

## Zur Frage der Bindungsisomerisierung bei der katalytischen Dehydratisierung höhermolekularer Alkohole

Von F. ASINGER, B. FELL und P. KRINGS<sup>1)</sup>

Mit 1 Abbildung

*Dr.-Ing. Karl Smeykal zum 65. Geburtstag gewidmet*

### Inhaltsübersicht

Es wird die Doppelbindungsisomerisierung bei der Dehydratisierung von n-Octanol-(1) und -(2) unter dem katalytischen Einfluß von  $\gamma$ -Aluminium- und Thoriumoxid untersucht. Die dabei anfallenden Gemische stellungs- und cis-trans-isomerer n-Octene werden gaschromatographisch quantitativ analysiert.

Durch partielle Inaktivierung des Katalysators ist es möglich, auf Kosten des Umsatzes die Doppelbindungsisomerisierung weitgehend zurückzudrängen. Die Zusammensetzung der erhaltenen Octenisomeren-Gemische wird im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus der katalytischen Dehydratisierung diskutiert.

---

Bei der katalytischen Dehydratisierung von Alkoholen werden in der Regel nicht nur die einer  $\beta$ -Eliminierung entsprechenden Reaktionsprodukte, sondern auch bindungsisomere Olefine erhalten. Ursache dafür ist die doppelbindungsisomerisierende Wirkung, die die meisten Katalysatoren unter den Reaktionsbedingungen der Wasserabspaltung aus einem Alkohol besitzen. Durch Inaktivierung des Katalysators läßt sich jedoch das Ausmaß der Bindungsisomerisierung stark reduzieren. So beobachteten sowjetische Forscher<sup>2)</sup>, daß durch Alterung des verwendeten Aluminiumoxidkontaktes bei der Dehydratisierung eine Abnahme der Isomerisierung stattfindet. Im Jahre 1960 stellten PINES und SCHAAP<sup>3)</sup> fest, daß mit Ammoniak begastetes Aluminiumoxid bei der Dehydratisierung fast überhaupt nicht mehr iso-

<sup>1)</sup> P. KRINGS, Teil der Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen 1964.

<sup>2)</sup> J. J. PISMAN, M. A. DALIN, E. S. MAMEDOVA u. V. V. KASYANOR, Azerb. Khim. **6**, 67–72 (1961); Chem. Abstr. **59**, 7355 (1963).

<sup>3)</sup> H. PINES u. L. A. SCHAAP, „Advances Catalysis related Subjects“ **12**, 117–148 (1960).

merisierend wirkt. Ähnliche Beobachtungen machten zu gleicher Zeit BERANEK und Mitarb.<sup>4)</sup> bei der Dehydratisierung von 4-Methylhexanol-(1) über Aluminiumoxid in Gegenwart von Pyridin bzw. Chinolin. Sie erhielten als einziges Reaktionsprodukt 4-Methylhexen-(1).

Bei den früher von einem von uns (A.) durchgeführten Arbeiten über die Doppelbindungsisomerisierung bei der Herstellung höhermolekularer Olefine durch Dehydratisierung von Alkoholen wurde das Verhältnis der gebildeten bindungsisomeren Olefine durch quantitative Bestimmung der Carbonsäurebruchstücke ermittelt, die bei der oxydativen Ozonolyse erhalten werden<sup>6)7)</sup>. Bei dieser Analysenmethode kann man nur zwischen stellungsisomeren, nicht aber zwischen cis- und trans-isomeren Olefinen unterscheiden. In neuester Zeit wird von einigen Autoren<sup>8)</sup> zur Ermittlung der Zusammensetzung der bei der Dehydratisierung von Alkoholen erhaltenen Olefinisomerenmischungen hauptsächlich das Infrarotspektrum herangezogen. Es erlaubt jedoch nur eine Unterscheidung zwischen den Isomeren mit endständiger und der Summe der innenständigen trans-Olefine, sowie zwischen cis- und trans-Olefinen, wenn ein konfigurationsisomeres Gemisch mit einheitlicher Lage der Doppelbindung vorliegt. Nachdem es vor einiger Zeit im hiesigen Institut erstmals gelungen war, Gemische sämtlicher möglichen stellung- und cis-trans-isomeren n-Octene gaschromatographisch quantitativ zu analysieren<sup>5)</sup>, griffen wir die Untersuchung der Olefinisomerenbildung bei der katalytischen Dehydratisierung höhermolekularer Alkohole erneut auf.

Unmittelbarer Anlaß für die vorliegende Arbeit war aber die kürzlich gemachte Feststellung von LUNDEEN und VAN HOOSER<sup>9)</sup>, daß bei der katalytischen Dehydratisierung von unverzweigten aliphatischen Alkoholen mit Stellung der Hydroxylgruppe am C-Atom-2 Olefine erhalten werden, die zu über 90% aus  $\alpha$ -Olefinen bestehen, obwohl nach den bisherigen Befunden<sup>7)</sup> die Bildung eines Gemisches aus mindestens 67% 2- und nur 33% 1-Olefin erwartet werden konnte. Als Ursache für dieses besondere Verhalten des Thoriumoxids nehmen die Autoren eine stereospezifische Chemisorption des Alkohols an der Katalysatoroberfläche an.

4) L. BERANEK, M. KRAUS, K. KOCHLOEFEL u. V. BEZANT, Collect Czechoslov. Chem. Commun. **25**, 2513 (1960).

5) E. BENDEL, M. KERN, R. JANSSEN u. G. STEFFAN, Angew. Chem. **74**, 905 (1962).

6) F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1247 (1942).

7) F. ASINGER u. M. ECKOLDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 585 (1943).

8) V. J. SPITZIN, J. E. MICHALENKO u. G. N. PIROGOWA, J. prakt. Chem. (4) **25**, 160 bis 183 (1964); H. BERTSCH, A. GREINER, G. KRETZSCHMAR u. F. FALK, J. prakt. Chem. (4) **25**, 184–187 (1964).

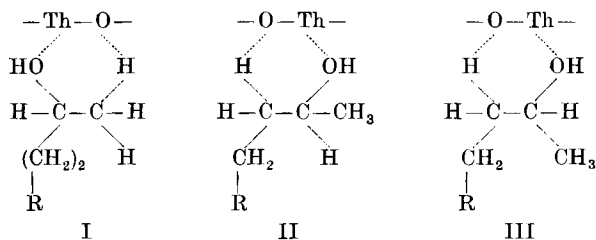
9) A. J. LUNDEEN u. R. VAN HOOSER, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2180 (1963).

Die in Tab. 1 angeführten Versuche bestätigen den Befund von LUNDEEN und VAN HOOSER, daß sich bei der katalytischen Dehydratisierung von n-Octanol-(2) am Thoriumoxidkontakt als Hauptprodukt n-Octen-(1) bildet. Mit steigender Reaktionstemperatur wird jedoch die Selektivität dieser Reaktion herabgesetzt, man erhält ein stärker isomerisiertes Produkt. Der Umsatz nimmt mit steigender Temperatur zu, die Ausbeute an n-Octenen dagegen ab. Oberhalb einer Reaktionstemperatur von 500°C tritt die Krackung als Konkurrenzreaktion sehr stark in den Vordergrund, so daß die n-Octen-Ausbeute bei einer Reaktionstemperatur von 560°C bereits unter 20% absinkt. Als Krackprodukt kann bei der destillativen Aufarbeitung unter anderem n-Hexen-(1) isoliert werden. Als weitere Nebenreaktion ist eine geringe Polymerisation zu beobachten, die jedoch nicht mehr als 1–3% des Reaktionsproduktes ausmacht.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß der Kontaktverweilzeit auf Umsatz, Ausbeute und Isomerenbildung bei der katalytischen Dehydratisierung von n-Octanol-(2) am Thoriumoxidkatalysator untersucht (vgl. Tab. 2).

Aus den Tab. 1 und 2 geht hervor, daß die optimalen Bedingungen für die n-Octen-(1)-Bildung bei einer Reaktionstemperatur von etwa 350° und einer Kontaktverweilzeit < 1 sec liegen. Unter diesen Bedingungen beträgt der Umsatz jedoch nur etwa 10%, während die Ausbeute nahezu 100% ist.

Weiterhin auffallend ist die Tatsache, daß das gebildete n-Octen-(2) aus gleichen Teilen cis- und trans-Olefin besteht. Dies wiederum spricht für die von LUNDEEN und VAN HOOSER<sup>9)</sup> geforderten Übergangszustände während der Dehydratisierung:



Nur aus der Formel I ist unter Elimination von Wasser die Bildung des n-Octens-(1) möglich, während aus den komplexen Übergangszuständen II und III das n-Octen-(2) gebildet wird. Da nun bei der Dehydratisierung ebenso viel cis- wie trans-n-Octen-(2) entsteht, erfolgt die n-Octen-(2)-Bildung wahrscheinlich nicht durch Isomerisierung des n-Octens-(1), sondern direkt bei der Dehydratisierung des n-Octanols-(2). Auf Grund dieser Tatsache muß die Bildung der Übergangszustände II und III angenommen werden.

Tabelle 1

Einfluß der Reaktionstemperatur auf die n-Octen-(1)-Bildung bei der Dehydratisierung von n-Octanol-(2) am Thoriumoxidkontakt  
Verweilzeit: 0,7–0,9 sec

Vers. Nr.	Reaktions-temperatur [°C]	Umsatz [%]	Ausbeute n-Octene [%]	n-Octen-(1) [%]		n-Octen-(2) [%]			n-Octen-(3) [%]			n-Octen-(4) [%]		
				cis-,	trans-,	cis-,	trans-,	Summe	cis-,	trans-,	Summe	cis-,	trans-,	Summe
1	360	38	100	88,1	6,3	5,2	11,5	—	—	—	—	—	—	—
2	400	60	95	67,7	15,4	14,0	29,4	0,8	1,8	2,6	—	—	—	—
3	450	64	92	45,9	20,1	20,4	40,5	3,4	5,3	8,7	1,9	3,0	4,9	—
4	500	66	70	40,7	21,4	22,5	43,9	4,0	7,0	11,0	1,6	2,8	4,4	—
5	560	72	19	34,7	22,7	26,3	49,0	4,5	7,0	11,5	2,9	1,9	4,8	—

Tabelle 2

Einfluß der Verweilzeit bei der Dehydratisierung von n-Octanol-(2) am Thoriumoxidkontakt  
Reaktionstemperatur: 350°

Vers. Nr.	Verweil-zeit sec	Umsatz [%]	Ausbeute an n-Octenen [%]	n-Octen-(1) [%]		n-Octen-(2) [%]			n-Octen-(3) [%]			n-Octen-(4) [%]		
				cis-,	trans-,	cis-,	trans-,	Summe	cis-,	trans-,	Summe	cis-,	trans-,	Summe
6	4,1	11,1	68	86,2	7,6	6,2	13,8	—	—	—	—	—	—	—
7	2,0	11,0	77	91,2	4,7	4,1	8,8	—	—	—	—	—	—	—
8	0,9	10,6	100	95,1	2,1	2,8	4,9	—	—	—	—	—	—	—

Während sich bei der Dehydratisierung von *n*-Octanol-(2) am Thoriumoxidkontakt bis zu 90% *n*-Octen-(1) bildet, besteht das bei der Dehydratisierung von *n*-Octanol-(2) mit  $\gamma$ -Aluminiumoxid als Katalysator bei 250° erhaltene *n*-Octenisomerengemisch nur zu etwa 38% aus *n*-Octen-(1), während der Rest ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-*n*-Octen-(2) darstellt (vgl. Tab. 3).

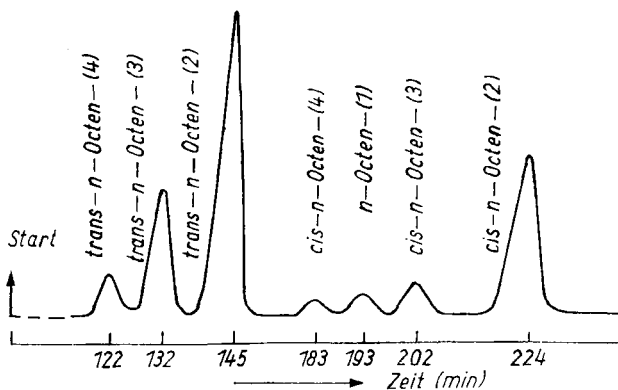


Abb. 1. Gaschromatographische Auftrennung eines *n*-Octenisomerengemisches

Gerät:	Research Specialities Co., Modell 600
Detektor:	Wärmeleitfähigkeitszelle
Schreiber:	5 mV/0,3 sec-HONEYWELL-Schreiber
Säule:	a) 10 m V4A, Innendurchmesser 4,75 mm b) 5 m V4A, Innendurchmesser 4,75 mm
Füllung:	a) 25% $\beta, \beta'$ -Oxidipropionitril und 18,75% Silbernitrat auf Chromosorb R 60/80 mesh b) 30% Diäthylenglykol, mit Silbernitrat gesättigt auf Chromosorb R 60/80 mesh
Trärgasdurchfluß:	22 ml Helium/min
Einlaßtemperatur:	160°C
Säulentemperatur:	42°C
Einspritzmenge:	3–5 $\mu$ l

$\gamma$ -Aluminiumoxid ist ein aktiverer Katalysator für die Alkoholdehydratisierung als Thoriumoxid, wie man an dem hohen Umsatz von etwa 50% bei der tiefen Reaktionstemperatur von 250° erkennt (vgl. Versuch 9, Tab. 3). Bei dieser niedrigen Temperatur ist der Anteil an *cis*-*n*-Octen-(2) dreimal so hoch wie der des *trans*-*n*-Octens-(2). Die stark bevorzugte *cis*-Olefinbildung deutet auf eine stereospezifische Adsorption des Alkohols an der Katalysatoroberfläche auch im Falle des  $\gamma$ -Aluminiumoxids hin. Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt auch hier die Doppelbindungsisomerisierung zu.

Bekanntlich dehydratisieren sekundäre Alkohole leichter als primäre, bei denen man drastischere Reaktionsbedingungen anwenden muß. Beim

Tabelle 3  
Dehydratisierung von n-Octanol-(2) mit  $\gamma$ -Aluminiumoxid als Katalysator in Abhängigkeit von der Reaktions-  
temperatur  
Verweilzeit: 2,5 sec

Vers. Nr.	Reaktions- temperatur [°C]	Umsatz [%]	Ausbeute an n-Octenen [%]	n-Octen-(1)		n-Octen-(2)		n-Octen-(3)		n-Octen-(4)	
				[%]	Summe	cis,	trans,	Summe	cis,	trans,	Summe
9	250	48	100	38,6	61,4	45,6	15,8	—	—	—	—
10	280	65	99	31,8	66,2	46,3	19,9	1,0	1,0	2,0	—
11	360	76	98	29,4	60,5	36,1	24,4	3,2	4,9	8,1	0,6
12	410	83	98	23,4	53,7	26,4	27,3	5,4	10,6	16,0	2,2

Tabelle 4  
Dehydratisierung von n-Octanol-(1) mit  $\gamma$ -Aluminiumoxid als Katalysator in Abhängigkeit von der Verweilzeit  
und der Reaktionstemperatur

Vers. Nr.	Reakt. temp. [°C]	Verweil- zeit [sec]	Um- satz [%]	Ausbeute an n-Octenen [%]	n-Octen-(1)		n-Octen-(2)		n-Octen-(3)		n-Octen-(4)	
					[%]	Summe	cis,	trans,	Summe	cis,	trans,	Summe
13	350	0,5	37	100	88,9	9,7	5,7	4,0	—	1,2	—	0,2
14	350	0,8	39	99	90,0	8,5	4,9	3,6	—	1,3	—	0,2
15	350	1,4	50	99	88,6	9,4	5,3	4,1	—	1,6	—	0,4
16	350	2,7	54	97	89,5	9,2	5,2	4,0	—	1,2	—	0,1
17	380	0,6	46	99	78,0	16,6	8,8	7,8	1,1	3,4	—	0,9
18	400	0,2	16	100	76,8	16,4	8,8	7,6	1,6	3,9	—	1,3
19	400	0,3	38	99	77,3	16,4	9,1	7,3	1,2	3,8	—	1,3
20	400	0,4	45	99	75,3	17,7	9,6	8,1	1,4	4,2	—	1,4
21	400	0,7	50	97	75,1	17,9	9,6	8,3	1,5	4,1	—	1,4
22	400	1,2	63	96	75,1	17,7	9,5	8,2	1,6	4,3	—	1,3
23	400	2,5	69	97	76,2	16,4	8,7	7,7	2,0	4,1	—	1,3
24	410	2,2	92	98	72,0	19,3	9,3	10,0	4,3	4,3	1,4	0,7

Tabelle 5  
Einfluß von Ammoniak auf die katalytische Dehydratisierung von n-Octanol-(1) mit  $\gamma$ -Aluminiumoxid  
Verweilzeit: 3 sec

Vers. Nr.	Trägergas	Reakt. temp. [°C]	Umsatz [%]	Ausbeute an n-Octenen [%]	n-Octen-(1) [%]		n-Octen-(2) [%]		n-Octen-(3) [%]		n-Octen-(4) [%]					
					cis-,	trans-,	cis-,	trans-,	cis-,	trans-,	cis-,	trans-,	Summe	Summe	Summe	Summe
25	N <sub>2</sub> 6 l/Std. NH <sub>3</sub> : 0,04 Mol/ Std. *)	400	27	100	98,8	—	3,4	2,1	5,5	—	0,7	0,7	—	—	—	—
26	N <sub>2</sub> 6 l/Std. ohne NH <sub>3</sub>	410	91	99	72,0	—	9,3	10,0	19,3	4,3	4,3	1,4	0,7	—	—	2,1

\*) Der Stickstoff wurde durch eine konz. wäßrige Ammoniaklösung (20°) geleitet.

Tabelle 6  
Dehydratisierung von n-Octanol-(1) mit alkalisiertem Aluminiumoxid als Katalysator  
Reaktionstemperatur: 400°; Verweilzeit: 3,3 sec

Vers. Nr.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , behandelt mit x n-NaOH	Umsatz [%]	Ausbeute an n-Octenen [%]	n-Octen-(1) [%]		n-Octen-(2) [%]		n-Octen-(3) [%]		n-Octen-(4) [%]						
				cis-,	trans-,	cis-,	trans-,	cis-,	trans-,	cis-,	trans-,	Summe	Summe	Summe	Summe	
27	—	94	98	77,6	—	9,8	8,0	17,8	1,6	2,5	—	—	—	—	—	0,5
28	0,01	51	100	87,6	—	6,0	4,7	10,7	—	1,5	—	—	—	—	—	0,2
29	0,1	19	100	91,4	—	4,0	3,2	7,2	—	1,3	—	—	—	—	—	0,1
30	1,0	18	100	92,3	—	3,7	2,5	6,2	—	1,4	—	—	—	—	—	0,1
31	10,0	17	100	95,5	—	2,0	1,4	3,4	—	1,0	—	—	—	—	—	0,1

n-Octanol-(1) tritt erst ab 300° eine merkliche Dehydratisierung ein, jedoch ist bei dieser Reaktionstemperatur am  $\gamma$ -Aluminiumoxidkontakt bereits eine Isomerisierung zu beobachten, die mit steigender Temperatur stark zunimmt (vgl. Tab. 4). Hingegen besitzt die Kontaktverweilzeit keinen Einfluß auf die Ausbeute und das Ausmaß der Isomerisierung, wohl aber auf den Umsatz, der mit größer werdender Verweilzeit zunimmt (vgl. Tab. 4).

Leitet man vor der Dehydratisierung des n-Octanols-(1) mit  $\gamma$ -Aluminiumoxid das Trägergas Stickstoff erst durch konz. Ammoniakwasser, so erhält man unter Bedingungen, bei denen sonst eine starke Isomerisierung des n-Octens-(1) eintritt (vgl. Tab. 4) ein n-Octenisomerengemisch, das zu über 90% aus n-Octen-(1) besteht (vgl. Tab. 5).

Ebenfalls eine starke Abnahme der Doppelbindungsisomerisierung ist zu beobachten, wenn man das Aluminiumoxid nach dem Glühen mit Natronlauge behandelt. Mit steigendem Alkaligehalt des Katalysators nimmt auf Kosten des Umsatzes die n-Octen-(1)-Ausbeute zu (vgl. Tab. 6). Man kann vermuten, daß die besonders stark sauren OH-Gruppen an der Katalysatoroberfläche, die sowohl die Isomerisierung als auch die Dehydratisierung katalysieren, mit basischen Komponenten bevorzugt unter Salzbildung reagieren und somit katalytisch inaktiv werden, was eine Abnahme der Isomerisierung und des Umsatzes zur Folge hat<sup>4</sup>). Daß alkalisiertes Aluminiumoxid aber überhaupt nicht dehydratisierend wirkt, wie FENSKE und Mitarb.<sup>10</sup>) angeben, trifft nicht zu.

## Beschreibung der Versuche

### Alkohole

n-Octanol-(1) wurde von der Firma Dehydtag, Düsseldorf, und n-Octanol-(2) von der Firma Riedel de Haen, Seelze, bezogen.

### Thoriumoxid

Thoriumhydrogencarbonat wird in konz. Salpetersäure gelöst. Die Lösung verdünnt man mit der dreifachen Menge Wasser, kocht sie auf und fällt in der Siedehitze das Thoriumoxalat. Der Niederschlag wird nitratfrei gewaschen und nach dem Trocknen bei 120°C einen Tag lang bei 400—450° geglüht, wobei das Oxalat ins Oxid übergeht.

### $\gamma$ -Aluminiumoxid

Aluminiumisopropylat (Firma Rheinpreußen GmbH., Homburg/Ndrh.) wird mit dest. Wasser durch eintägiges Kochen unter Rückfluß hydrolysiert. Das entstandene Aluminiumoxid wird abfiltriert, bei 110°C im Trockenschrank getrocknet und dann 12 Stunden bei 350° im Muffelofen erhitzt.

<sup>10</sup>) Vgl. F. C. WHITMORE, C. S. ROWLAND, S. N. WRENN u. G. W. KILMMER, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2970 (1942), Fußnote<sup>11</sup>).



### Alkalisieretes Aluminiumoxid

2 g bei 350° geglühtes Aluminiumoxid werden in 50 ml Natronlauge der entsprechenden Normalität suspendiert. Die Suspension wird 30 Minuten stark gerührt und dann ohne zu waschen filtriert. Der Niederschlag wird wiederum getrocknet und geglüht.

### Dehydratisierung der Alkohole und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes

Die Dehydratisierung der höhermolekularen Alkohole erfolgte in einem durch einen Röhrenofen beheizten Quarzrohr (Länge 60 cm,  $\varnothing$  2,5 cm). In der Mitte des Rohres über eine Länge von 10 cm befand sich der Katalysator, den man zur Auflockerung und besseren Konstanthaltung der Reaktionstemperatur mit Glaskugeln ( $\varnothing$  0,5 cm) vermischte. Die Temperatur in dem mit Glaswolle abgedichteten Kontaktraum wurde mit Hilfe eines Eisen-Konstantan-Thermoelementes bestimmt.

Je Versuch wurden 4–5 g Katalysator eingesetzt. Mit einer Schlauchpumpe der Firma J. G. Bachofer, Reutlingen (Type D 73) wurde eine genau dosierte Menge n-Octanol in das Reaktionsrohr eingespritzt, während der als Trägergas dienende Stickstoff über einen Rotameter dosiert wurde. Die durchgesetzte Menge n-Octanol bei der Dehydratisierungsreaktion betrug 45–50 g/Stde. Das aus dem Reaktionsrohr austretende Gas wurde in einen mit Rückflußkühler versehenen Zweihalskolben eingeleitet und kondensiert.

Das anfallende Reaktionsprodukt wurde im Scheidetrichter vom Wasser abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Sodann destillierte man das n-Octen-Octanol-Gemisch über eine 60 cm lange, verspiegelte Vakuummantelkolonne mit Glaswendelfüllung ( $\varnothing$  Kolonne: 2,5 cm, Glaswendel:  $0,5 \times 0,2$  cm). Die bis 126°C übergehende Fraktion wurde nochmals über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und erneut mit Hilfe einer Füllkörperkolonne (Länge: 10 cm; Füllkörper: Glaswendel  $0,5 \times 0,2$  cm) rektifiziert. Die Fraktion 120–126° wurde aufgefangen und gaschromatographisch untersucht.

Die gaschromatographischen Analysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts, Leitung Frau Dr. E. BENDEL, durchgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

Dem Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Aachen, Institut für Technische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1964.