele zwei der erhaltenen Gaschromatogramme.

Die qualitative Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte durch Vergleich der gefundenen Retentionszeiten mit denen von Testsubstanzen und Zusatz jeweils einer Testsubstanz zum Oxydationsgemisch. In allen Fällen stimmten die Retentionszeiten sehr gut überein. Auch beim Ausfrieren der einzelnen Komponenten und ihrer Übertragung auf drei verschiedene Säulen (β,β'-Dicyan-diäthyläther, Hexa-

5) F. H. GARNER, R. LONG und R. G. TEMPLE, Trans. Faraday Soc. **49**, 1193 [1953].

6) Analytic. Chem. **31**, 2, 222 [1959].

äthylenglykol-dimethyläther, Silikonöl OE 4018/50D) ließ sich eine gute Übereinstimmung der Retentionszeiten mit denen der Testsubstanzen feststellen. Methylpropylketon und Diäthylketon waren jedoch auf keiner der Säulen zu trennen. Erst die massenspektrometrische Analyse dieser Komponente erbrachte den eindeutigen Beweis, daß der entsprechende Berg im Chromatogramm dem Methylpropylketon entspricht.

Tab. 1. Langsame Oxydation von n-Heptan:O₂, 1:1, 215°, p = 200 Torr

Zeit der Proben-entnahme in Min.	Flächenprozente, bez. auf die Summe aller identifizierten Carbonylverbindungen						Summäre Flächenprozente	
	% Acet-aldehyd	% Propion-aldehyd	% Butyr-aldehyd	% Aceton	% Methyl-äthyl-keton	% Methyl-propyl-keton	% Aldehyde	% Ketone
1.5	12	2.5	1.5	22.5	39.5	22	16	84
2.45	10	6	3	18.5	31.5	31	19	81
10	8	6.5	3.5	19.0	30	33	18	82

Tab. 2. n-Heptan:O₂, 1:1, 235° Kaltflammengebiet, p = 100 Torr

Zeit der Proben-entnahme in Min.	Flächenprozente, bez. auf die Summe aller identifizierten Carbonylverbindungen						Summäre Flächenprozente	
	% Acet-aldehyd	% Propion-aldehyd	% Butyr-aldehyd	% Aceton	% Methyl-äthyl-keton	% Methyl-propyl-keton	% Aldehyde	% Ketone
0.5*)	28.5	18.5	10	16	17	10	57	43
5*)	24	20	13	17	15	11	57	43

*) nach kalter Flamme

Tab. 3. Langsame Oxydation von n-Heptan

T °C	Zeit (Min.)	KW: O ₂	Flächenprozente, bez. auf die Summe aller identifizierten Carbonylverbindungen						Summäre Flächenprozente		
			% Acet-aldehyd	% Propion-aldehyd	% Butyr-aldehyd	% Aceton	% Methyl-äthyl-keton	% Methyl-propyl-keton	% Aldehyde	% Ketone	
			210	25	1:4	17	2	1	33	26	21
215	10	1:1*)	22.5	5.5	1	28	21	22	22	29	71

*) Probe aus wässriger Schicht entnommen

Die weniger eindeutige quantitative Auswertung wurde durch Berechnung der Bergflächen vorgenommen, ohne jedoch die Eichfaktoren der einzelnen Komponenten zu bestimmen. Die Werte in den Tabellen 1–3 sind deshalb nur grob, weshalb auch ihre Angabe in Flächenprozenten vorgezogen wurde.

Nicht ausgeschlossen ist auch die Anwesenheit noch höherer Aldehyde und Ketone*). Leider gelang es bisher nicht, diese zu identifizieren. Der dadurch bedingte Fehler dürfte aber sehr klein sein, da sie in wesentlich geringeren Konzentrationen auftreten.

*) Formaldehyd, der an sich in relativ großen Mengen vorhanden ist, konnte gaschromatographisch nicht identifiziert werden.

Ein Vergleich der Flächenprozente der summaren Aldehyde und Ketone läßt kaum Zweifel daran, daß die Ketonbildung zumindest während der langsamen Oxydation eine keineswegs untergeordnete Rolle spielt. Die zu den einzelnen Zeitpunkten ge-

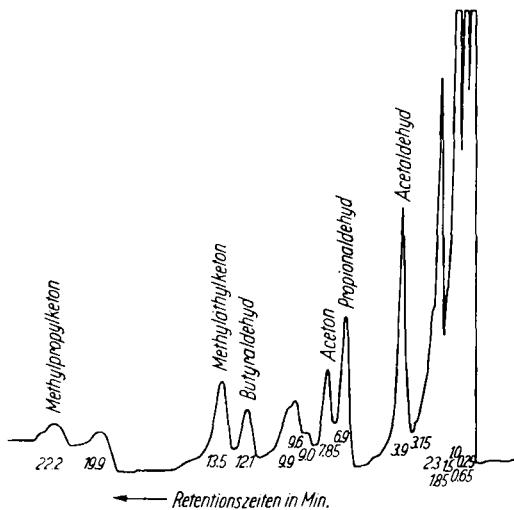


Abbildung 1. Oxydationsprodukte von n-Heptan im Kaltflammengebiet. Reaktionstemperatur: 235°, $p = 100$ Torr, Reaktionszeit: 5 Min., Säule: 15% PG 400 + 1.5% Ag NO₃, 10 m, 70°, Trägergas: H₂ 60 ccm/Min.

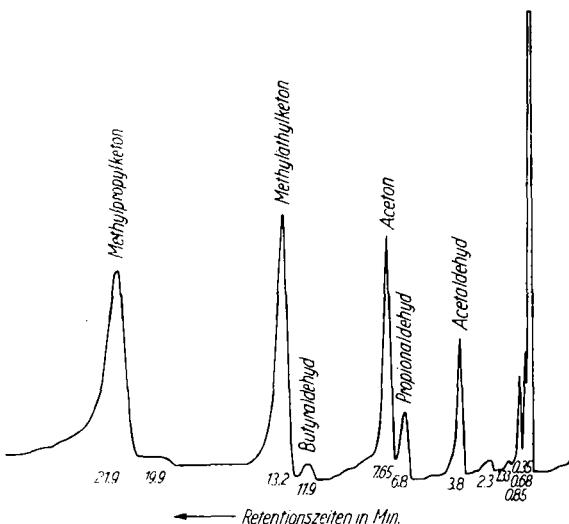


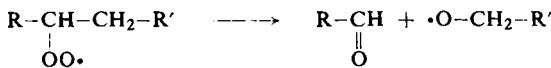
Abbildung 2. Oxydationsprodukte der langsamen Oxydation von n-Heptan. Reaktionstemperatur: 215°, $p = 200$ Torr, Reaktionszeit: 10 Min., Säule: 15% PG 400 + 1.5% AgNO₃, 10 m, 70°, Trägergas: H₂ 60 ccm/Min.

fundenen Konzentrationen beider Verbindungsklassen sind natürlich kein Maß für ihre Bildungsgeschwindigkeiten; die Aldehyde werden sicherlich wesentlich schneller

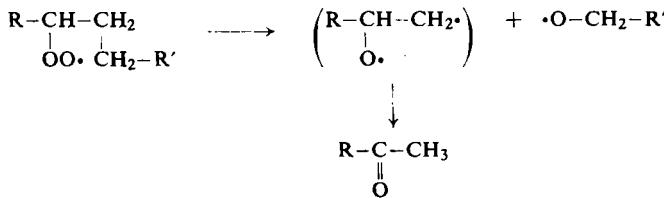
weiter oxydiert als die Ketone. Sehr interessant erscheint uns auch die offensichtliche Verschiebung des Aldehyd/Keton-Verhältnisses im Kaltflamengebiet zugunsten der Aldehyde.

Man könnte zunächst meinen, daß die Ketone erst in einem späteren Stadium des Reaktionsverlaufes aus niederen Alkyradikalen entstehen. Da diese jedoch primären Charakter besitzen⁴⁾, müßte man dann eine Isomerisierung der Hydroperoxyde bzw. der Hydroperoxydradikale aus primären in sekundäre voraussetzen. Solche Isomerisierungen werden aber im allgemeinen erst bei höheren Temperaturen für möglich gehalten⁷⁾. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ließe sich das auch kaum mit der Analyse des Reaktionsgemisches nach der noch relativ kurzen Reaktionszeit von 1.5 Min. vereinbaren. Schon hier überwiegt die Anhäufung der Ketone.

Es liegt deshalb nahe, ähnlich wie bei den Aldehyden, die Bildung der Ketone bereits aus den ersten Oxydationsprodukten des n-Heptans anzunehmen, d. h. aus den Heptanhydroperoxyden oder ihren Radikalen. Die primäre Aldehydbildung läßt sich bekanntlich selbst bei relativ niedrigen Temperaturen⁷⁾ durch folgende Reaktion wiedergeben:



Ist nun die Kohlenstoffkette lang genug, so kann die freie Sauerstoffvalenz auch mit weiter entfernten Kohlenstoffatomen in Wechselwirkung treten und analog zu dem obigen Schema den Riß der Kohlenstoffkette an einer anderen Stelle verursachen. Erfolgt dabei gleichzeitig der Übergang des H-Atoms von dem mit dem Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatom zur Spaltstelle, so würde die Bildung von Ketonen verständlich:



In Abhängigkeit davon, ob der Primärangriff des Sauerstoffes in 2-, 3- oder 4-Stellung erfolgt, müßten so Aceton, Methyläthylketon und Methylpropylketon entstehen, die ja gefunden wurden. Vielleicht bietet sich hierdurch eine Möglichkeit an, auch die Bildung der von KYRYACOS⁶⁾ beobachteten Epoxyde zu erklären. Das in Klammern angegebene Biradikal, das man sich nur im Übergangskomplex vorzustellen hätte, könnte ja ebenfalls zur Epoxydbildung führen. Leider war es bis jetzt noch nicht möglich, bei unseren Versuchen alle im Chromatogramm auftretenden Berge zu identifizieren, so daß wir noch keine Aussage über die Anwesenheit von Epoxyden machen können. Tritt die freie Sauerstoffvalenz mit noch weiter entfernten Kohlenstoffatomen in Wechselwirkung, so wäre auch die Bildung cyclischer Äther

⁷⁾ N. N. SEMENOV, „Über einige Probleme der chemischen Kinetik“, russ., Moskau 1958.

mit einer C=C-Doppelbindung denkbar, da diese möglicherweise energetisch begünstigter ist als der Zerfall in die entsprechenden Ketone.

Tatsächlich fanden wir ja auch nur Methylketone. Die Entstehung von ungesättigten sauerstoffhaltigen Ringverbindungen wurde bereits von A. R. UBBELOHDE⁸⁾ in Betracht gezogen.

Darüber hinaus sind wiederholt Hydrofuran- oder Hydropyranderivate als Zwischenprodukte der Oxydation nachgewiesen worden^{8,9)}. Wenn diese auch aus Hydroperoxyden entstanden sein können, so zeugt doch ihre Anwesenheit von der prinzipiellen Möglichkeit des Ringschlusses.

Auf Grund dieser Erörterungen wäre es denkbar, daß als Resultat des Peroxyd-radikalzerfallen nicht nur die Bildung von Aldehyden erfolgt, sondern ebenfalls Ketone, vielleicht auch Epoxyde und ungesättigte Ringverbindungen entstehen.

Unsrer Mitarbeiterin, Chemotechnikerin K. FRENZEL, möchten wir an dieser Stelle für die Hilfe bei der Ausführung der Analysen unseren Dank aussprechen.

⁸⁾ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **152**, 378 [1935].

⁹⁾ H. C. BAILEY und R. G. W. NORRISH, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **212**, 311 [1952].

JOHANNES BRUNKEN und ERNST-JOACHIM POPPE¹⁾

Cyaninfarbstoffe aus 2-Methyl-4-[azulenyl-(1)]-thiazol

Aus der Abteilung Forschung und Entwicklung Photo des VEB Filmfabrik Agfa Wolfen
(Eingegangen am 30. Juni 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet

Umsetzung von Azulen mit Dimethylchloracetamid unter den Bedingungen der Vilsmeier-Reaktion führt zum 1-Chloracetyl-azulen, das durch Reaktion mit Thioacetamid in 2-Methyl-4-[azulenyl-(1)]-thiazol übergeführt werden kann. In bekannter Weise lassen sich daraus Trimethin-, Mero- und Rhoda-cyanine darstellen. Sie besitzen schlechte Sensibilisierungseigenschaften für photographische Halogensilberemulsionen.

Azulen-1-aldehyde lassen sich in sehr guter Ausbeute nach W. TREIBS, J. HIEBSCH und H.-J. NEUPERT²⁾ aus Azulenen und Dialkylformamiden durch Vilsmeier-Reaktion darstellen. Bei Verwendung von Dialkylamiden höherer Carbonsäuren werden auf die gleiche Weise Azulen-1-ketone erhalten³⁾, allerdings in geringerer Ausbeute.

Für unsere Untersuchungen über den Einfluß eines Azulenylsubstituenten auf die Eigenschaften von Cyaninfarbstoffen wählten wir als zu substituierenden Heterocyclus das Thiazol, da erfahrungsgemäß Cyaninfarbstoffe mit Thiazolringen an beiden Enden der Polymethinkette gute optische Sensibilisatoren sind.

¹⁾ Aus der Dissertat. Univ. Leipzig 1959.

²⁾ Naturwissenschaften **44**, 352 [1957] und Chem. Ber. **92**, 141 [1959].

³⁾ K. HAFNER und C. BERNHARD, Angew. Chem. **69**, 533 [1957].