



Annenhwerk Herseburg

April 1943
Ht.

Wissenschaftliche Zeitschrift 1943

Referat Herseburg Nr. 2

Die Konstitution der Oxo-Alkohole

Die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Kraskolefine, deren Doppelbindung nach früheren Untersuchungen von Ludwigshafen, Oppau und Lemna vorwiegend endständig sind, führt nach Hydrierung des Reaktionsproduktes zu Alkoholen, die einen wesentlich tieferen Schmelzpunkt besitzen als die der entsprechenden n-Fettalkohole. Auch die durch Alkalischmelze aus den Oxo-Alkoholen hergestellten Fettsäuren haben einen sehr tiefen Schmelzpunkt. Die aus diesen Fettsäuren hergestellten Seifen unterscheiden sich von den Seifen der n-Fettsäuren durch eine viel größere Löslichkeit. Diese Eigenschaften der Oxo-Produkte lassen vermuten, daß die Oxo-Produkte nicht nur ein Gemisch von geradkettigen und α -methylverzweigten Verbindungen darstellen, sondern daß auch stärker verzweigte Verbindungen enthalten sind.

Die Untersuchung des aus einem n-Dodecylen mit endständiger Doppelbindung mit Hilfe der Oxo-Reaktion erhaltenen Tridecylalkohols nach der Ozonisationsmethode ergab, daß dieses ein Gemisch von isomeren Alkoholen darstellt und nur zu 40% aus n-Alkohol besteht, während 60% α -alkylverzweigte Alkohole sind. (Dialkyl-Äthanole)

Es wurde ferner ermittelt, daß in dem verzweigten Anteil, die α -alkylverzweigten Alkohole mit zunehmender Größe der Alkylgruppe in abnehmender Menge enthalten sind. Die α -alkylverzweigten Alkohole konnten mit Ausnahme des α -methylverzweigten Alkohols nur aus Olefinen mit ~~mittlerer~~ ~~mittlerer~~ Doppelbindung entstanden sein. Dies führt zur Annahme, daß während der Oxo-Reaktion eine Wanderung der Doppelbindung stattfinden muß.

Die Verschiebung der Doppelbindung bei Olefinen mit endständiger Doppelbindung konnte auch direkt nachgewiesen werden. Es wurde gefunden, daß bei Abwesenheit von Wasserdampf in Gegenwart von Kobaltkarbonyl schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen eine Verschiebung der Doppelbindung stattfindet. (O.Z. 13 662, J 75 149 IVd/120 und O.Z. 13 972, J 74 240 IVd/120).

Bei 150°C entstanden in Gegenwart von Fischergsynthesekontakt und unter 100 Atm. Kohlenoxyd bei einstündiger Versuchsdauer ~~einige~~ ~~einige~~ Olefinisomeren eines Dodecylans in nahezu gleichen Mengen. Die Stellung der Doppelbindung wurde nach der Ozonisationsmethode ermittelt.

Daß bei Durchführung der Oxo-Reaktion nicht alle Alkoholisomeren in gleicher Menge entstehen, ist dadurch zu erklären, daß während der Verschiebung der Doppelbindung durch die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff eine Absättigung der Doppelbindung stattfindet. Die Wanderung der Doppelbindung und die Oxo-Reaktion stellen demnach Konkurrenzreaktionen dar. Die Oxo-Reaktion scheint mit größerer Geschwindigkeit zu erfolgen.

Die Anwesenheit von Nickelkarbonyl führt zu keiner Verschiebung der Doppelbindung. Dies in Zusammenhang mit der Tatsache, daß dieses auch für die Oxo-Synthese nicht wirksam ist, bemerkenswert.

Zusammenfassung

Bei der Oxo-Synthese entstehen aus einem geradkettigen Olefin mit endständiger Doppelbindung infolge Verschiebung der Doppelbindung, die durch die Gegenwart von Kobaltkarbonyl verursacht wird, neben 40% geradkettigen Alkohol 60% verzweigte Alkohole. Die verzweigten Alkohole bestehen vorwiegend aus dem α -

x) erscheint

thylverzweigten Alkohol neben β -alkylverzweigten Alkoholen. Die isomeren β -alkylverzweigten Alkohole sind mit steigender Größe des Alkylrestes in abnehmender Menge enthalten.

gez. Asinger

As

Mary