

## **Zur Dehydratisierung von höheren primären Alkoholen an $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Von H. BERTSCH, A. GREINER, G. KRETZSCHMAR und F. FALK

Mit 1 Abbildung

### **Inhaltsübersicht**

Die Dehydratisierung von Dodecanol an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als präparative Methode zur Darstellung von Olefinen wurde untersucht. Es kann gezeigt werden, daß auch an einem neutralen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine Wanderung der Doppelbindung eintritt.

---

### **Einleitung**

Im Zusammenhang mit der vorstehend veröffentlichten Arbeit von V. J. SPITZIN, J. E. MICHAILENKO und G. W. PIROGOWA ist von uns die Dehydratisierung von höheren primären Alkoholen, insbesondere von Dodecanol, an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  untersucht worden. Die Dehydratisierung ist für die Darstellung von Olefinen von Interesse. Es ist bekannt, daß mit der Dehydratisierung eine mehr oder minder starke Isomerisierung der Doppelbindung — in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Katalysators und den Reaktionsbedingungen — einhergeht. L. BERANECK u. a.<sup>1)</sup> haben über die Beziehung zwischen der Dehydratation von Alkoholen und der Isomerisierung von Olefinen interessante Ergebnisse publiziert. Wir hatten die Aufgabe, als Vergleich für die Versuche mit radioaktiven Katalysatoren den Isomerisierungsgrad der Olefine bei der Dehydratisierung von Dodecanol an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für präparative Zwecke zu untersuchen.

### **Experimenteller Teil**

Die Versuche wurden in einer Apparatur durchgeführt, die aus einer elektrisch beheizten Quarzkolonne und einem Dosierungsgefäß besteht. Die Quarzkolonne wird mit Hilfe eines Kontaktthermometers, das in die Katalysatorschicht ragt, auf konstanter Temperatur  $\pm 2^\circ$  gehalten. Sie ist mit RASCHIG-Ringen und—in der Mitte— mit 5 g Katalysator gefüllt. Die Katalysatorschichthöhe beträgt 35 mm. Das Dodecanol tropft durch eine Über-

---

<sup>1)</sup> L. BERANECK u. a., Coll. Czech. Chem. Comm. **25**, 2513 (1960).

laufvorrichtung in die Kolonne. Ein Metallstab, der an einem Uhrwerk befestigt ist, taucht in die Dodecanollösung ein und bringt diese kontinuierlich zum Überfließen. 0,54 mMol Dodecanol pro Minute wurden durchgesetzt.

Das Dodecanol bezogen wir aus dem VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben. Gaschromatographisch konnten keine Beimengungen von Alkoholen anderer Kettenlänge nachgewiesen werden. An Katalysatoren haben wir zwei verschiedene Typen aus dem VEB Leuna-Werk „Walter Ulbricht“ verwandt. Der Kontakt Y 2605 ist ein saurer Katalysator, Nr. 9269 dagegen ein neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Die Analyse des sauren Katalysators ergab folgendes Ergebnis:

1. Glühverlust	4,8%
2. Aufschlußrückstand	0,4–0,5%
3. $\text{Al}_2\text{O}_3$	32,1–32,2%
4. $\text{P}_2\text{O}_5$	68,1–68,2%

Jeder Versuch ist mit einer frischen Katalysatorfüllung durchgeführt worden und lief 90 Minuten. Begonnen wurde erst nach 30 Minuten Temperaturkonstanz; die Versuche wurden unter Stickstoff [5 l/h] durchgeführt. Nach jeweils 30 Minuten wechselten wir die Vorlage und nur die Analysenwerte der 3. Fraktion wurden zur Auswertung herangezogen.

Wir haben Versuche bei 220°, 240°, 260° und 280° durchgeführt. Zur Analyse des Katalysats wurden laufend Jodzahlen nach KAUFMANN und Hydroxylzahlen durch Acetylierung der OH-Gruppen mit Acetanhydrid in Pyridin bestimmt.

Ferner wurden verschiedene Proben einer gaschromatographischen Analyse unterworfen.

Säulenfüllung: Hochvakuumfett auf Sterchamol  
 Temperatur: 180°  
 Trägergas: Wasserstoff

In allen Proben konnten außer  $\text{C}_{12}$ -Kohlenwasserstoff keine anderen Bestandteile nachgewiesen werden (der  $\text{C}_{12}$ -alkohol ist auf dieser Säule nur nachweisbar, wenn die Probe acetyliert wird).

Der Gehalt der Proben an Olefinen mit mittel- und endständiger Kohlenstoffdoppelbindung wurde ultrarotspektrographisch an Hand der  $\text{CH}=\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_2$ -WAGGING-Schwingung unter Benutzung einer Eichkurve ermittelt.

Alle Aufnahmen entstanden mit dem UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena.

Die Konzentrationen der Dodecenisomeren in den Proben bestimmten wir aus einem Diagramm. Dieses enthielt die entsprechenden Extinktionen als Funktion der Konzentration aufgetragen. Als Banden wählten wir für das Olefin mit der Gruppierung  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$  die bei  $920\text{ cm}^{-1}$  und für das Olefin  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$  die bei  $975\text{ cm}^{-1}$ . Letztere Bande ist in ihrer Intensität praktisch nur vom Molekulargewicht der Verbindung und nicht von der Stellung der Doppelbindung in der Kohlenwasserstoffkette abhängig. Dies konnten wir bestätigen durch Vergleich der Extinktionen von Undecen-5 und einem Hexadecen mit mittelständiger Kohlenstoff-Doppelbindung. Letztere Verbindung stammt von der Firma Light/England, während das Undecen-5 und das Undecen-1 im Institut für Fettechemie hergestellt wurden. Diese Substanzen waren spektralrein. Aus dem Undecen-5 und dem Undecen-1 wurden nun Eichkurven aus Mischungen mit Tetrachlorkohlenstoff aufgestellt. Bei allen Messungen waren somit Dichtebestimmungen der eingesetzten Lösungen notwendig. Für die vorliegenden Konzentrationen ergab sich aus Kontrollmessungen eine Meßgenauigkeit von  $\pm 1$  Gew.-%. Ausgewertet wurde nach dem Grundlinienverfahren.

Aus Mischungsreihen ermittelten wir die Grenze der unteren Nachweisbarkeit eines Olefins mit mittelständiger Kohlenstoffdoppelbindung zu 1 Vol.-%.

Das vom Alkohol befreite Katalysat wurde ohne Lösungsmittel unter Wasserkühlung ozonisiert und anschließend einer thermischen Spaltung bei 90°C unterworfen. Die dabei entstehenden Aldehyde haben wir gaschromatographisch untersucht.

### Versuchsergebnisse

Aus einer ganzen Reihe von Versuchsergebnissen wurden folgende Mittelwerte für den Olefingehalt an Hand der Jodzählbestimmung errechnet.

Mittlerer Olefingehalt (JZ)

	Katalysator Nr. 9269	Katalysator Y 2605
220°	13,9%	—
240°	16,7%	18,5%
260°	80,1%	19,1%
280°	93,3%	30,0%

Die Abweichungen vom Mittelwert betragen bei den höheren Olefinausbeuten etwa 5%, bei den niederen Ausbeuten liegt der Fehler etwas höher. Am besten reproduzierbar sind die Werte bei 260 und 280°. Die IR-Bestimmung an vier ausgewählten Proben der einzelnen Versuchsreihen ergab folgende Resultate:

Isomerisierungsgrad (IR)

Probe	Katalysator	Temp.	RCH=CH <sub>2</sub>	RCH=CHR	% Olefin	davon endständ.
Nr. 1	Nr. 9269	240°	183 mg/g	35 mg/g	21,8	84%
Nr. 2	Nr. 9269	260°	620 mg/g	85 mg/g	70,5	88%
Nr. 3	Nr. Y 2605	240°	93 mg/g	73 mg/g	16,6	56%
Nr. 4	Nr. Y 2605	260°	100 mg/g	83 mg/g	18,3	55%

Da es auf IR-spektrographischem Wege nicht möglich ist, Aussagen über die genaue Lage der mittelständigen Doppelbindung zu machen, haben wir die Ozonspaltung herangezogen. Neben dem bei der Ozonspaltung von Dodecen-1 zu erwartenden Undecanal konnten wir auf diesem Wege in dem Dehydratisierungsprodukt des neutralen Katalysators noch Decanal und geringe Spuren von Nonanal nachweisen, wie die Abb. 1 zeigt. In dem Gaschromatogramm treten auch die durch Decarbonylierung der Aldehyde entstandenen Kohlenwasserstoffe C<sub>10</sub>, C<sub>9</sub> und Spuren C<sub>8</sub> auf<sup>2)</sup>. Während also in dem Dehydratisierungsprodukt des neutralen Katalysators der Hauptteil des Olefins als 1-Dodecen und nur ein geringer Prozentsatz (etwa 10%) als 2- bzw. 3-Dodecen vorliegt, ist der Isomerisierungsgrad an dem sauren

Katalysator viel höher. Das Gaschromatogramm zeigt große Mengen von Decanal und mehr Nonanal als im Produkt des neutralen Katalysators. Die Doppelbindung befindet sich also weitgehend in 2- und 3-Stellung.

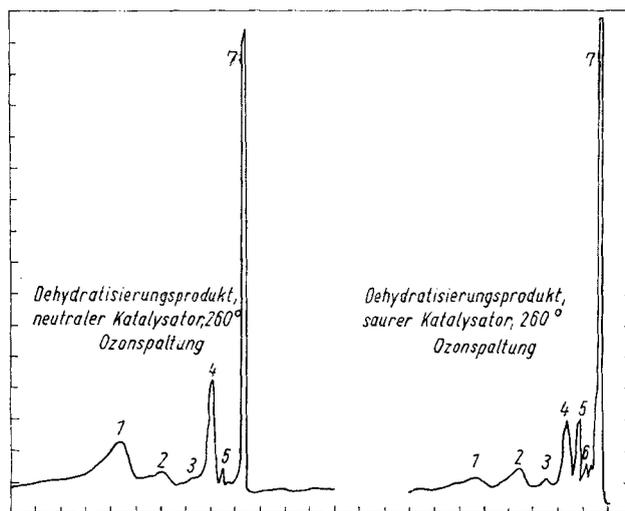


Abb. 1. Gaschromatogramm der bei der Ozonspaltung von Dodecen entstehenden Aldehyde  
1 Undecanal, 2 Decanal, 3 Nonanal, 4 Decan, 5 Nonan, 6 Octan, 7 Luft/Äther

Eine noch weitere Wanderung der Doppelbindung konnte — zumindest mit diesen Methoden — nicht nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse stimmen mit dem IR-spektrographisch ermittelten Gehalt an end- bzw. mittelständigen Doppelbindungen überein.

Für die Überlassung der Katalysatoren sowie für wertvolle Hinweise sind wir dem VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ insbesondere Herrn Dr. STRICH und Herrn Dr. ROST, zu Dank verpflichtet.

Unseren Mitarbeitern A. DONER, J. BAUTZ und W. BLUME danken wir für die Hilfe bei den experimentellen Arbeiten und Bestimmungen.

<sup>2)</sup> A. GREINER u. U. MÜLLER, J. prakt. Chem. [4] 15, 313 (1962).

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1963.