

Über Organische Katalysatoren. LIV<sup>1)</sup>

## Zur Darstellung von Fettalkoholen aus Acetaldehyd

Von WOLFGANG LANGENBECK, JENS ALM und KARL WOLFGANG KNITSCH

*Professor Franz Runge zum 65. Geburtstage gewidmet*

### Inhaltsübersicht

Durch Selbstkondensation von Acetaldehyd bei Gegenwart von Dimethylamin und Essigsäure werden Polyenaldehyde mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen gewonnen, deren nachfolgende Hydrierung zu den entsprechenden Fettalkoholen führt. Es wurde eine möglichst genaue Bilanz der Reaktionsprodukte aufgestellt.

---

Wie zuerst R. KUHN und Mitarbeiter<sup>2)</sup> feststellten, erhält man bei der Einwirkung sekundärer Amine auf ein Gemisch von Crotonaldehyd und Acetaldehyd durch KNOEVENAGEL-Kondensation Polyenaldehyde (Polyenale). Die Polyenale gewinnen dadurch besonderes Interesse, daß sie als Ausgangsstoffe zur Darstellung von Fettalkoholen mit unverzweigter Kohlenstoffkette und gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen dienen können. Ein wesentlicher Faktor bei dieser Synthese ist die Reinheit der dargestellten Polyenale, d. h. die Unterdrückung der nach dem KUHNschen Verfahren (Kondensation von Crotonaldehyd in der Hitze) entstehenden harzigen Nebenprodukte. Nachdem dieses Problem durch W. LANGENBECK<sup>3)</sup> grundsätzlich dadurch gelöst wurde, daß die Kondensationsreaktion mit Acetaldehyd bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurde, dienten die vorliegenden Untersuchungen der quantitativen Auswertung der Reaktion.

Die Tieftemperaturkondensation des Acetaldehyds wird so ausgeführt, daß man zu dem auf  $-10^{\circ}$  bis  $-15^{\circ}$  gekühlten Acetaldehyd unter kräftigem Rühren zunächst wasserfreies Natriumacetat und Eisessig und

---

<sup>1)</sup> LIII. Mitt.: H. MIX, F. W. WILCKE u. W. LANGENBECK, Chem. Ber. **91**, 2066 (1958).

<sup>2)</sup> R. KUHN u. M. HOFFER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2164 (1930); R. KUHN, W. BADSTÜBNER u. CHR. GRUNDMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 98 (1936).

<sup>3)</sup> W. LANGENBECK, Chem. Techn. Sonderheft 1952, S. 35.

danach portionsweise Dimethylaminhydrochlorid gibt. Die Kondensation setzt sofort unter Rotfärbung der Mischung ein. Zur Beendigung der Reaktion bleibt das Gemisch 2–3 Tage unter dauerndem Rühren im Kältebad. Es konnte nun nachgewiesen werden, daß die bei früheren Versuchen teilweise eingetretenen Verharzungen des Kondensationsproduktes nur durch Überhitzung während der exothermen Kondensation hervorgerufen wurden. Eine Variation der verschiedensten Versuchsbedingungen ergab nämlich, daß z. B. Lichteinfluß, Metallspuren und Reinheitsgrad der Ausgangsstoffe das Ergebnis nicht beeinflussten, daß eine ungenügende Wärmeableitung aber in jedem Falle zur Verharzung des Ansatzes führte.

Die direkte quantitative Bestimmung der Polyenale stößt wegen der Neigung dieser Verbindungen zu Autoxydation und Verharzung auf Schwierigkeiten. Es sollte daher versucht werden, das gesamte Reaktionsgemisch, wie es nach Beendigung der Kondensation vorliegt, ohne vorherige Abtrennung des als Kondensationskatalysator eingesetztenamins unter Anwendung von Nickel–Zink–Mischoxalat-Kontakten<sup>4)</sup> zu hydrieren und die Hydrierungsprodukte quantitativ zu erfassen. Die Versuche ergaben, daß dieses durchaus möglich ist. Zur Vermeidung von Sekundärreaktionen muß allerdings auf eine weitestgehende Wasserstoffaufnahme bei Zimmertemperatur geachtet werden. Erst danach wird die Hydrierung in der Wärme zu Ende geführt. Als Lösungsmittel für die Hydrierung wurde Methanol verwendet. Die höheren Polyenale sind hierin zwar kaum löslich, doch ihre Hydrierung geht auch in Suspension glatt vor sich.

Die Hydrierungsprodukte wurden von den festen Anteilen befreit, die aus dem Hydrierkontakt und aus einem hellbraunen in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichem Produkt bestanden. Da bei den vorliegenden Hydrierungen die Menge dieses Stoffes nur 2% des eingesetzten Acetaldehyds ausmacht, wurden seine Entstehung und seine chemische Natur nicht weiter untersucht. Das Filtrat der Hydrierungsprodukte wurde zur Bindung des Dimethylamins mit verdünnter Säure versetzt, die Hauptmenge des Methanols abdestilliert und der Rückstand mehrfach ausgeäthert. Nach Trocknung der ätherischen Lösung wurden die Fettalkohole durch fraktionierte Vakuumdestillation getrennt. Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die aus verschiedenen Kondensationen mit je 5 Mol (220 g) Acetaldehyd erhaltenen Mengen der einzelnen Fettalkohole (in g):

---

<sup>4)</sup> W. LANGENBECK, *Angew. Chem.* 68, 453 (1956).

Fettalkohol	Sdp./mm Hg	Versuch Nr.			
		1	2	3	4
Butanol . . . . .	40– 60/13	19,2	15,5	16,8	13,3
Hexanol . . . . .	60– 85/13	10,4	13,2	14,6	11,4
Octanol . . . . .	85–115/13	11,2	9,4	10,8	11,9
Decylalkohol . . . . .	115–140/13	8,3	7,3	8,2	9,6
Laurinalkohol . . . . .	140–160/13	10,0	7,1	7,6	9,7
Myristinalkohol . . . . .	160–185/13	7,9	7,6	4,7	8,9
Cetylalkohol . . . . .	185–205/13	5,4	7,1	6,5	6,5
Stearinalkohol . . . . .	205–225/13	4,4	3,0	4,1	3,5
Eikosanol u. höhere . . . . .	225–265 13	—	2,4	4,0	3,8
Rückstand . . . . .		5,9	6,5	5,6	4,9
Fettalkohole insgesamt . . . . .		82,7	79,1	82,9	83,5

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, nimmt die Menge der einzelnen Verbindungen mit steigendem Kondensationsgrad ab. Die Ursache hierfür liegt darin, daß das während der Kondensation gebildete Wasser zur Einstellung eines Gleichgewichtes führt, in welchem die niederen Kondensationsprodukte überwiegen und in dem auch ein Teil des Acetaldehyds unverändert vorliegt.

Zur Berechnung der Ausbeute muß man daher willkürlich einen durchschnittlichen Kondensationsgrad annehmen. Als solcher wurde die Kondensationsstufe mit 10 C-Atomen gewählt, die durch Vereinigung von 5 Acetaldehydmolekeln entsteht. Von den eingesetzten 5 Molen Acetaldehyd werden 1,23 Mol nicht umgesetzt. Bei der Umsetzung der restlichen 3,77 Mol entstehen theoretisch 111,7 g Dekatetraenal, was einer Menge von 119,3 g n-Decylalkohol entspricht. Durchschnittlich bilden sich 82,1 g Fettalkohole, d. h. 68,8% d. Th.

Da die Erfassung des aus dem Aldol nach der Hydrierung entstehenden 1,3-Butylenglykols schwierig ist, wurde eine direkte Aldolbestimmung durchgeführt, die auf der Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Aldol und Crotonaldehyd durch Sarkosin<sup>5)</sup> beruht. Danach liegen im Kondensationsgemisch durchschnittlich 13,6 g Aldol vor.

Vor der Hydrierung lassen sich 80% des als Katalysator eingesetzten Amins regenerieren. Dagegen tritt nach der Hydrierung ein stabiles stickstoffhaltiges basisches Öl auf (etwa 20 g). Wahrscheinlich liegen vor der Hydrierung Amin-Aldehyd-Zwischenverbindungen vor, aus denen sich das Amin durch Behandlung mit Natronlauge wieder abspalten läßt, während durch die Hydrierung stabile Verbindungen

<sup>5)</sup> W. LANGENBECK u. R. SAUERBIER, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1540 (1937).

gebildet werden. Die unerwünschten Nebenprodukte, d. h. der unlösliche Rückstand nach der Hydrierung und das basische Öl machen 11,3% des eingesetzten Acetaldehyds aus.

## Beschreibung der Versuche

### Kondensation

5 Mol (220 g) frisch destillierter Acetaldehyd, 20,0 g wasserfreies Natriumacetat und 2,4 g Eisessig werden in einen 500-ml-Weithalskolben gegeben. Der Kolben wird mit einem Aufsatz verschlossen, der aus einem vierfach durchbohrten Gummistopfen mit Thermometer, KPG-Rührer, Einleitungsrohr und Öffnung für die Katalysatorzugabe (mit Bunsenventil) besteht. Hat man das Gemisch in einer Eis-Kochsalzmischung auf etwa  $-15^{\circ}$  abkühlen lassen, so gibt man unter kräftigem Rühren im Verlaufe von 2 Stunden 16,4 g Dimethylaminhydrochlorid portionsweise zu der Lösung, wobei streng darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht über  $-10^{\circ}$  ansteigt. Nach Beendigung der Katalysatorzugabe verbleibt der Kolben im Kältegemisch, und das Rühren wird 2–3 Tage fortgesetzt. Durch das Einleitungsrohr wird während der gesamten Kondensationszeit ein schwacher  $\text{CO}_2$ -Strom über die Lösung geleitet, um den Luftsauerstoff fernzuhalten.

### Hydrierung

Zur Hydrierung gelangt das gesamte Reaktionsgemisch, wie es nach Beendigung der Kondensation vorliegt. Der Kolbeninhalt wird in einen Autoklaven gegeben, der Kolben mit Methanol gut nachgespült. Insgesamt werden etwa 500 ml Methanol hinzugegeben. Die Hydrierung erfolgt zunächst in der Kälte bei einem Wasserstoffanfangedruck von etwa 100 atü. Nach 2–3 Tagen ist die Wasserstoffaufnahme bei Zimmertemperatur beendet. Die Hydrierung wird in der Wärme zu Ende geführt, wozu ein 5stündiges Erhitzen auf  $50^{\circ}$  und danach 5–10stündiges Erhitzen auf  $100^{\circ}$  genügt.

### Aufarbeitung des Hydrierergutes

Der Autoklaveninhalt hat nach der Hydrierung durch den suspendierten Kontakt und die nicht hydrierbaren Anteile eine schmutzig braune Farbe. Der Geruch nach Polyenalen ist völlig verschwunden. Die festen Bestandteile werden abgesaugt, bei  $60^{\circ}$  im Trockenschrank getrocknet und gewogen. Ein aliquoter Teil wird mit starker Salzsäure versetzt und der Kontakt herausgelöst. Die zurückbleibenden braunen Flocken werden filtriert, getrocknet und gewogen. Das Filtrat des Hydrierergutes ist schwach gelb gefärbt. Zur Bindung des noch vorhandenen freien Amins werden 50 ml verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben. Jetzt wird das Methanol abdestilliert, die verbleibende Rohfettalkohollösung ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Die beim Ausäthern verbliebene Wasserphase enthält neben den anorganischen Bestandteilen und Dimethylaminsulfat noch Produkte, die aus Nebenreaktionen des Dimethylamins stammen. Man versetzt die Lösung mit Natronlauge, vertreibt durch Erwärmen das in Freiheit gesetzte Dimethylamin und äthert das sich abscheidende Öl aus. Nach Trocknen der Ätherlösung und Verdampfen des Äthers kann das Öl destilliert werden. Sdp.  $70-190^{\circ}/13$  mm; Menge: 20–22 g; Stickstoffgehalt: 6,05–6,5% (schwankt etwas bei verschiedenen Versuchen).

### Aldol- und Acetaldehydbestimmung

Die Aldolbestimmung und die Erfassung des nicht umgesetzten Acetaldehyds mußte in besonderen Versuchen durchgeführt werden. Es wurde streng auf genaue Einhaltung der Reaktionsbedingungen geachtet.

Nach Beendigung der Kondensation wird der noch vorhandene Acetaldehyd im Vakuum bei 0° abdestilliert und in Aceton/CO<sub>2</sub>-Kühlfallen aufgefangen. Dann werden die festen Polyenale abfiltriert und gut mit Wasser nachgewaschen. Aus einem aliquoten Teil des Filtrats wird der Crotonaldehyd im Vakuum in eine mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung beschickte Vorlage abdestilliert und das ausgefallene Hydrazon bestimmt. Der Rückstand wird mit etwas Sarkosin und einigen Tropfen Eisessig versetzt und 4 Stunden im Wasserbad auf 40° gehalten. Dabei wird das Aldol in Crotonaldehyd umgewandelt, der dann wie der primär vorhandene Crotonaldehyd bestimmt wird.

*Rostock, Institut für Katalysforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. September 1958.

### **Berichtigung zur Arbeit „Racematspaltung des S-Benzyl-D, L-cysteins und der D, L-Asparaginsäure“**

J. prakt. Chem. (4), 7, 38 (1958)

VON GÜNTER LOSSE und GEORG MOSCHALL

Auf Seite 38 muß es in der Fußnote 1 statt „VI. Mitteilung siehe vorstehende Arbeit“ heißen: „VI. Mitteilung s. J. prakt. Chemie (4), 7, 141 (1958)“.

*Halle, Institut für organische Chemie der Martin-Luther-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1959.