

Alkohole und Kohlenwasserstoffe als Telogene der Radikaltelomerisation des Äthylens

V. MACHO, M. POLIEVKA und F. GREGOR

Forschungsinstitut für Petrochemie, Nováky

Eingegangen am 14. Mai 1969

Bei einer Temperatur von 140–160°C telomerisiert Äthylen unter der Initialwirkung des ditertiären Butylperoxids nicht nur mit primären, sekundären, sondern auch mit tertiären Alkoholen, weiter mit Paraffinen (*n*-Heptan, Cyclohexan) und sogar mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Geringe Unterschiede in der Festigkeit der C–H-Bindungen in den Molekülen der einzelnen Telogene stellen eine der Hauptursachen für die Entstehung eines bunten Gemisches von Telomerprodukten dar.

Ethylene telomerizes at 140–160°C not only with primary, secondary, but also with tertiary alcohols, further with alkanes (*n*-heptane, cyclohexane) and even though with aromatic hydrocarbons, di-*t*-butylperoxide being the initiator of the reaction. Little differences in the C–H bond strength, as well as a greater amount of equivalent bonds in the molecules of the particular telogenes are one of the main determinants resulting in a complex mixture of telomer products.

Bereits vor längerer Zeit waren Bestrebungen im Gange [1–6], Äthylen und Propylen mit niederen Alkoholen, insbesondere mit Methanol, Äthanol und Propanol zu telomerisieren, mit dem Ziel der Herstellung höherer Fettalkohole, gegebenenfalls hochmolekularer Wachse [7–10]. Als Initiator wurde anfangs am häufigsten Wasserstoffperoxid und späterhin weitere radikalbildende Stoffe benutzt, vor allem das ditertiäre Butylperoxid [4, 11–15].

Es wurde angenommen [3, 13, 15], daß die Telomerisation der Alkohole, aber auch der Säuren [16] und Nitrile [17] vor allem durch die Abspaltung des α -Wasserstoffs in Gang gesetzt wird, also unter Bildung eines Radikals am α -Kohlenstoff, analog wie auch die Addition der Olefine, die den extremen Fall der Telomerisation darstellt. Auf diese Weise erklärt sich [18] auch die Unfähigkeit der Addition der 1-Olefine an tertiäre Alkohole, die keine α -Wasserstoffe besitzen. Daraus kann man schließen [3, 15, 18], daß höhere primäre Alkohole durch Telomerisation des Äthylens nur mit Methanol, eventuell durch Addition der 1-Olefine an Methanol entstehen könnten. In der Tat bilden sich bei der Telomerisation des Äthylens mit Methanol außer primären Alkoholen auch sekundäre Alkohole [12, 15]. Deren Bildung ist ein Resultat der Folgereaktionen der sich bildenden primären Alkohole mit Äthylen, wobei diese Bildung leichter verläuft als mit Methanol. Weiter wird angenommen [15, 16], daß die Bildung von Isomeren der Telomerprodukte das Ergebnis einer Umgruppierung der Radikale mit einer 1,5-Migration des Wasserstoffs ist, die eine allgemeine Erscheinung sein soll, wenn die Telomerisation bei einer hinreichend hohen Temperatur und mit verhältnismäßig wenig wirksamen Telogenen bewerk-

stelligt wird. Unter solche Telogene gehören auch aliphatische Alkohole und zweifelsohne auch Olefine [19], die sich nicht nur als Taxogene sondern auch als Telogene kundgeben können [20]. Weiter gehören hierher Benzol [21] und Alkylbenzole [22] bei der initiativen, resp. katalytischen Wirkung lithiumorganischer und anderer metallorganischer Aminokomplexe.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, zur Klarstellung einerseits der Voraussetzungen organischer Moleküle für das Sichbetätigen als Telogene in der Radikaltelomerisation des Äthylens, andererseits der Ursachen für die Entstehung eines bunten Gemisches von Telomerprodukten einen Beitrag zu leisten.

Experimenteller Teil

Verwendete Stoffe

Ditertiäres Butylperoxid (importierte Chemikalie von der Fa. Wallace & Tiernan GmbH, Günzburg — Donau) Reinheit 96,5%.

n-Octanol mit Kp. 83—86°C/10 Torr; $n_D^{20} = 1,4301$.

n-Butylalkohol mit Kp. 117,5°C/750 Torr; $d_4^{20} = 0,810$ g/cm³; $n_D^{20} = 1,3990$.

Laurylalkohol mit Fp. 23—24°C; chemisch rein.

2-Äthylhexanol-(1) mit Kp. 182—185°C/740 Torr, hergestellt durch katalytische Hydrierung des 2-Äthyl-2-hexenals.

n-Heptan rein (VEB Laborchemie Apolda) mit Kp. 97—99°C; $d_4^{20} = 0,6822$ g/cm³; $n_D^{20} = 1,3840$.

Äthylbenzol mit Kp. 135—136°C/750 Torr; $d_4^{20} = 0,8687$ g/cm³; $n_D^{20} = 1,4960$.

Cumol mit Kp. 151—153°C/750 Torr; $d_4^{20} = 0,862$ g/cm³.

Äthylbenzol und Cumol haben wir vor der Verwendung durch Behandlung mit einer 10%igen Natriumhydroxidlösung beim Sieden während 2 Stdn. desulfuriert. Nach dem Durchwaschen mit destilliertem Wasser und dem Trocknen wurde das Äthylbenzol umdestilliert. Methanol, Propanol, Isopropanol, Toluol und Benzol standen in p. a. Reinheit zur Verfügung.

Arbeitsverfahren

In einen 0,5 l oder 0,3 l Autoklav aus rostfreiem Stahl wurde Methanol eingewogen, gegebenenfalls ein anderes Telogen, mit ditertiärem Butylperoxid. Nach Entfernung der Luft wurde in den Autoklav eine bekannte Menge Äthylen eingeführt, in der Regel bis zu einem Überdruck von 40 at. Hierauf wurde mit dem Erhitzen des Autoklavs auf die entsprechende Reaktionstemperatur, zumeist auf 140°C, begonnen. Der gemessene Überdruck wurde auf den Normaldruck p_0 umgerechnet, wobei die Kompressibilität und Löslichkeit des Äthylens im Medium bei der Reaktionstemperatur vernachlässigt wurde. Es wurde entweder isochron gearbeitet oder so lange, bis das Sinken des Druckes nicht zum Stillstand gekommen war. Das Rohprodukt wurde aus dem Autoklav durch einen wirksamen Kühler abgelassen, gegebenenfalls nach dem Auskühlen des Autoklavs aus diesem herausgenommen und abgewogen. Durch Abfiltrieren wurde aus dem Rohprodukt das feste Produkt abgetrennt. Das Filtrat wurde destilliert. Zunächst wurde der Anteil des Telogens auch mit den Resten des ditertiären Butylperoxids, resp. dessen Zerfallsprodukten abgezogen und der Rückstand, d. i. das eigentliche Telomerprodukt, wurde weiter getrennt und schließlich analysiert. Im Falle eines flüssigen Produktes ist es gelungen, das mittlere Molekulargewicht des Telomeren auch kryoskopisch zu bestimmen.

Die Bestimmung des ditertiären Butylperoxids wurde jodometrisch durchgeführt, die Bestimmung der Hydroxylgruppen durch Acetylierung. Der Gehalt an primären und sekundären Alkoholen wurde durch die Ultrarotspektroskopie ermittelt. Die Carbonylgruppen wurden durch die Oximierungsmethode im alkalischen Medium, der Gehalt an nichtsaurestoffhaltigen Bestandteilen durch die Säulenchromatographie [23], die verzweigten und nichtverzweigten Bestandteile durch Absorption mit Hilfe von Molekularsieben bestimmt.

Für die Identifizierung wurde auch die Ultrarotabsorptions-Spektrophotometrie (UR-10, Zeiss, Jena), weiter die Flüssigkeit-Gaschromatographie sowie auch die Papierchromatographie nutzbar gemacht. Das eigentliche Produkt der Telomerisation des Äthylens mit Heptan (Tabelle 1, Versuch 24) wurde durch die Flüssigkeit-Gaschromatographie unter folgenden Bedingungen abgetrennt: Trennsäulentemperatur 100°C, mit *Apiezon L* (Metropolitan — Vickers Electrical Co., Ltd.) als stationäre Phase in einer Menge von 10% auf Chromosorb W 100/120 mesh (C. Erba) als Trägermaterial, mit Stickstoff in einer Menge von 40 ml/Minute unter Verwendung eines Flammenionisationsdetektors.

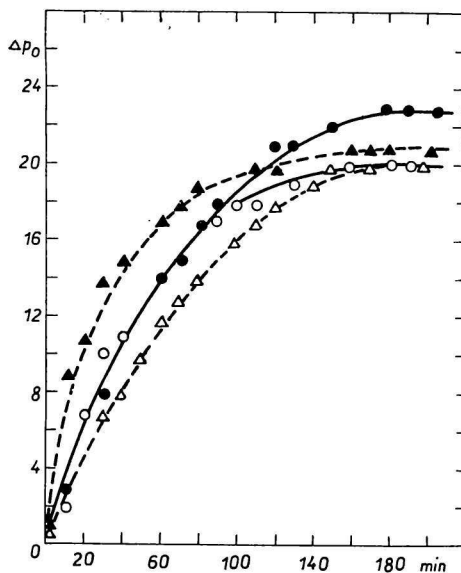


Abb. 1. Vergleich des Verlaufs der Telomerisation des Äthylens mit Butanolen als Telogene bei einer Temperatur von $140 \pm 2^\circ\text{C}$, initiiert durch ditertiäres Butylperoxid (Genauigkeit $\Delta p_0 = \pm 2 \text{ kp/cm}^2$).

○ *n*-Butanol, Temperatur 140°C (Versuch 8); ● Isobutanol, Temperatur 140°C (Versuch 12); Δ *tert.*Butanol, Temperatur 140°C (Versuch 13); ▲ *tert.*Butanol, Temperatur 150°C (Versuch 14).

Die Bedingungen der Flüssigkeit-Gaschromatographie (Chrom 3 mit einem Flammenionisationsdetektor) der Produkte der Telomerisation von Äthylen mit Methanol sind folgende: Trennsäulentemperatur 140°C und Injektortemperatur 200°C ; Länge der Trennsäule 2,4 m mit einem Innendurchmesser von 6 mm, mit einer Füllung von Chromosorb W 80/100 mesh, enthaltend 10% Neopentylglykolsuccinat als stationäre Phase; Durchflußmenge des Stickstoffs 52 ml/Minute.

Ergebnisse und Diskussion

Aus der Gegenüberstellung des Verlaufs der Telomerisation des Äthylens mit *n*-Butanol, Isobutanol und tertiärem Butanol (Abb. 1), initiiert durch ditertiäres Butylperoxid, wird ein verhältnismäßig geringer Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit mit Butanol und tertiärem Butanol ersichtlich. Zum Unterschied von den bisherigen Auffassungen [3, 13, 15–18] kann man als Telogene auch solche Alkohole, die keinen α -Wasserstoff besitzen, applizieren. Die Bildung von α -C-Radikalen ist dann nicht die Bedingung dafür, daß sich die Telogene in den Telomerisationsreaktionen Geltung verschaffen. Dies bestätigen auch die Ergebnisse der Applikation von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen als Telogene der Radikaltelomerisation des Äthylens, die wir in die Tabelle 1 resümiert haben. Kaum der halbe Gehalt der Hydroxylgruppen im flüssigen Telomerprodukte im Falle des tertiären Butanols, analog auch des Isopropanols, im Vergleich mit den mit *n*-Alkanolen erzielten Ergebnissen, steht vermutlich mit deren unvollständigen Bestimmung durch die Acetylierungsmethode im Zusammenhang.

Die erreichten Ergebnisse überraschen indessen nicht, wenn man in Betracht zieht, daß während im Falle der Alkohole der α -Wasserstoff bei 25°C eine Energie der C—H-Bindung von rund 92 kcal/mol aufweist, die Wasserstoffe an den weiteren Kohlenstoffen eine Bindungsenergie von rund 95 kcal/mol besitzen [18, 24–26]. Daraus geht hervor, daß zwar der α -Wasserstoff mit dem Radikal des Initiators insbesondere bei mäßigeren Bedingungen öfters, resp. leichter reagiert, aber die Unterschiede im Vergleich der C—H-Bindungen mit den weiteren Wasserstoffen gering sind und sich mit steigender Temperatur wahrscheinlich noch weiter verringern. Je höher die Festigkeit der Bindung, resp. je geringer die Stabilität des entstandenen C-Radikals ist, umso unerheblicher ist die Möglichkeit der Entstehung einer telomeren Kette an dieser Stelle des Moleküls.

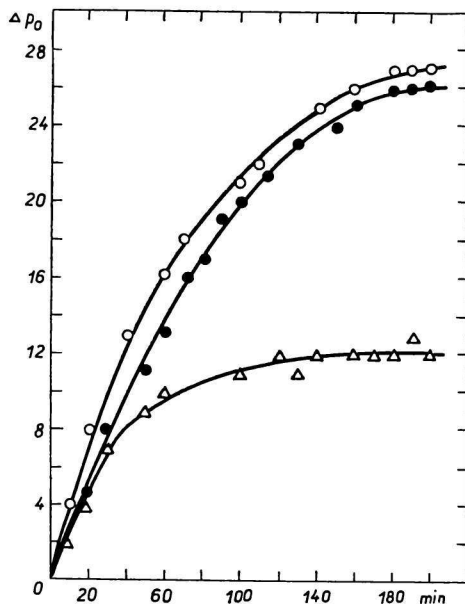


Abb. 2. Kinetik der Telomerisation des Äthylens mit verschiedenen Kohlenwasserstoff-Telogenen bei einer Temperatur von $140 \pm 2^\circ\text{C}$, mit ditertiärem Butylperoxid als Initiator.

○ Cyclohexan; ● *n*-Heptan; △ Benzol.

Beweis dafür ist auch die Tatsache, daß es uns gelungen ist (Abb. 2 und Tabelle 1), Äthylens mit *n*-Heptan, Cyclohexan und sogar teilweise auch mit Benzol zu telomerisieren, in welchem die Energie der C—H-Bindung bis zu 105 kcal/mol beträgt, was in einer wesentlich geringeren Geschwindigkeit zum Ausdruck gelangte.

Im Falle des *n*-Heptans haben wir (Versuch 24) ein Telomerprodukt erhalten (nach dem Abdestillieren des nichtkonvertierten *n*-Heptans und Auswaschen mit Wasser), welches, wie das Chromatogramm (Flüssigkeit—Gas) erwiesen hat, außer aus einer geringfügigen Menge *n*-Heptans aus 16 Kohlenwasserstoffen besteht (am Chromatogramm 17 Piks), wodurch unter Beweis gestellt wird, daß die Telomerisation an mehreren Kohlenstoffen des Moleküls verläuft. Darauf weist auch ein Vergleich der Ultrarotabsorptionsspektren hin, die unter den gleichen Bedingungen aus *n*-Heptan und aus dem Produkt der Telomerisation des Äthylens mit *n*-Heptan hergestellt wurden. Bei der charakteristischen Wellenzahl $\bar{\nu}$ für die CH₃-Gruppe 1350 cm⁻¹ ist die Durchlässigkeit *T* 45% für *n*-Heptan und 58% für das Telomer, und die Durchlässigkeit bei der Wellenzahl 725 cm⁻¹ des Skelett-(CH₂)₄ ist 45% für *n*-Heptan und 30% für das Telomer. Bei einem höheren Druck des Äthylens und einer höheren Temperatur (Versuch 25) fand sich im eigentlichen Telomerprodukt außer einem flüssigen Anteil vor allem ein halbfestes (schmieriges) Produkt vor, das als Destillationsrückstand übrigblieb.

Wir nehmen als gegeben an, daß es sich vor allem um Produkte der eigentlichen Telomerisation des Äthylens mit *n*-Heptan handelt. Lediglich ein kleiner Teil des Produktes kann seinen Ursprung in der Homopolymerisation des Äthylens haben. Falls die Homopolymerisation des Äthylens bevorzugt verlaufen würde, bestünde kein stichhaltiger Beweisgrund dafür, daß diese nicht auch im Medium von Benzol praktisch gleich rasch verlaufen würde. In Wirklichkeit jedoch war die Geschwindigkeit der Telomerisation des Äthylens mit Benzol (Abb. 2), die gemäß dem Sinken des Drucks verfolgt wurde, wesentlich niedriger.

Im Falle des eigentlichen flüssigen Telomerproduktes, das durch Telomerisation des Äthylens mit Benzol (Versuch 20) erhalten wurde, enthielt das Telomerprodukt (6,3 g) nach Beseitigung von Benzolspuren offensichtlich auch Anteile, die durch Homopolymerisation des Äthylens entstanden sind, denn dessen Ultrarotabsorptionsspektrum wies verhältnismäßig niedrige Absorptionen bei den charakteristischen Wellenzahlen von Aromaten um $\bar{\nu}$ 1500 und 3030 cm⁻¹ auf. Im präparierten niedrigsiedenden Anteil, der aus der Masse des gesamten Telomerproduktes in einer Menge

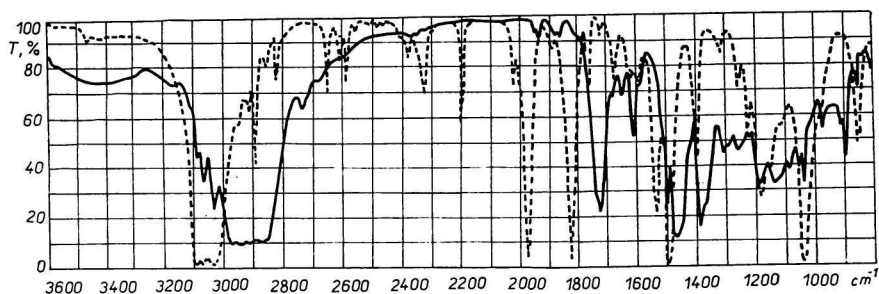


Abb. 3. Ultrarotabsorptionsspektrum (Küvette NaCl) des niedrigersiedenden Anteils aus dem Telomerprodukt des Äthylens mit Benzol (volle Linie) und des reinen Benzols (unterbrochene Linie).

Tabelle 1

Ergebnisse und Reaktionsbedingungen der Radikaltelomerisation des Äthylens als Taxogen mit Alkoholen und Kohlenwasserstoffen als Telogene

Nr.	Beschildung des Autoklavs				ditert. Butyl- peroxid [g]	Molverhältnis Taxogen
	Äthylen		Telogen			
	Überdruck [kp/cm ²]	[g]	Art	[g]		Telogen
1	30	13,1	Methanol	145,4	0,5	12
2	30	13,1	Methanol	145,4	1,0	12
3	30	13,1	Methanol	145,4	3,5	12
4	30	13,1	Methanol	145,4	5,0	12
5	40	15,7	Äthanol	39,5	2,0	1,53
6	40	15,7	<i>n</i> -Propanol	39,5	2,0	1,08
7	40	15,7	Isopropanol	39	2,0	1,16
8	40	15,7	<i>n</i> -Butanol	39	2,0	0,94
9	40	15,7	<i>n</i> -Butanol	40	2,0	0,97
10	40	15,7	<i>n</i> -Butanol	40	2,0	0,97
11	40	15,7	<i>n</i> -Butanol	40	2,0	0,97
12	40	15,7	Isobutanol	39	2,0	0,94
13	40	15,7	<i>tert.</i> Butanol	38,5	2,0	0,93
14	40	15,7	<i>tert.</i> Butanol	38,5	2,0	0,93
15	40	15,7	<i>n</i> -Amylalkohol	40	2,0	0,81
16	40	15,7	Isoamylalkohol	40	2,0	0,81
17	40	15,7	<i>n</i> -Octanol	40	2,0	0,55
18	40	15,7	2-Äthylhexanol-(1)	40	2,0	0,55
19	40	15,7	Dodecylalkohol	40	2,0	0,35
20	40	15,7	Benzol	43	2,0	0,98
21	40	15,7	Toluol	43	2,0	0,83
22	40	15,7	Äthylbenzol	43,5	2,0	0,73
23	40	17,5	Äthylbenzol	69	3,5	1,31
24	40	15,7	<i>n</i> -Heptan	35	2,0	0,62
25	50	19,6	<i>n</i> -Heptan	35,1	2,0	0,50
26	40	15,7	Cyclohexan	37,5	2,0	0,78

Die Versuche Nr. 1—4 und 23 wurden mit Hilfe eines 0,5 l und die übrigen in einem 0,3 l

von 36% erhalten wurde, finden sich jedoch nachweislich Alkylbenzole vor. Dies stellt dessen Ultrarotabsorptionsspektrum in Abb. 3 (volle Linie) unter Beweis, das gleichzeitig mit dem Spektrum des reinen Benzols (unterbrochene Linie) verglichen wird.

Im Falle des eigentlichen flüssigen Telomerproduktes (9 g) aus dem Versuch 23 haben wir noch bei einer Temperatur von 100—105°C/35 Torr die niedrigersiedenden Fraktionen abdestilliert. Zurück blieb ein halbester Rückstand in einer Menge von 5,8 g mit einem Molekulargewicht von 199,5. Chromatographisch wurden darin nicht einmal Spuren von Äthylbenzol festgestellt. Das hergestellte Ultrarotabsorptionsspektrum (Abb. 4), das zu gleicher Zeit mit dem Spektrum reinen Äthylbenzols (unterbrochene Linie) verglichen wird, erbringt den eindeutigen Nachweis der Anwesenheit von Alkylbenzolen (zwei Absorptionsbanden von drei Doppelbindungen C=C im Ring, bei Wellenzahlen um 1600 und 1500 cm⁻¹, mit den Maxima $\bar{\nu}$ 1610

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Reaktions- bedingungen	Gesamtmasse des Rohpro- duktes	Produkt der Telomerisation					
		Eigentliches Telomerprodukt					
		Fester Anteil			Flüssiger Anteil		
		Temperatur [°C]	[g]	[g]	OH [Masse %]	Mole- kular- gewicht	[g]
140	155	0,5	2,0	660	2,0	6,7	166
140	155,5	2,5	2,5	691	4,6	7,4	186
140	167	4,5	2,8	604	7,6	8,7	195
140	170	5,0	2,6	646	6,1	5,3	231
140	46,5	—	—	—	7,0	6,6	165
140	43,0	—	—	—	6,0	7,8	186
140	44	—	—	—	7,5	2,4	143
140	46	—	—	—	5,3	7,1	179
140	47	—	—	—	8,5	6,9	181
150	46	—	—	—	7,5	7,5	178
160	45,5	—	—	—	7,5	6,1	196
140	44,5	—	—	—	7,4	6,6	202
140	43	—	—	—	5,5	2,3	195
150	43	—	—	—	5,0	2,8	170
140	45,5	—	—	—	7,5	10,23	163
140	44,5	—	—	—	7,5	6,9	155
140	44,5	—	—	—	5,0	5,6	210
140	45	—	—	—	6,5	6,12	191
140	44,5	—	—	—	10	5,97	208
140	48	—	—	—	6,3	—	188
140	47	—	—	—	10,0	—	174
140	46	—	—	—	7	—	154
150	75,5	—	—	—	9,0	—	148
140	43	—	—	—	13	—	158
146	54,6	14,5	—	383	6	—	167
140	44	—	—	—	19	—	156

Autoklav durchgeführt.

und 1502 cm^{-1} ; für die Bindungen $=\text{C}-\text{H}$ mit dem Maximum $\bar{\nu}$ 3030 cm^{-1} , und zuletzt die CH_3 -Gruppen bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}$ 2980—2950 und 2890—2850 cm^{-1} [27]).

Diese Erscheinung läßt sich teilweise mit der photochemisch initiierten Chlorierung von Paraffinen vergleichen [28, 29], bei welcher sämtliche Monochloride und Polychloride entstehen, die ohne eine Umgruppierung im kohlenstoffhaltigen Skelett entstehen können. Darüber hinaus kann im Falle der Radikaltelomerisation von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen als Telogene, insbesondere mit Äthylen als Taxogen, bereits auf der Gebildeten Kette durch Telomerisation eine weitere Kette entstehen u. dgl. Dies hat jedoch auch seine großen Nachteile, denn es entsteht damit ein allzu buntes Gemisch von Produkten, die nur schwer eine ökonomische Nutzbarmachung finden. Zudem ist dies wahrscheinlich eine der Hauptursachen für die Entstehung von Isostrukturen und des Verzweigungsvermögens der Ketten

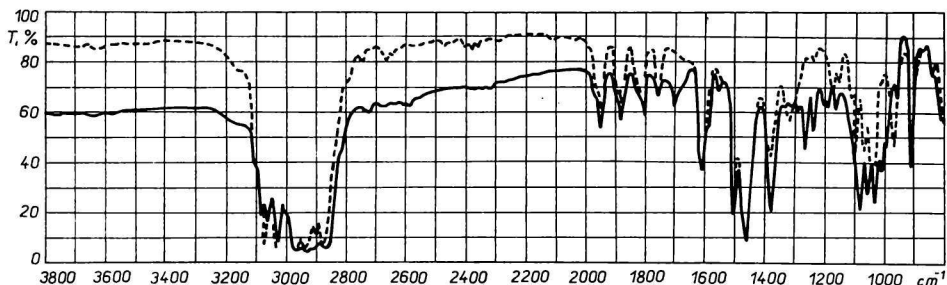


Abb. 1. Ultrarotabsorptionsspektrum (Küvette NaCl) des halbfesten Telomerprodukts aus der Telomerisation des Äthylens mit Äthylbenzol (volle Linie) und des reinen Äthylbenzols (unterbrochene Linie).

der Produkte der Telomerisation von Olefinen mit verschiedenen Telogenen, das vor allem bei höheren Reaktionstemperaturen zum Ausdruck gelangt.

Gemäß diesen Auffassungen besteht eine gewisse Analogie zwischen der Telomerisation und der Pfropfpolymerisation. Die Funktion der Makromoleküle, auf denen die Pfropfung vor sich geht, wird im Falle der Telomerisation durch die Moleküle des Telogens ersetzt. Außerdem pflegt im Falle der Pfropfpolymerisation, zum Unterschied von der Telomerisation, der Polymerisationsgrad des Pfropfpolymeren in der Regel erheblich höher zu sein.

Wie aus den Ergebnissen in Tabelle 1 zu ersehen ist, bestand das Produkt der Telomerisation, das nach der Abtrennung der nichtkonvertierten Alkohole als der Telogene zurückgeblieben ist, aus einem festen und einem flüssigen Anteil. Den Gehalt des festen Anteils haben wir jedoch in sämtlichen Fällen nicht genau festgestellt, weshalb wir ihn in der Tabelle nicht angeführt haben.

Der feste Anteil hat sich jedoch in Produkten der Telomerisation des Äthylens mit Kohlenwasserstoffen (Versuche 20–26) nicht von selbst abgetrennt, weil auch die Löslichkeit der gegebenenfalls entstandenen Kohlenwasserstoffwaxe im angeführten Medium besser ist als jene der Wachse mit Hydroxylgruppen. Solche Waxe entstehen nämlich im Falle der Applikation von Alkoholen als Telogene. Diese Erkenntnis haben wir ebenfalls durch einen halbkontinuierlichen Versuch der Telomerisation des Äthylens mit Methanol, initiiert durch ditertiäres Butylperoxid und durchgeführt in einem 4 l Autoklav bei einer Temperatur um etwa 160°C, überprüft. Bei dieser Temperatur betrug der Partialdruck des Äthylens maximal 50 at. Aus dem Gesamtrohprodukt der Telomerisation von 24 300 g wurden 456 g eines festen Anteils abgetrennt (Masse% OH = 4; mittleres Molekulargewicht = 424), und nach dem Abdestillieren des Methanols und des gegebenenfalls vorhandenen ditertiären Butylperoxids verblieben 1303 g eines flüssigen Anteils (Masse% OH = 8,1; mittleres Molekulargewicht = 210), den wir in 4 Fraktionen aufdestilliert und näher identifiziert haben.

In der Fraktion mit Kp. 40–60°C/13 Torr (5,3 Masse%) beträgt der Gesamtgehalt der OH-Gruppen 14,84 Masse%; davon entfallen 2,86 Masse% auf sekundäre Alkohole; der Gehalt an CO-Gruppen ist 2,07 Masse%, an Paraffinen 0,37 Masse%, und der Gehalt an nichtverzweigten Bestandteilen beträgt 10 Masse%. Durch die Flüssigkeit–Gaschromatographie haben wir in dieser Fraktion 6 Bestandteile ermittelt, unter denen ein Bestandteil mit der Retentionszeit von 4 Minuten vorgeherrscht

hat. Gemäß der Papierchromatographie enthält dieser Bestandteil C_5 – C_7 -Alkohole. Durch Nachmessen der Retentionszeiten haben wir folgende Werte (in Minuten) erhalten: *n*-Amylalkohol 3,9; *n*-Heptanol 13,2; 2,2'-Dimethylpentan-3-ol 4; *n*-Octanol 25,4. Auf Grund der Ergebnisse der chemischen Analyse und der Chromatographie kann man deduzieren, daß der Hauptbestandteil dieser Fraktion der primäre Alkohol C_7 mit verzweigter Kette ist. Vorhanden ist auch der Alkohol C_5 , so daß der Gesamtgehalt an Alkoholen etwa 90% beträgt und der Rest (9%) Aldehyde sind.

In der weiteren Fraktion mit Kp. 60–100°C/13 Torr (17,3 Masse%) beträgt der Gesamtgehalt an OH-Gruppen 8,7 Masse%; der Gehalt an CO-Gruppen beläuft sich auf 1,83 Masse%, jener der Paraffine auf 0,35 Masse%, und der Gehalt an unverzweigten Stoffen auf 10 Masse%. Durch die Flüssigkeit–Gaschromatographie haben wir festgestellt, daß diese Fraktion mindestens 9 Bestandteile enthält, von denen zwei in höherer, annähernd gleicher Konzentration vorhanden sind. Gemäß der Papierchromatographie handelt es sich um Bestandteile mit C_5 – C_9 , wobei als Hauptbestandteile primäre verzweigte Alkohole mit C_9 auftreten. Als Verunreinigungen sind Aldehyde (11 Masse%) und Paraffine (0,35 Masse%) vorhanden.

In der dritten Fraktion mit Kp. 100–150°C/13 Torr (20,7 Masse%) macht der Gesamtgehalt an OH-Gruppen 6,3 Masse%, jener der CO-Gruppen 1,01 Masse% und der Paraffine 16 Masse% aus.

Durch Flüssigkeit–Gaschromatographie haben wir 11 Bestandteile festgestellt, unter denen 3 dominieren. Den Hauptanteil bilden primäre verzweigte Alkohole C_{13} . Der Gesamtanteil an nichtalkoholischen Bestandteilen (Paraffine 16 Masse%, Carbonylverbindungen 7 Masse%) beträgt 23 Masse%.

Den Rest, d. i. die Fraktion mit einem Kp. oberhalb 150°C/13 Torr bildet ein flüssiger Anteil (56,7 Masse%).

Im flüssigen Anteil beträgt der Gesamtgehalt an OH-Gruppen 4 Masse%, jener der Paraffine 12,1 Masse%, während Carbonylgruppen nicht festgestellt wurden. Mit Hilfe der Papierchromatographie haben wir verzweigte Alkohole mit C_{15} und höhere ermittelt.

Der feste Anteil des Restes weist einen Gesamtgehalt an OH-Gruppen von 4 Masse% und einen Paraffingehalt von 16 Masse% auf. Carbonylgruppen sind darin nicht enthalten. In diesem Falle bildet der feste Anteil ein Gemisch von Alkoholen mit C_{19} und darüber.

Die erreichten Ergebnisse über die Buntheit der Gemische der Telomerprodukte stimmen verhältnismäßig gut mit den Beobachtungen anderer Autoren [4–15, 18] überein. Darüber hinaus haben wir einen hohen Gehalt an Carbonylverbindungen festgestellt, welche höchstwahrscheinlich durch Telomerisation des Äthylens mit Aceton, das sich durch den Zerfall [4] des ditertiären Butylperoxids gebildet hat, entstanden sind:



Literatur

1. Peterson M. D., Weber A. G., *U. S. Patent* 2 395 292 (1946).
2. Urry W. H., Stacey F. W., Juveland O. O., McDoumel C. H., *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 250 (1953).

3. Urry W. H., Stacey F. W., Huyes E. S., Juveland O. O., *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 450 (1954).
4. Gilliland E. R., Kallal R. J., *Chem. Eng. Progr.* **49**, 647 (1953).
5. Erchak M., Jr., Plains M., *U. S. Patent* 2 713 071 (1955).
6. Erchak M., Jr., Plains M., *U. S. Patent* 2 717 910 (1955).
7. Erchak M., Jr., *U. S. Patent* 2 683 141 (1954).
8. Howk B. W., Roland J. R., Hoehn H. H., *U. S. Patent* 2 409 683 (1946).
9. Erchak M., Jr., *U. S. Patent* 2 604 400 (1950).
10. Erchak M., Jr., *U. S. Patent* 2 779 754 (1957).
11. Chiang M. C., Hsiao S. L., Fan M. K., *Acta Chim. Sinica* **29**, 255 (1963); zit. in *Erdöl u. Kohle* **18**, 814 (1965).
12. Takehisa M., Iasumoto M., Hosaka I., *J. Chem. Soc. Jap.* **68**, 654 (1965).
13. Kirkland E. V., *Ind. Eng. Chem.* **52**, 397 (1960).
14. Aldridge C. L., Zachry J. B., Hunter E. A., *D. B. Patent* 1 138 751 (1962).
15. Frejdlina R. Ch., Terentjev A. B., Chorlina M. J., Aminov S. N., *Ž. Vses. Chim. Obšč. im. D. I. Mendelejeva* **9**, 211 (1966).
16. Frejdlina R. Ch., Aminov S. N., Terentjev A. B., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **156**, 1133 (1964).
17. Aminov S. N., Terentjev A. B., Frejdlina R. Ch., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* **1965**, 1855.
18. Walling C., Huyser E. S., in *Organic Reactions XIII*, S. 109, 97. J. Wiley, New York 1963.
19. Eberhardt G. G., *U. S. Patent* 3 257 364 (1966).
20. Eberhardt G. G., Davis W. R., *J. Polym. Sci., Part A*, **1965**, 3753.
21. Eberhardt G. G., Butte W. A., *J. Org. Chem.* **29**, 2928 (1964).
22. Hunter E. A., Aldridge C. L., Gesheimer D. E., *U. S. Patent* 3 051 766 (1962).
23. Capella P., de Zotli G., Jacini G., *Riv. Hal. Sost. Grasse* **39** (1), 2 (1962).
24. Kerr J. A., *Chem. Rev.* **66**, 465 (1966).
25. Tarr A. M., Whittle E., *Trans. Faraday Soc.* **60**, 2039 (1964).
26. Gordon A. S., Smith S. R., *J. Phys. Chem.* **66**, 521 (1962).
27. Bellamy L. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. J. Wiley, New York 1954.
28. Haas H. B., McBee E. T., Weber P., *Ind. Eng. Chem.* **27**, 1190 (1935).
29. Haas H. B., McBee E. T., Weber P., *Ind. Eng. Chem.* **28**, 333 (1936).

Übersetzt von K. Ullrich