

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr. **343**

VII 6.

Dr. Asinger, Dr. Berg

Über Konstitution
von Oxo- und Synolalkoholen und
über den Verlauf der Oxoreaktion

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 21
B.Nr. 343 0

Leuna Werke, 21.8.1942

Dr. Asinger, Dr. Berg

Über Konstitution von Oxo- und Synolalkoholen und
über den Verlauf der Oxoreaktion.

Inhaltsangabe

	Seite
<u>A.) Die Oxalkohole</u>	2
- <u>I. Einleitung</u>	2
Eigenschaften der Fettsäuren aus Oxo- bzw. Synolalkoholen (Darstellung der Schmelzpunkte der einzelnen Fettsäuren in Kurvenform am Schluß des Berichtes)	2
<u>II. Bisherige Bemühungen anderer Stellen zur Konstitutions- aufklärung der Oxalkohole</u>	3
a) <u>Versuche von Oppau</u>	3
b) <u>Versuche der Firma Henkel und Co.</u>	3
c) <u>Bemerkungen zu diesen Versuchen</u>	4
d) <u>Nachweis der Bildung von isomeren Dodecylenen bei der Dehydratisierung von n-Dodecylalkohol mit konz. Phosphorsäure</u>	4
<u>III. Plan zur Durchführung der eigenen Versuche und Ver- suchsergebnisse</u>	4
a) <u>Versuche mit Hilfe der Ozonisierungsmethode</u>	4
b) <u>Versuche mit Hilfe der Methode von Schaarschmidt-Leithe</u>	7
c) <u>Schlußfolgerungen aus den bisherigen Versuchsergebnissen</u>	7
<u>IV. Einzelheiten zur Durchführung der praktischen Versuche</u>	8
a) <u>n-Dodecylen 1</u>	8
b) <u>Herstellung des Oxalkohols und Überführung in die Olefine</u>	8
1.) <u>Oxoreaktion</u>	8
2.) <u>Dehydratisierung des Tridecylalkohols</u>	8
3.) <u>Ozonspaltung</u>	8
4.) <u>Skurerektifikation</u>	8
<u>V. Beweis für die Verschiebung der Doppelbindung während der Oxoreaktion</u>	9
a) <u>Durchführung der Versuche</u>	9
b) <u>Folgerung aus den Versuchsergebnissen</u>	10
<u>B.) Die Synolalkohole</u>	11
<u>C.) Die Synololefine</u>	11
<u>D.) Zusammenfassung</u>	12

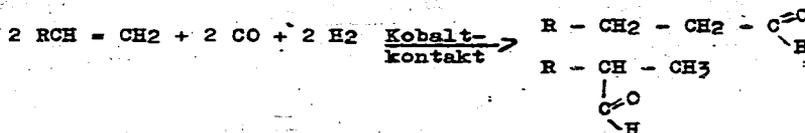
A. Die Oxoalkohole

I. Einleitung

Als Oxoreaktion bezeichnet man die gleichzeitige katalytische Anlagerung von Wasserstoff und Kohlenoxyd an eine olefinische Doppelbindung unter Bildung eines Aldehyds.

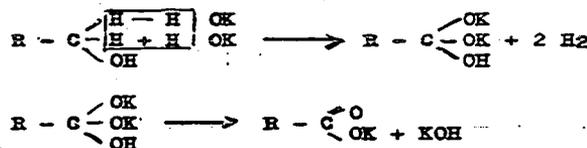
Geht man bei dieser Reaktion von nicht einheitlichen Olefinen, z.B. Krackolefinen aus, so erhält man bei der Umsetzung mit Wassergas ein Aldehydgemisch, wodurch genauere Aussagen über den konstitutiven Ablauf der Reaktion schwierig sind.

In erster Linie interessierte die Frage, ob bei Verwendung eines geradkettigen Olefins mit endständiger Doppelbindung der Formylwert in 1- oder 2-Stellung aufgenommen wird und wenn, was wahrscheinlich ist, beides eintritt, in welchen Mengenverhältnissen beide Isomere nebeneinander entstehen.



Da die Isolierung dieses Aldehydgemisches als solches infolge der großen Reaktionsfähigkeit desselben nur unter Verlusten vor sich geht, wird das Reaktionsprodukt betrieblich über den Oxo-katalysator sogleich in Abwesenheit von Kohlenoxyd zum Alkoholgemisch weiterhydriert, sodaß sich damit die Aufgabe ergibt, das Verhältnis von geradkettigen zum 1-methylverzweigten Alkohol zu ermitteln.

Inzwischen ist es auch möglich geworden, die Alkohole durch eine dehydrierende Alkalischemelze mit guten Ausbeuten in die dazugehörigen Fettsäuren überzuführen, so daß unter Umständen auch diese als Ausgangsmaterial zur Lösung der obigen Fragestellung verwendet werden können.



Eigenschaften der Fettsäuren aus Oxo- bzw. Synolalkoholen

Versuche, aus höhermolekularen Oxo- bzw. Synolalkoholen durch Alkalischemelze über die betreffenden Alkalisalze die Fettsäuren herzustellen, führten zu Produkten mit sehr verschiedenen Eigenschaften.

Am auffälligsten war der große Unterschied der Schmelzpunkte der Fettsäuren.

Aus dem beiliegenden Diagramm geht hervor, daß der Schmelzpunkt der Fettsäuren aus Oxoalkoholen wesentlich tiefer liegt als jener aus Synolalkoholen. Daß letztere nun auch noch tiefer liegen als die Schmelzpunkte der n. Fettsäuren, ist darauf zurückzuführen, daß die Fettsäuren aus einem

x) siehe am Schluß dieses Berichtes

Fettsäuregemisch durch Destillation erhalten wurden und die einzelnen Fraktionen nicht reine Individuen darstellen. Dies geht ebenfalls aus der C-Zahl (Diagramm) hervor, die durch Bestimmung der Säurezahl ermittelt wurde. Aber nicht nur diese Unterschiede, sondern auch die verschiedenen Eigenschaften der aus diesen Fettsäuren herstellbaren Seifen zwingen zur Annahme, daß besonders bei den Oxofettsäuren wesentliche Unterschiede im konstitutionellen Aufbau gegenüber den geradkettigen Fettsäuren vorliegen und daß die Annahme der Bildung einer α -methylverzweigten Karbonsäure nicht imstande ist, die großen Unterschiede zu erklären.

Der niedrige Schmelzpunkt der Oxofettsäuren im Vergleich zu denjenigen mit gleicher C-Zahl aber gerader Kohlenstoffkette und die starke Hygroskopizität der "Oxoseifen" ließen sogleich vermuten, daß die Art der Verzweigung noch anders sein müßte, als vorerst angenommen werden konnte.

Eine einfache α -Methylverzweigung könnte den Schmelzpunkt der Fettsäuren aus Oxoalkoholen nicht so stark herabsetzen.

So schmilzt z.B. Margarinsäure (n. Hexadekankarbonsäure 1) bei 62°, während Hexadekankarbonsäure 2 bei 54° schmilzt.

Die in der Literatur beschriebenen anderen Hexadekankarbonsäuren, deren Carboxylgruppe am C-Atom 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 steht, sind sämtlich als ölige Flüssigkeiten beschrieben.

Man war also berechtigt anzunehmen, daß die Ausgangsolefine bezüglich der Stellung der Doppelbindung uneinheitlich waren oder daß während der Oxoreaktion eine Verschiebung der Doppelbindung eingetreten war.

Da bereits früher durchgeführte Untersuchungen über die Lage der Doppelbindung in Krackolefinen ergaben, daß diese zum größten Teil endständig waren, gewann die zweite Auffassung immer mehr an Wahrscheinlichkeit.

II. Bisherige Bemühungen anderer Stellen zur Konstitutionsaufklärung der Oxoalkohole

a) Versuche von Oppau

In Oppau waren schon längere Zeit vor uns Versuche im Gange, die Vorgänge bei der Oxoreaktion aufzuklären.

Als Ausgangsprodukt zu diesen Versuchen wurde Ceten 1 verwendet. Dieses wurde "oxiert" und in der Annahme, daß bei der Alkalischmelze der Alkohole nur zwei Säuren entstehen, wurde versucht, diese durch Kristallisation zu trennen.

Darnach kam man zu der Angabe der Bildung von etwa 35 % geradkettiger Säure, 10 % α -methylverzweigter Säure und etwa 55 % eines öligen Gemisches isomerer Säuren.

Dieses Resultat wurde der Uneinheitlichkeit des Ausgangsolefins zugeschrieben und mit dem Vorliegen eines Isomergemisches mit verschiedener Lage der Doppelbindung erklärt.

Zu der Annahme einer Isomerisierung der Doppelbindung während der Reaktion bei etwa 150° konnte man sich nicht entschließen.

b) Versuche der Firma Henkel u. Co.

Von Henkel wurde über die Gesellschaft bekanntgegeben, daß aus einem C₁₃-Oxoalkohol mit Hilfe der Umkehrung durch fraktionierte Kristallisation 41 % eines geradkettigen Alkohols nachgewiesen werden konnten. Weitere

Urethanfraktionen hatten keinen kristallinen sondern einen wachsartigen Charakter und bestanden wahrscheinlich aus einem praktisch untrennbaren Gemisch verschiedener isomerer Urethane.

Das Ausgangsmaterial für die Versuche war ein Dodecylen 1, welches entweder aus Dodecylalkohol durch Dehydratisierung mit konz. Phosphorsäure hergestellt war oder durch Synthese mit Hilfe der Tiffeneauschen Reaktion gewonnen wurde:

c) Bemerkungen zu diesen Versuchen

Was die Versuche von Oppau betrifft, darf man nach den bei uns vorliegenden Ergebnissen, über die später ausführlich berichtet wird, der Ansicht sein, daß das als Ausgangsprodukt verwendete Cetylen 1 doch weitgehend endständig war und die dort gefundenen Resultate durch eine Isomerisierung der Doppelbindung während der Oxosynthese begründet sind.

Zu den Henkelschen Verfahren ist zu bemerken, daß das unter anderem als Ausgangsmaterial verwendete Dodecylen, welches aus Dodecylalkohol durch Dehydratisierung mittels konz. syrupöser Phosphorsäure gewonnen wurde, kein einheitliches Produkt war.

Wir konnten einwandfrei feststellen, daß hierbei eine sehr beträchtliche Verschiebung der Doppelbindung eintritt.

d) Nachweis der Bildung von isomeren Dodecylenen bei der Dehydratisierung von n-Dodecylalkohol mit konz. Phosphorsäure

Beim Erhitzen von n-Dodecylalkohol mit etwas mehr als der Äquimolaren Menge von konz. syrupöser Phosphorsäure auf 210 - 220° beginnt Dodecylen überzudestillieren. Gegen Schluß des Versuches wird die Temperatur kurz auf 250 - 300° erhöht.

Das so gewonnene Dodecylen wird durch Rektifikation gereinigt und durch Ozonisation und oxydative Aufspaltung in ein Säuregemisch übergeführt. Durch Rektifikation des Säuregemisches lassen sich an Hand der einzelnen Säurebruchstücke die verschiedenen Dodecylene feststellen. Es wurde dabei ein Gemisch von Dodecylenen von etwa folgender Zusammensetzung erhalten.

Dodecylen	△ 1	△ 2	△ 3	△ 4	△ 5	△ 6
Mol %	8	25,2	25,2	17,9	13,0	10,6

Da Henkel aber auch bei Verwendung eines einheitlichen endständigen Dodecylens, welches synthetisch gewonnen wurde, ebenfalls ein Gemisch von Urethanen erhielt, so ist auch hier wieder die Annahme einer Verschiebung der Doppelbindung begründet.

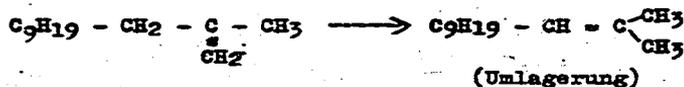
III. Plan zur Durchführung der eigenen Versuche und Versuchsergebnisse

a) Versuche mit Hilfe der Ozonisierungsmethode

Um einen endgültigen Nachweis für die Bildung eines komplexen Alkoholgemisches bei der Oxoreaktion zu erbringen, auch wenn man von einheitlichen Olefinen mit endständiger Doppelbindung ausgeht, wurde folgender Weg eingeschlagen.

- 1.) Es wurde ein einheitliches, geradkettiges, endständiges Olefin der Oxoreaktion unterworfen.
- 2.) Der resultierende Alkohol wurde dehydratisiert unter Bedingungen, bei denen, wenigstens bei normalen primären Alkoholen, keine Wanderung der Doppelbindung stattfindet. (Stearinsäureesterdehydratisierung.)

getischen Gründen, in folgendes isomeres Olefin um



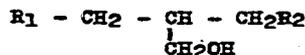
und führt nach Überführung in das Ozonid und Spaltung desselben zur Bildung von Dekansäure und Azeton.



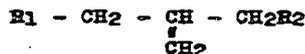
Es müßte somit ein Säuregemisch von Dekansäure und Laurinsäure anfallen. Der Versuch ergab jedoch den Anfall eines Fettsäuregemisches C6 - C12. Dies ist nur so erklärlich, daß auch eine Oxoreaktion von Olefin mit mittelständiger Doppelbindung stattgefunden hat.

Da ein Olefin mit endständiger Doppelbindung eingesetzt wurde, folgt daraus, daß während der Oxoreaktion eine Wanderung der Doppelbindung vor sich geht.

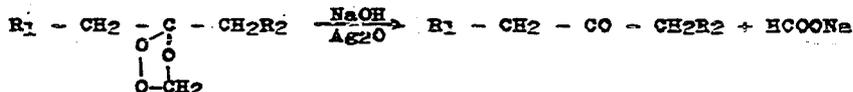
Aus den dabei entstehenden C13-Alkoholen (~~C13~~-alkylverzweigt) der allgemeinen Formel



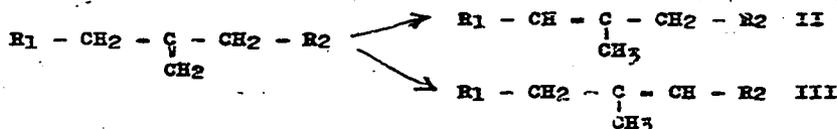
bildet sich durch Dehydratisierung das Olefin I.



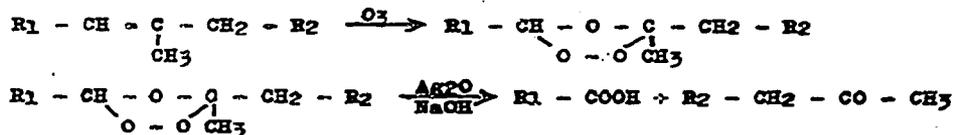
Dies ergibt über das Ozonid folgende Spaltprodukte:



Nun erfolgt beim Olefin I die bereits erwähnte Umlagerung:



Das Olefin II und III liefert bei der oxydativen Ozonolyse eine niedermolekulare Fettsäure und ein Keton, z.B.:



Die Kettenlänge der Säure hängt von der Stellung der Doppelbindung vor der Oxoreaktion ab.

Aus der anfallenden Laurinsäuremenge läßt sich der Gehalt an geradkettigem unverzweigten Tridecylalkohol ermitteln.

Aus den kürzerkettigen Säuren ergeben sich nach deren jeweiligem Prozentsatz die betreffenden verzweigten Alkohole.

Dabei wurde die bisher nicht erklärliche Bildung auch von Undekansäure festgestellt. Diese wurde zusammen mit der Laurinsäure der Berechnung für den Gehalt an unverzweigtem Alkohol zugrunde gelegt.

Dabei wurde ein Gehalt von etwa 40 % an unverzweigtem Alkohol festgestellt.

Die 60 % an verzweigten Produkten sind ihrerseits wieder ein Gemisch verschieden alkylverzweigter Alkohole.

Danach fand also die Annahme, daß während der Oxoreaktion eine Wanderung der Doppelbindung stattfindet, ihre Bestätigung.

Es entstehen also außer dem geradkettigen Alkohol, α -alkylverzweigte Alkohole in verschiedenen Prozentsätzen.

Nach Überführung in die Fettsäuren enthält das Fettsäuregemisch ebenfalls α -alkylverzweigte Fettsäuren, die den eingangs erwähnten tiefen Schmelzpunkt der Oxofettsäuren und die Hygrokopizität der daraus hergestellten Seifen erklären.

b) Versuche mit Hilfe der Methode von Schaarschmidt-Leithe

Wir haben auch noch versucht, auf völlig anderem Wege wenigstens einen Anhaltspunkt für das Verhältnis von geradkettigen und verzweigten Produkten zu erhalten, wenn diese Feststellung auch keine Aussagen über die Zusammensetzung der verzweigten Anteile erlaubt.

Die Oxalkohole wurden über einer sulfidischen Kontaktmasse (118) bei 280 - 300° und 200 Atm. hydriert und das anfallende Gemisch verzweigter und unverzweigter Kohlenwasserstoffe nach der von Leithe verbesserten Methode von Schaarschmidt untersucht.

Dabei wurde bei Durchführung der Bestimmung die doppelte Menge an Antimonpentachlorid angewendet, als von Leithe angegeben wurde.

Die Werte streuten bei Anwendung der von Leithe angegebenen Menge Antimonpentachlorid stark.

Es wurden etwa 45 - 50 % an n-Paraffinen, die also aus den unverzweigten Anteilen entstanden sein müssen, festgestellt, ein Wert, der etwa in der gleichen Größenordnung liegt, wie der bereits vorhin angegebene.

c) Schlussfolgerungen aus den bisherigen Versuchsergebnissen

Die von uns auf zweierlei Wegen erhaltenen Resultate im Bezug auf den Verzweigungsgrad der Oxalkohole mit 40 bzw. 45 % und die von Henkel bzw. von Oppau bekanntgegebenen Werte von 40 bzw. 35 % an geradkettigen Produkten (diese Schwankungen können auch auf verschiedenen Versuchsbedingungen beruhen) lassen einen durchschnittlichen Gehalt an unverzweigten Verbindungen von etwa 40 - 45 % erkennen.

Über die Art der Verzweigung konnten in vorliegender Arbeit erstmals genauere Angaben darüber gemacht werden, daß nicht nur α -methylverzweigte Alkohole, sondern auch α -Äthyl-, Propyl-, Butyl usw. verzweigte Alkohole gebildet werden.

IV. Einzelheiten zur Durchführung der praktischen Versuche

a) n-Dodecylen 1

Dieses wurde durch Dehydratisieren aus n-Dodecylalkohol mit Hilfe von Stearinsäure hergestellt. Dodecylalkohol und Stearinsäure (10 %iger molarer Überschuss an Stearinsäure) wurden langsam auf 350 - 370° erhitzt, nachdem sie bei etwa 200° solange verestert wurden, bis kein Wasser mehr anfiel. Das Olefin destilliert mit Stearinsäure über und wird durch Rektifikation gereinigt, Siedepunkt 10 mm 87°, Jodzahl 152 (Theorie 151). Durch Ozonisation in Pentanlösung bei -15° und oxydativer Aufspaltung mit Silberoxyd wurden aus 100 g 97 g Fettsäure und 8 g Unverseifbares erhalten, das sind 96 % d.Th. an Fettsäure, berechnet auf verbrauchtes Dodecylen. Säurezahl 302/303, berechnet für Undecylsäure 301.

Dadurch erwies sich das Dodecylen als endständig.

b) Herstellung des Oxalkohols und Überführung in die Olefine

1.) Oxoreaktion

n-Dodecylen 1 wurde mit der gleichen Volummenge Cyclohexan versetzt, um zu heftige Reaktion zu vermeiden und in Gegenwart von Fischer-Synthesekontakt (33 % Co, 2 % MgO, 2 % ThO₂, Rest Kieselgur) nach Aufpressen von 350 Atm. Wassergas innerhalb von 1 Stunde auf 150° erhitzt und 1 Stunde diese Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wurde mit Wasserstoff gespült und nach Aufpressen von 200 Atm. Wasserstoff innerhalb von 1 Stunde auf 185° erhitzt und die Temperatur dabei 2 Stunden gehalten. Nach Abfiltrieren des Kontaktes, Abdestillieren des Cyclohexans wurde der Alkohol durch rektifizierende Destillation herausgeschnitten.

5 % waren noch nicht umgesetzte oder hydrierte Anteile.

2.) Dehydratisierung des Tridecylalkohols

In der oben beschriebenen Weise wurden aus Tridecylalkohol in einer Ausbeute von 70 % d.Th. ein Tridecylengemisch mit der Jodzahl 140,5 (Theorie 139,5) erhalten.

3.) Ozonspaltung

Aus 176 g Olefin wurden durch Ozonisation 220 g Ozonid (Theorie 226 g) und nach der oxydativen Spaltung 32 g Ketonöl, Carbonylzahl 118, 117,5 g Säure, Säurezahl 292 erhalten.

4.) Säurerektifikation

114 g Säure wurden bei 8,6 mm rektifiziert.

Temperatur	Menge	Säurezahl	Durch Anwendung der Mischungsregel ergibt sich:	
100 - 110°	1,1 g	422		
110 - 120°	2,9 g	415	2,63 g C7 -Säure	3,13 Mol %
120 - 130°	4,4 g	383		
130 - 140°	4,7 g	358	5,16 g C8 -Säure	5,54 " %
140 - 145°	3,5 g	348		
145 - 150°	5,1 g	341	9,08 g C9 -Säure	8,90 " %
150 - 155°	10,0 g	324		
155 - 160°	8,4 g	310	17,81 g C10 -Säure	20,90 " %
160 - 165°	17,0 g	302		
165 - 170°	12,2 g	293	33,51 g C11 -Säure	27,80 " %
170 - 175°	12,4 g	286		
175 - 176°	26,1 g	280	43,61 g C12 -Säure	33,7 " %
Rückstand	4 g	142		

* Ausführliche Angaben finden sich im Laborbericht Dr. Asinger, Versuchslabor., Nr. 139 vom 25.9.1941

Der Rückstand von 4 g wurde, der Säurezahl entsprechend, zur C₁₂-Säure hinzugerechnet ebenso die C₁₁-Säure, deren Bildung noch nicht erklärlich ist. Es ergeben sich somit 79,2 g Säure.

Bei einem Einsatz von 176 g eines geradkettigen endständigen Olefins sollten theoretisch 193,5 g C₁₂-Säure entstehen, gefunden wurden aber nur etwa 41 % dieses Wertes. Dies besagt, daß im Oxoalkoholgemisch etwa nur 40 % auf den n-Tridecylalkohol entfallen. Der Anteil an niederen Fettsäuren beweist die Richtigkeit der Annahme der Wanderung der Doppelbindung während der Oxoreaktion und das Vorliegen von α -alkylverzweigten Alkoholen. Dabei sind die α -alkylverzweigten Alkohole mit steigender Größe der Alkylgruppe in abnehmender Menge vorhanden.

V. Beweis für die Verschiebung der Doppelbindung während der Oxoreaktion

Die bisherigen Versuchsergebnisse ließen es auf indirektem Wege erweisen, daß während der Oxoreaktion eine Verschiebung der Doppelbindung stattfindet.

Die Art der Beweisführung bzw. die noch nicht genau in allen Einzelheiten erkannten Reaktionsabläufe bei dieser Aufklärungsarbeit ließ es als erwünscht erscheinen, den Beweis für die Verschiebung der Doppelbindung während der Oxoreaktion nicht indirekt sondern auf eine andere, völlig einwandfreie Weise direkt zu erbringen.

Wie nachstehend gezeigt wird, gelang dies in überraschend einfacher Weise. Wir konnten dabei gleichzeitig feststellen, wie metastabil ein endständiges Olefin, selbst bei verhältnismäßig niederen Temperaturen, ist, bzw. wie stark ein Olefin durch geeignete Katalysatoren aktiviert werden kann.

Zuerst lag der Gedanke nahe, den Katalysator für die Oxoreaktion, der als Trägersubstanz Kieselsäure enthält, für die Isomerisierung verantwortlich zu machen, wenn eine solche auch bei der niederen Temperatur von etwa 150° recht unwahrscheinlich war.

Behandelt man Dodecylen 1 bei 200° mit Ruhrchemiekontakt unter einem Stickstoffdruck von 200 Atm., so tritt keine Isomerisierung ein.

Bei 300° tritt eine Isomerisierung ein, die gleichzeitig von einer geringen Zyclisierung begleitet ist. Dies beweist aber noch nichts, da 300° etwa 170° über der eigentlichen Reaktionstemperatur liegt.

Die Isomerisierungsversuche wurden daher in Gegenwart von Kohlenoxyd ohne gleichzeitige Anwesenheit von Wasserstoff wiederholt.

Dabei wurde bei 250° überraschenderweise eine starke Verschiebung der Doppelbindung festgestellt, dergestalt, daß sich dabei alle isomeren Dodecylene in fast äquimolarem Verhältnis bildeten.

Dieser Ausgleich der Doppelbindungen wurde auch noch bei Senkung der Temperatur auf 150° erreicht.

Kobaltcarbonyl bringt diese Isomerisierung für sich allein bei 150° ebenfalls hervor, sodaß also damit endgültig erwiesen ist, daß das isomerisierende Prinzip das Metallcarbonyl ist und der Träger keine Rolle spielt.

Auch Eisencarbonyl bewirkt bei 150° eine Isomerisierung. Diese ist allerdings lange nicht so weitgehend. Nickelcarbonyl verursacht überraschenderweise keine Isomerisierung, was im Zusammenhang mit der Tatsache, daß dieses auch für die Oxydation nicht wirksam ist, sehr bemerkenswert ist.

a.) Durchführung der Versuche

Dodecylen 1 wurde mit dem Katalysator entweder unter Stickstoffdruck (200 Atm.) oder unter Kohlenoxyddruck (100 Atm.) auf verschiedene Temperaturen erhitzt und bei der betreffenden Temperatur 1 Stunde belassen. Die Anheizzeit betrug bei sämtlichen Versuchen 1 Stunde. Der Autoklav bestand

aus N₆ (Cromovan 6, 7/4, 7/6). Die Versuche mit Kobaltcarbonyl wurden so durchgeführt, daß Kobaltoxyd mit Wasserstoff durch Erhitzen auf 400° bei 200 Atm. reduziert wurde. Nach Spülen mit Kohlenoxyd wurde das Dodecylem unter Evacuieren in den Autoklaven gefüllt und nach Aufpressen von 100 Atm. Kohlenoxyd auf 150° erhitzt und bei dieser Temperatur 1 Stunde lang belassen. Bei dem Versuch mit Nickelcarbonyl wurde ganz ähnlich verfahren, nur an Stelle von Metalloxyd gleich das Metallpulver (Nickelpulver) eingesetzt. Das Metallpulver wurde aber, um es besonders zu aktivieren, trotzdem reduziert. Bei diesem Versuch wurden aus technischen Gründen nur 75 Atm. Kohlenoxyd aufgepreßt.

Beim Versuch mit Eisencarbonyl wurde dieses als solches mit dem Olefin in den Autoklaven eingefüllt.

Zur Entfernung des Carbonyls wurde das Olefin jeweils bei 50° mit 5 %iger Schwefelsäure gewaschen und anschließend destilliert. Die Bestimmung der Isomerisierung wurde durch Ozonisation und Rektifikation der durch oxydative Aufspaltung aus den Ozoniden erhältlichen Säuren in der gleichen Weise, wie vorhin beschrieben wurde, durchgeführt.

In der nachstehenden Tafel sind die Versuchsergebnisse übersichtlich zusammengefaßt.

Füllung	Katalysator	Reakt. Temp.	Anheizzeit	Reakt. Dauer	Gas	Druck Atm.	Zusammensetzung d. Dodecylens in Mol. %					
395 ccm	Fischer-Kt. 100 ccm	200°	1 h	1 h	N ₂	200	100 % Dodecylem 1					
395 ccm	Fischer-Kt. 100 ccm	300°	1 h	1 h	N ₂	200	4,4	4,4	4,3	4,4	4,5	4,6
265 ccm	Fischer-Kt. 200 ccm	250°	1 h	1 h	CO	100	3,0	15,0	20,0	22,0	21,0	18,5
265 ccm	20 g Cobaltmetall	150°	1 h	1 h	CO	100	3,0	24,0	25,0	18,0	16,0	13,5
265 ccm	Fischer-Kt. 200 ccm	150°	1 h	1 h	CO	100	8,1	27,2	23,0	18,1	13,3	10,3
265 ccm	65 g Eisen Pentacarbonyl	150°	1 h	1 h	CO	100	58,2	17,8	8,9	5,7	5,1	4,2
265 ccm	82 g Nickelmetall	150°	1 h	1 h	CO	75	100 % Dodecylem 1					

Aus dieser Tafel geht hervor, daß bei Anwesenheit von Kobaltcarbonyl sehr wenig endständiges Olefin vorhanden ist, bzw. daß bei Gegenwart von Ruhrchemie-(Fischer)Kontakt also Kobaltcarbonyl eine fast äquimolare Mischung der theoretisch möglichen unverzweigten Dodecylene entsteht.

b) Folgerung aus den Versuchsergebnissen

Da die Oxoreaktion etwa 40 % geradkettige Alkohole liefert, geht aus diesen Versuchsergebnissen hervor, daß die Doppelbindungsisomerisierung und die Oxoreaktion Konkurrenzreaktionen sind.

Der Verzweigungsgrad der Alkohole ist nicht so hoch, wie er aus obiger Tafel abgelesen werden könnte, da während der Verschiebung der Doppelbindung diese wahrscheinlich sofort durch die Oxoreaktion abgesättigt wird. Über den Mechanismus der Isomerisierung durch Metallocarbonyle kann noch nichts gesagt werden.

Zur näheren Prüfung desselben wäre in erster Linie zu untersuchen, ob nicht zwischen Olefina und Metallocarbonylen lockere Addukte entstehen, die vielleicht Zwischenprodukte beim Isomerisierungsvorgang darstellen.

B.) Die Synolalkohole

Nach diesen Erkenntnissen war es auch wissenswert, über Struktur der Synolalkohole mehr zu erfahren.

Die Untersuchung eines solchen mit 12 C-Atomen, der über den Borsäureester gereinigt worden war, mit Hilfe der Ozonisationsmethode zeigte, daß dieser praktisch unverzweigt war.

Der Alkohol wurde mit Hilfe von Stearinsäure dehydratisiert und das Dodecylen ozonisiert. Bei der Aufarbeitung wurde in über 90 %iger Ausbeute Undecylsäure erhalten.

Der Alkohol war also praktisch unverzweigt.

Dies zeigt erneut, daß die nach dem Synolverfahren erhaltenen Alkohole ihre Bildung nicht einer Art Oxosynthese aus vielleicht primär auftretenden Olefinen verdanken, da sonst mindestens 50 % β -alkylverzweigte Alkohole entstehen müßten.

Da aber, wie später noch gezeigt werden wird, die Synolefine keineswegs endständig sind, müßten Alkohole von einer ähnlichen Zusammensetzung wie bei der Oxosynthese auftreten, was aber, wie auch schon aus den Schmelzpunkten der Synolfettsäuren und aus dem Verhalten der Seifen hervorgeht, keineswegs der Fall ist.

C.) Die Synolefine

Es bleibt nach obigen Feststellungen nur noch die Annahme, daß die Synolefine erst nachträglich durch Dehydratisierung der Alkohole über den Kontakt W.K. 17 (Eisenschmelzkontakt) entstanden sind.

Die Olefine haben dann in bereits ausführlich geschilderter Weise durch das Eisencarbonyl eine Isomerisierung im Bezug auf die Stellung der Doppelbindung erfahren, denn da sie aus normalen primären Alkoholen entstanden sind, müssen sie ursprünglich endständig gewesen sein.

Die Untersuchung einiger von Herrn Dr. Reisinger abgetrennter Synolefine bestätigte diese Annahme.

Wir erhielten einige Olefinfraktionen vom Siedepunkt 10 mm 73 - 78° und 4 mm 139 - 143°.

Unter der Annahme, daß es sich bei der ersten Probe um "Undecylen" handelte, wurde durch Ozonisierung folgende Verteilung von Isomeren festgestellt.

Undecylen	$\Delta 1$	$\Delta 2$	$\Delta 3$	$\Delta 4$	$\Delta 5$	$\Delta 6$
Mol %	60	27	2	1	0	-

Bei der letzten Probe wurde das Vorliegen eines Heptadecengemisches angenommen. Es wurde folgende Isomerenverteilung festgestellt.

Heptadecylen	$\Delta 1$	$\Delta 2$	$\Delta 3$	$\Delta 4$	$\Delta 5$	$\Delta 6$	$\Delta 7$
Mol %	23	37	23	13,5	2	0	0

Diese Isomerisierungen können also sehr wohl durch Eisencarbonyl hervorgerufen worden sein, zumal wenn man bedenkt, daß die Reaktionstemperatur bei der Synolsynthese etwa 180 - 200° beträgt, also um etwa 50° höher liegt als bei der Oxoreaktion, bei welcher Temperatur Eisencarbonyl bereits eine beachtliche Isomerisierung hervorruft.

Zum Schluß wurden in der gleichen Weise, wie bei den Oxalkoholen bereits beschrieben worden ist, Synolalkohole hydriert und nach Schaarachmidt-Leithe die Verzweigung bestimmt.

Es wurde dabei ein Verzweigungsgrad von etwa 15 % festgestellt.

D.) Zusammenfassung

- 1.) Die Oxoreaktion führt, auch bei Verwendung von eindeutigen endständigen Olefinen als Ausgangsmaterial, zu Gemischen isomerer Aldehyde, Alkohole bzw. Säuren.
- 2.) Es kommt nicht nur zur Bildung α -methylverzweigter, sondern allgemein zur Bildung α -alkylverzweigter Produkte. Dadurch wird der Schmelzpunkt der Oxofettsäuren stark herabgesetzt und die Hygroskopizität der Oxoseife bedingt.
- 3.) Der durchschnittliche Verzweigungsgrad beträgt etwa 60 % bei Verwendung von endständigen Olefinen.
- 4.) Die Bildung verzweigter Verbindungen beruht auf der, während der Oxoreaktion vor sich gehenden Doppelbindungsisomerisierung.
- 5.) Die Doppelbindungsisomerisierung wird durch Cobaltcarbonyl hervorgerufen.
- 6.) Die Isomerisierung und die Oxoreaktion laufen nebeneinander ab, die Oxoreaktion wahrscheinlich mit größerer Geschwindigkeit, sodaß die Bildung verzweigter Produkte nicht so weitgeht, wie die Isomerisierung der Olefine in Abwesenheit von Wasserstoff erwarten läßt.
- 7.) Auch Eisencarbonyl wirkt etwas isomerisierend, Nickelcarbonyl dagegen nicht. Diese erstere Tatsache ist für die Betrachtung der Zusammensetzung der Synolprodukte wichtig.
- 8.) Die Synolalkohole sind im Gegensatz zu den Oxalkoholen praktisch unverzweigt.
- 9.) Die Synololefine sind sehr wahrscheinlich durch Dehydratisierung aus den Synolalkoholen entstanden und haben, da sie im Bezug auf die Lage der Doppelbindung isomerisiert sind, diese Isomerisierung durch das Eisencarbonyl erlitten.

Dr. Ing. W. W. W.

Ø Herrn Dir. Dr. v. Staden
" Dir. Dr. Giesen
AWP. 2x
HBS. 3x
Hauptlabor. Analyt. Gruppe 1x
" Versuchsgruppe 4x
Reserve

