

2169

Dr. W. Grimme

Dr. C. Schmitt

"Die Hydrierung von Ketoalkoholen zu mehrwertigen Alkoholen"

Forschung III des Hauptlaboratoriums

Treibstoffwerk Rheinpreussen

September 1944

A. Literaturzusammenfassung und Reaktionsschema der dargestellten mehrwertigen Alkohole und deren Eigenschaften.

- 1) 2-Methylol-2'-methyl-butandiol(1,3) = Glycerol M.
- 2) 2-Methyl-butandiol(1,3) = Glykol M.
- 3) 2-Methyl-pentandiol(2,4) = Glykol D.

B. Die bei der Hydrierung angewandten Kontakte, ihre Herstellung und Eigenschaften.

- 1) Der Kupfer-Chromoxyd-Kontakt.
- 2) Durch Reduktion hergestellte Hydrierkontakte.
- 3) Der Raney-Nickel-Kontakt.

C. Die Darstellung der mehrwertigen Alkohole.

I. Allgemeiner Teil

II. Spezieller Teil mit Ausführungsbeispielen.

- a) Diol M-Rohprodukt-Hydrierung.
 - 1) Mit Kupfer-Chromoxyd-Kontakt.
 - 2) Mit Raney-Nickel-Kontakt.
- b) Diol M-Reinprodukt-Hydrierung.
- c) Monol M-Reinprodukt-Hydrierung.
- d) Monol M-Rohprodukt-Hydrierung.
- e) Diacetonalkohol-Hydrierung.

D. Bemerkungen.

Die Hydrierung von Ketoalkoholen zu mehrwertigen Alkoholen

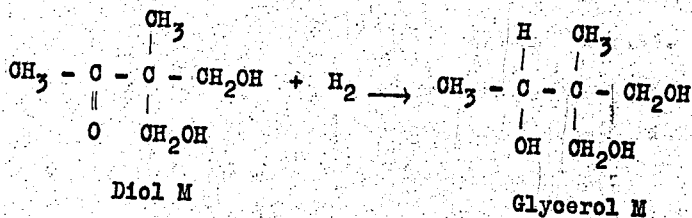
insbesondere die Darstellung von:

- 1) 2-Methylol-2'-methyl-butandiol(1,3) = Glycerol M
- 2) 2-Methyl-butandiol(1,3) = Glykol M
- 3) 2-Methyl-pentandiol(2,4) = Glykol D.

A. Literaturzusammenfassung und Reaktionsschema der dargestellten mehrwertigen Alkohole und deren Eigenschaften.

1) 2-Methylol-2'-methyl-butandiol(1,3).

Diese Verbindung ist in der Literatur bisher noch nicht referiert; demzufolge ist auch über ihre Darstellungsweise und deren Eigenschaften nichts bekannt. Sie entsteht durch Anlagerung eines Mols Wasserstoff an ein Mol Dimethylolmethyläthylketon (Diol M):



und besitzt folgende Eigenschaften:

Farbloses, glasiges, zuckerartiges Produkt

Erweichungspunkt = ca. 50°C

Siedepunkt bei 13 mm Hg = 166-168° (unzersetzt destillierb.)

Molekulargewicht 134

OH-Zahl = 1258

löslich in Wasser und Alkohol

verharzt nicht beim Kochen in Natronlauge im Gegensatz zu Diol M.

2) 2-Methyl-butandiol(1,3).

Kyriakides (Am.Soc.36, 535) stellt genannte Verbindung durch elektrolytische Reduktion von 2-Methyl-butanol-(1)-on-(3) in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode dar.

Ausser dieser Darstellungsvorschrift, die als einzige ausgeht von β -Methyl- γ -ketobutanol = Monol M, das auch in unseren Arbeiten das Ausgangsprodukt ist, sind weitere Darstellungsvorschriften dieses mehrwertigen Alkohols -ausgehend von anderen Ausgangsprodukten - noch beschrieben:

So erhält die I.G. Farbenindustrie 2-Methyl-butandiol(1,3) beim Hydrieren von 2-Oxymethylbuten-(1)-on-(3) in Gegenwart eines Hydrierkatalysators, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck (E.P. 509 348 v. 10.8.39 und F.P. 848 503 v. 3.11.39).

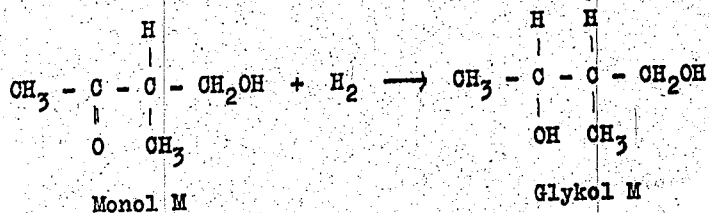
Ferner erhält man diesen Alkohol nach Schmalzhofer (M. 21, 678) durch Reduktion von 2-Methyl-butanol-(3)-al-(1) in wässriger alkoholischer Lösung mittels Aluminiumamalgam.

Nach Abelmann (Ber. 42, 2502) bekommt man die gleiche Verbindung aus 2-Methyl-butanol-(3)-al-(1) durch Einwirkung von Grignard'schen Lösungen wie Methylmagnesiumjodid oder Methylmagnesium-

bromid, neben anderen Produkten.

Nach dem Centralblatt-Referat C. 1937. I. 573. entsteht ferner noch 1,3-Dioxy-2-methylbutan durch Verseifen von 1,3-Dichlor-2-methylbutan mit wässriger Pottaschelösung.

Wir stellen das 2-Methyl-butandiol-(1,3) dar durch katalytische Anlagerung eines Mols Wasserstoff an ein Mol β -Methyl- γ -keto-butanol (Monol M):



Glykol M hat folgende Eigenschaften:

Ölige, farblose Flüssigkeit

Siedepunkt bei 13 mm Hg = 108-110°

Molekulargewicht \approx 104

Dichte bei 20° = 0,9883

Säure-Zahl = 0,25 mg KOH/g

OH-Zahl = 1078

Flammpunkt im offenen Tiegel = 110°

Viskosität bei 20° = 43° Engler

Viskosität bei 50° = 4,87° Engler

Stockpunkt nach Din D.V.M. = -34°

löslich in Alkohol und Wasser

$n_{D20} = 1,4468$.

B. Die bei der Hydrierung angewandten Kontakte, ihre Herstellung und Eigenschaften.

1) Der Kupfer-Chromoxyd-Kontakt.

Darstellung nach Adkins

Ztsch. f. angew. Chemie 54. Jahrg., Nr. 45-46, S. 369-73

J. Amer. chem. Soc. 54, 1138 (1932)

Org. Syntheses 19, 33 Nota 11 (1939)

900 cm³ einer 80° heissen Lösung, die 260 g kristallwasserhaltiges Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$) und 31 g Bariumnitrat enthält, werden in 900 cm³ einer 25° warmen Lösung eingegossen, die 151 g Ammoniumbichromat und 225 cm³ 28 %iges Ammoniak enthält. Der entstandene Niederschlag wird abgenutscht, der Filterkuchen mit einem Spatel abgepresst und so trocken wie möglich gesaugt. Das Produkt wird im Trockenschrank bei 75-80° 12 Stdn. getrocknet und dann gepulvert. Die thermische Zersetzung wird in drei Portionen vorgenommen in einer grossen Porzellanschale (15 cm Durchmesser) durch Erhitzen über freier Flamme. Man führt die Zersetzung unter ständigem Rühren mit einem Stahlspatel durch und reguliert die Flamme so, dass die Gasentwicklung nicht zu heftig wird. Die Zersetzung soll bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen. Man erreicht diese am besten, wenn man nur die eine Seite der Porzellanschale erhitzt und die Intensität des Rührens verstärkt, sobald die Zersetzung beginnt, sich durch die ganze Masse zu

verbreiten. Während des Vorgangs schlägt die Farbe des Pulvers von orange nach braun und schliesslich nach schwarz um. Wenn die Masse einheitlich schwarz geworden ist und die Gasentwicklung nachlässt, wird das Pulver erkalten gelassen. Man vereinigt die drei Portionen wieder und behandelt sie 30 Minuten unter Rühren mit 600 cm³ 10 %iger Essigsäure, saugt ab und wäscht sechsmal mit je 100 cm³ Wasser. Nach 12-stündigem Trocknen bei 125° wird der Katalysator gepulvert. Die Ausbeute beträgt 170 g."

Der so hergestellte Kontakt stellt ein Gemisch von Oxyden der drei genannten Metalle dar, deren Gesamtgewicht bei den erwähnten Ansatzmengen 195 g betragen müsste, wovon dann 44 % als Kupferoxyd, 46,7 % als Cr₂O₃ und 9,3 % als Bariumoxyd vorliegen. Nach Angaben der Literatur enthält man aber nur eine Gesamtausbeute an Oxyden von 170 g, die 87 % der theoretischen Ausbeute ausmachen. Wir konnten bei unseren Versuchen zur Darstellung von Kupfer-Chromoxyd-Kontakten immer wieder feststellen, dass diese Menge das Maximum an Kontaktausbeute darstellt und man kann vielmehr sagen, dass die angegebene Ausbeute etwas zu hoch gegriffen ist, denn bei noch so sorgfältigem Arbeiten kamen wir bei den genannten Ansatzverhältnissen nie über eine Gesamtmenge von 160 g hinaus, die einer Ausbeute von 82 % entsprechen.

Der Kupfer-Chromoxyd-Kontakt selbst ist nicht pyrophor, daher leicht handhabbar. Ausser bei der Temperatur sind keine besonderen Vorsichtsmassregeln zu beachten, aber bei diesem Prozess muss unbedingt dafür Sorge getragen werden, dass die Temperatur

vorsichtig erfolgt und vor allem eine Überhitzung des Kontaktes vermieden wird. Es ist also weder zu rasches Erhitzen bei erhöhter Temperatur noch eine Übertemperatur bei niedriger Temperatur am Platze. Beide Fehlerquellen setzen die Aktivität des Kontaktes bedeutend herab. Im Laufe unserer Versuche hat es sich herausgestellt, dass nicht ein einheitlich schwarz aussehender Kontakt - wie die Literatur es vorschreibt - für die Hydrierung am besten geeignet ist, sondern ein Kontakt von braunschwarzem Aussehen. Ferner erwies sich die nach der Essigsäurebehandlung zum Auswaschen der Essigsäure benötigte Menge an destilliertem Wasser von insgesamt 600 cm^3 für unsere Zwecke als viel zu niedrig, da dem Kontakt auch nach der Trocknung so noch zuviel Säure anhaftet, die einmal die Aktivität des Kontaktes herabsetzt und ferner ein zu grosser Säuregehalt bei der Hydrierung der Ketoalkohole spaltend wirkt (vgl. hierzu Absch. C "Die Darstellung der mehrwertigen Alkohole" I.) Allgemeiner Teil) und demgemäss die Ausbeute an mehrwertigen Alkoholen stark herabsetzt. Sehr störend und die Bildung von Spaltungsprodukten stark bevorzugend wirkt ein zu grosser Säuregehalt bei der Hydrierung des Diäcetonalkohols zum Glykol D (Näheres hierüber im Absch. C). Auch bei der Hydrierung von β -Methylketobutanol zum Glykol M macht sich der Säuregehalt nachteilig bemerkbar, während der Säuregehalt des Kontaktes bei der Hydrierung des Dimethylolmethyläthylketons zum Glycerol M am wenigsten die Bildung von Spaltungsprodukten begünstigt.

Ein vollkommen neutraler Kupfer-Chromoxyd-Kontakt, der durch langwieriges, stundenlanges Auswaschen mit destilliertem Wasser erhalten wurde, erwies sich aber für die Hydrierung der Keto-

alkohole auch nicht als geeignet, da ein neutraler Kupfer-Chromoxyd-Kontakt ungemein an seiner Aktivität eingebüsst hat und für die Durchhydrierung unserer üblichen Ketoalkohol-Ansätze ca. die 4-5fache Zeitdauer benötigt, wobei die Bildung von Spaltungsprodukten ansteigt.

In einer Reihe von Versuchen wurde nun dahingehend die zum Auswaschen der Essigsäure benötigte Menge an destilliertem Wasser ermittelt und es zeigte sich, dass bei Innehaltung aller übrigen Arbeitsregeln das Zehnfache der in der Literatur angegebenen Menge Wasser, als 6000 cm^3 , für die oben beschriebenen Ansatzverhältnisse erforderlich sind, um einen für unsere Zwecke hochaktiven Kupfer-Chromoxyd-Kontakt herzustellen.

Um bei der Hydrierung der Ketoalkohole die geringstmögliche Bildung von Spaltungsprodukten zu erzielen, womit dann eine entsprechend grosse Ausbeute an mehrwertigen Alkoholen gewährleistet ist, ist eine rasche Durchführung der Hydrierung notwendig. Wir konnten feststellen, dass z.T. die Hydrierungsgeschwindigkeit abhängig ist von der angewandten Kontaktmenge. Versuche in dieser Richtung, bei denen wir die Kontaktmenge zwischen $\frac{1}{4}$ und 6 % des Ketoalkohols variierten, zeigten, dass die Hydrierungsgeschwindigkeit unterhalb 1 % stark abnimmt und wiederum zwischen 2 und 6 % nur wenig zunimmt (s. hierzu Tab. I).

In den bereits angeführten Literaturstellen ist u.a. erwähnt, dass es während der Hydrierung unter allen Umständen vermieden werden muss, dass der schwarze oxydische Katalysator in die rote reduzierte und relativ inaktive Form übergeht. Bei unseren Versuchen beobachteten wir aber regelmässig, dass nach erfolgter

Abhängigkeit der Hydrierdauer von der Kontaktmenge				
Ansatz	Kontaktmenge %	Hydrierdauer Min.	Hydrierungsverlust %	Glykol M-Ausbeute %
102 g Monol M 150 g Isopropylalk.	6	70	5,4	73,7
"	5	75	5,6	70,5
"	4	80	4,9	71,0
"	3	85	5,5	69,0
"	2	90	5,5	70,0
"	1	95	7,4	68,0
"	1/2	135	11,3	60,0
"	1/4	155	16,0	54,0

Hydrierung ein geringer Bruchteil des Kontaktes in die rote reduzierte Form übergegangen ist; diese einmal gebildete Menge an rotem Kontakt scheint auch bei weiteren Versuchen mit dem gleichen Kontakt nicht mehr zuzunehmen, es wurde auch sonst betreffs der Bildung an mehrwertigen Alkoholen kein ungünstiger Einfluss festgestellt, denn die Aktivität des Kontaktes hatte nicht nachgelassen. Wir hatten bei der Gelegenheit ferner festgestellt, dass durch häufiges Waschen des Kontaktes mit destilliertem Wasser und anschließendem Trocknen bei 125° sich der gebrauchte Kontakt mit Leichtigkeit regenerieren liess und dabei in seiner Wirksamkeit nicht nachgelassen hatte. Bisher wurden Hydrierungsversuche mit viermal gebrauchtem und wieder regeneriertem Kontakt - immer mit dem gleichen Erfolg - durchgeführt. Der Kupfer-Chromoxyd-Kontakt ist dagegen nicht unempfindlich gegenüber verunreinigtem Wasserstoff. Unsere Versuche zeigten, dass ungereinigter Wasserstoff mit einem Kohlenoxydgehalt von 2-5 % und einer Stickstoffmenge bis zu 30 % für die Hydrierung der Ketoalkohole unter Verwendung von Kupfer-Chromoxyd-Kontakt unbrauchbar war. Die Wasserstoffaufnahme ist dabei vorzeitig beendet, so dass nur die Hälfte bis ein Drittel der theoretisch erforderlichen Menge an Wasserstoff aufgenommen wurde, entsprechend niedrig liegen die Ausbeuten an mehrwertigen Alkoholen bzw. hat überhaupt keine Reduktion zu diesen stattgefunden. Es bleibt dabei unentschieden, ob die Hydrierung mit unreinem Wasserstoff durch spezifische Wirkungen der Begleitgase gestört wird oder ob durch die Erniedrigung des Wasserstoff-Partialdruckes allein die schlechte Wirkung bedingt ist.

Der Kupfer-Chromoxyd-Kontakt ist anwendbar bei Drucken über 100 atü und Temperaturen über 100°.

2) Durch Reduktion hergestellte Hydrierkontakte.

Zwecks Hydrierung der Ketoalkohole bei niedrigeren Drucken und Temperaturen und zur Vermeidung der bei der Hydrierung auftretenden Spaltungsprodukte wurde eine ganze Reihe weiterer Kontakte hergestellt, die in dieser Hinsicht untersucht wurden: Zunächst wurden durch Reduktion im Wasserstoffstrom aus basischem Nickelcarbonat und Nickelformiat, ferner durch Fällung von wasserhaltigem Nickelchlorid ($\text{NiCl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) mit Ammoniak bzw. Natriumcarbonat hergestelltes Oxyd bzw. Carbonat bei Temperaturen von 180-450° hochpyrophore bzw. aktive Nickelkontakte hergestellt. Diese Kontakte wurden nach ihrer Fertigstellung entweder sofort zur Hydrierung der Ketoalkohole eingesetzt bzw. unter Isopropylalkohol aufbewahrt, oder man beseitigt den pyrophoren Charakter der Kontakte durch 1 1/2-2 stündiges Behandeln im Kohlendioxidstrom in der Kälte; durch diese Operation geht die Aktivität der Kontakte nicht verloren.

Auf die gleiche Weise wurden aus den entsprechenden Kupfer- und Nickelsalzen durch gemeinsames Ausfällen mit Ammoniak bzw. Natriumcarbonatlösungen Mischkontakte hergestellt, bei denen der Nickelgehalt zwischen 5 und 30 % variiert wurde.

In einer dritten Gruppe wurden den Kupfer-Nickelsalzen noch Chromsalze zugefügt und ebenfalls durch gemeinsames Ausfällen mit Ammoniak bzw. Natriumcarbonatlösung Mischkontakte erhalten, bei denen der Chromgehalt jeweils zwischen 1 und 5 % liegt.

Durch Behandeln im Wasserstoffstrom unter den verschiedenartigsten Bedingungen erhält man auf diese Weise drei Gruppen von aktiven Kontakten.

Bei der Hydrierung der Ketoalkohole erfolgte sowohl bei den metallischen Nickelkontakten wie auch bei den Mischkontakten die Wasserstoffaufnahme fast ausschliesslich bei einer Temperatur um 100° . Die bei Verwendung von Kupfer-Chromoxyd-Katalysatoren beobachteten Spaltungsprodukte traten gleichfalls auf.

Um die Aktivität der eben beschriebenen Kontakte zu erhöhen, wurden die Metalle durch Fällung aus ihren Salzlösungen in fein verteilter Form auf ein Trägermaterial gebracht. Als Trägermaterial kamen in Betracht:

- 1) Aluminiumhydroxyd, das unter kräftigem Rühren durch Einfließenlassen von sek. Aluminiumbutylat in die wässrige Lösung der Metallsalze (Verhältnis von sek. Aluminiumbutylat zu Wasser wie 1:10) erhalten wurde. Auf das in der Salzlösung so feinverteilte Aluminiumhydroxyd werden dann die Metalle als Hydroxyde bzw. Carbonate ausgefällt.
- 2) Fein gepulverter Bimsstein, der mittels einer Ölvakuumpumpe mehrere Male entgast wird und jeweils unter Vakuum mit der konzentrierten Salzlösung getränkt wird, anschliessend erfolgt ebenfalls die Ausfällung der Metalle als Hydroxyde bzw. als Carbonate im Vakuum.
- 3) Kieselgur, das in der Salzlösung durch kräftiges Rühren fein suspendiert wird, worauf dann die Ausfällung der Metalle erfolgt.

Nachdem die so ausgefällten Produkte abgenutzt, mit destilliertem Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet sind, werden

sie nach den vorherigen Bedingungen im Wasserstoffstrom reduziert.

Auch diese auf einem Trägermaterial hergestellten Kontakte (metallische Nickel - wie auch die vorher erwähnten Mischkontakte) zeigten in ihrer Aktivität gegenüber den vorher beschriebenen kaum Unterschiede. Die Wasserstoffaufnahme bei der Hydrierung der Ketoalkohole erfolgte bei ihnen fast durchweg bei 100° , nur bei einem Kupfer-Nickel-Kontakt auf fein pulverisiertem Bimstein als Trägermaterial mit 70 % Kupfer trat die Wasserstoffaufnahme schon bei 80° ein. Bei allen Kontakten aber liess sich die unerwünschte Spaltung der Ketoalkohole nicht vermeiden, noch war eine Ausbeutesteigerung an mehrwertigen Alkoholen feststellbar.

In einer anderen Versuchsreihe wurde bei der Darstellung der Kupfer-Chromoxyd-Kontakte der Salzlösung vor der Ausfüllung Nickelsalze in solchen Mengen zugesetzt, dass der Nickeloxidgehalt in den fertiggestellten Kontakten zwischen 1 und 10 % variierte. Es zeigte sich aber, dass schon bei Gegenwart von 1 % Nickeloxyd die Hydrierung der Ketoalkohole erst bei 180° erfolgte.

3) Der Raney-Nickel-Kontakt.

Darstellung nach Paul und Hilly

Ztsch. f. angew. Chemie 1941, S. 229-52

J. Amer. chem. Soc. 1932, III, S. 4116

J. Amer. chem. Soc. 1932, I, S. 1651

"400 g Aluminium werden geschmolzen und auf 1200° erhitzt. In die Schmelze werden auf einmal 300 g Nickel in Würfeln eingetragen. (Würfel-Nickel eignet sich für die Herstellung der Legierungen besser als kompaktes mechanisch bearbeitetes Metall, da es infolge seiner etwas porösen Struktur bei den anfangs noch verhältnismässig niedrigen Temperaturen leichter von Aluminium gelöst wird.) Unter lebhafter Reaktion geht das Nickel in Lösung, die Temperatur steigt auf etwa 1500°. Nach dem Erkalten wird die Legierung zerschlagen und gepulvert. 250 g der Legierung werden in kleinen Portionen in 1000 cm³ einer eisgekühlten, etwa 25 %igen Natronlauge eingetragen. Die Zersetzung tritt unter lebhafter Wasserstoffentwicklung (Schäumen und Spritzen) und Erwärmung ein. Wenn alles eingetragen ist, wird die Temperatur auf 90-100° gebracht, bis die Wasserstoffentwicklung nachlässt. Man lässt absetzen, dekantiert und wiederholt die Behandlung noch zweimal mit je 1 Ltr. frischer Lauge. Nach Dekantieren der letzten Lauge wird der Nickelniederschlag mit Wasser durch Anschlüssen und Abgiessen gewaschen, bis das Waschwasser gegen Phenolphthalein neutral reagiert. Das Wasser wird dann durch Alkohol verdrängt. Der Katalysator wird unter Alkohol in gefüllten Flaschen aufbewahrt".

Der Raney-Nickel-Kontakt wurde hergestellt, um die Hydrierung der Ketoalkohole möglichst schon bei Zimmertemperatur durchführen zu können. Es erwies sich, dass auch beim Hydrieren bei nur wenig erhöhten Temperaturen das Auftreten von niedrigsiedenden Spaltungsprodukten nicht zu vermeiden ist, womit klargestellt ist, dass die Bildung dieser Spaltungsprodukte nicht allein von der Hydriertemperatur abhängig ist. Das Schmelzen des Kontaktes liess sich am besten in Magnesiumoxyd- bzw. Tonerde-Tiegeln, die in einem gasbeheizten Tiegelofen standen, durchführen.

C. Die Darstellung der mehrwertigen Alkohole.

I. Allgemeiner Teil.

Für die Darstellung der erwähnten mehrwertigen Alkohole sollte nur die katalytische Hydrierung der bereits in früheren Berichten beschriebenen Ketoalkohole in Betracht kommen. Hierfür werden die jeweiligen Ketoalkohole mit oder ohne Lösungsmittel mit fein pulverisiertem Kontakt vermischt und in einen 3-Liter-Rollautoklaven aus Remanitstahl mit Wasserstoff bei verschiedenen Drucken und Temperaturen behandelt. Nach Abtrennung vom Kontakt und Entfernung des Lösungsmittels werden die gebildeten mehrwertigen Alkohole durch Vakuumdestillation gewonnen.

Im einzelnen ist bei der Hydrierung der Ketoalkohole folgendes zu berichten:

Es zeigte sich, dass die Hydrierung der Ketoalkohole zu den mehrwertigen Alkoholen niemals 100 %ig verlief, sondern dass insbesondere bei der Hydrierung des Diols zum Glycerol M wie auch des Monols zum Glykol M niedrigsiedende Spaltungsprodukte entstehen, die beim Abdestillieren des Lösungsmittels mit übergehen. Diese Bildung von niedrigsiedenden Spaltungsprodukten kommt sowohl bei der Hydrierung der reinen als auch der rohen Ketoalkohole in Betracht. Sie wurden in dem vorangehenden Bericht "Kondensation von Ketonen zu Ketodiolen" als Hydrierungsverlust bezeichnet. Auch die Hydrierung des Diacetonalkohols zum Glykol D verläuft nicht 100 %ig, jedoch liegen hier die Verhältnisse anders: Diacetonalkohol wird während der Hydrierung teilweise wieder zu Aceton aufgespalten, das durch Wasserstoffaufnahme wieder in Isopropylalkohol übergeht.

Wie wir in Absch. B "Die bei der Hydrierung angewandten Kontakte, ihre Herstellung und Eigenschaften" gesehen haben, war es nicht möglich, durch Variierung der Kontakte die Bildung niedrigsiedender Spaltungsprodukte zu vermeiden. Deswegen diente wegen seiner einfachen Darstellungsmöglichkeit und Handhabung der Kupfer-Chromoxyd-Kontakt als Test zur Ermittlung der günstigsten Hydrierbedingungen der Ketoalkohole zu mehrwertigen Alkoholen.

Je nach Wahl der Ausgangsprodukte, der Temperatur- und Druckbedingungen und der Hydrierdauer wechseln die Mengen der entstehenden Spaltungsprodukte; bei einer normal verlaufenden Hydrierung der Ketoalkohole entstehen 5-15 % von ihnen.

Für das Gelingen der Hydrierung der Ketoalkohole bzw. für eine gute Ausbeute an mehrwertigen Alkoholen neben der Bildung von

wenig niedrigsiedenden Spaltungsprodukten muss gefordert werden, dass die Hydrierung so rasch wie möglich beendet ist; denn je länger die Hydrierdauer, um so niedriger die Ausbeute an mehrwertigen Alkoholen und um so grösser die Menge der gebildeten Spaltungsprodukte.

Mitbestimmend für die Hydrierdauer sind die Temperatur- und Druckverhältnisse, die Menge des angewandten Kupfer-Chromoxyd-Kontaktes und die Art und Konzentration des verwandten Lösungsmittels. Je höher der aufgepresste Wasserstoffdruck und je grösser die angewandte Kontaktmenge (siehe Tab. I), um so kürzer ist die Hydrierdauer. Auch die Temperatur spielt in unserem Hydrierungsprozess eine nicht unwesentliche Rolle. Es wurden Hydrierungen zwischen 100 und 200° durchgeführt und dabei folgendes festgestellt:

Oberhalb 160° sinkt die Ausbeute an mehrwertigen Alkohol, gleichzeitig nimmt die Bildung von niedrigsiedenden Spaltungsprodukten zu; unterhalb 120° verläuft die Hydrierung zu langsam. Die günstigste Hydriertemperatur liegt zwischen 130-150° und zwar für die Hydrierung des Monols bei 130°, für die Hydrierung des Diols bei 150°.

Die Wahl des Lösungsmittels spielt für den Hydrierprozess eine weniger grosse Rolle. Es gelangte Dioxan, Iso propylalkohol, sek. Butylalkohol zur Anwendung.

Betreffs der Hydrierdauer war bei diesen Lösungsmitteln kaum ein Unterschied feststellbar, Dioxan dürfte mit geringem Abstand das beste Lösungsmittel in der Reihe sein, die beiden Alkohole unterscheiden sich nicht. In wässriger Lösung gelang die Hydrierung nicht.

Wichtiger ist die Konzentration des bei der Hydrierung angewandten Lösungsmittels. Die drei Ketoalkohole lassen sich sämtlich ohne Lösungsmittel hydrieren, wobei allerdings die Bildung von niedrigsiedenden Spaltungsprodukten zunimmt bzw. bei der Hydrierung des Diaetonalkohols die Aufspaltung zu Aceton sehr stark in Erscheinung tritt. Andererseits kann durch Zugabe eines Lösungsmittels die Aufspaltung der Ketoalkohole stark zurückgedrängt werden, für diesen Zweck erwiesen sich die Alkohole als Lösungsmittel sehr nützlich. Bei der Hydrierung des Monols und Diols konnte analog der Zugabe von 10-50 % Alkohol die Hydriergeschwindigkeit gesteigert und gleichzeitig der Anteil der niedrigsiedenden Spaltungsprodukte herabgesetzt werden. Oberhalb einer Alkoholzugabe von 50 % war kein besonderer Effekt in dieser Richtung mehr feststellbar.

Wie bei der Hydrierung des Diaetonalkohols ohne Lösungsmittel die Aufspaltung zu Aceton fast vollständig wird, so kann sie durch Zugabe einer entsprechend grossen Menge Alkohol fast ganz vermieden werden, so dass man hier ohne weiteres sagen kann, je mehr Alkohol als Lösungsmittel bei der Hydrierung des Diaetonalkohols vorhanden ist, um so geringer ist die Aufspaltung zu Aceton. Es erwies sich in diesem Falle Isopropylalkohol am geeignetsten.

In dem F.P. 889 509 v. 12.1.44 (C. 1944. II. 163.) ist bereits erwähnt, dass bei der Hydrierung von Aldol zu Glykol die Ausbeute an Glykol durch Zugabe von Alkohol gesteigert werden kann.

Die Identifizierung der niedrigsiedenden Spaltungsprodukte

liegt noch nicht vor, da zweimal durch Feindeinwirkung die langwierig durchzuführenden Versuche unterbrochen wurden. Sie werden nach ihrer Fertigstellung in einem späteren Zusatzbericht niedergelegt werden.

Bei der Hydrierung des Monols und Diols zeigte es sich, dass bei konstanter Hydriertemperatur sich ein konstanter Enddruck einstellt, d.h. die Wasserstoffaufnahme nicht weiterschreitet. Diese Wasserstoffaufnahme ist jedoch grösser als die theoretische, und zwar beträgt die Mehraufnahme an Wasserstoff bei einer normal verlaufenden Diol-Hydrierung mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 52 % Rein-Glycerol ca. 13 % der theoretischen, der dabei im Durchschnitt ermittelte Hydrierungsverlust (= niedrigsiedende Spaltungsprodukte) beträgt 11 %. Ferner konnten wir feststellen, dass beim Sinken der Glycerol-Ausbeute auf 40 % die Mehraufnahme an Wasserstoff über die theoretischen Werte hinaus 26 % beträgt und die Bildung an niedrigsiedenden Spaltungsprodukten ebenfalls auf 27 % angestiegen ist. Steigt die Wasserstoffaufnahme über 50 % der theoretisch erforderlichen Menge, so sinkt die Glycerol-Ausbeute auf 25 %, während die Bildung von niedrigsiedenden Spaltungsprodukten auf 38 % ansteigt.

Andere Versuche wiederum, bei denen die Hydrierung nach Aufnahme der theoretisch erforderlichen Menge an Wasserstoff unterbrochen wurde, erwiesen, dass die Hydrierung normal verlaufen ist; Bei einem Hydrierungsverlust von 11 % betrug die Glycerol-Ausbeute 51 %. Der Abbruch der Hydrierung nach Aufnahme der theoretisch erforderlichen Menge Wasserstoff bringt also keine

Ausbeutesteigerung an Glycerol mit sich.

Die Gründe für den Erhalt niedriger Glycerol-Ausbeuten können mannigfacher Art sein:

- 1) Bei zu niedrigen Anfangsdrucken (unter 100 atü) ist die Hydriergeschwindigkeit nur gering. Der Wasserstoffverbrauch erreicht in diesen Fällen nicht den theoretischen Wert. Es werden bevorzugt niedrigsiedende Spaltungsprodukte gebildet, während die Glycerol-Ausbeute absinkt.
- 2) Die ersten Hydrierversuche in einem neuen bzw. vollkommen gereinigten Autoklaven aus Remanitstahl ergeben eine schlechte Ausbeute an mehrwertigen Alkoholen; erst nach Durchführung einiger Hydrieransätze erhält man normale Glycerol-Ausbeuten; Entfernen der Kontaktreste und Ausspülen mit dem jeweils verwandten Lösungsmittel zwischen den dann normal verlaufenden Hydrierungen ergeben keine Ausbeuteerniedrigungen.
- 3) Im Laufe der Hydrierversuche zeigte es sich, dass man Diol M-Rohprodukte nicht nur in dem auf Grund ihrer Darstellungsweise in saurem Medium ($\text{pH} = 3$) zum Glycerol hydrieren kann (vgl. Bericht "Kondensation von Ketonen zu Ketondiolen"), sondern dass die Hydrierung auch in einer neutralen Phase möglich ist. Durch Zugabe von Alkalilauge verschiedener Normalität stellt man auf den Neutralpunkt ein, was am einfachsten durch Titration mittels eines Indikators bewerkstelligt wird; hierfür am geeignetsten verhielt sich Methylorange, während bei Verwendung von Phenolphthalein als Indikator die Ausbeute an Glycerol schon wieder absinkt; es ist

also wichtig, bei dieser Operation den Neutralpunkt ($\text{pH} = 7$) nicht zu überschreiten. Auch in diesem Falle ist die höhere Aufnahme an Wasserstoff neben einer Steigerung an niedrigsiedenden Spaltungsprodukten mit einer Abnahme der Glycerol-Ausbeute verbunden. (Vgl. hierzu auch Bericht "Kondensation von Ketonen zu Ketodiolen"; Näheres s. Absch. C.II. unter "Die Hydrierung des Diol M-Rohproduktes".)

- 4) Ebenfalls erhöhte Bildung an niedrigsiedenden Spaltungsprodukten neben einem Mehrverbrauch an Wasserstoff weit über den theoretischen Wert hinaus und ein Abfall der Ausbeute an Glycerol treten ein, wenn man mit der Hydrierungstemperatur über 160° hinausgeht.
- 5) Wie wir in Punkt 2) gesehen haben, sind für den Erhalt einer normalen Glycerol-Ausbeute mehrere Hydrierversuche im Remanitautoklav durchzuführen. Interessant ist die Feststellung, dass eine Hydrierung des Diol M-Rohproduktes zum Glycerol in einem Kupferautoklav nicht möglich ist. Es hat in diesem Fall bei gleichen Bedingungen keine Wasserstoffaufnahme stattgefunden. (Vgl. Absch. C.II. "Die Hydrierung des Diol M-Rohproduktes".)

II. Spezieller Teil mit Ausführungsbeispielen.

a) Diol M-Rohprodukt-Hydrierung.

1) Mit Kupfer-Chromoxyd-Kontakt.

500 g Diol M-Rohprodukt mit einem pH-Wert von 3,0 (Herstellung siehe im Kondensationsbericht) werden in 500 g Isopropyl- bzw. sek. Butylalkohol gelöst oder es werden 1000 g der nach der Salzabscheidung bei der Diol M-Herstellung gewonnenen Lösung von Diol in Alkohol, Verhältnis 1:1 (vgl. Bericht "Kondensation von Ketonen zu Ketodiolen"), mit 10 g Kupfer-Chromoxyd-Kontakt vermischt und in einen 3-Liter-Rollautoklaven aus Remanitstahl mit Elektrolytwasserstoff hydriert. Der aufgepresste Wasserstoffdruck beträgt 100-140 atü entsprechend 185-260 Normalliter, die Hydriertemperatur 150°. Die Hydrierung ist beendet, wenn keine Wasserstoffaufnahme mehr stattfindet, was bei den angegebenen Ansatzverhältnissen 1 1/2 Stunden nach Beginn des Aufheizens der Fall ist. Die Wasserstoffaufnahme beträgt dabei durchschnittlich 108 Liter, gegenüber einem theoretischen Verbrauch von 95 Liter, also einem Mehrverbrauch von 13,7 %. Nach Abfiltrieren vom Kontakt wird der Alkohol bis zu einer Wasserbadtemperatur von 100° im Vakuum abgedampft, wobei gleichzeitig die gebildeten niedrigsiedenden Spaltungsprodukte mit übergehen. Man erhält 456 g = 90 % eines von Spuren Kontakt grünlich gefärbten Rückstandes von Glycerol M-Rohprodukt mit einer OH-Zahl von 1065/31.

Die Bildung von niedrigsiedenden Spaltungsprodukten, die wie bereits erwähnt, dem in dem Kondensationsbericht genannten

Hydrierungsverlust gleichzusetzen ist, beträgt demnach 52 g = 10 %. Bei der Fraktionierung des Glycerol M-Rohproduktes im Vakuum erhält man in diesem Falle folgende Fraktionen:

- 56 g = 11 % einer niedrigsiedenden Fraktion, die durch Ausfrieren mittels einer Kältefalle gewonnen wurde; ihre Identifizierungsversuche wurden ebenfalls durch Feindeinwirkung unterbrochen und werden später nachgetragen.
- 68 g = 13,5 % einer Vorlaufraction mit einem Siedeintervall von 85-176° bei 18-25 mm Hg. Diese Fraktion besitzt eine OH-Zahl von ca. 1000. Bei ihrer nochmaligen Fraktionierung liefert sie neben einem kleinen Vorlauf eine Fraktion in der Siedelage des Glykol M, die noch ca. 14 % β -Methyl- β -ketobutanol = Monol M enthält. Durch nochmaliges Durchhydrieren dieser Menge an so gewonnenem Glykol M-Rohprodukt gewinnt man insgesamt ca. 35-40 % reines Glykol M, ferner liefert die genannte Fraktion (Siedepunkt 85-176° bei 18-25 mm Hg) neben einer geringen Menge einer Zwischenfraktion mit einer OH-Zahl von 750-800 noch 17 % reines Glycerol mit einer OH-Zahl von ca. 1200.
- 261 g = 51,5 % reines Glycerol M mit einem Siedepunkt von 176-192° bei 25-20 mm Hg, das eine OH-Zahl von 1210/38 gegenüber einer theoretisch berechneten von 1258 besitzt.

71 g = 14 % eines Rückstandes, aus dem durch weitere Destillation noch eine Fraktion mit einem Siedepunkt von ca. 190° bei 13 mm Hg gewonnen werden kann. Die OH-Zahl dieser Fraktion liegt bei ca. 700. Der danach erhaltene Rückstand wurde verascht; der Glührückstand betrug 0,36 %, davon waren 0,35 % als CuO und 0,004 % als Cr_2O_3 vorhanden.

Die angegebenen Zahlen stellen ein Ausführungsbeispiel eines Diol-Hydrierungsansatzes dar; sie variieren unter sich etwas, indem von der einen oder anderen Fraktion mehr oder weniger entsteht.

2) Mit Raney-Nickel-Kontakt.

250 g Diol M-Rohprodukt mit einem pH-Wert von 3,0 werden in 250 g Isopropyl- bzw. sek. Butylalkohol gelöst und mit alkoholischer KOH gegen Lackmus neutralisiert. Unter Hinzufügung von 17,5 g = 7 % Raney-Nickel wird die Hydrierung in einem 3-Liter-Rollautoklaven aus Remanitstahl mit Elektrolytwasserstoff ausgeführt. Der aufgepresste Wasserstoffdruck beträgt 80-90 atü, die Hydriertemperatur liegt zwischen $80-90^{\circ}$ (ab 30° alle 10 Min. um 10° gesteigert, bis eine Wasserstoffaufnahme stattfindet), die Hydrierdauer beträgt 3 Stdn., als Mass für sie gilt die Beendigung der Wasserstoffaufnahme. Bei der Hydrierung sind 50 Liter Wasserstoff gegenüber einer theoretischen Menge von 47,5 Ltr. verbraucht worden. Nach Abfiltrieren vom Kontakt und Abdestillieren des Alkohols im

Vakuum bis zu einer Wasserbadtemperatur von 100° erhält man 218 g = 86 % Glycerol M-Rohprodukt. Der Anteil an niedrigsiedenden Spaltungsprodukten macht 36 g = 14 % aus.

Bei der Fraktionierung des so gewonnenen Glycerol M-Rohproduktes im Vakuum erhält man hier folgende Fraktionen:

23 g = 9 % einer niedrigsiedenden Fraktion, die ebenfalls durch Ausfrieren in einer Kältefalle gewonnen wurde; auch ihre Identifizierung konnte aus erwähnten Gründen noch nicht durchgeführt werden.

10 g = 4 % einer Vorlaufraction mit einem Siedeintervall von $137-172^{\circ}$ bei 28-19 mm Hg, die kein Glykol M enthält.

147 g = 58 % Glycerol M mit einem Siedepunkt von $172-190^{\circ}$ bei 19-16 mm Hg.

38 g = 15 % eines Rückstandes, dessen Glührückstand 0,13 % beträgt, Nickel in Spuren enthält und starke alkalische Reaktion zeigt.

An diesem Ausführungsbeispiel mit Raney-Nickel als Kontakt erkennen wir gegenüber einer Diol-Hydrierung mit Kupfer-Chromoxyd als Kontakt kaum Vorteile: Die Bildung von niedrigsiedenden Spaltungsprodukten ist trotz stark erniedrigter Hydriertemperatur nicht herabgesetzt worden, wofür wahrscheinlich die doppelt so lange Hydrierdauer von 3 Stdn. gegenüber $1\frac{1}{2}$ Stdn. verantwortlich zu machen ist. Die Glycerol-Ausbeute liegt etwas höher, wohingegen der Anteil an Glykol M ganz fehlt.

Wird der Diol-Ansatz vor der Hydrierung mit Raney-Nickel mit

alkoholischer Kalilauge nicht gegen Lackmus sondern gegen Phenolphthalein als Indikator neutralisiert, womit die zu hydrierende Lösung den gleichen Alkalitätsgrad besitzt, wie er für die Herstellung des Raney-Nickel-Kontaktes erforderlich ist, so geht die Hydrierung schon bei 70° vonstatten, die Hydrierdauer sinkt um 30-50 Minuten, die Bildung von niedrigsiedenden Spaltungsprodukten sinkt auf 6-7 %, aber gleichzeitig tritt Glykol M-Bildung zu Ungunsten der Glycerol-Ausbeute ein.

Die Hydrierung eines neutral kondensierten Diol M-Rohproduktes mit einem pH-Wert von 7,0 liefert, wie schon im Kondensationsbericht erwähnt, kein Glycerol. Der Anteil an niedrigsiedenden Spaltungsprodukten beträgt hierbei 60-65 %. Der nach Abdestillieren des Alkohols und der niedrigsiedenden Spaltungsprodukte erhaltene Rückstand ist im Gegensatz zu dem normalen Glycerol M Rohprodukt dünnflüssig, seine OH-Zahl beträgt nur noch 500 im Vergleich zu 1000 bei einem normalen Glycerol M-Rohprodukt.

Bei der Vakuumdestillation des Glycerol M-Rohproduktes erhält man eine Fraktion mit einer Siedelage von $80-150^{\circ}$ bei 13 mm Hg, einer OH-Zahl von ca. 290 und einem Brechungsindex von $n_{D_{20}} = 1,4690-1,4700$. Diese Fraktion macht etwa 50 % aus, während der Rest verharzt. Die weitere Identifizierung konnte aus genannten Gründen nicht zu Ende geführt werden. Bemerkenswert ist die Aufnahme der erforderlichen Menge an Wasserstoff bzw. die Mehraufnahme bei der Hydrierung eines neutral kondensierten Diols.

Im Kondensationsbericht ist ferner kurz erwähnt worden, dass

es möglich ist, ein normales, mit einem pH-Wert von 3,0 hergestelltes und durch nachträgliche Zugabe von Lauge auf den Neutralpunkt gebrachtes Diol zum Glycerol zu hydrieren, wodurch sich die Verwendung von hochlegierten Stählen als Autoklavenmaterial erübrigt, und dass es ferner unmöglich ist, ein mit einem pH-Wert von 7,0 hergestelltes und durch nachträgliche Säurezugabe bis auf einen pH-Wert von 3,0 gebrachtes Diol zum Glycerol zu hydrieren; eine erfolgreiche Diol-Hydrierung ist also von der Diol-Kondensation abhängig.

Für diese Versuche wurde nun so verfahren, dass man ein normal hergestelltes Diol mit einem pH-Wert von 3,0 zunächst in destilliertem Wasser löst und mit 2n-KOH 1. gegen Lackmus, 2. gegen Methylorange und 3. Phenolphthalein neutralisiert bzw. mit der Platin-Wasserstoffelektrode auf einen pH-Wert von 7,0 bringt. Danach wird das Wasser im Vakuum abdestilliert und man erhält ein Diol, das in seinem Aussehen und seinen analytischen Daten gegenüber dem Ausgangsdiol keine Veränderung aufweist. Das so erhaltene Diol wird dann wieder in Alkohol gelöst und im übrigen genau so verfahren, wie bereits beschrieben wurde.

Als Mass für die Zugabe der betreffenden Menge an Kalilauge zum Diol erwies sich Methylorange als Indikator am günstigsten, die erhaltene Ausbeute an Glycerol betrug 55 %. Bei einer Einstellung des Diols auf $\text{pH} = 7,0$ mit der Platin-Wasserstoff-Elektrode erhielt man noch 50 % Glycerol, während bei Verwendung von Phenolphthalein nur noch 40-43 % Glycerol erhalten wurden.

In späteren Versuchen stellte es sich heraus, dass die erforderliche Menge an Kalilauge lediglich der bei der Diol-Herstellung nach der Salzabscheidung erhaltenen alkoholischen Diol-Lösung zuzugeben ist und ohne weitere Zwischendestillationen die so hergestellte Lösung zur Hydrierung eingesetzt werden kann.

Betreffs der verwandten Kalilauge wurde die Beobachtung gemacht, dass sich alkoholische Kalilauge am besten eignet; auch hochkonzentrierte Laugen bis herab zur 2n-KOH sind ebenso brauchbar, während der zu grosse Wassergehalt einer z.B. 1/10 n-KOH sich nachteilig bemerkbar macht: Eine mit 1/10 n-KOH auf pH = 7 gebrachte Diol-Lösung ergibt bei ihrer Hydrierung lediglich 22 % Glycerol M. Diese Überlegung betreffs Zugabe verschieden konzentrierter Kalilaugen gelten natürlich nur für den Fall, wo die Kalilauge der alkoholischen Diol-Lösung zugesetzt wird und keine Zwischendestillation erfolgt.

Bei allen Diol-Hydrierungen war immer festgestellt worden, dass der nach der Hydrierung erhaltene Rückstand an Glycerol M-Rohprodukt einen höheren pH-Wert besass als das zur Hydrierung eingesetzte Diol; so hatte der Rückstand eines normalen Diols mit einem pH-Wert von 3,0 nach der Hydrierung einen pH-Wert von 7,0, bei einem neutral eingesetzten Diol liegt der pH-Wert dementsprechend höher im alkalischen Gebiet.

Als weiteres Merkmal war beobachtet worden, dass die Gegenwart anorganischer Salze bei der Hydrierung die Glycerol-Bildung herabsetzt. Hierdrierversuche mit einer alkoholischen Diol-Lösung, die das bei der Diol-Herstellung anfallende Natrium- bzw. Kaliumsulfat noch enthält wie auch mit einem normalen

Diol-Ansatz, dem nachträglich Kaliumsulfat hinzugefügt wurde, ergaben bei oben genannten Ansatzverhältnissen 37 % Glycerol bei einem Anfall von 35 % an niedrigsiedenden Spaltungsprodukten.

b) Diol M-Reinprodukt-Hydrierung.

Das im Kondensationsbericht beschriebene, nur durch langwierige Operationen und lediglich in einer Ausbeute von 35 % darzustellende Diol mit einem Schmelzpunkt von 58-61° liess sich zum Glycerol hydrieren. Da die Hydrierung des Diol M-Rohproduktes längere Zeit Schwierigkeiten bereitete, diente das Reinprodukt zur Ermittlung der bereits aufgeführten günstigsten Hydrierbedingungen, die dann zum grössten Teil auch für Rohprodukt übernommen werden konnten. Wegen der schlechten Darstellungsweise und der niedrigen Ausbeute kam das Diol M-Reinprodukt für die technische Herstellung nicht in Betracht.

Das Diol M-Reinprodukt liess sich unter den angeführten Hydrierbedingungen in 80-85 %iger Ausbeute zum Glycerol hydrieren, ausserdem erhielt man an niedrigsiedenden Spaltungsprodukten 5-15 %, während die Vorlaufraction mit einem Siedeintervall von 100-165° bei 13 mm Hg 5-6 % betrug. Bei der Hydrierung des Diol M-Reinproduktes wird die theoretisch erforderliche Menge an Wasserstoff aufgenommen, ferner entsteht keine Fraction mit einer höheren Siedelage als die des Glycerols bzw. es verbleibt kein fester Rückstand.

c) Monol M-Reinprodukt-Hydrierung.

500 g Monol M-Reinprodukt (β -Methyl- γ -ketobutanol), dargestellt

durch Kondensation von Methyläthylketon und Formaldehyd in schwach alkalischer Lösung und Gewinnung des Reinproduktes durch Fraktionierung, mit einem Brechungsindex von $n_{D_{20}} = 1,4329$ und einer OH-Zahl von 510/20 werden in 500 g Isopropylalkohol gelöst mit 10 g Kupfer-Chromoxyd-Kontakt vermischt und in einem 3-Liter-Rollautoklav aus Remanitstahl mit Elektrolytwasserstoff hydriert. Der aufgepresste Wasserstoffdruck liegt oberhalb 100 atü, die Hydriertemperatur beträgt 130° , die Hydrierdauer ca. $1 \frac{1}{2}$ Stunden. Die Hydrierung ist beendet, wenn keine Wasserstoffaufnahme mehr stattfindet. Die Wasserstoffaufnahme beträgt 140 Ltr. gegenüber einem theoretischen Verbrauch von 123 Ltr., die einer Mehraufnahme von 13,8 % entspricht, Der erhaltene Rückstand an Glykol M-Rohprodukt beträgt 454 g = 85 %, demnach sind die niedrigsiedenden Spaltungsprodukte in einer Ausbeute von 15 % vorhanden. Bei der Destillation im Vakuum erhält man lediglich eine Fraktion von Glykol M mit einem Siedepunkt von $108-110^{\circ}$ (einmal redestilliert), einem Brechungsindex von $n_{D_{20}} = 1,4469$ und einer OH-Zahl von 1048/23 gegenüber einer theoretisch berechneten von 1078, es hinterbleibt kein Destillationsrückstand. Die Ausbeute an Glykol M, erhalten durch Hydrierung von Monol M-Reinprodukte beträgt also 85 %.

d) Monol M-Rohprodukt-Hydrierung.

500 g Monol M-Rohprodukt, dargestellt durch Kondensation von Methyläthylketon und Formaldehyd in schwach alkalischer Lösung, mit einem Brechungsindex von 1,4440 und einer OH-Zahl von

548/42 gegenüber einer theoretisch berechneten von 550 werden in 500 g Isopropylalkohol gelöst, mit 10 g Kupfer-Chromoxyd-Kontakt vermischt und unter den für die Hydrierung des Reinproduktes angegebenen Bedingungen hydriert. Betreffs der Hydrierdauer ist gegenüber den Daten bei der Monol M-Reinprodukt-Hydrierung keine Veränderung feststellbar. Die Wasserstoffaufnahme beträgt hier nahezu die theoretisch erforderliche Menge. Die Ausbeute an Glykol M-Rohprodukt beträgt 459,5 g = 90 %. Der Anteil an niedrigsiedenden Spaltungsprodukten 50,5 g = 10 %. Bei der Destillation im Vakuum erhält man folgende Fraktionen:

- 10,3 g = 2 % einer niedrigsiedenden Fraktion, die durch Ausfrieren in einer Kältefalle gewonnen wurde; die Identifizierung konnte noch nicht vorgenommen werden.
- 5,2 g = 1 % einer Vorlaufraction mit einem Siedepunkt von 108-112° bei 17 mm Hg und einem Brechungsindex von $n_{D_{20}} = 1,4395$.
- 310 g = 61 % Glykol M mit einer Siedelage von 112-123° bei 17-22 mm Hg. Der Brechungsindex beträgt 1,4468.
- 111 g = 22 % einer Fraktion eines Gemisches von mehrwertigen Alkoholen, von denen 77 g = 69 % reines Glycerol darstellte. Die Siedelage der Fraktion liegt zwischen 123-181° bei 22-14 mm Hg.
- 23 g = 4 % eines Rückstandes, dessen Glührückstand wie bei der Diol-Hydrierung Kupfer- und Chromoxyd in Mengen unterhalb 1 % enthält.

e) Diacetonalkohol-Hydrierung.

500 g Diacetonalkohol mit einem Brechungsindex von $n_{D_{20}} = 1,4248-50$ (Herstellung siehe Bericht "Diacetonalkohol aus Aceton") werden in 500 g Isopropylalkohol gelöst, mit 10 g Kupfer-Chromoxyd-Kontakt vermischt und in einem 3-Liter-Rollautoklaven aus Remanitstahl mit Elektrolytwasserstoff hydriert. Der aufgepresste Wasserstoffdruck liegt oberhalb 100 atü, die Hydriertemperatur beträgt 110° . Nach Abfiltrieren vom Kontakt und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen Rückstand von Glykol D-Rohprodukt (2-Methyl-pentandiol(2,4)) von 371 g = 73 %, der in den Siedegrenzen von $94-97^{\circ}$ bei 13 mm Hg ohne Hinterlassung eines höhersiedenden Rückstandes destilliert werden kann und einen Brechungsindex von $n_{D_{20}} = 1,4280$ besitzt. Der Anteil, der während der Hydrierung zu Aceton aufgespalten wird, beträgt demnach 27 %. Die Hydrierdauer beträgt 4 1/2 Stdn., der Grund für die lange Zeitdauer im Vergleich zu einer normalen Diol- oder Monol-Hydrierung ist einmal in der geringeren Aktivität des verwandten Kupfer-Chromoxyd-Kontaktes zu suchen (vgl. diese Ausführungen später), ein anderes Mal in der niedrigeren Hydriertemperatur gegeben. Erhöht man die Einsatzmenge an zu hydrierendem Diacetonalkohol auf 1000 g, so beträgt bei sonst gleichen Bedingungen die Hydrierdauer 9 Stdn., die Ausbeute an Glykol D sinkt auf Grund dessen auf 55 %. Ebenfalls erhält man bei oben angegebenen Ansatzverhältnissen lediglich eine Ausbeute von 55 % Glykol D, wenn man die Hydriertemperatur auf 150° erhöht; es verringert

sich zwar dabei die Hydrierdauer auf 2 Stdn., aber gleichzeitig bewirkt die erhöhte Temperatur vermehrte Aufspaltung zu Aceton. Eine Erhöhung der Hydriertemperatur auf 160° verringert nicht weiter die Ausbeute an Glykol D.

Der bei sämtlichen Hydrierungen des Diacetonalkohols verwandte Kupfer-Chromoxyd-Kontakt ist mit der doppelten Menge an destilliertem Wasser wie in der Darstellungsvorschrift Absch. B.1) angegeben, ausgewaschen worden. Der dadurch erzielte geringere Säuregehalt des Kontaktes verhindert eine grössere Aufspaltung des Diacetonalkohols zu Aceton, gleichzeitig trägt er aber zur Verlängerung der Hydrierdauer bei, da dadurch seine Aktivität herabgesetzt ist. Eine Diacetonalkohol-Hydrierung mit normalem Kupfer-Chromoxyd-Kontakt verläuft bis zu einer Aufspaltung von 70 % Aceton. Auch hier wird die Hydrierdauer wesentlich herabgesetzt, sie beträgt für 1000 g eingesetzten Diacetonalkohol nur noch 2 Stunden.

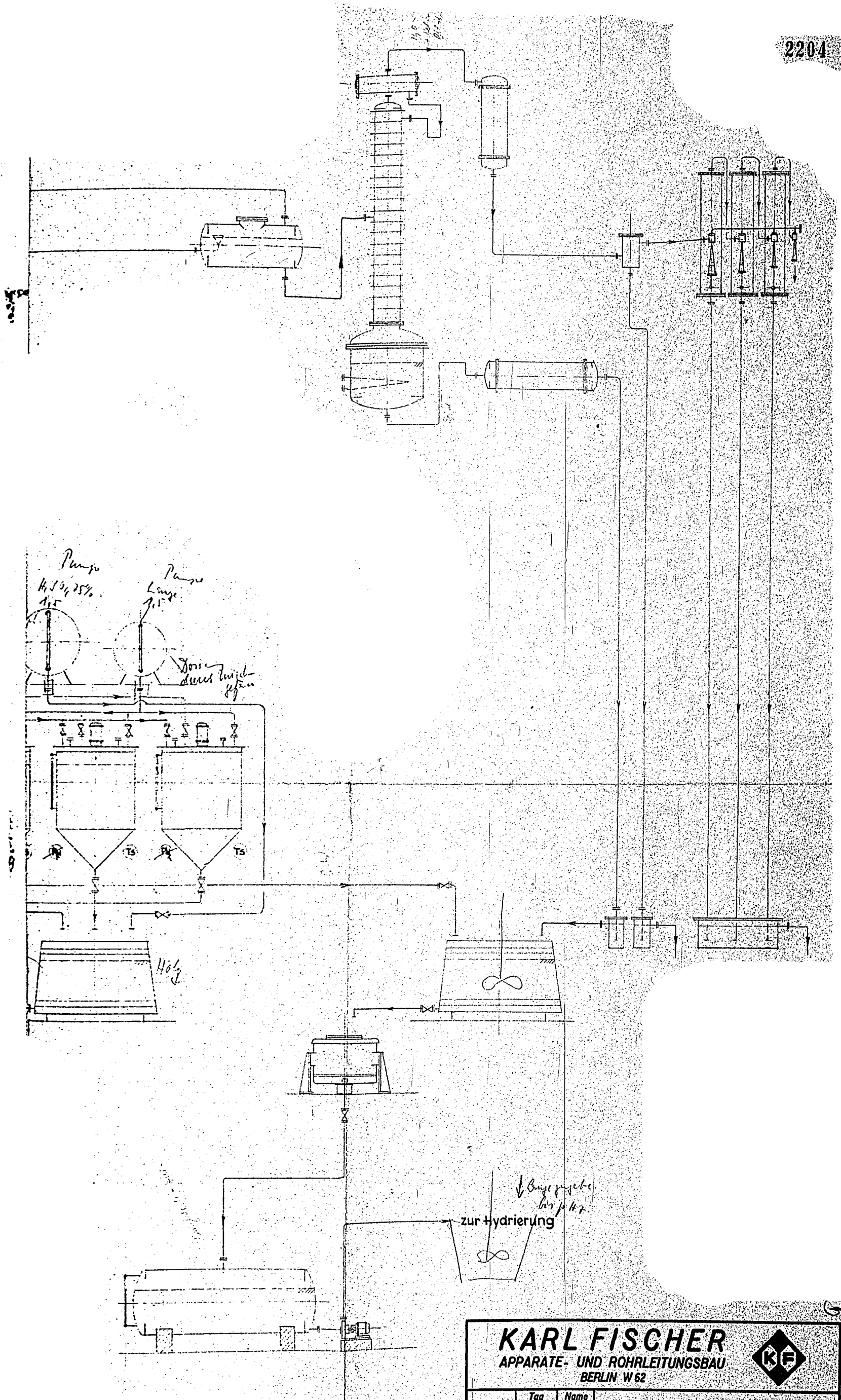
D. Bemerkungen.

Die erhaltenen mehrwertigen Alkohole stehen in ihren Eigenschaften dem Glycerin sehr nahe. Sie lassen sich ebenso leicht und rasch verestern und man erhält z.B. aus der Veresterung mit Fettsäuren hochwertige Schmieröle. Eine Ausnahme betreffs seiner Veresterungsfähigkeit stellt das Glykol D dar, das sich auf Grund des Vorhandenseins einer tert. OH-Gruppe, vgl. hierzu Absch. A.3) anders benimmt.

Die gewonnenen mehrwertigen Alkohole Glykol M und Glycerol M

besitzen nach der Destillation einen unangenehmen Geruch, der wahrscheinlich von ganz geringen Mengen Zersetzungsprodukten herrührt. Zwecks Geruchlosmachen dieser mehrwertigen Alkohole werden sie 1/2-1 Stunde mit Wasserdampf behandelt, wobei die genannten Stoffe als wasserunlösliche Öle überdestillieren. Dann behandelt man die wässrige Lösung der Alkohole mit Aktivkohle für mehrere Stunden und destilliert dann im Vakuum. Bei Glykol D sind diese Operationen nicht notwendig.

frühere Arbeit



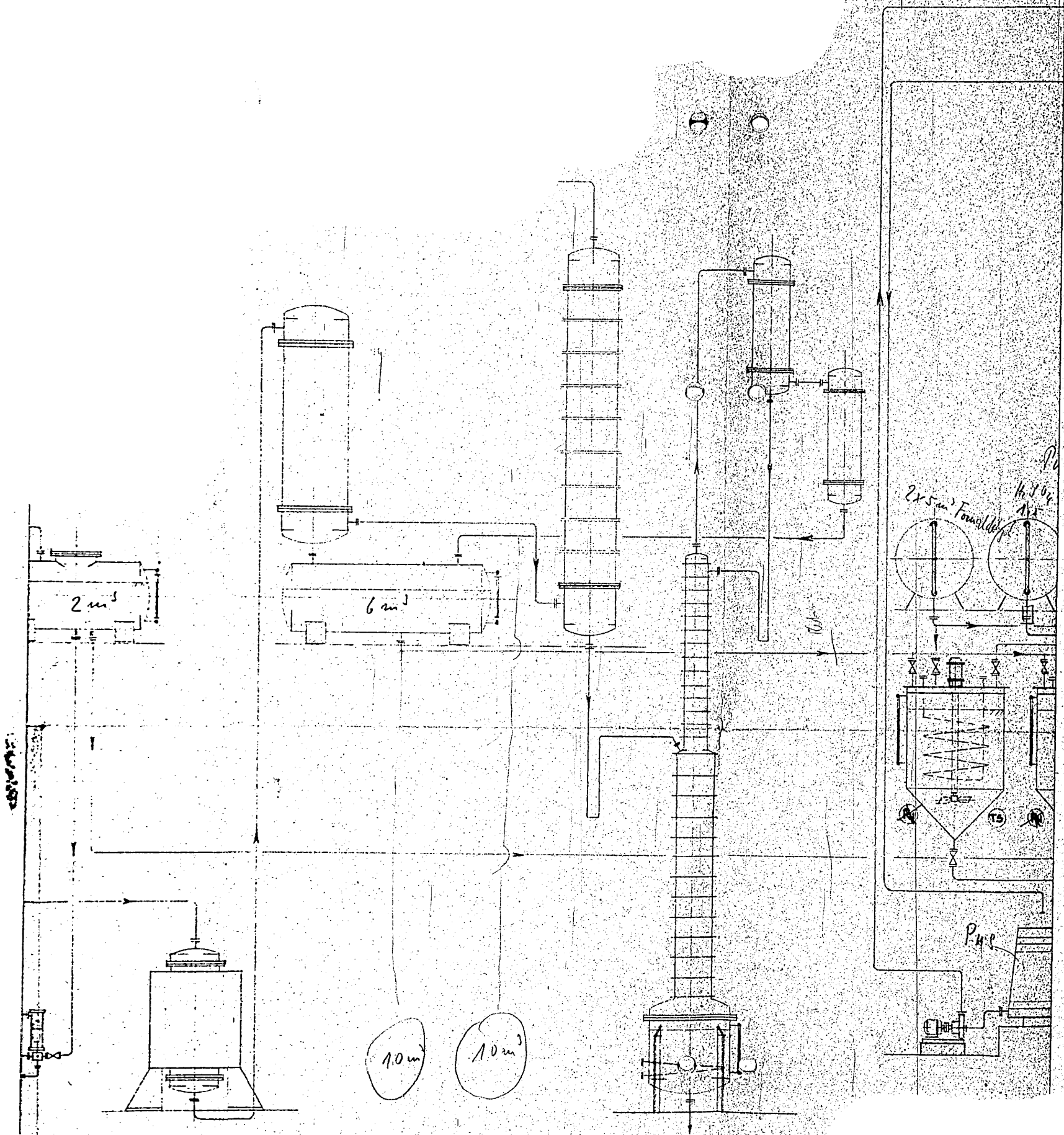
KARL FISCHER
 APPARATE- UND ROHRLEITUNGSBAU
 BERLIN W 62

Rheinpreussen

	Tag	Name
Gezeichnet	12.10.43	I
Geprüft		
Geändert		

Maßstab: **Diol - Anlage** R 2354
Ketonisierg. - Kondensat.

2204A



2204B

