

**Vertraulich!**

Bericht Nr.: 866 / II  
Datum: 9.4.1943  
Betrieb: Versuchslabor

Oberschrift: Gesetzmäßigkeit bei der Dehydratisierung höher-  
molekularer sekundärer und primärer  $\alpha$ -alkylverzweigter  
Alkohole.

Verfasser: Asinger, Eckoldt

Reserve-Exemplar II

**Zurück an Referate-Büro  
Me 24**

866

HAUPTLABORATORIUM  
Versuchsgruppe Me 219  
B. 390/43.d

Leuna Werke, den 9.4.1943

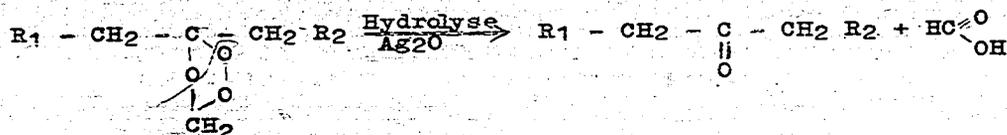
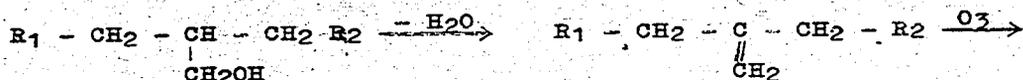
Dr. Asinger, Dr. Eckoldt

Gesetzmäßigkeiten bei der Dehydratisierung höhermolekularer  
sekundärer und primärer  $\alpha$ -alkylverzweigter Alkohole

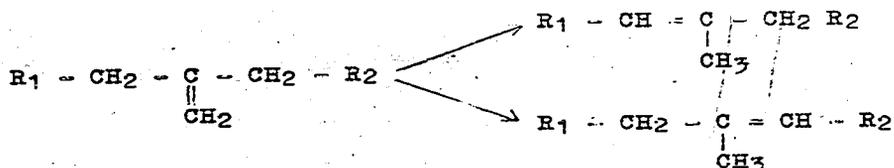
wa.

Bei der Oxo-Synthese entstehen nach der katalytischen Reduktion der dabei zuerst gebildeten Aldehyde bekanntlich  $\alpha$ -alkylverzweigte Alkohole, deren Verzweigung auf eine Doppelbindungsisomerisierung zurückzuführen ist, die durch das während der Oxo-Reaktion gebildete Cobaltcarbonyl hervorgerufen wird<sup>1)</sup>).

Bei der Aufklärung der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte der Oxo-Synthese, die durch Dehydratisierung der Alkohole zu Olefinen und oxydative Ozonolyse derselben durchgeführt wurde, kam es zur Bildung eines Gemisches aus Ketonen und Karbonsäuren, obwohl es bei Vorliegen eines  $\alpha$ -alkylverzweigten Alkohols hätte, strenggenommen, nur zur Bildung von Ketonen und Ameisensäure kommen dürfen.



Es lag also die Vermutung nahe, daß bei der Dehydratisierung mittels Stearinsäure, die, wie bisher bekannt war, zu keiner Verschiebung der Doppelbindung führte, in diesem besonderen Falle doch eine solche eingetreten sein mußte, und zwar konnte sich diese sowohl nach rechts als auch nach links isomerisieren.



Daraus ersieht man, daß es bei der Ozonolyse eines solchen Olefins zur Bildung von Ketonen und Säuren kommen muß.

Die Klärung dieser Verhältnisse war auch deswegen geboten, weil bei einer von Herrn Dr. Reisinger durchgeführten Dimerisierung von geradkettigen primären Alkoholen höhermolekulare Produkte von ähnlicher Konstitution wie die Oxo-Alkohole erwartet wurden.

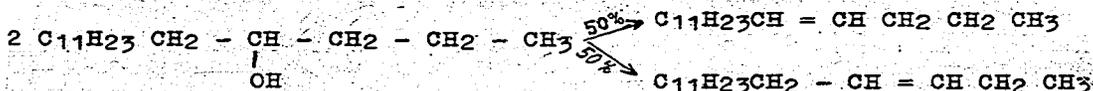
Zu diesem Zweck wurde mit Hilfe der Malonestermethode eine Hexadecanocarbonsäure-4 hergestellt, die von Herrn Dr. Dierichs in Form des Esters zum primären Alkohol reduziert wurde.

<sup>1)</sup> Vergl. Laborbericht: Dr. Asinger, Dr. Berg, Nr. 343, Hauptlabor Versuchsgruppe Me 219

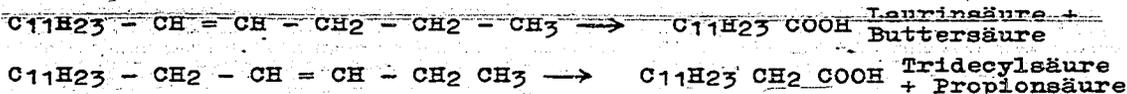
Da uns von der Synthese der einheitlichen Cetansulfonate her noch verschiedene sekundäre Cetylalkohole zur Verfügung standen, wurden auch diese in ihrem Verhalten bei der Dehydratisierung untersucht, um eine endgültige Klärung der Verhältnisse herbeizuführen. Dabei wurden folgende allgemein gültige Ergebnisse erhalten.

- 1.) Bei der Dehydratisierung der sekundären Alkohole mittels Stearinsäure tritt keine Doppelbindungsisomerisierung ein.
- 2.) Bei solchen sekundären Alkoholen, bei denen das die Hydroxylgruppe tragende Kohlenstoffatom mit zwei Methylengruppen verbunden ist, entstehen die beiden theoretisch möglichen Olefine im äquimolaren Verhältnis unabhängig davon, ob diese Methylengruppen wiederum mit einer kleineren oder größeren Alkylgruppe verknüpft sind.

So erhält man bei der Dehydratisierung von Hexadecanol-(4) äquimolare Gemische aus Hexadecen-(3) und -(4),

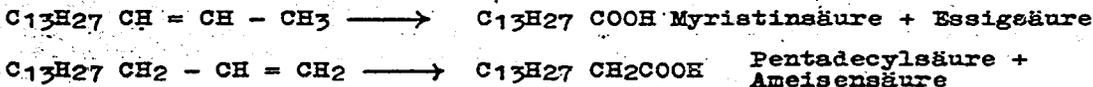
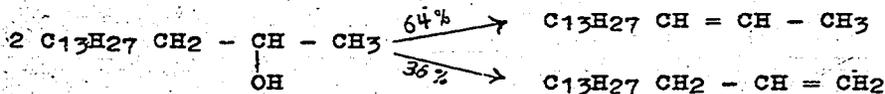


wie die Bildung etwa äquimolarer Gemische von Tridecyl- und Laurinsäure bei der oxydativen Ozonolyse der Olefingemische zeigt:



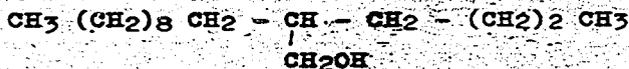
Bei sekundären Alkoholen mit der Hydroxylgruppe in der Stellung 2 tritt bei der Dehydratisierung wieder ein Gemisch zweier Olefine auf, wobei diesmal dasjenige, welches durch Abspaltung der Hydroxylgruppe mit dem sekundären Wasserstoffatom der Methylengruppe entsteht, zu etwa 2/3, jenes, welches durch Abspaltung der Hydroxylgruppe mit dem Wasserstoffatom der Methylgruppe entsteht, zu etwa 1/3 gebildet wird.

So liefert Hexadecanol-(2) bei der Dehydratisierung etwa 36 % Hexadecen-(1) und etwa 64 % Hexadecen-(2), was dadurch hervorgeht, daß bei der oxydativen Ozonolyse des Olefingemisches das Verhältnis von Pentadecylsäure zu Myristinsäure etwa wie 36 : 64 gefunden wurde.



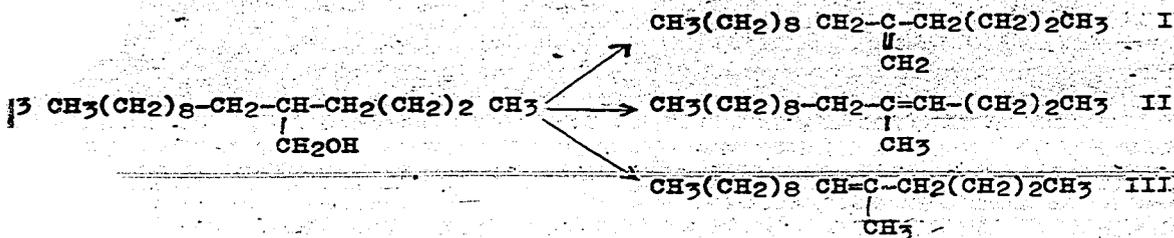
Das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von primären zu sekundärem Wasserstoffatom ist also bei der Dehydratisierung der Alkohole gleich wie bei der Dehalogenierung der Alkylhalogenide bzw. bei der Chlorierung und Sulfochlorierung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, nämlich etwa 1 : 3,25.

3.) Ein einziger Fall, bei dem bisher eine deutliche Isomerisierung der Doppelbindung bei der Dehydratisierung mittels Stearinsäure beobachtet wurde, ist die Bildung von asymmetrisch disubstituierten Äthylenen aus  $\alpha$ -alkylverzweigten Alkoholen, wie am Beispiel des 2-n-Butyldodekanol-(1) gezeigt werden konnte.



Dieser Alkohol sollte bei der Dehydratisierung in ein asymmetrisches Decylbutyläthylen übergehen, welches bei der oxydativen Ozonolyse Pentadekanon-(5) und Ameisensäure liefern sollte.

Tatsächlich entstand aber außer Pentadekanon noch Decylsäure und Buttersäure bzw. Methylbutylketon und Dodekanon-(2). Es waren also 3 Olefine entstanden, von denen 2 ihre Entstehung einer Doppelbindungsisomerisierung verdanken.



I Asymmetrisches Decylbutyläthylen gibt bei der Ozonisation Pentadekanon

II 1-Methyl-1-decyl-2-propyl-äthylen gibt Buttersäure + Dodekanon-(2)

III 1-Methyl-1-butyl-2-nonyl-äthylen gibt Decylsäure + Methylbutylketon!

Von den Spaltprodukten wurden Decylsäure bzw. Dodekanon und Pentadekanon gefaßt und dadurch das Verhältnis der Isomeren ungefähr ermittelt.

Es ergab sich, daß etwa 25 % d. Th. Decylsäure entstanden waren. Da die Isomerisierung aber nach beiden Seiten gleichmäßig erfolgt sein mußte, so ist eine etwa 50 %ige Verschiebung der Lückenbildung insgesamt eingetreten.

Dieses Resultat überraschte nach den Erfahrungen, die bei der Konstitutionsaufklärung der Oxo-Alkohole gemacht wurden, keineswegs und brachte aber eine endgültige Bestätigung der dort für das abnormale Verhalten der  $\alpha$ -alkylverzweigten Alkohole bei der Dehydratisierung gemachten Annahme. Hiermit kann die dort angegebene Zusammensetzung der Oxo-Alkohole auch von der präparativen Seite her als völlig gesichert gelten, unabhängig davon, daß es ja später exakt gelang, einen Beweis für eine Doppelbindungs-isomerisierung bei der Oxo-Reaktion durch das Kobaltcarbonyl direkt zu erbringen.

### Beschreibung der Versuche

#### Dehydratisierung von n-Hexadekanol-(2)

Die Herstellung dieses Produktes ist in dem Laborbericht: Herstellung der 8 isomeren geradkettigen Hexadekansulfonate Dr. Asinger, Dr. Eckoldt beschrieben.

132 g Hexadekanol-(2) wurden mit 160 g Stearylchlorid verestert und die thermische Spaltung bei 300 mm Druck und 330 - 350° Innentemperatur vorgenommen. Rohausbeute an Hexadecengemisch 100 g d.s. 80 % der Theorie.

Nach Stehenlassen über Natrium wird rektifiziert Sdp. 14mm 156° d<sub>20</sub> = 0,7820; Jodzahl 112 Theorie 113,3, Schmp. + 1,8° n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4426.

Die Ausbeute kann durch nochmalige Spaltung der vereinigten Rückstände erhöht werden.

#### Ozonisation

70 g des Hexadecengemisches wurden in 250 ccm Pentan gelöst und bei 0° ozonisiert. Pentanverluste werden von Zeit zu Zeit ergänzt. Ausbeute 87 g Ozonid. Nach der Aufspaltung des Ozonids durch Eintragen in 180 g Silberoxyd und 650 ccm 5 %ige Natronlauge bei 95°<sup>2)</sup> und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nach der üblichen Arbeitsvorschrift erhält man 3,5 g Öl, d.s. 5 % d. Th. und 63,5 g Säuregemisch, d.s. berechnet auf eingesetztes Hexadecylen unter der Annahme des Vorliegens eines Gemisches aus 33 % Hexadecen-(1) und 67 % Hexadecen-(2) 92 % d. Th.

S.Z. 242 berechnet für ein Gemisch aus 33 % Pentadecylsäure und 67 % Myristinsäure 241.

60 g des Säuregemisches wurden bei 0,3 mm rektifiziert.

Die erste schmale Fraktion von 1,05 g hatte die S.Z. 284; bestand also aus einem Gemisch niederer Karbonsäuren als C<sub>14</sub>.

Die zweite Fraktion von 3,2 g wies bereits die S.Z. 246 auf. Die dritte Fraktion von 7,9 g hatte die S.Z. 244 u.s.f.

Aus den einzelnen Fraktionen rechnete sich mit Hilfe der Mischungsregel das Verhältnis von Myristinsäure zu Pentadecylsäure wie 63,8 : 36,2, d.h. die beiden theoretisch möglichen isomeren Hexadecene, nämlich Hexadecen-(1) und -(2) liegen etwa im Verhältnis 1 : 2 vor.

#### Dehydratisierung von Hexadekanol -(4)

Die Herstellung dieses Alkohols ist wieder in dem oben erwähnten Laborbericht beschrieben.

Die Dehydratisierung wurde wie beim Hexadekanol-(2) durchgeführt. Ausbeute an Hexadecylengemisch 78,5 % d. Th. Sdp. 7,2 mm 138 - 140°, d<sub>20</sub> = 0,7812 n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4420.

#### Ozonisation

100 g des Olefingemisches wurden wie vorher ozonisiert und das Ozonid wie üblich aufgearbeitet.<sup>2)</sup>

Es wurden erhalten: 9,5 g Öl und 76,5 g Säuregemisch, d.s. ber. auf eingesetztes Hexadecylen 92 % d. Th. S.Z. 271, d.i. zufällig genau die S.Z., die sich für ein Äquimolares Gemisch aus Laurin- und Tridecylsäure errechnet.

<sup>2)</sup> Vergl. Laborbericht Nr. 139, Dr. Asinger, Über eine neue Methode der oxydativen Aufspaltung von Ozoniden.

Durch Rektifikation bei 1,6 mm wurde das Gemisch in 8 schmale Fraktionen zerlegt und deren Zusammensetzung wie immer mit Hilfe der Mischungsregel errechnet.

Es ergab sich so ein Verhältnis von Laurinsäure zu Tridecylsäure wie 51,5 Mol% : 48,5 Mol%, d.h. daß im ursprünglichen Hexadecen-gemisch Hexadecen-(4) und Hexadecen-(3) etwa im Verhältnis 1 : 1 vorlagen.

#### 2-n-Butyl-Dodekanol-(1) ( $\alpha$ -butylverzweigter Decylalkohol)

Dieser  $\alpha$ -butylverzweigte primäre Decylalkohol wurde bereits von W. M. Cox und E. E. Reid<sup>3)</sup> beschrieben. Die dabei erhaltenen Ausbeuten waren gering. Wir geben daher im Folgenden unsere Arbeitsweise, die zu beträchtlich besseren Ausbeuten führte, kurz wieder.

1512 g Malonsäurediäthylester werden in eine Lösung von 150 g Natrium in 2500 ccm n-Butanol rasch zufließen gelassen und die Lösung 10 Minuten gekocht.

Hernach wurden 990 g n-Decylbromid zugetropft und 10 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser gewaschen, das Butanol abdestilliert und der Rückstand wird fraktioniert. Nach einem Vorlauf, bestehend aus Malonsäureäthyl- und -butylestern erhält man bei 1,5 mm von 180 - 200° den Decylmalonsäureäthyl- bzw. -butylester. Ausbeute 1370 g. V.Z. 3504).

Im Washwasser sind 98% d.Th. des abgespaltenen Broms nachzuweisen.

1370 g n-Decylmalonsäureester werden in eine Lösung von 105 g Natrium in 2100 ccm n-Butanol gegeben und nach Zufügen von 840 g n-Butylbromid abermals 10 h gekocht. Nach derselben Aufarbeitung werden 1545 g Butyl-Decylmalonsäureester erhalten vom Sdp. 1,5 mm 190 - 220°.

1545 g dieses Esters wurden mit 1,5 l Äthylalkohol, 1,5 l n-Propylalkohol, 630 g Ätzkali und 120 ccm Wasser versetzt und 12 h unter Rückfluß gekocht. Das Alkoholgemisch wurde hernach mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand mit Salzsäure angesäuert und die Malonsäure in Pentan aufgenommen.

Es wurden 1050 g Dicarbonsäure erhalten.

Diese Dicarbonsäure wurde solange auf 230° erhitzt, bis die Kohlensäureabspaltung beendet ist. (Dauer etwa 2 - 3 h).

Es wurden 875 g Monocarbonsäure erhalten.

Der Äthylester wurde über das Säurechlorid mit Natriummethylat quantitativ hergestellt. Cox und Reid veresterten mit Alkohol und Schwefelsäure und erhalten nur 50% d.Th. an Ester.

865 g Säure werden in 5 l Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 800 g Phosphorpentachlorid versetzt. Ausbeute 900 g Säurechlorid mit 12,92% Chlor, Theorie 12,76%.

<sup>3)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 57, 1801 (1935)

<sup>4)</sup> Dies ist etwa ein Gemisch aus 2,7 Mol Diäthyl- und 1,57 Mol Dibutylester. Dabei ist natürlich Äthylbutylester zu erwarten.

890 g Säurechlorid wurden in eine Lösung von 86 g Natrium in 3 l Methanol eingegeben und nach beendeter Umsetzung von Natriumchlorid abfiltriert.

Es wurden 800 g Ester vom Sdp. 139° erhalten.

Cox und Reid reduzierten den Ester nach Bouveault Blanc mit 30%iger Ausbeute. Man erhält aber den Alkohol fast quantitativ, wenn man den Ester bei Gegenwart von Barium-Kupfer-Chromit bei 200 Atm Druck und 250° reduziert.

500 g Ester werden mit 50 g Barium-Kupferchromit-Katalysator nach Org. Synth. 19, Seite 31 - 35 (Lazier) versetzt und bei 250° und 200 Atm Druck mit Wasserstoff reduziert<sup>1)</sup>. Der Wasserstoff wird nach Absinken des Druckes unter 190 Atm immer wieder solange auf 200 Atm aufgepreßt, bis kein Druckabfall mehr zu beobachten ist.

Ausbeute an Alkohol 400 g, d. s. 90 % d. Th. Bei zu geringer Reduktion wird das Produkt mit frischem Katalysator nochmals mit H<sub>2</sub> behandelt. Sdp. 5,7 mm = 163°, d<sub>20</sub> = 0,8366, n<sub>D</sub>20 = 1,4497

#### Dehydratisierung

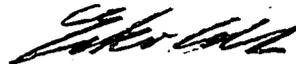
Diese wurde wie immer durchgeführt. Aus 270 g Alkohol wurden insgesamt 229 g Hexadecylen (asym. Butyl-decyl-äthylen) erhalten, d. s. 90 % d. Th. Sdp. 3,6 mm 121 - 122°, d<sub>20</sub> = 0,7832, n<sub>D</sub>20 = 1,4429.

#### Ozonisation

150 g Olefin lieferten 182 g Ozonid und bei der üblichen Aufarbeitung desselben durch oxydative Ozonolyse wurden erhalten: 29,5 g Decylsäure, S.Z. 225. Die Buttersäure wurde durch Waschen mit Wasser entfernt. Ferner entstanden 102,3 g Neutralöl (laugeunlöslich), welche durch Rektifikation mit der Jantzenkolonne in 2 Fraktionen zerlegt wurden.

Das Methylbutylketon war in geringerer Menge vorhanden als berechnet. Es ist anzunehmen, daß sich dieses bei der alkalischen Behandlung teilweise kondensierte bzw. bei der Destillation der verhältnismäßig großen Pentanmengen z. T. verflüchtigte. Es wurden erhalten: 24,9 g Dodekanon statt berechnet 30 g, d. s. 83 % d. Th. und 68,3 g Pentadekanon (Rückstand der Destillation mit eingerechnet), d. s. 91 % d. Th. Hauptfraktion 2,2 mm = 126 - 129°, CO<sub>2</sub> gef. = 230; ber. = 248.

gez. Asinger



Ø Herrn Dir. Dr. v. Staden  
" Dir. Dr. Giesen  
HBS  
Hauptlabor



<sup>1)</sup> Die Versuche wurden von Herrn Dr. Dierichs ausgeführt.