

Versuche zur Darstellung von Amylalkohol.

Analog der Darstellung von iso-Propyl- und sek.-Butylalkohol aus wässriger Schwefelsäure und Gasol wurde versucht, aus der Pentanfraktion Amylalkohol zu machen.

Gewinnung und Untersuchung des Ausgangsmaterials:

Es wurden grössere Mengen von Stablbrenzin aus einem 20 Literkolben mit einer 1,60 m hohen Füllkörperkolonne destilliert und die Fraktion von Siedebeginn (34°) bis 55° aufgefangen. Von dieser Fraktion, die also hauptsächlich aus Pentan und Penten (oder Amylen) besteht, wurde die Jodzahl nach Kaufmann¹⁾ mit einer Kaliumbromidlösung bestimmt und daraus der Prozentgehalt an Amylen errechnet: $\text{Gefundene Jodzahl} / \text{Jodzahl des Amylens (362)} = \text{Gew.} \% \text{ Gehalt Amylen}$. Die angewandten Pentan-Penten-Gemische enthielten 35-38 % Penten, hatten eine Dichte von 0,637 bei 15° und einen Brechungsindex von 1,3570 bei 20° .

Festlegung der günstigsten Konzentration der Schwefelsäure.

In qualitativen Vorversuchen wurde Schwefelsäure von 20, 40, 60, 80 und 90 % H_2SO_4 mit Pentan-Pentengemisch geschüttelt bei ca. $10-20^{\circ}$ und an der Volumvergrößerung der Schwefelsäure die Absorption gemessen. Dabei wurde festgestellt, dass die günstigste Konzentration der Schwefelsäure unter diesen Bedingungen um 80 % H_2SO_4 liegt. Um die Konzentration der Schwefelsäure genauer festzulegen, wurde Pentan mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration in einem Rundkolben bei verschiedenen Temperaturen 30 Minuten

1) H.P. Kaufmann, Studien auf dem Fettgebiet, Seite 23 und 24

2017

lang möglichst gleichmässig gerührt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 (Siehe Kurvenblatt Ia und Labor-Tagebuch S. 191)

Temp.	70	75	80	85	90	95	%-ige H ₂ SO ₄
0°	13,6	16,8	18,7	85,4	84,3	86,7	% des
10°	9,0	22,0	36,0	77,4	79,1	74,6	Amylens
20°	15,3	22,5	38,4	69,5	80,2	79,1	absorbiert + polymerisiert

Es ist aus dieser Tabelle ersichtlich, dass die beste Absorption bei 85 %-iger Schwefelsäure oder bei einer etwas höher- oder tiefer liegenden Konzentration liegt. Die Schwefelsäurekonzentration wurde daher zunächst auf 86 % festgelegt und damit der grösste Teil der nachfolgenden Versuche durchgeführt.

Da sich die absorbierte Olefinmenge auf Polymerisat und Alkohol verteilt, mussten die einzelnen Versuche aufgearbeitet werden, um die Alkohol- und Polymerisatenausbeute festzulegen. Zur

A u f a r b e i t u n g wurde die von dem überstehenden Benzin abgetrennte Säureschicht in die vierfache Gewichtsmenge Wasser gegossen und solange destilliert, bis nur noch Wasser überging.

Das Destillat wurde ohne Rücksicht auf eine bereits vorhandene obere Schicht ausgesalzen und in dem ausgesalzenen, getrockneten Gemisch aus Alkohol und Polymerisat die Hydroxylzahl bestimmt, woraus sich der Prozentgehalt an Amylalkohol ergibt:

Gefundene OH-Zahl durch OH-Zahl des Amylalkohols (637) = Prozentgehalt an Amylalkohol. Die Differenz 100 - Prozentgehalt an Amylalkohol ist Polymerisat.

Die Benzinschicht, die sich nach Ende der Reaktion auf der Säureschicht findet, enthält keinen Amylalkohol (OH-Zahl = 0,0). Sie wurde, um ganz sicher zu gehen, dreimal mit Wasser ausgewaschen und dieses Waschwasser zur Verdünnung der Säureschicht benutzt. Das gewaschene Benzin lässt sich dann mit einem Fraktionieraufsatz in Polymerisat und die Pentan-Pentenfraktion (Kp. bis 80°, da Diamylen, das das einfachste Polymerisat ist, erst bei 172° siedet) trennen. Durch Bestimmung der Jodzahl der Pentan-Pentenfraktion ermittelt man den Prozentgehalt an unverändertem Amylen. Die Jodzahl des Destillationsrückstandes ergibt schliesslich, ob sich hauptsächlich Dimere oder Polymere gebildet haben. Das zu Beginn der Reaktion eingesetzte Amylen wird also in der Aufarbeitung 1. in Form von Amylalkohol, 2. als Polymerisat, das sich zum Teil in der Benzinschicht und zum Teil in der Säureschicht findet und 3. unverändert wiedergefunden.

Es stellte sich im Verlaufe der durchgeführten Versuche heraus, dass die Aufarbeitung sofort an die Reaktion angeschlossen werden muss, da sich bei längerem Stehen des Reaktionsproduktes bei Zimmertemperatur das Verhältnis von Alkoholen und Polymerisat zu gunsten des Polymerisats verschiebt. So wurde nach 15-stündigem Stehen überhaupt kein Alkohol mehr gefunden (Vers.30), während die Alkoholausbeute bei sofortiger Aufarbeitung 45,4 % d.Th.betrag. Nach 2-stündigem Stehen verschob sich das Verhältnis von Alkohol zu Polymerisat in der Säureschicht von 2,72 : 1 auf 2,32 : 1 (Vers.31.), nach 5-stündigem Stehen von 4,45 : 1 auf 2,3 : 1 (Vers.32.). d.h. es waren 17 % des anfangs vorhandenen Alkohols, der durch sofortiges Aufarbeiten eines Teiles des Reaktionsge-

misches festgestellt wurde, in Polymerisat umgewandelt.

Die A b t r e n n u n g des Amylalkohols vom Pentan, nicht ungesetzten Penten und Polymerisat erfolgt durch fraktionierte Destillation. Pentan und Penten siedet bei 36° , die beiden sek.-Amylalkohole bei $116-119^{\circ}$, das Diamylen zwischen 150 und 160° und Polymere mit grösseren Molekülen noch höher.

Um festzustellen, ob die Säurekonzentration, die bei dem Abdestillieren des Alkohols aus dem verdünnten Reaktionsgemisch vorliegt, einen Einfluss auf die Alkoholausbeute ausübt, wurde das Reaktionsgemisch zur Hälfte sauer und zur Hälfte alkalisch aufgearbeitet (Vers. 12,40 u. 44). Es ergab sich dabei, dass die Anwesenheit von verdünnter Säure oder Lauge beim Aufarbeiten ohne Einfluss auf die Alkoholausbeute ist. Bei Versuch 40 stieg die Temperatur beim Neutralisieren zu hoch, wobei sich Amylen zurückbildete. Der Grund für die Amylenbildung liegt jedoch hier nicht in der Änderung der Säurekonzentration, sondern in der Temperaturerhöhung, wie sich aus einem Vergleich mit Vers.44 ergibt, wo sich kein Amylen bildete.

Der Einfluss des Molverhältnisses $H_2SO_4 : C_5H_{10}$ auf die Alkoholausbeute wurde in zwei Versuchsreihen untersucht. Die erste Versuchsreihe wurde bei 10° , die zweite bei 0° durchgeführt (siehe Kurvenblatt II u.I). In beiden Versuchsreihen wächst die Alkoholausbeute mit wachsender Schwefelsäuremenge bis zum Molverhältnis $H_2SO_4 : C_5H_{10} = 2 : 1$. Bei weiterer Steigerung der Mole H_2SO_4 pro Mol Amylen ändert sich die Alkoholausbeute nicht mehr wesentlich. Die Ausbeute an Polymerisat ist dabei an allen Punkten ungefähr eben-

so gross wie die der Ausbeute an Alkohol. Die Frage, ob sich das Polymerisat direkt aus zwei oder mehreren angeregten Molekülen Amylen bildet oder erst über den Ester, der als Alkylierungsmittel wirkt, ist nicht geklärt. (Vgl. B.71, 2335; Ind.engin.Chem.27 1067(1935); B.71, 205(1938) u. B.70, 175(1937).

Der Einfluss der Konzentration der Schwefelsäure auf die Alkoholausbeute kann nach nachstehender Tabelle beobachtet werden:

% H ₂ SO ₄	62	70	75	80	86	89,5	89,5
% Alkohol	1	7	32	52	30	19	32
% Polymerisat	10	12	19	47	34	45	67
% unverändertes Amylen	89	81	49	1	36	36	2
Reaktionstemp. °C	11	12	12	10	7	0	10
Versuchs-Nr.	84/1	79/1	75	67	47	59	66

Es ist aus dieser Tabelle ersichtlich, dass die Alkoholausbeute mit steigender Schwefelsäurekonzentration bis zu einem Optimum ansteigt. Geht man über dieses Optimum hinaus, so nimmt die Alkoholausbeute wieder zugunsten einer Polymerisatbildung ab. Bei Schwefelsäurekonzentrationen von 90 % und mehr besteht die Gefahr, dass sich das Amylen schon bei geringer Erwärmung, die leicht durch zu rasche Mischung eintreten kann, vollständig polymerisiert

Konzentration des Amylens. Mit steigendem Amylenghalt im Pentan wächst unter sonst gleichbleibenden Bedingungen die Alkoholausbeute (vgl. die Versuche Nr. 44, 47 u. 48).

Genau ebenso wie die Konzentrationsänderung des Amylens im Pentan

wirkt ein verschieden rasches Zutropfen des Pentan-Pentengemisches zur Schwefelsäure. In den meisten Versuchen wurden Reaktionsteilnehmer zusammengewogen und dann gerührt. Wenn man das Pentan-Pentengemisch erst nach und nach zusetzt (Vers.34-37), so wird die Alkoholausbeute geringer.

Der Einfluss der R e a k t i o n s t e m p e r a t u r auf die Alkoholausbeute zeigt die folgende Tabelle:

°C	10	40	50	60	70
% Alkohol	50	48	34	29	14
% Polymerisat	23	26	33	48	62
% unverändertes Amylen	27	26	33	23	24
Vers.-Nr.	76	91	85-88	90	89

Man sieht daraus, dass sich die Alkoholausbeute bei 10-40° etwa gleichbleibt, dann aber rasch mit steigender Temperatur absinkt (Blatt VII).

Rührzeit und Rührgeschwindigkeit (Tourenzahl).

Die R ü h r z e i t betrug bei den Versuchen 15-120 Minuten. Bei einer Tourenzahl eines Zwiebelrührers in einem Rundkolben von etwa 1500 U/min konnte schon in 15 Minuten eine Alkoholausbeute von 40-50 % erhalten werden, wie z.B. die Vers.-Nr.44,47, 51 u. 54 zeigen. Bei Verlängerung der Rührzeit unter diesen Versuchsbedingungen war die Ausbeute nicht mehr weiter zu steigern. Auch noch bei einer Tourenzahl von 500 U/min im Bleiautoklaven genügten 60 Minuten zur vollständigen Einstellung des Gleichgewichts; eine Erhöhung der Rührzeit auf 120 Minuten verbesserte die Alkoholausbeute nicht. Verkleinert man die Tourenzahl, so genügt

selbst eine Rührzeit von 87 Minuten nicht mehr, um eine Ausbeute von 40 % zu erreichen (Vers.-Nr. 65).

Die beste Ausbeute an Amylalkohol wird nach den bisherigen Versuchen dann erhalten, wenn man in stufenweisem Arbeiten Schwefelsäure steigender Konzentration anwendet (Vergl. 036.I, 2826, A.P. 2 006 942, 1935).

V o r a b s o r p t i o n :

Das etwa 40 % Penten enthaltende Pentan-Pentengemisch wird zunächst mit 62 %-iger Schwefelsäure eine Stunde lang bei 10° gerührt. Das Mol-Verhältnis von H_2SO_4 zu Penten soll 2 : 1 betragen. Bei dieser Umsetzung werden die leichter polymerisierbaren Amylene (etwa 5 bis 10 %) entfernt, ohne dass erhebliche Mengen des übrigen Amylens mit polymerisiert werden. Es tritt nach dem Rühren wieder eine Schichttrennung ein. In der unteren Schicht ist in der Schwefelsäure das leicht polymerisierbare Amylen absorbiert, in der oberen Schicht ist Pentan, das nicht angegriffene Penten und ein Teil des Polymerisates enthalten.

H a u p t a b s o r p t i o n :

Die obere Schicht des mit 62 %-iger Schwefelsäure behandelten Gemisches wird abgetrennt und direkt mit 76 %-iger Schwefelsäure bei 10° gerührt. Es ist dabei nicht nötig, das Polymerisat vorher zu entfernen, da es keinen Einfluss auf die Alkoholausbeute hat. Das Mol-Verhältnis von H_2SO_4 zu Amylen muss mindestens 2 : 1 betragen, ein Überschuss an Schwefelsäure schadet nichts. Nach dem Rühren trennt sich wiederum das Gemisch in zwei Schichten. Die Säureschicht enthält das absorbierte Amylen und wird durch Eingießen in die 3-4 fache Gewichtsmenge Wasser und Destillation dieses Gemisches weiter aufgearbeitet.

N a c h a b s o r p t i o n:

Es bleiben nach der Hauptabsorption noch etwa 15 % des gesamten Amylens unangegriffen. Wenn man nun noch einmal 2 Stunden mit 86 %-iger Schwefelsäure bei 10° Rührt, kann man noch weitere 13 % des Amylens umsetzen, sodass schliesslich vom gesamten Amylen noch 2 % unverändert zurückbleiben. Es ist hervorzuheben, das bei dieser stufenweisen Absorption die Alkoholausbeute etwas besser ist als bei sofortiger Absorption des Pentan-Pentengemisches mit 86 %-iger Schwefelsäure, denn die Polymerisatmenge bleibt niedriger (um 10-20%)

In der Vor-, Haupt- und Nachabsorption treten etwa folgende Umsetzungen ein: 100 Gewichtsteile Amylen ergeben Gewichtsteile

	Amylalkohol	Polymerisat	unverändertes Amylen
In der Vorabsorption	1	9	90
In der Hauptabsorption	54	20,7	15,3
In der Nachabsorption	8,3	4,9	2,1
Summe	63,3	34,6	2,1

Verzichtet man auf Vor- und Nachabsorption, so gelangt man mit 75 %-iger Schwefelsäure bei einer Rührdauer von 3 Stunden und einer Temperatur von 10° zu einer Ausbeute von rund 50 % Amylalkohol und 20 % Polymerisat.

Eigenschaften des sek.-Amylalkohols.

Es wurden die beiden theoretisch möglichen sek.-Amylalkohole erhalten, wie aus den Siedepunkten hervorgeht. Über das Mengenverhältnis der beiden Alkohole kann aus eigenen Versuchen nichts Genaues ausgesagt werden. Es ist jedoch aus der Literatur (Ellis II.Bd., Petroleum Derivatives 387) bekannt, dass sich aus Penten-2

2024

und 80 %iger Schwefelsäure bei 20° eine Mischung von 65 % Pentanol-(2) und 35 % Pentanol-(3) bildet. Aus Penten-1 bildet sich nur Pentanol-(2).

Pentanol-(2) Kp 119° Azeotroper Kp. mit Wasser 92,3°

Ellis I.797 d_{20}^{20} 0,810

n_D^{20} 1,4127

Pentanol-(3) Kp 115,7 " " " 91,4

d_{20}^{10} 0,815

$n_D^{14,7}$ 1,41243

Die OH-Zahl der Amylalkohole beträgt 637.

H	Schwefel- summe	Pflanzen			Abbl- verhältnis		Temperat.		°C	Roh- substanz	Roh- faser	Roh- wolle	%	%	%	%	%	%
		5%	10%	15%	5	10	15	5										
44	930 800 86	390	181	36,2	4	1	0	5	7	15	1500	92	52,2	37,9	6,3	76,0	1,90	74,2
45	465 400 "	"	"	"	2	1	"	4	7	"	"	60,5	34,4	42,5	2,1	42,7	3,22	17,5
46	1162 1000 "	645	233	"	3	1	"	9	9	"	"	740	42,5	41,2	11,0	64,0	7,91	13,9
47	930 800 "	246	141	13,9	4	1	"	2	7	"	"	6,9	29,7	34,4	24,3	3,38	8,87	41,1
48	485 400 "	605	205	11,5	4	1	"	5	6	"	"	16	11,2	69,4	27,2	2,26	11,2	25,4
49	" " "	373	141	37,3	2	1	"	17	25	"	"	37,5	5,1	46,7	3,3	6,35	70,9	70,0
50	1162 1000 "	622	235	"	3	1	10	22	23	60	< 1500	74,4	45,0	57,2	3,3	11,3	4,65	20,6
51	465 400 "	373	141	"	2	1	0	15	25	95	1500	3,3	4,4	44,6	3,4	7,79	80,0	31,6
52	930 800 "	745	"	"	8	1	"	55	75	"	"	35	34,0	12,8	2,6	4,42	71,1	33,7
53	465 400 "	383	141	"	2	1	10	22	29,5	10	< 1500	92	47,1	44,9	6,0	6,52	75,4	7,1
54	1162 1000 "	"	"	"	3	1	0	2	13	15	1500	103	41,0	57,0	6,0	7,40	67,8	27,8
55	930 800 "	"	"	"	4	1	30	27	30	1	"	—	11,4	3,9	5,17	—	—	—
56	465 400 "	613	243	12,9	4	1	"	55	6	3	6	16	17,5	50,5	20,2	2,92	5,32	15,1
57	930 800 "	396	141	35,6	4	1	"	12	17	6	"	55	39,6	37,8	21,0	10,2	4,11	36,8
58	" " "	"	"	"	4	1	115	17	19	6	"	—	26,2	1,4	1,4	—	—	—
59	445	"	"	"	4	1	10	17	20,5	4	6	—	44,4	4,8	3,59	—	—	—

Memorandum

10.000 = 10.000

10.000 = 10.000

10.000 = 10.000

