

Über die Umwandlung hochmolekularer ungesättigter  
Kohlenwasserstoffe in Alkohole.

Wie eine eingehende analytische Untersuchung der Michael-Synthese-Öle gezeigt hat, weisen diese bei den Rührschaum-Fahrweisen 210°/20 atü und 256°/20 atü wesentliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung auf.

|                     | Er. 150-200°) Rührschaumofen<br>250°/20 atü | Er. 150/200°) Rührschaumofen<br>210°/20 atü |
|---------------------|---|---|
| Freie Alkohole      | 13,0 % M.G. 115                             | 24,0 % M.G. 134                             |
| Hydroxyl Z.         | 70,1  | 110,7                                       |
| Veresterte Alkohole | 1,2 %                                       | 27,4 %                                      |
| Ester Z.            | 0,4   | 10,64                                       |
| Aldehyde +          | 3,9 %                                       | 9,2 %                                       |
| Ketone              | 22,9  | 46,4  |
| Carbonyl Z.         |   |   |
| Olefine             | 60,0 %                                      | 50,0 %                                      |
| Hydrier-(Jod) Z.    | 131 (127)                                   | 104 (95)                                    |

Nach einer vom Hauptlaboratorium ausgearbeiteten Verfahrensweise kann man ungesättigte Kohlenwasserstoffe dadurch von ihren paraffinischen Anteilen trennen, dass man sie in Gegenwart von Co enthaltenden Katalysatoren mit CO und H<sub>2</sub> behandelt, also oxoniert und die Oxonierungsprodukte (Aldehyde) dann am gleichen Kontakt zu den entsprechenden Alkoholen hydriert; die so erhaltenen Alkohole lassen sich nun aus ihrem Gemisch mit Paraffinen und anderen nichtalkoholischen Anteilen dadurch isolieren, dass man das Gemisch mit etwa einem Drittel der zu erwartenden molaren Menge Alkohol an Borsäure und einigen Kubikcentimetern Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur verestert, die nichtalkoholischen, nichtveresterten Anteile durch Destillation bis zum Siedepunkt des ursprünglichen Olefin-Paraffin-Gemisches von den veresterten Anteilen abbrennt und den lediglich aus Ester bestehenden Rückstand durch kurzes Erhitzen unter Rühren mit Wasser hydrolysiert. Die verwendete Borsäure kristallisiert nach kurzem Einengen der wässrigen Schicht aus und kann wieder verwandt werden. Anstatt mit Borsäure kann auch mit arseniger Säure oder phosphoriger Säure verestert werden. Die arsenige Säure wird aus dem Hydrolysat als Arsenictrioxyd zurückgewonnen.

Eine Versuchsreihe hatte zum Ziel, die oben wiedergegebene, analytisch ermittelte Zusammensetzung vom Michael-Produkt mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Isolierung der im Original vorhandenen Alkohole sowie durch Überführung der Aldehyde und Ketone bzw. Olefine in Alkohole zu kontrollieren. Im Übrigen sollten die Versuche allgemein über die Möglichkeit der Umwandlung vom Michael-Produkt in Alkohole und die Zusammensetzung und Eigenschaften der so gewonnenen höheren Alkohole Aufklärung geben.

Die analytische Zerlegung der Michael-Produkte wurde so ausgeführt, dass diese zunächst in 50<sup>o</sup>-Fraktionen aufgeteilt und von diesen je eine Fraktion zwischen 150 - 200 und 200 - 250<sup>o</sup> siedend sowohl von der Fahrweise 210<sup>o</sup>/20 atü und 250<sup>o</sup>/20 atü in folgenden Stufen mit Borsäure und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt wurden:

1. Borsäure-Behandlung der Original-Fraktion,
2. Verseifung und Borsäure-Behandlung der gleichen Fraktion
3. Oxonierung und Reduktion an Co-Kt. sowie Borsäure-Behandlung der Original-Fraktion wie 1. u. 2.

Die 1. Veresterung mit Borsäure dient der Erfassung der im Original-Produkt vorhandenen Alkohole. Die erhaltenen Alkohol-Mengen waren etwas höher als sie aus der Hydroxylzahl und den M.G. der Fraktion ermittelt wurden. Das dürfte dadurch verursacht sein, dass bei der Borsäure-Behandlung in Gegenwart von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die veresterten Alkohole im Original-Produkt teilweise verseift bzw. umgeestert werden und beim Abtreiben der nichtalkoholischen Anteile im Ester-Rückstand verbleiben.

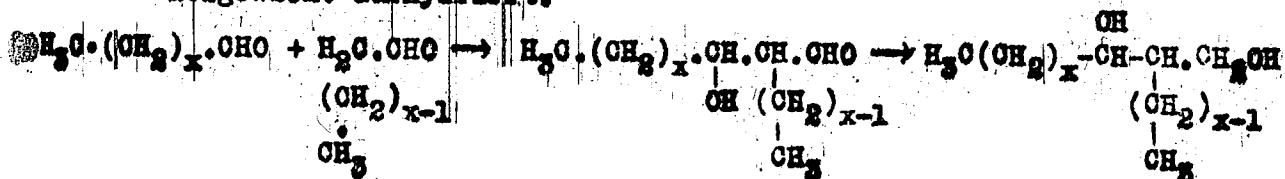
Infolgedessen wurden bei der Verseifung und daran anschließenden erneuten Borsäure-Behandlung etwas niedrigere Alkohol-Ausbeuten gegenüber dem aus der Ester-Zahl errechneten Alkohol-Gehalt ermittelt.

Bei der dritten Behandlungsstufe der gleichen Fraktion wurden niedrigere Alkohol-Mengen erhalten als nach dem aus Jod- und Hydrier-Zahl bestimmten Olefin-Gehalt zu erwarten gewesen wäre. Es sei aber darauf hingewiesen, dass die Hydroxyl- oder Ester-Zahl offenbar zu hoch sind, sofern man nicht auch den Olefingehalt trotz Übereinstimmung von Hydrier- und Jodzahl in Zweifel ziehen will. Die Aldehyde und Ketone müssten sich in der dritten Behandlungsstufe bei der Oxonierung folgenden Reduktion an gleichem Oxo-Kontakt sehr glatt in Alkohole überführen lassen, da, wie festgestellt

wurde, sich Ketone wie Pinakolin, Methylisopropylketon und Methyläthylketon quantitativ in die entsprechenden sec. Alkohole und Aldehyde wie Isovaleraldehyd und 2,3 Dimethylbutyraldehyd glatt in die Alkohole umwandeln lassen.

| Fraktion 150-200°  | 250°/20 atü | 210°/20 atü |
|--------------------|-------------|-------------|
| 1. Stufe % Alkohol | 10,5 %      | 32 %        |
| Hydroxyl-Z.        | 282         | 289         |
| Mol.Gew.           | 169         | 160         |
| 2. Stufe % Alkohol | 8,2 %       | 14,6 %      |
| Hydroxyl-Z.        | 294         | 298         |
| Mol.Gew.           | 173         | 194         |
| 3. Stufe % Alkohol | 65,3 %      | 56,5 %      |
| Hydroxyl-Z.        | 345         | 354         |
| Mol.Gew.           | 211         | 260         |

Aus den erhaltenen Hydroxylzahlen darf man, wenn man berücksichtigt, dass die Alkohole noch Spuren von Bor enthalten können, schliessen, dass die Hydrolysate zu 90 - 95 % aus Alkoholen bestehen. Dass die in der dritten Stufe gewonnenen Alkohole gegenüber dem der 1. und 2. Stufe etwas höhere Hydroxylzahlen und Molegewichte aufweisen, dürfte wohl auf die bei allen Oxonierungen auftretende Nebenreaktion zurückzuführen sein, die in einer Aldolisierung besteht; die entstandenen Aldole werden bei der nachfolgenden Reduktion zu zweiwertigen Alkoholen von ca. doppeltem Molegewicht aufhydriert.



Für die Herstellung von Alkoholen aus Michael-Produkten wird die Arbeitsweise die einfachste sein, die darin besteht, dass man das Originalprodukt zusammen mit den darin schon enthaltenen Alkoholen und Estern direkt oxoniert, reduziert und dann die Alkohole über die Borsäureester gewinnt. Die Alkohol-Ausbeuten waren jedoch bei dieser Arbeitsweise niedriger als wenn man die Alkohol-Gewinnung in der oben beschriebenen Art stufenweise vornimmt. Ausserdem unterscheidet sich das Siedeverhalten der so gewonnenen Alkohole von dem der nach vorheriger Abtrennung der Alkohole und Ester durch stufenweise Behandlung; während die eine vorwiegend

im Siedebereich von  $80 - 120^{\circ}$  / 1 mm Hg übergehen, enthalten die nicht durch stufenweise Behandlung des Orig. erhaltenen Alkohole nach einer grossen Siedelücke eine grössere Fraktion von um etwa  $100 - 150^{\circ}$  höhersiedenden Alkoholen; es handelt sich hier wohl um die zweiwertigen Alkohole, die durch Alkoholisierung als Nebenreaktion der Oxonierung entstehen. Ferner wiesen die durch direkte Alkoholisierung gewonnenen Alkohole eine beträchtliche Carbonylzahl (50 - 60) auf. Vermutlich reagieren die im Original vorhandenen Alkohole mit den bei der Oxonierung entstehenden Aldehyden unter Bildung von Acetalen, die dann bei der Borsäure-Veresterung wieder in Alkohol und Aldehyd gespalten werden. Wenn auch die erwähnten 2-substituierten 1-3 Glycole wertvolle Eigenschaften besitzen sollen, so empfiehlt es sich doch aus dem zuletzt genannten Grunde, die Ester im Original-Produkt zunächst zu verseifen, diese dann mit den im Originalprod. enthaltenen unverseiften Alkoholen über die Borsäureester zu isolieren und dann die Olefine durch Oxonierung und Hydratierung in die Alkohole überzuführen.

gez. Bueren.