

Herrn

AMMONIACKLABORATORIUM OPPAU

Journal-Auszug Nr. 257

30. Dez. 1941

2168 - 30/4.08

Dr. Nienburg.

Überführung eines Synthese-Olefins (Dr. Kotzschmar)
in Oxo-Alkohole

2168 - 30/4.03

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

30. Dez. 1941

Dr. Nbg/Jg.

Überführung eines Synthese-Olefins (Dr. Kotzschmar)
in Oxo-Alkohole.

gez. G. Wietzel

Das uns von Dr. Kotzschmar übergebene Olefingemisch aus der Kohlenoxyd-Wasserstoffsynthese (Vers. D 259, Kp. 195 - 320°) wurde zur näheren Charakterisierung als solches und in seinen Fraktionen analysiert.

Analyse des Olefingemisches.

Jodzahl : 98

Hydrierjodzahl (PtO₂) : 95

C 81,86; H 13,66; C + H 95,52; Hakt. 0,15; OH.Z. (Verley. Bölsing) 55; OH.Z. (aus Hakt.) 58; S.Z. 25,7; V.Z. 30,4; E.Z. 4,7; CO.Z. 32.

Das Olefingemisch wurde an einer Kolonne mit 7 theoretischen Böden unter 5 mm in Fraktionen zerlegt. (Siehe Tabelle 1).

Aus den analytischen Daten der einzelnen Fraktionen ist zu entnehmen, daß es sich um ein von Alkohol und Säureanteilen verunreinigtes Olefingemisch mit 10 bis 20 C-Atomen handelt, dessen durchschnittlicher Olefingehalt zwischen 60 und 70 % liegt. Wie aus den Tabellen 2 und vor allem 4 hervorgeht, müssen in der niedrigsten Fraktion aber noch Anteile mit ca. 8 C-Atomen vorliegen. Daneben sind darin Alkohole mit Anteilen zwischen 20 bis 25 % und Säuren mit Anteilen zwischen 5 und 8 % enthalten. Diese Überlegung gilt allerdings nur, wenn nicht teilweise auch Moleküle mit mehreren Funktionen vorhanden sind.

Unterwirft man das Olefingemisch den Bedingungen der Oxoreaktion und hydriert zum Alkohol durch, so erhält man aus 200 g Olefingemisch im Durchschnitt mehrerer Versuche 210,5 g Umsetzungsprodukt. Unter Zugrundelegen einer Jodzahl von 98 entspricht diese Ausbeute etwa 93,7 % d.Th. Das rohe Oxoalkoholgemisch hatte folgende analytische Daten:

C 78,77; H 13,73; OH.Z. 190; CO.Z. 5; S.Z. 4,4 V.Z. 24; O: 7,50
 Kobalt 0,037%.

./.

Das Gemisch wurde gleichfalls an einer Kolonne mit 7 theoretische Böden unter 5 mm in Fraktionen zerlegt. (Siehe Tabelle 2).

Der Zusammenstellung ist zu entnehmen, daß die Alkoholgehalte der einzelnen Fraktionen mit steigendem Siedepunkt von 47 bis auf über 90 % steigen, d.h. also, daß die nicht alkoholischen Anteile sich auf Grund ihrer niedrigeren Siedepunkte in den ersten Fraktionen anreichern. Auf Grund der OH.Z. und Molekulargewichtsbestimmungen handelt es sich im Destillat (85 %) um Alkohole mit 9 bis 18,4 C-Atomen. Der Alkoholgehalt des Gesamtgemisches ist von ca. 22 % auf ca. 64 % gestiegen.

Da durch bloße Destillation eine Abtrennung der Kohlenwasserstoffanteile von den alkoholischen nicht möglich ist, wie aus Tabelle 2 klar ersichtlich, wurde zur Abtrennung des reinen Alkoholanteiles die Borsäureestermethode angewendet (vgl. D.R.P. 444 640). Zu diesem Zwecke werden die Alkohole des Kohlenwasserstoff-Alkoholgemisches mit Borsäure bzw. Borsäuretriacetat in ihre hochsiedenden Borsäureester übergeführt, danach der Kohlenwasserstoffanteil unter vermindertem Druck abdestilliert und die Alkohole aus den zurückbleibenden Borsäureestern durch Verseifen in Freiheit gesetzt.

Das hier vorliegende Oxoalkoholgemisch enthält aber vom Ausgangsmaterial her noch geringe Mengen freie Säuren und Ester (vgl. Tabelle 1 und 2), die vor Anwendung der Borsäureestermethode durch Verseifen abgetrennt wurden. Durch diese Verseifung wurde das Oxoalkoholgemisch in etwa 90 % Unverseifbares und in etwa 4,5 % freie Säure aufgeteilt.

Unverseifbares: S.Z. 0, V.Z. 0 O.H.Z. 210, CO.Z. 3

Säure: S.Z. 390, V.Z. 390, O.H.Z. 20, CO.Z. 3.

Die Kennzahlen des Unverseifbaren zeigen, daß die OH.Z. von 190 auf 210 durch die Abtrennung der verseifbaren Bestandteile gestiegen ist und daß es sich nunmehr im wesentlichen nur um ein Gemisch aus Alkoholen und Kohlenwasserstoffen handelt (CO.Z. 3).

Bei dem Versuch, dieses Alkohol-Kohlenwasserstoffgemisch direkt nach der Borsäureestermethode in Kohlenwasserstoff- und Alkoholfraktion zu trennen, zeigte es sich, daß beim Abdestillieren der gesamten Kohlenwasserstoff-Fraktion bereits Borsäureester niederer Alkohole mit übergingen, wodurch die gewünschte quantitative Trennung

unmöglich gemacht wird. Durch einen Modellversuch mit n-Hexylalkohol wurde festgestellt, daß der neutrale Borsäureester dieses Alkohols bereits bei 135/138° unter 1,5 mm siedet.

Es war deshalb notwendig, das Unverseifbare des Oxoalkoholgemisches in 30°-Fraktionen zu zerlegen und diese Fraktionen einzeln der Borsäureestermethode zu unterwerfen.

Tabelle 3.

Fraktion	Kp.	mm	% Destill.	OH.Z. vor Beh.	OH.Z. nach Beh. mit Bor-Triacetat	% Anteile Alkohol ca.	KW ca.
Vorlage	< 39	0,9	2,6	156	275	48	52
1	39/ 70	0,9	10,2	190	379	46	54
2	70/ 100	0,9	12,8	200	320	60	40
3	100/ 130	0,9	32,7	255	270	88	12
4	130/ 160	0,9	20,5	230	235	97	3
5	160/ 190	0,9	3,7	185	197	91	9
6	190/ 220	0,9	4,7	145	147	96	4
7	220/ 240	0,9	8,6	120	120	98	2
Rückst.			4,0				
Verlust			0,2				

Wie nach Tabelle 2 zu erwarten, ersieht man aus Tabelle 3, daß in den niederen Fraktionen durch Anwendung der Borsäureestermethode die größten Steigerungen der OH.Z. eintreten, während die höheren Fraktionen bereits praktisch aus reinem Alkohol bestanden.

Die über die Borsäureester von den Kohlenwasserstoffanteilen in Fraktionen abgetrennten Oxoalkohole wurden wieder vereinigt und

einer Feinfraktion an einer Kolonne mit 16 theoretischen Böden unterworfen. Es sollte geprüft werden, ob sich Destillationsstufen ausbilden, die evtl. einheitlichen Alkoholen bestimmter Struktur zugeordnet werden könnten. (Vgl. Tabelle 4).

Dies ist jedoch nicht der Fall; die Destillationskurve zeigt keinerlei Stufen. Aus der Zusammenstellung in Tabelle 4 ist ersichtlich, daß es sich um Alkohole zwischen C₇ und C₁₇ handelt. Die Übereinstimmung der analytischen Daten (Mol.gew., OH.Z., C, H, O) ist von C₇ bis C₁₄ befriedigend, bei den höheren Fraktionen ist ein Sauerstoffüberschuß über die Berechnung festzustellen. Besonders auffällig sind die niedrigen und schwankenden Schmelzpunkte der aufsteigenden Fraktionen. Dies beweist das Vorliegen von überwiegend verzweigten Alkoholen. Dieser Befund deckt sich mit Feststellungen von Dr. Leithe, wonach Synthese-Olefine zu etwa 30 % verzweigt sind. Die Ozonreaktion bedingt durch die Addition des Formylrestes in α - und β -Stellung an die Doppelbindung unabhängig von deren Lage eine zusätzliche Verzweigung, so daß normale Oxoalkohole aus solchen Synthesolefinen in größerer Menge nicht zu erwarten sind.

gez. Nienburg
gez. Krimm

Die Arbeit wurde in der Gruppe Dr. Keuncke neben anderen Arbeiten in der Zeit von März bis Juli 1941 durchgeführt.

Tabelle 1

Fraktion	$\frac{37,8}{49,0}$ °C	destill.	C	H	O	Hsat.	S.Z.	V.Z.	OH.Z.	Jed. Zahl	Mol. Gew.	% Olfivin aus Jed. Zahl	% Alk. aus OH.Z.	% Alk. bezogen auf Olf. Probe.	3) Zahl	K Säure mit 50%
1	37,8/ 49,0	5,9	31,59	15,91	4,50	0,145	21	29	61	115	153	69	22,2	1,31	10,9	5,9
2	45,0/ 51,0	6,3	31,43	15,54	3,53	0,156	24	29	67	103	152	63	23,5	1,48	10,9	6,5
3	51,0/ 63,5	6,1	31,32	15,33	4,20	0,136	26	50	76	106	153	64	20,9	1,27	10,9	7,1
4	63,5/ 68,0	6,5	32,49	15,96	3,65	0,136	29	33	76	102	156	65	21,0	1,36	11,2	7,6
5	68,0/ 74,5	6,4	32,06	15,72	4,22	0,165	27	31	92	100	153	60	25,2	1,61	10,9	7,4
6	74,5/ 78,0	6,3	32,53	15,63	3,92	0,140	26	29	79	100	166	65	23,2	1,46	11,8	7,7
7	78,0/ 85,2	6,3	32,31	15,69	4,10	0,150	26	29	84	94	172	64	25,6	1,61	12,3	8,0
8	85,2/ 94,0	6,3	32,38	15,86	3,66	0,133	27	51	74	93	171	65	23,4	1,47	12,6	8,5
9	94,0/ 100,2	6,3	33,00	15,77	3,22	0,108	22	26	61	90	182	64	19,6	1,24	13,0	7,1
10	100,2/ 107,6	6,3	32,07	15,48	4,45	0,116	23	28	69	86	191	65	22,1	1,39	13,6	7,5
11	107,6/ 116	6,5	32,69	15,56	3,75	0,104	16	22	56	84	200	66	20,7	1,35	14,3	6,4
12	116/ 130,4	6,4	32,80	15,66	3,52	0,082	17	22	53	80	204	64	20,1	1,20	14,6	6,2
13	130,4/ 142,6	4,5	33,68	15,97	2,35	0,058	14	21	52	79	212	65	19,7	0,89	15,1	5,5
Rest.		6,6	32,22	15,51	4,27	0,086	5	26	17	87	276	62	18,5	0,56	19,7	5,2
Vorlage		12,4	80,70	35,75	5,56	0,235	23	27	109	106	164	69	31,8	3,94	11,7	6,7
Summe		99,5												22,2		

1) Aus 5 Hst. nach Abzug der S.Z.
 2) Olfivin, Alkohol bezogen Säure gleichen Molekulargewicht
 3) Anzahl der Moleküle

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

Tabelle 2

Fraktion	K ₂ O %	Na ₂ O %	CaO %	C	H	O	CO ₂	OH.Z.	S.Z.	V.Z.	Mol. Gew.	% Alk. aus OH.Z.	% Alk. bezogen auf Geh. Prod.	Sum. Zahl
1	45,0/ 61,4	6,8	80,20	13,91	5,12	13,6	165	4,4	11,2	143	47,0	3,2	9,0	
2	51,4/ 77,0	7,2	79,73	13,77	6,50	13,6	175	9,5	17,5	152	47,3	3,4	9,5	
3	77,0/ 92,6	7,2	79,91	13,88	6,11	13,8	174	9,7	19,0	166	52,0	3,7	10,7	
4	92,6/ 107	6,7	79,61	13,80	6,49	14,3	206	6,0	15,8	175	54,3	4,3	11,2	
5	107/ 116,3	7,0	79,07	13,69	6,24	20,6	224	5,7	11,7	184	73,0	5,1	11,8	
6	116,3/ 126	7,1	78,03	13,90	6,07	6,3	275	2,4	9,4	187	92,2	8,6	12,1	
7	126/ 133,4	7,2	78,50	13,91	7,89	13,6	265	1,7	7,9	195	92,5	6,7	12,6	
8	133,4/ 147	7,3	79,10	13,82	6,03	6,6	254	1,7	8,1	202	92,0	6,7	13,2	
9	147/ 163	7,5	78,81	13,80	7,49	10,1	245	2,2	8,4	210	93,0	6,8	13,8	
10	163/ 173	7,5	78,29	13,65	6,06	10,0	242	3,0	10,9	220	90,0	7,2	15,2	
11	173/ 201	7,4	78,91	13,70	7,99	12,4	210	6,8	19,0	245	92,0	6,8	16,3	
12	201/ 250	4,5	78,63	13,44	7,83	19,0	155	6,6	34,4	274	76,0	3,4	18,4	
Rückst.		15,0												
Verl.		2,0												
Summe		100											63,9	

1) Aus H aktiv nach Abzug der S.Z.

2) Aus OH.Z. u. Mol.Gew.

Handwritten notes at the bottom of the page, partially illegible.

Tabella 4

Fraktion	ρ_{20}^{20}	ρ_{20}^{20}	in g/cm ³	Mol. Gew.	C	H	O	OH.Z.	E.P., °C
1	19,0	4,20						495	- 26
2	20,0	7,36						474	- 12
3	26,0	11,71		134	71,96	13,61	14,45		
4	31,0	17,42						446	- 27
5	33,0	21,02						428	- 20
6	36,0	27,28						397	- 33
7	37,0	29,42						386	- 21
8	41,0	29,42						374	- 17
9	43,0	29,62			74,44	13,61	11,75	370	- 17
10	46,0	35,11							
11	49,0	39,49							
12	51,0	46,01							
13	54,0	47,89						359	- 30
14	57,0	50,69						355	- 19
15	60,0	64,39		189	75,75	13,52	10,75		
16	61,0	71,46						353	- 24
17	64,0	80,02						346	- 20
18	68,0	89,79						339	- 24
19	70,0	106,55						322	- 24
20	74,0	116,97						317	- 26
21	74,0	119,96		174	76,71	13,90	9,39		
22	87,0	127,91						265	- 17
23	94,0	139,26						279	- 15
24	94,0	152,34						297	- 1
25	101,0	173,00						292	- 7
26	102,0	177,09						280	- 19
27	103,0	187,11							
28	104,6	196,06		161	77,60	13,63	6,75		
29	104,5	208,86						277	- 11
30	102,5	217,94						277	- 9
								293	- 10

C₇ (116) OH.Z. 482 C 72,4 H 15,8 O 13,8 E.P. - 36

C₈ (150) OH.Z. 451 C 73,77 H 13,93 O 12,3 E.P. - 17,9

C₉ (144) OH.Z. 389 C 74,92 H 13,96 O 11,1 E.P. - 5

C₁₀ (186) OH.Z. 355 C 75,97 H 14,02 O 10,11 E.P. + 7

C₁₁ (172) OH.Z. 356 C 76,97 H 14,04 O 9,29 E.P. + 19

C₁₂ (186) OH.Z. 301 C 77,34 H 14,07 O 9,69 E.P. + 25

Tabelle 4 Fortsetzung

Fraktion	1) ρ_{m}	G Ansgew.	Hol.Gew.	C	H	O	OH.Z.	E.P. ₀ ca. C
31	105,0	286,36					204	+ 10,5
32	109,0	294,30					270	+ 15
33	107,5	242,65	200	77,76	13,74	8,50	275	- 3
34	109,0	251,41					259	- 14
35	109,0	260,09						+ 2
36	103,3	269,03					259	+ 10
37	140,5	279,12					265	+ 4
38	112,5	289,81						
39	114,8	295,90	212	77,80	13,06	6,26	272	+ 24
40	116,0	304,30					274	+ 28
41	117,0	310,25					269	+ 5
42	119,7	316,42					263	+ 7
43	120,8	326,62					256	+ 2
44	119,0	333,09						
45	119,0	343,09	213	78,63	13,85	7,74		
46	119,3	344,46						+ 6
47	121,2	353,36					249	+ 2
48	123,0	363,67					243	+ 10
49	121,0	372,27					246	+ 29
50	125,1	379,44					246	+ 29
51	127,0	386,91	250	77,80	13,87	8,33		+ 28
52	129,8	395,51					246	+ 23
53	131,0	404,49					237	+ 7
54	135,8	413,80	235	76,20	13,76	8,04		+ 25
55	138,0	423,07					239	+ 22
56	146,5	432,17					231	+ 33
57	142,8	441,04					234	+ 28
58	141,4	450,61					233	+ 12
59	143,0	459,22	251	78,15	13,56	8,29		+ 35
60	145,6	474,29	252				226	

C₁₃ (200) OH.Z. 200 C 77,92 H 14,09 O 7,99 E.P. 39,5

C₁₄ (214) OH.Z. 262 C 78,42 H 14,11 O 7,67 E.P. 39

C₁₅ (228) OH.Z. 246 C 78,87 H 14,13 O 7,00 E.P. 43

C₁₆ (242) OH.Z. 232 C 79,26 H 14,14 O 6,60 E.P. 50