



Die Verarbeitung von Michael Produkt
auf Alkohol.

In einem früheren Bericht war die Vermutung ausgesprochen worden, daß das Michael-Produkt der neuen Rührschaumfahrweise (250°C/20 atü) so gut wie ausschließlich aus Olefinen, Alkoholen, Estern, Aldehyden und Ketonen, sowie freien Säuren besteht. Demzufolge wurden einige 50°-Fractionen durch eine stufenweise Behandlung, die in der Abtrennung der Alkohole durch Veresterung mit Borsäure, in der Verseifung der als Ester vorliegenden Komponenten sowie in der Oxonierung und Reduction der Olefine bezw. Ketone und Aldehyde und der daran anschließenden wiederholten Behandlung mit Borsäure und der Hydrolyse der Borsäureester bestand, zu 90 % in Alkohol umgewandelt. Dieses Ergebnis wurde in einer weiteren Versuchsreihe bestätigt und gleichzeitig mit einer anderen 2-stufigen Behandlungsweise verglichen, derart daß die im Original vorhandenen Ester und Alkohole, die beim 3 Stufen-Verfahren durch Lauge- und Borsäure-Behandlung abgetrennt wurden, durch Überleiten über auf 400° erhitzte Bauxit in Alkohol und Säure gespalten und weiterhin zu Olefine dehydratisiert wurden; die weiter durch Oxonierung, Reduction und Veresterung mit Borsäure in Alkohole umgewandelt wurden.

A.

I. Laugenbehandlung
(Dest. über 30%iger NaOH)

Vorlauf
ca. 90%

Rückstand
10% (Seifen, Aldehyd-
Harz)

II. Borsäurebehandlung

Vorlauf bis Rückstand — Hydrolyse
S-Endp. d. Ausg. S-Endp. d. Or. Fr. ca 20% Al-
kohole

III. Oxonierung u. Reduction

Borsäurebehandlung

B.

I. Spaltung u. Dehydratisieren d. Orig. Fraction d. Leiten über auf 400° ab Bauxit.

II. Oxonierung u. Reduction

Borsäureveresterung

Vorlauf bis S-Endp. d. Orig. Fr. ca. 17% Rückst. S-Endp. d. Orig. Fr. ca. 83% Alkohole Hyd.

Verlust	Rückstand	→ Hydrolyse
bis S. Endp. d.	ca 60 %	Alkohole
Ausgangsfract.		
ca. 10%		

Wie vorstehendes Schema und die dabei angegebenen, für eine Reihe von Versuchen typischen Ausbeute-Zahlen zeigen, kann man durch die Behandlungsart A. etwa 90%, durch die Verarbeitungsweise nach B. etwa 83% des Produktes in Alkohole überführen. Die Eigenschaften der nach Stufe II der Behandlungsmethodik A gewonnenen Alkohole sind von denen aus der III. Stufe dadurch unterschieden, daß diese beträchtliche Anteile höhersiedender Alkohole, offenbar Aldolisierungsprodukte mit sehr hohen Hydroxylzahlen (wegen des Gehaltes an zweiwertigen Alkoholen) neben im Siedepunkt den ihnen zu Grunde liegenden Olefinen und carbonylhaltigen Verbindungen entsprechenden einwertigen Alkoholen enthalten, da seine Hydroxylzahl mit der Berechnung gut übereinstimmt, während die Alkohole aus Stufe II einheitlicher Natur waren. Die Alkohole, wie sie nach Methode B anfielen, wiesen einheitlichen Siedebereich auf, ihre Hydroxylzahl stimmt mit der Berechnung überein und die Alkohole waren offenbar einheitlich einwertiger Natur

gez. Bueren

Alkoholische ~~von~~ Michael Mittelöl der Fabrikweise 250°/20 atü.

Verseifung

Bärsäure-Veresterung u. Hydrolyse

Oxidierung u. Red.
Bärsäure Behdlg. u. Hydrolyse.

Versuch	Siede- bereich	Vorbehand- lung	Verlauf > 200°	Rückstand = 200°	Verlauf > 200°	Rückstand > 200° (Ester)	-300° C	Reactions- wasser v. 500g Rstd.	Kt. 7564	Temp.	Druckauf- nahme in CO/H ₂ atm
1052 1052a	150-200°	Schütteln in warmer 30%iger Na ₂ CO ₃ -Lösung u. Dest. darüber Rückstd.	74,4%	25,6%	57,8%	30,8% 41,6%	9,8%	44 ccm	20%	110° 180°	250 50
1054 1054a	150-200°	Destilliert über 30%iger NaOH 13% Rück- stand	65,5%	14,5%	37,8%	45,6% 62,2%	16,7%	46 ccm	20%	110° 180°	275
1053 1053a	150-200°	Bei 400° C über Bauskit geleitet ist 9% Wasser an- gefallen			18,2%	60,6% 81,6%	21,2%	28 ccm	20%	110° 180°	240 150

Höhere Alkohole aus raffinkrackprodukt.

Vers. Nr. Stufe I	Fraction	Angewandte Menge	Kt. Menge	Temp.	Ges. Druckab- nahme atü		Ausbeute	Vers. Stufe II	Vorlauf -	Rückstd. >	Reactions- wasser		Zerlegung 1 mm				Mol- gew.	Hydroxyl- zahl
					CO/H ₂	H ₂					com	%	200°	250°	280°	>280°		
1048 1048 I	260-280°	600 g 600 g	20 %	1.110°C 2.180°C	335 atü 430 atü	80 atü 130	670g 830g	Angew. Menge 620g 500g	-260° 16,2%	>280° 79,6%	35 5,8%		180%	32%	22%	8%	250 207 (228)	357 (157)
1050 1050 I	240-260	600 g 600 g	20 %	1.110°C 2.180°C	280 275	100 100	810g 810g	1060g	-260° 6,5%	>260° 85,1%	100 8,4%		-135° 0,9%	150° 23%	285° 36%	>285° 38%	205 246	432 (273) 227 (182)
1052 1052 I	220-240°	500 g 600 g	20%	1.110°C 2.180°C	275 275	75 75	800g 790	1210g	-240° 9,0%	>240° 87,4%	82 6,6%		-200° 49,6%	270° 22%	286° 1,4%	>296° 10%	219 347	255 (243) 159 (161)