

CHROM. 3683

IDENTIFIZIERUNG GAS-CHROMATOGRAPHISCH GETRENNTER ALKOHOLE MITTELS DEHYDRIERUNG ZU CARBONYLVERBINDUNGEN

I. KLESMENT UND R. KRASNOSCHTSCHOKOVA

Institut für Chemie der Estnischen Akademie der Wissenschaften, Tallinn (UdSSR)

(Eingegangen den 2. Juli 1968)

SUMMARY

Identification by dehydrogenation to carbonyl compounds of alcohols separated by gas chromatography

The alcohols were separated in argon carrier gas, which contained 5 % hydrogen, and dehydrogenated in a post-column reactor. In this way primary and secondary alcohols split off hydrogen and formed carbonyl compounds. Tertiary alcohols were dehydrated and the olefines formed were saturated. Since the components were completely adsorbed, the detector registered only the hydrogen formed or its absence in the form of negative or positive peaks.

EINLEITUNG

Für die Strukturbestimmung und gruppenmässige Identifizierung komplizierter organischer Stoffe benutzt man oft gas-chromatographische Reaktionsmethoden. Meistens wird die Reaktion von der Analyse durchgeführt, in der Säule werden Reaktionsprodukte getrennt.

Nur wenige Autoren haben die Reaktion erst nach der gaschromatographischen Trennung benutzt, obgleich diese Methode willkommene Kenntnisse zur Identifizierung einzelner Berge darstellt.

Man verfährt so, dass nur flüchtige Reaktionsprodukte detektiert werden, andere werden vollständig adsorbiert. Mit Reaktion auf NaAlH_4 ist es möglich festzustellen, welche Komponente aktiven Wasserstoff enthalten¹. Unsere früheren Arbeiten beschäftigten sich mit katalytischer Hydrogenolyse², Bestimmung von Alkoxygruppen³ und Sauerstoffverbindungen, die eine gerade Kohlenwasserstoffkette besitzen⁴. In der letzten Arbeit⁴ enthielt der Hydrogenolysereaktor, ausser Katalysator, Molekularsiebe. Die entstandenen *n*-Paraffine wurden adsorbiert, den Detektor passierten nur cyclische und verzweigte Reaktionsprodukte.

Neue Möglichkeiten für gruppenmässige Identifizierung getrennter Substanzen bietet Hydrierung und Dehydrierung in einem Zweikomponenten-Trägergas (Wasserstoff + Argon)⁵. Die Bestimmung der Konzentration des Wasserstoffs zeigt, von welchen Komponenten Wasserstoff frei wird und welche ihn verbrauchen. Gleiche

Ergebnisse erhielten LITTLEWOOD UND WISEMAN mit einem electrochemischen Detektor⁶.

In diesen Arbeiten^{5,6} wurden nur Mischungen von Kohlenwasserstoffen untersucht. Es ist wohlbekannt, dass auch aus einigen Heteroverbindungen in bestimmten Bedingungen Wasserstoff frei wird; es ist möglich Alkohole, Amine und Phenole zu dehydrieren.

In der vorliegenden Untersuchung wurde es festgestellt, in welchem Masse die vorhergenannte Dehydrierungsmethode⁵ zur Identifizierung und Strukturbestimmung von Alkoholen brauchbar ist.

THEORETISCHE KALKULATIONEN

Nach der Stellung der Hydroxylgruppe im Molekül unterscheidet man primäre (1), sekundäre (2) und tertiäre (3) Alkohole. Da die primären und sekundären Alkohole das Hydroxyl an einem Kohlenstoffatom enthalten, das ausserdem noch, entsprechend 2 oder 1 Wasserstoffatome zuführt, können sie nach Gleichungen (1) und (2) dehydriert werden.



Man erhält entsprechende Aldehyde und Ketone. Diese Reaktion in flüssiger Phase benutzt man zur qualitativen Bestimmung der Alkohole⁷, in Dampfphase aber bei 200–300° zur industriellen Synthese von Carbonylverbindungen⁸. In beiden Fällen benutzt man Kupferkatalysatoren. Unter gleichen Bedingungen werden die sekundären Alkohole bedeutend schneller dehydriert als die primären.

Weil die tertiären Alkohole am hydroxyltragenden Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom haben, können sie nicht dehydriert werden. Die Dehydratation nach Gleichung (3) aber geht sehr leicht vor sich; es werden Alkene gebildet. Bei gaschromatographischen Reaktionen werden die tertiären Alkohole immer entwässert⁹. Wenn bei der Katalyse Wasserstoff anwesend ist und ein hydrierender Katalysator angewandt wird, werden die entstandenen Olefine gesättigt. Abspaltung oder Verbrauch von Wasserstoff kann zur Identifikation isomerer Alkohole dienen.

BESCHREIBUNG DER APPARATUR

Der Chromatograph ist sowjetischen Ursprungs UKh, enthält zwei Säulen und ist ein zweckmässiges Apparat für reaktions-gas-chromatographische Arbeiten. Das ursprüngliche Gemisch wurde in einer 6 m langen Säule (Durchmesser 6/4 mm) mit 20 % Polyäthylenglykol 4000 auf Chromosorb W (0.25–0.35 mm) bei 100° getrennt. Der Gasverbrauch war 60 ml pro Min.

Der Hydrierungs-Dehydrierungsreaktor wurde an der Stelle der zweiten Säule eingesetzt. Zu diesem gehörte ein Glasrohr mit Katalysator (1 ml) und, zwecks Erhitzung desselben, ein 20 cm langer Rohrofen. Zwischen dem Reaktor und dem Detektor war eine 25 cm lange, mit Aktivkohle gefüllte Säule eingeschaltet. Von den eingespritzten Stoffen passierten den Detektor nur der bei Dehydrierung erzeugte Wasserstoff oder dessen Vakanzen, verursacht durch Hydrierungsreaktionen, die erstgenannten als negative, die letztgenannten als positive Berge.

Die Eigenart der katalytischen Reaktion ist in bedeutendem Masse von den Eigenschaften des Katalysators abhängig. Die wichtigsten Kennzahlen, die in dieser Arbeit benutzten Katalysatoren, sowie ihre Wirkung auf den Ablauf einiger Reaktionen charakterisieren, sind in der Tabelle I angegeben. Platin und Palladium sind wohlbekannte Katalysatoren für Hydrogenation-Dehydrogenation; ihre katalytischen Eigenschaften sind sich ähnlich und hauptsächlich vom Trägermaterial abhängig¹⁰. Deswegen ist der Katalysator Pd/Kieselguhr bedeutend aktiver als Pt/Chromosorb W. Auf dem ersten werden bei 300° überschreitenden Temperaturen von Sauerstoffverbindungen (Ketone, Alkohole usw.) Heteroatome abgespaltet, auf dem zweiten vollziehen sich hauptsächlich Hydrierungsreaktionen. Kupfer ist ein spezieller Katalysator für Dehydrogenation von Alkoholen.

TABELLE I

EINIGE STRUKTUR- UND WIRKUNGSCHARAKTERISTIKEN^a VON KATALYSATOREN

Metall	Träger	Konzentration des Metalls		Dehydrogenation von Cyclohexan bei 325°	Hydrogenation von Olefinen bei 300°	Hydrogenolyse von Sauerstoff bei 350°	Dehydrogenation von Alkoholen bei 300°
		%	mg/cm ³				
Pd	Kieselguhr	5.0	22	+ ^b	+	+	+
Pt	Chromosorb W	5.4	13	—	+	—	+
Cu	Chromosorb W	5.0	12	—	—	—	+

^a Im Trägergas Argon + 5% Wasserstoff.

^b Positive Reaktion: +; keine Reaktion: —.

Als Trägergas benutzten wir: (1) Wasserstoff, (2) Argon, und (3) 95% Argon + 5% Wasserstoff. Im Wasserstoffstrom wurden Ausgangsgemische analysiert, ebenso die bei der Katalyse entstehenden Kohlenwasserstoffe. Im Argonstrom können nur Dehydrierungsreaktionen ablaufen; anfangs ist der Katalysator sehr aktiv, sogar *n*-Paraffine werden dehydriert^{5, 11}, aber der Katalysator wird schnell vergiftet. Im Gasgemisch Argon + Wasserstoff finden auch Hydrogenationsreaktionen statt. In diesem Gasgemisch werden andere Sauerstoffverbindungen, ausser Alkoholen, nicht dehydriert.

EXPERIMENTE MIT ISOMEREN BUTANOLEN

Die Wirkung der Struktur von Alkoholen auf ihre Dehydrierung ist leicht an den isomeren Butanolen zu beobachten. Es sind: primäres Butanol (*n*-Butanol-1), sekundäres Butanol (*n*-Butanol-2), Isobutanol (2-Methylpropanol-1) und tertiäre Butanol (2-Methylpropanol-2). Dem Butanolgemisch war auch ein Olefin zugefügt

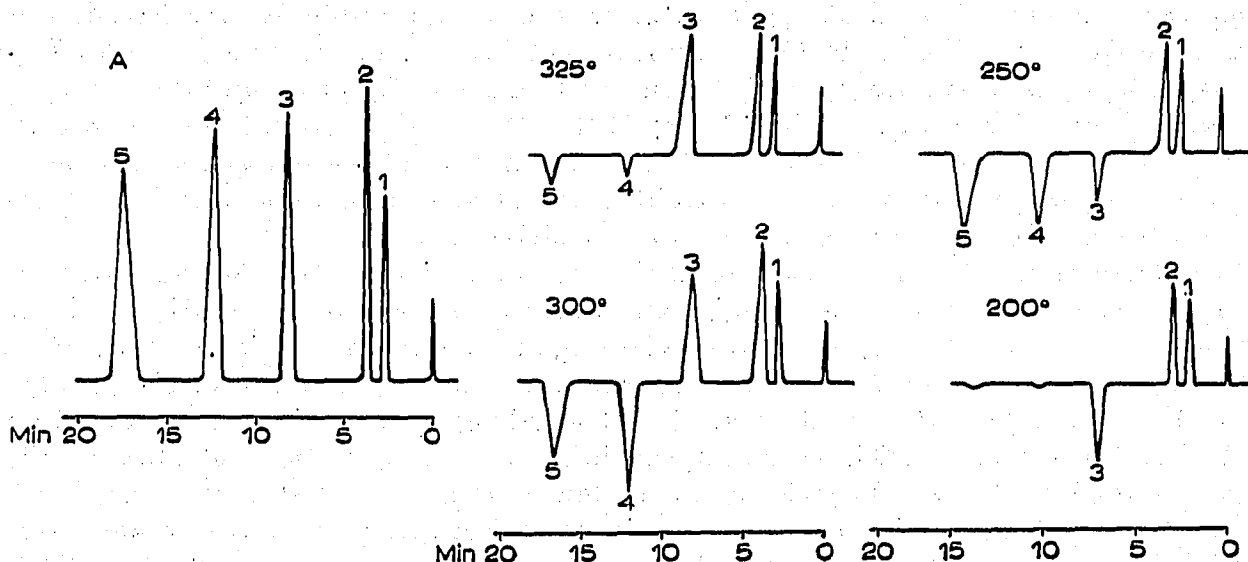


Fig. 1. Untersuchung der Dehydrierungs- und Dehydratationsreaktionen von isomeren Butanolen mit einem der Säule nachgeschalteten Reaktor auf aktivem Katalysator Pd/Kieselguhr. (A) Chromatogramm des ursprünglichen Gemisches, Trägergas H_2 . Chromatogramme bei 200° bis 325° stellen die Katalyse bei den entsprechenden Temperaturen dar; Trägergas 95 % Ar, 5 % H_2 . Den positiven Bergen entspricht bei der Dehydratation verbrauchter Wasserstoff, den negativen bei der Dehydrierung abgespaltener Wasserstoff. Die Komponenten des Gemisches: (1) *n*-Okten-1 (Vergleichssubstanz); (2) tertiärer Isobutylalkohol; (3) sekundärer *n*-Butylalkohol; (4) primärer Isobutylalkohol; (5) primärer *n*-Butylalkohol.

worden. Wenn Wasserstoff anwesend ist, wird dieser auf hydrierenden Katalysatoren vollständig hydriert und ihr Verbrauch von Wasserstoff kann zum Vergleichsberg dienen. Die Versuche wurden im Temperaturbereich 200–350° durchgeführt und die Menge des von jeder Verbindung abgespaltenen oder gebrauchten Wasserstoffs graphisch dargestellt (Molekül Wasserstoff pro Molekül Verbindung). Auf Fig. 1 sind einige Reaktionschromatogramme dargestellt. Es wurde aktiver Pd-Katalysator benutzt und im $H_2 + Ar$ -Strom chromatographiert. Die quantitative Ergebnisse können wir auf Fig. 2-I sehen.

Bei 280° überschreitenden Temperaturen wird von sekundärem und tertiärem Butanol der Sauerstoff fast vollständig abgespalten, nur bei niedrigen Temperaturen verläuft die Dehydrierung des sekundären Butanols schneller als seine Dehydratation. Die 1-Butanole reagieren gleich; bei hohen Temperaturen geht ihre Wasserstoffabspaltung und Dehydratation mit gleicher Geschwindigkeit vor sich, deswegen sind die Wasserstoffberge niedrig. Es stellt sich heraus, dass sekundärer Butanol mit grösserer Heftigkeit reagiert als 1-Alkohole: bei niedrigen Temperaturen wird er mehr dehydriert, bei hohen mehr dehydratisiert.

Katalysator Pt/Chromosorb W wirkt schwächer, eben in reiner Wasserstoffatmosphäre wird auf ihm von den Sauerstoffverbindungen wenig Sauerstoff abgespalten, noch weniger, wenn nur 5 % Wasserstoff anwesend ist. Die quantitativen Resultate der Experimente auf diesem Katalysator sind auf Fig. 2-II dargestellt. Wegen der Verlangsamung der Hydrogenolysereaktionen werden primäre und sekundäre Alkohole in hohem Masse dehydriert. Die Menge des von sekundärem Butanol abgespaltenen Wasserstoffs verändert sich, abhängig von der Temperatur, sehr wenig. Wahrscheinlich hängt diese von der Dehydratation bei höheren Temperaturen ab. Aus Fig. 2-II folgt es, dass bei 250° aus 1-Alkoholen wenig Wasserstoff abgespalten wird,

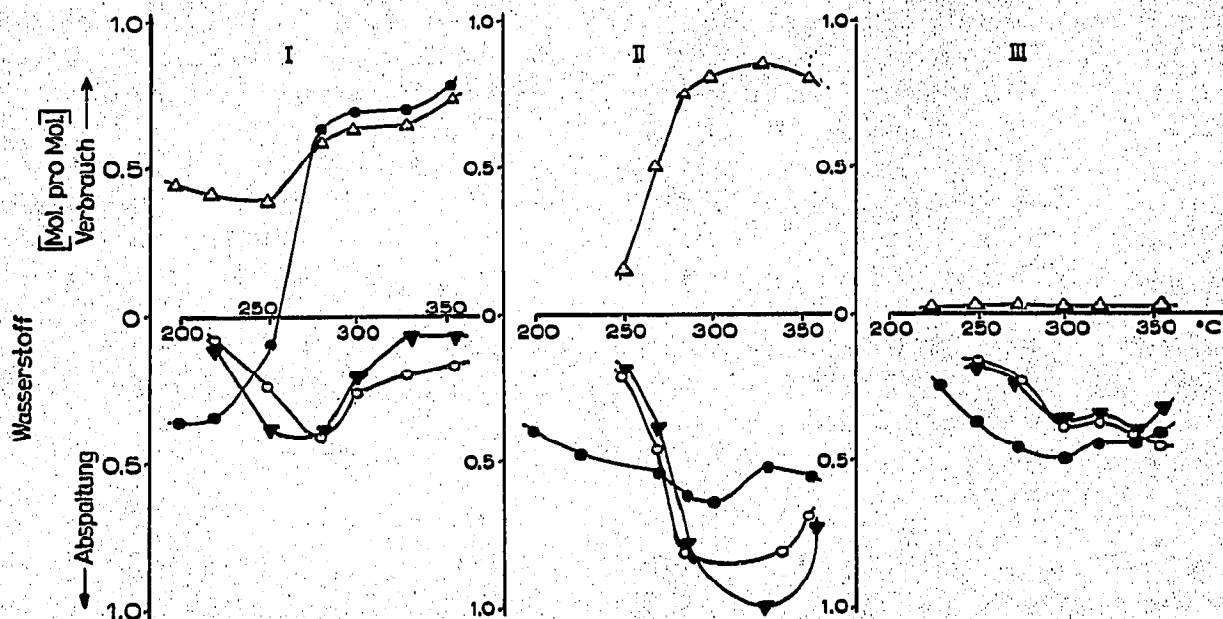


Fig. 2. Abspaltung und Verbrauch des Wasserstoffs von den isomeren Butanolen (Molekül pro Molekül) in Abhängigkeit von Katalysator und Katalysatortemperatur. Katalysatoren: (I) Pd/Kieselguhr; (II) Pt/Chromosorb W; (III) Cu/Chromosorb W. Die Komponenten: (—○—○—) primärer *n*-Butylalkohol; (—●—●—) sekundärer *n*-Butylalkohol; (—▼—▼—) primärer Isobutylalkohol; (—△—△—) tertiärer Isobutylalkohol.

aber bei 300–320° zweimal mehr als aus sekundärem Butanol. Dieser Unterschied kann zur Feststellung ihrer Struktur dienen. So, wie der Wasserstoffverbrauch des tertiären Butanols es zeigt, wird er auch von diesem Katalysator mit guter Ausbeute dehydratisiert.

Ein Kupferkatalysator unterscheidet sich bedeutend von den anderen; auf ihm wird ein Olefin sehr wenig hydriert, auch der Wasserstoffbedarf des tertiären Butanols ist gering (Fig. 2-III). Dehydrierung anderer Butanolen hängt stark von der Temperatur ab. Sekundäres Butanol reagiert bei höheren Temperaturen ebenso wie 1-Alkohole, bei niedrigen wird es etwas leichter dehydriert.

Die beschriebenen Versuche wurden im Gasstrom Ar + 5% H₂ durchgeführt. Im reinem Argon können Hydrierungsreaktionen nicht ablaufen, deswegen wird der Berg aus tertiärem Butanol nicht erhalten. Die Dehydrierung von Alkoholen im Argonstrom verläuft mit etwas grösserer Ausbeute als beim Vorhandensein von Wasserstoff. Auf den Katalysatoren Pt/Chromosorb W und Kupfer erhielten wir fast gleiche Resultate, nur die Reaktionen von primären und sekundären Butanolen wiesen keine Unterschiede auf. Auf aktivem Katalysator Pd/Kieselguhr war bei 330–350° die relative Ausbeute von Wasserstoff aus sekundärem Butanol geringer, wahrscheinlich wegen der Dehydratation.

EINFLUSS DER MOLEKÜLGRÖSSE UND DOPPELBINDUNGEN

In der Literatur finden wir Angaben, dass hochmolekuläre primäre Alkohole und aromatische Alkohole bei Katalyse der Dehydratation leicht unterliegen¹², welcher Umstand die Ausbeute von Carbonylverbindungen verringert. Unsere Experimente mit *n*-Alkoholen (bis C₁₀) und Benzylalkohol vergewisserten, dass auf dem

aktivem Katalysator mit Vergrößerung des Molekulgewichts die Wasserstoffberge tatsächlich schnell sinken und Benzylalkohol Wasserstoff verbraucht. Auf passiven Katalysatoren (Pt/Chromosorb W und Cu) gab es solche Unterschiede nicht; hochmolekuläre Alkohole wurden ebenso dehydriert wie Butanole.

Es ist bekannt, dass konjugierte Doppelbindungen auf die Reaktionsfähigkeit gewisser funktioneller Gruppen einen Einfluss ausüben¹³. Wir haben *n*-Propylalkohol und Allylalkohol dehydriert. Es stellte sich dabei heraus, dass im Argonstrom auf Pt/Chromosorb W, bei 200–250°, Wasserstoffentwicklung mit Allylalkohol mehrmals grösser war, als mit Propylalkohol. Das bedeutet, dass der Wasserstoff zur gleichzeitigen Sättigung der olefinischen Bindung nicht gebraucht wurde, die Doppelbindung isomerisierte sich nicht. Bei preparativer Dehydrierung aber erhält man aus Allylalkohol meistens Propylaldehyd¹².

PRAKTISCHE ANWENDUNG

Bei Trockendestillation fester Brennstoffe entsteht auch Schwelwasser, das niedrigsiedende Heteroverbindungen in sich aufgelöst. In Fig. 3-I ist ein Chromato-

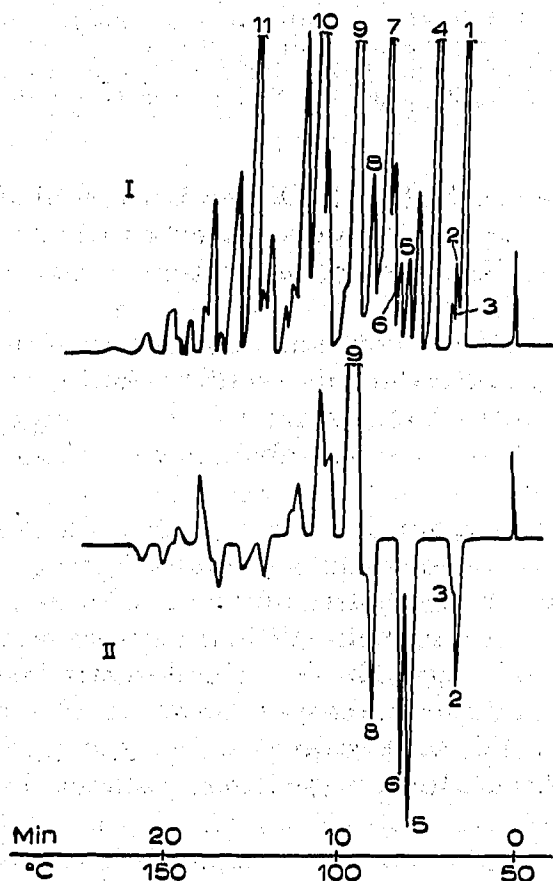


Fig. 3. Bestimmung der in kleiner Menge vorhandenen Alkoholen in Ketonen, die aus Brennschiefer-Schwelwasser entfernt wurden. (I) Chromatogramm des ursprünglichen Gemisches. (II) Ergebnisse der Katalyse bei 330° auf Pt/Chromosorb W. Programmierung der Säulentemperatur von 50° bis 200°. Identifizierte Verbindungen: (1) Methyläthylketon; (2) Isopropylalkohol; (3) Äthylalkohol; (4) Diäthylketon; (5) sekundärer *n*-Butylalkohol; (6) *n*-Propylalkohol; (7) Methylbutylketon; (8) primärer *n*-Butylalkohol; (9) Methylbutylketon mit Olefinbindung; (10) Cyclopentanon; (11) Cyclohexanon.

gramm der aus Brennschiefer-Schwelwasser entfernten Verbindungen dargestellt. Es sind hauptsächlich Ketone, die Alkohole sind in sehr kleiner Menge vorhanden. Zu ihrer Identifizierung wurde auf Pt/Chromosorb W, bei 330°, im Ar + H₂-Strom dehydriert. Die Ergebnisse sind in Fig. 3-II dargestellt. Es entstand auch ein positiver Berg, der gleich die Anwesenheit eines tertiären Alkohols oder einer ungesättigten Verbindung andeuten kann. Zur Feststellung des letzteren wurde das Gemisch in flüssiger Phase auf Raney-Nickel hydriert¹⁴. Bei der Dehydrierung Hydrogenisats erhielt man keinen positiven Berg mehr: folglich gehörte der fragliche Berg zu einer Doppelbindung.

Die Chromatogramme zeigen, dass man diese Methode auch zur Feststellung der in Spuren anwesenden Alkoholen anwenden kann.

DISKUSSION

Die erhaltenen Angaben zeigen, dass primäre Alkohole auf den beschriebenen Katalysatoren immer Wasserstoff abspalten, tertiäre aber werden dehydratisiert. Diese Eigenschaften können zu Unterscheidung derselben dienen. Schwieriger ist die Identifizierung sekundärer Alkohole, hier kann man zwei Erfahrungen ausnützen:

- (1) Bei 300–320° auf aktivem Katalysator werden sekundäre Alkohole dehydratisiert (positive Berge), auf passivem Katalysator aber dehydriert (negative Berge).
- (2) Bei 250° werden sekundäre Alkohole leichter dehydriert als primäre.

Die olefinischen Bindungen und tertiären Hydroxylgruppen kann man mit vorsichtiger Hydrierung in flüssiger Phase unterscheiden. Dabei reagieren nur die ersten.

Alle beschriebenen Experimente wurden vergleichend in Argon + Wasserstoff und in reinem Argon ausgeführt. Dehydrierung im Argonstrom haben vor kurzem auch FRANC UND MIKÉS¹¹ zur gruppenmässigen Identifizierung mehrerer organischer Stoffe benützt. Unsere Erfahrungen haben gezeigt, dass dem Gasgemisch der Vorrang gegeben werden soll. In Anwesenheit des Wasserstoffs kann man Hydrierungs- und Hydrogenolysereaktionen durchführen. Die katalytische Wirksamkeit des Katalysators ist beständig und selektiv.

Zur Untersuchung von Alkoholen sind die angewandten aktiven und passiven Pt- und Pd-Katalysatoren, ihren katalytischen Eigenschaften gemäss benützt, gleich brauchbar. Auf dem Kupferkatalysator laufen Hydrogenationsreaktionen nicht ab, deswegen ist seine Benutzung für Dehydrierung von Alkoholen ziemlich begrenzt.

Bei der Katalyse in Anwesenheit Wasserstoffs geben andere Sauerstoffverbindungen, ausser den primären und sekundären Alkoholen, den Wasserstoff nicht ab. Man soll aber berücksichtigen, dass bei höheren Temperaturen alle sauerstoffhaltenden Cyclohexanderivaten aromatisiert werden können und dabei Wasserstoff abgeben. So bestehen die Gleichgewichte¹⁵:



Falls Aromatisierung unter gleichzeitiger Hydrogenolyse Sauerstoffs erfolgt, bleibt noch Wasserstoff übrig:



Experimente auf aktivem Katalysator Pd/Kieselguhr ergaben, dass bei 300° Cyclohexanone, im Vergleich mit Alkoholen, sehr wenig Wasserstoff abgaben. Bei 350° aber waren Wasserstoffberge von Cyclohexanolen und Cyclohexanonen gleich gross, die von den aliphatischen Alkoholen dagegen niedrig. Von diesen Angaben ist zu ersehen, dass beide Gruppen von Cyclohexanderivaten mit gleicher Geschwindigkeit aromatisiert werden, und das erst bei höheren Temperaturen. Reichliche Abgabe Wasserstoffs bei 350° kann zur Erkennung von Cyclohexanstruktur in Sauerstoffverbindungen dienen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Alkohole wurden im Argonstrom, der 5 % Wasserstoff enthielt, getrennt und nachdem in einem der Säule nachgestellten Reaktor dehydriert. Dabei entstanden unter Wasserstoffabspaltung aus primären und sekundären Alkoholen Carbonylverbindungen. Die tertiären Alkohole wurden dehydratisiert und die so entstandenen Olefine gesättigt. Da die Komponenten dann vollständig adsorbiert wurden, registrierte der Detektor nur den entstandenen Wasserstoff und dessen Vakanzen, als negative und positive Berge.

LITERATUR

- 1 V. G. BEREZKIN, A. E. MISAK UND L. S. POLAK, *Zavodsh. Lab.*, 31 (1966) 282.
- 2 I. R. KLESMENT UND A. F. KASBERG, *Gaz. Khromatog.*, 7 (1967) 100.
- 3 I. KLESMENT UND A. KASBERG, *Mikrochim. Acta* (1967) 1136.
- 4 R. KRASNOSCHTSCHOKOVA UND I. KLESMENT, *Eesti NSV Teaduste Akad. Toimetised, Keemia Geoloogia*, 17 (1968) im Druck.
- 5 I. KLESMENT, *J. Chromatog.*, 31 (1967) 28.
- 6 A. B. LITTLEWOOD UND W. A. WISEMAN, *J. Gas Chromatog.*, 5 (1967) 334.
- 7 HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Band 2, Thieme, Stuttgart, 1953, S. 942.
- 8 V. I. KOMAREVSKY UND J. R. COLEY, in W. G. FRANKENBURG (Herausgeber), *Advances in Catalysis and Related Subjects*, Vol. 8, Academic Press, New York, 1956, S. 207.
- 9 K.-H. KUBECZKA, *J. Chromatog.*, 31 (1967) 319.
- 10 S. SALUSTE, I. KLESMENT UND O. EISEN, *Eesti NSV Teaduste Akad. Toimetised, Füüsikalise-Mat. Seer.*, 14 (1965) 605.
- 11 J. FRANC UND F. MIKÉS, in H. G. STRUPPE (Herausgeber), *Gas-Chromatographie 1968*, Akademie-Verlag, Berlin, 1968, S. 209.
- 12 B. N. DOLGOV, *Kataliz v organitscheskoi Khimii*, GHI, Leningrad, 1959, S. 282, 448.
- 13 L. F. FIESER UND M. FIESER, *Advanced Organic Chemistry*, Reinhold, New York, 1961, S. 354.
- 14 N. D. CHERONIS, *Micro and Semimicro Methods*, Interscience, New York, 1954, S. 248.
- 15 A. DIERICHS UND R. KUBIČKA, *Phenole und Basen*, Akademie-Verlag, Berlin, 1958, S. 389.