

Über die Guerbet'sche Reaktion und ihre technische Bedeutung

Von Dr. H. MACHEMER, Mannheim-Rheinau*)

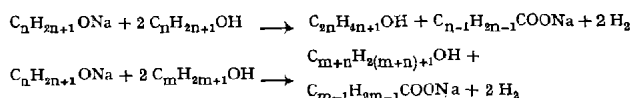
Aus dem Untersuchungslaboratorium der Sunlight Gesellschaft A.-G. Mannheim

Der Chemismus der alkalischen Kondensation von Alkoholen zu höhermolekularen Isoalkoholen über Carbonyl-Verbindungen wird durch den Nachweis von Zwischenprodukten sichergestellt. Die Ausbeute ließ sich auf 80 % verbessern, wodurch die Reaktion technische Bedeutung erlangt. Aus Vorlauf-fettalkoholen wurden höhermolekulare Alkohole hergestellt, deren wasserlösliche Derivate wertvolle oberflächenaktive Eigenschaften besitzen. Die Kondensationsprodukte haben mit den sog. „Oxoalkoholen“ und „Isobutylölen“ die charakteristische α -Kettenverzweigung gemein.

Die Bildung höhermolekularer Alkohole aus niedermolekularen Alkoholen wurde von Marcel Guerbet¹⁾ zuerst bei der Reduktion aromatischer Säuren mittels elementarem Natrium in trockenem Gärungsamylalkohol nach Bouveault-Blanc²⁾ beobachtet. Bald darauf gelang ihm auch die direkte Herstellung des sog. „Di-Isoamylalkohols“. Dieser Alkohol entsteht neben wenig „Tri-Isoamylalkohol“ und verhältnismäßig viel Isovaleriansäure beim Erhitzen von Isoamylalkohol mit seiner Natrium-Verbindung im Kupfer-Kolben unter Rückflußkühlung. Unter diesen Bedingungen oder durch Erhitzen im Einschmelzrohr auf 200–230°C wurden in 18 Jahren eine Reihe primärer und sekundärer Alkohole und deren Gemische zu höhermolekularen Alkoholen kondensiert³⁾.

Mechanismus der Reaktion

Nach dem allgemeinen Schema, welches Guerbet aufstellte, sollen bei den primären Alkoholen die Umsetzungen durch direkte Alkylierungen unter Bildung aquimolekularer Mengen von dimolekularen Alkoholen und monomolekularen Carbonsäuren unter Wasserstoff-Entwicklung wie folgt stattfinden:



Unter den von Guerbet angewandten Reaktionsbedingungen verlaufen die Umsetzungen jedoch mit recht unbefriedigender Ausbeute und vor allem nicht nach den angegebenen Grundgleichungen.

*) Nach einem Vortrag auf der GDCh-Tagung 1951 in Köln, 28. Sept. 1951.

1) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 128, 511, 1002 [1899]; Bull. Soc. chim. France (3) 21, 487 [1899]; Arch. Chim. (7) 27, 73 [1902]. Den Diisoamylalkohol fand Borodin 1864 unter den Reaktionsprodukten von Natrium auf siedenden Isovaleraldehyd neben Isoamylalkohol und Isovaleriansäure (J. prakt. Chem. 93, 338, 413 [1864]; Ber. dtsch. chem. Ges. 2, 552 [1869]; 5, 481 [1872]; 6, 369, 414, 983 [1873]; 8, 414, 369 [1875].

2) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 137, 60 [1903]; 138, 148 [1904]; Bull. Soc. chim. France (3) 31, 674 [1904].

3) Kondensation von Äthylalkohol: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 128, 1002 [1899]. — Propylalkohol: ebenda 133, 1220 [1901]; A. Chem. Phys. (7) 27, 84 [1902]. Isopropylalkohol: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 149, 129 [1909]; 154, 224 [1912]. Butylalkohol (normal): ebenda 133, 1220 [1901]. Butylalkohol (normal-sekündär): ebenda 150, 183 [1910]. Isoamylalkohol: (s. unter 1). Cyclohexanol: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 154, 1357 [1912]; 155, 1158 [1912]. Onanthyalkohol: ebenda 132, 207 [1901]; Arch. Chim. (7) 27, 94 [1902]. — Caprylalkohol (normal-sek.): C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 154, 222 [1912]; 132, 686 [1901]; Bull. Soc. chim. France (4) 11, 282 [1912]. — Kondensation von Gemischen: Heptylalkohol mit Äthylalkohol bzw. Propylalkohol: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 135, 172 [1902]. (Hydroxyl-Gruppe des kohlenstoff-reicheren Alkohols tritt aus). — Benzylalkohol mit Äthylalkohol bzw. Propylalkohol: ebenda 146, 298 [1903]; Benzylalkohol mit Propylalkohol bzw. Isoamylalkohol: ebenda 146, 1405 [1908]. (Der aliphatische Alkohol wird substituiert). — Isoamylalkohol mit Isopropylalkohol: ebenda 154, 1357 [1912]. (Prim. Hydroxyl-Gruppe tritt aus). Cyclohexanol mit Isopropylalkohol: ebenda 164, 952 [1917]. — Cyclohexanol mit sek. Butylalkohol: ebenda 165, 559 [1917]. Kondensationen im Autoklaven DRP. 748040 v. 13. 4. 1939 von W. Querfurth; A. P. 1821667 v. 13. 11. 1928, 2004350 v. 2. 12. 1931; E. J. du Pont de Nemours & Co.; Ch. Weizmann, E. Bergmann u. M. Sulzbacher, J. org. Chemistry 15, 54–57 [1950].

Bei der Kondensation von Isoamylalkohol mit Natrium-isoamylat oder von Onanthyalkohol mit seiner Natrium-Verbindung entstanden höhermolekulare Alkohole und Carbonsäuren nicht im molaren Verhältnis, sondern Carbonsäuren in stärkerem Maße. Auch bei Versuchen von J. U. Nef⁴⁾ mit ähnlichen Gemischen übertraf die gebildete Carbonsäure wesentlich die nach der Guerbet'schen Gleichung zu erwartende Menge. Er führte die Bildung dimolekularer Alkohole nicht auf eine Alkylierung der Alkohole im Sinne von Guerbet zurück, sondern nahm eine Alkylierung von Aldehyden durch Kohlenwasserstoff-Radikale an, die beide aus den Alkoholen durch Abspaltung von Natriumoxyd und Wasserstoff intermediär entstehen sollten. Seine Angaben, daß die Kondensation in Gegenwart von Sauerstoff begünstigt wird, konnten nicht bestätigt werden. Die Ausbeuten gehen vielmehr beim Durchleiten von Luft stark zurück. Ein Radikalmechanismus ist daher unwahrscheinlich.

Neuerdings vermutet A. Lüttringhaus⁵⁾, daß zu Beginn der Guerbet'schen Reaktion die Bildung von Aldehyden aus Alkali-alkoholen unter Abspaltung von Alkalihydrid verläuft. Dieser Mechanismus würde dem Übergang von o-Alkali-diphenylsulfid in Alkalihydrid und Diphenylsulfid entsprechen und wird gestützt durch den Nachweis, daß trockene Alkali-alkoholate bei 350° C unter Bildung von Alkalihydrid und Aldehyden bzw. Ketonen zerfallen können. Bei einer Kondensation in alkoholischer Lösung unter den von Guerbet gewählten Bedingungen erscheint eine solche Reaktion jedoch wenig wahrscheinlich, weil man die Lösungen von Alkali-alkoholaten in Fettalkoholen am Rückflußkühler in Glaskolben kochen kann, ohne daß dimolekulare Alkohole entstehen⁶⁾. Dies stellte auch J. U. Nef⁴⁾ bereits vor 50 Jahren fest. Auch bei Zusatz geringer Mengen der entspr. Aldehyde setzte die Reaktion nicht ein. Beim Erhitzen der Lösungen in Kupfer-Gefäßen – den Reaktionsbedingungen von Guerbet – oder in Glasgefäßen unter Zusatz von Metalkatalysatoren tritt dagegen spontan Kondensation unter geringer Wasserstoff-Entwicklung ein. Metalkatalysatoren wirken auch in Abwesenheit von Alkoholen dehydrierend auf siedende Alkohole⁷⁾. Es scheinen daher in den Lösungen die Aldehyde nicht aus den Alkoholen durch Abspaltung von Alkalihydrid, sondern durch Dehydrierung aus den Alkoholen bzw. Alkoholaten zu entstehen. Die gleiche Auffassung vertreten auch Ch. Weizmann, E. Bergmann und M. Sulzbacher⁸⁾.

W. Hüchel⁹⁾ wurde bei seinen Arbeiten über die sterische Umlagerung an optisch aktiven Alkoholen zu der Vermutung geführt, daß die Bildung dimolekularer Alkohole

4) Liebigs Ann. Chem. 378, 171 [1901]. Vgl. a. Ch. Weizmann u. S. F. Garrard, J. Chem. Soc. [London] 117, 325 [1920]. W. Markownikoff u. Zubow, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3248 [1901] erhielten andererseits durch Verschmelzen von Caprylalkohol mit Ätzkali in Glaskolben bei 190° C Di-, Tri- und Tetra-caprylalkohol ohne wesentliche Säurebildung.

5) Forsch. u. Fortschr. 26 (2) 11 [1950]; A. Lüttringhaus, G. Wagner, v. Säff, E. Sucker, G. Borth, Liebigs Ann. Chem. 557, 68/69 [1945]; Ref. diese Ztschr. 62, 87 [1950]. Dissert. A. Schäffler, Halle 1949; „Über den Chemismus d. Guerbet'schen Reaktion d. Isobutyl-Synth.“.

6) 23 g Na in 600 g n-Hexylalkohol wurden nach Zusatz von 100 cm³ Xylol 24 h im Glaskolben auf 150° erhitzt. Es entstanden nur Spuren von Capronsäure. (Vgl. ergebnislose Versuche von J. U. Nef⁴⁾). Auch Substitutionsprodukte der Fettalkohole wie 2-Äthylbutanol (–1) und 2-Äthylhexanol (–1), deren Aldehyde nach der Regel von Lieben kein Wasser abzuspalten vermögen vertragen in Glasgefäßen in Gegenwart ihrer Alkali-alkoholate, 190° C ohne wesentliche Bildung höher siedender Kondensationsprodukte.

7) Katalyt. Abspaltung von H₂ aus Alkoholen durch Ni s.: L. Palfray, S. Sabatay u. A. Halasz, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 208, 109, 1654 [1939]; R. Paul, ebenda 208, 1319 [1939]; Bull. Soc. chim. France (5) 5, 1592 [1938]; 8, 507 [1941]; A. Halasz, Ann. Chim. (11) 14, 318 [1940]; P. Sabatier u. J. B. Senderens, Ann. Chem. Physic. 4, 471 [1905].

8) Ch. Weizmann u. Mitarb., Chem. a. Ind. 59, 587–91 [1937].

9) Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, 5. A., 1944, I. Bd., S. 385. W. Hüchel u. H. Naab, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2137 [1931], s. a. Diskussionsbemerkung, diese Ztschr. 59, 167 [1947].

bei dem *Guerbetschen* Verfahren über Aldehyde und Ketone unter Aldolkondensation¹⁰⁾, Crotonisierung und schließlich Hydrierung durch die heißen Alkoholat-Lösungen verläuft. Für den gleichen Chemismus trat auch A. Lütt-
ringhaus ein⁵⁾).

Da Zwischenstufen nicht gefaßt werden konnten, wurde vor 18 Jahren im Forschungslaboratorium der Wacker-
chemie, Burghausen, versucht, tiefer in den Chemismus der Reaktion einzudringen und das Verfahren zu verbes-
sern. Unsere Untersuchungen, die sich über mehrere Jahre ausdehnten und insbes. durch die Mitarbeit von W. Schwa-
iger gefördert wurden, führten zu folgendem Ergebnis:

- 1) Die Wasserstoff-Bilanz der *Guerbetschen* Reaktion ist nicht abhängig von der Bildung carbonsaurer Salze.
- 2) Das abgespaltene Reaktionswasser beteiligt sich nicht fördernd an der Reaktion.
- 3) Das entstehende Alkalihydroxyd ist die Ursache der Carbonsäure-Bildung. Es disproportioniert die inter-
mediär gebildeten Aldehyde zu carbonsauren Salzen und Alkoholen nach *Cannizzaro-Claisen*¹¹⁾. Ferner kann es sich auch mit Alkoholen sowie Aldehyden nach J. *Dumas* und J. S. *Stas*¹²⁾ unter Wasserstoff-Entwicklung zu carbonsauren Salzen umsetzen.
- 4) Die Doppelbindungen der Crotonisierungsprodukte ad-
dieren in Gegenwart von Katalysatoren Wasserstoff im *statu nascendi*. Die Absättigung durch heiße Alkoholat-
Lösungen erfordert längere Behandlungszeit¹³⁾. Die

¹⁰⁾ A. Lieben u. Mitarb., Mh. Chem. 17, 88 [1896], 18, 190 [1897], 22, 289 [1901] u. folgende Jahrgänge.

¹¹⁾ L. Palfray, S. Sabetay u. D. Sontag, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 194, 1502 [1932], 198, 1513 [1934]; L. Claisen, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 646 [1887].

¹²⁾ Ann. Chim. Phys. (2), 53, 113; Liebigs Ann. Chem. 35, 129 [1841]; M. Guerbet, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 153, 1487 [1911].

¹³⁾ Auf reduzier. Eigenschaften heißer Alkoholat-Lsg. wiesen u. a. hin: J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 318, 138, 187 [1901]. O. Diels u. R. Rhodius, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 1072 [1909]; Ch. Weizmann, M. Sultzbacher u. E. Bergmann, J. chem. Soc. [London] 1947, 851. Benzylat-Lösungen vermögen nach P. Mastagli, L. Palfray u. S. Sabetay nicht nur Aldehyde und Ketone zu kondensieren, sondern auch entstehende höhermol. Aldehyde und Ketone zu gesättigten Alkoholen zu hydrieren: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200, 404 [1933], 203, 1523 [1936], 205, 802 [1937], 204, 1656 [1937]; Ann. Chim. 10, 281 [1938]. Nach J. Blumenfeld, A. P. 2158040 v. 24. 10. 1938 lassen sich Aldehyde und Ketone in flüss. Phase mittels Alkalialkoholaten in Gegen-
wart eines Nickelkatalysators bei norm. Drucken zu Alkoholen reduzieren.

höhermolekularen Alkohole enthalten meist 0–5% in 2-Stellung ungesättigte Homologe des Allylalkohols.

- 5) Die höhermolekularen Aldehyde tauschen nach *Meerwein-Ponndorf*¹⁴⁾ unter dem Einfluß der Alkalialkoholate ihre funktionellen Gruppen mit den Fettalkoholen über Zwischenverbindungen, die in anderer Richtung wieder zerfallen, aus.

- 6) Die aus den dimolekularen Alkoholen entstehenden Aldehyde gehen nur in Gegenwart eines Überschusses an Fettalkohol in trimolekulare Alkohole über. Bei Abwesenheit von Fettalkoholen bilden sich nach W. *Tischtschenko*¹⁵⁾ dimolekulare Ester.

- 7) Bei der Kondensation entstehen in Nebenreaktion Lactone, die sich über Aldehyde und Aldole bilden. Sie enthalten die dreifache Kohlenstoffzahl der Ausgangsalcohole und können ungesättigt sein.

Auf Grund dieser Ergebnisse erscheint folgender Chemismus für die Kondensation primärer und sekundärer Alkohole unter dem Einfluß von Alkoholaten am wahrscheinlichsten.

Nachweis von Zwischenprodukten

Wenn bei der Umsetzung von Alkalialkoholaten mit Fettalkoholen weder Alkylierungen der Fettalkohole im Sinne von *Guerbet* noch von Fettaldehyden im Sinne von J. U. Nef stattfinden und die Umsetzungen über Aldehyde nach der Regel von *Lieben* verlaufen, so mußten wegen der langsamen Hydrierbarkeit der Crotonisierungsprodukte an der C=C-Bindung durch heiße Alkoholat-Lösungen Homologe des Allylalkohols faßbar sein. Zur Prüfung dieser Frage wurden aliphatische geradkettige und

¹⁴⁾ Der Austausch der Oxydationsstufen unter der Wirkung von Magnesiumalkoholat wurde von A. Lüttlinghaus sen. in der BASF 1921 entdeckt (DRP. 384351 v. 30. 1. 1921). — H. Meerwein u. R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 444, 221 [1925]; J. prakt. Chem. 147, 211 [1937]; A. Verley, Bull. Soc. Chim. France (4) 37, 537, 871 [1925], 41, 788 [1927]; R. Dworak, Mh. Chem. 47, 11 [1926]; J. Meisenheimer, Liebigs Ann. Chem. 449, 79 [1926]; W. Ponndorf, diese Ztschr. 39, 138 [1926]; M. Lund, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1520 [1937]; T. Bersin, diese Ztschr. 53, 266 [1940]. W. von E. Doering u. T. C. Aschner, J. Amer. Chem. Soc. 71, 838 [1949]. Dieser Auffassung eines Austausches von funktionellen Gruppen bei der Kondensation von Alkoholen nach *Guerbet* schließt sich auch J. Bolle, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 233, 1628 [1951] an.

¹⁵⁾ J. prakt. Chemie (2) 86, 322 [1912].

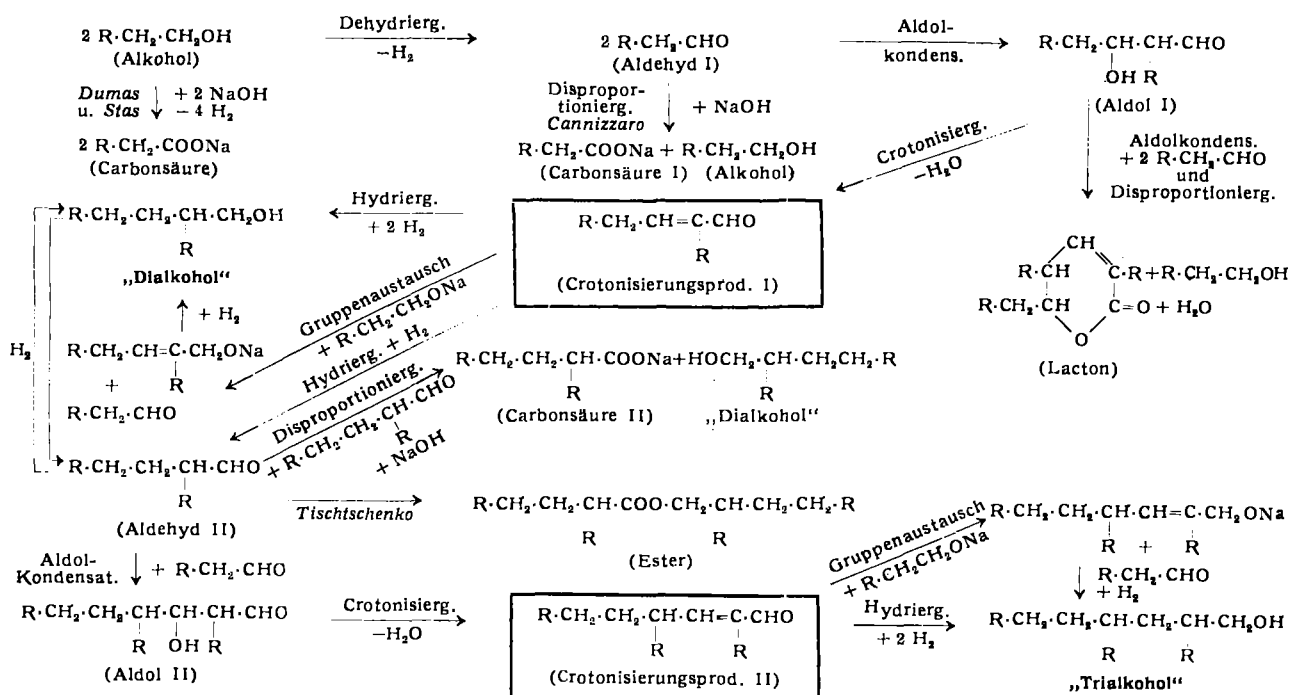


Tabelle 1. Chemismus der *Guerbetschen* Reaktion für primäre Alkohole

α -verzweigte Aldehyde in Abwesenheit von Katalysatoren und im Gegensatz zu der üblichen Arbeitsweise in Glasgefäßen mit siedenden Alkalialkohol-Lösungen kondensiert. Hierbei wurden die Alkoholat-Konzentration, die Reaktionszeit, die Reaktionstemperatur und auch die Reaktionsbedingungen variiert. Es zeigte sich, daß aus geradkettigen Aldehyden Alkohole mit doppelter Kohlenstoffzahl und einer C=C-Bindung an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 entstehen¹⁶⁾, und daß diese ungesättigten Alkohole bei längerer Erhitzungsdauer entsprechend der angewandten Alkoholat-Menge mehr oder weniger weitgehend in die gesättigten Isoalkohole übergeführt werden.

Beim Eintragen von 3 Mol frisch destilliertem Capronaldehyd in die unter Stickstoff siedende Lösung von 1 Mol Natriumhexylat in 2 Mol Hexylalkohol unter Rühren im Verlauf von 1 h und kurzem Kochen erhält man 0,8 Mol Isododecylalkohol mit 76% 2-Butyl-3-amyl-allylalkohol, daneben reichliche Mengen höher siedender Kondensationsprodukte und 0,3 Mol Capronsäure. Kocht man nach dem Eintragen des Aldehyds noch 6 h am Rückflußkühler oder nimmt man die Umsetzung in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators unter Durchleiten von Wasserstoff vor, so wird der Isododecylalkohol weitgehend abgesättigt.

Beim Arbeiten unter Rückflußkühlung reichert sich das bei Crotonisierung abgespaltene Wasser im Reaktionsgefäß an, zersetzt das zur Kondensation notwendige Alkoholat, bewirkt einen Rückgang der Reaktionstemperatur und fördert unerwünschte Nebenreaktionen. Wird das Reaktionswasser durch Abdestillieren entfernt und das in Wasser unlösliche Destillat in das Reaktionsgefäß zurückgeführt, so kann man bei wesentlich verringerter Alkoholat-

Menge die Bildung von freiem Alkalihydroxyd und von Carbonsäuren weitgehend zurückzudrängen. Derart ließen sich die Ausbeuten an ungesättigten und gesättigten Alkoholen beträchtlich steigern.

Bei der Umsetzung von 3 Mol n-Capronaldehyd mit der siedenden Lösung von $\frac{1}{8}$ bzw. $\frac{1}{4}$ Mol Natriumhexylat in 4 Mol Hexylalkohol entstanden 1,2 Mol Isododecylalkohol mit 90% bzw. 70% 2-Butyl-3-amylallylalkohol neben nur 0,05 bzw. 0,1 Mol Capronsäure. Unter geeigneten Kondensationsbedingungen ließen sich aus 3 Mol Capronaldehyd 1,9 Mol Isododecylalkohol mit 5–11% ungesättigtem Alkohol bei nur 0,3 Mol Capronsäure-Bildung erhalten. Hierdurch ist eine Mitbeteiligung des überschüssigen Alkohols bei der Kondensation im Sinne von *Meerwein-Ponndorf* erwiesen.

Gegenüber den Natrium-Derivaten der α -verzweigten Alkohole verhalten sich die α -verzweigten Aldehyde wie z. B. Äthylcapronaldehyd oder Butylcaprylaldehyd im Verlauf der Reaktion anders als die geradkettigen Aldehyde. An Stelle von höheren Alkoholen entstehen unter Molekelverdoppelung gesättigte Ester¹⁷⁾. Diese *Tischtschenkose* Esterkondensation¹⁵⁾ setzt bereits bei 50° ein, während zur Überführung von geradkettigen Aldehyden in ungesättigte Isoalkohole Erhitzen der Alkoholat-Lösungen bis zum Siedepunkt erforderlich ist. In beiden Fällen dürften labile Anlagerungsprodukte zwischen Aldehyden und Alkoholaten als Zwischenstufe auftreten. Bei der *Guerbetschen* Reaktion entstehen dimolekulare Ester meist jedoch nur in untergeordneter Menge, da sich in erster Linie die α -verzweigten Aldehyde mit den im Überschuß entstehenden niederen geradkettigen Aldehyden zu zweifach verzweigten höhermolekularen Alkoholen umsetzen.

¹⁷⁾ F. P. 882648 (v. 22. 3. 1943); W. *Tischtschenko*, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 646 [1887]. Diese Esterbildung überrascht, da nach der *Liebenschens* Regel solche Aldehyde, allerdings bei niedrigeren Reaktionstemp., über die Aldole hinaus Glykole, Halbestere von Glykolen u. Carbonsäuren bilden (auch geradkettige Aldehyde, z. B. Butyraldehyd, lassen sich in der Siedehitze mit Calciumcarbid in guter Ausbeute zu 1,3-Glykolhalbestern kondensieren (Schw. P. 221595 v. 14. 6. 1940, Wacker-Chemie, Erf. H. *Machemer*). Solche Halbestere entstehen nach M. S. *Kulpinsky* u. F. F. *Nord*, J. org. Chemistry 1943, 256, auch mit gemischten Al-Mg-Alkoholaten). — Ch. *Weizmann*, E. *Bergmann* u. M. *Sulzbacher* (l. c.) erhielten aus Äthylhexanol und seiner Na-Verbindung bei 300° und 60 atü in Gegenwart von Kupferbronze unter Dehydratisierung und Alkohol-Anlagerung den gesätt. Äther C₁₆H₃₄O.

¹⁶⁾ DRP. 639624 v. 25. 7. 1935 (Wackerchemie, Erf. P. *Halbig* u. H. *Machemer*). W. H. *Perkin*, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 2808 [1882]; 43, 53 [1883] erhielt 2-Pentyl-3-hexyl-allylalkohol durch partielle Reduktion des Crotonisierungs-Prod. von Önanthol mit Natriumamalgam und längere Behandlung von Önanthol mit alkohol. Kali. α , β -ungesätt. Aldehyde werden nach A. *Lütt-ringhaus* sen. mit aktiviertem Mg in Alkohol zu ungesätt. Alkoholen reduz. (DRP. 384351 [1921]).

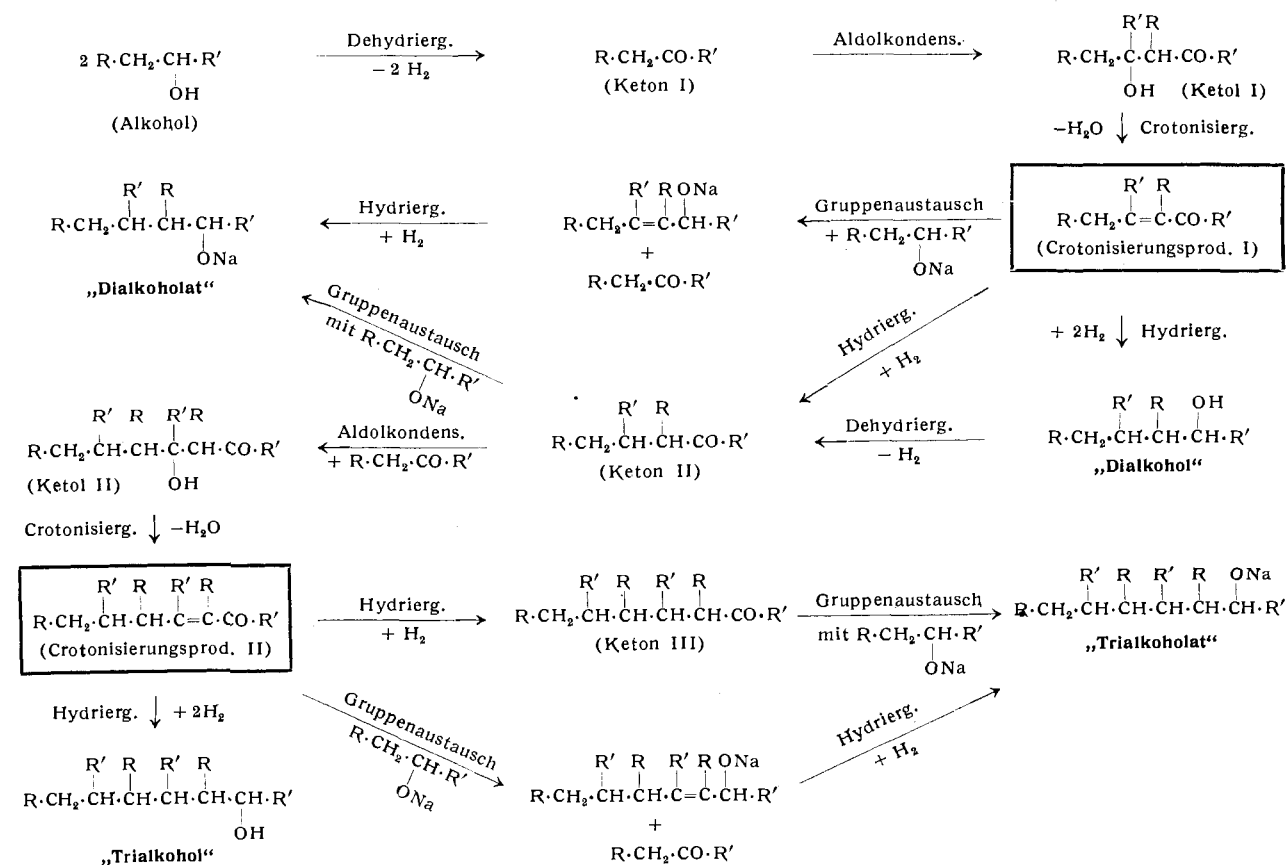


Tabelle 2. Chemismus der *Guerbetschen* Reaktion für sekundäre Alkohole

Beziehungen zwischen dem Chemismus der Guerbertschen Reaktion und der Isobutylöl-Synthese

Wie bei der Guerbertschen Reaktion dürfte die Bildung von Carbonsäuren auch bei der Hochdruckhydrierung von Kohlenoxyd an alkalihaltigen Zinkoxyd-Chromoxyd-Kontakten zu höheren primären und sekundären Alkoholen, den sog. Isobutylölen¹⁸⁾ nur eine untergeordnete Bedeutung besitzen. Das Schema von F. Fischer und H. Tropsch¹⁹⁾, das eine Anlagerung von Kohlenoxyd an Alkohole unter Carbonsäure-Bildung vorsieht, und das Schema

¹⁸⁾ Die Reaktion findet oberhalb 300° C bei 100–200 atü in Gegenwart bas. Mischkatalysatoren aus Zink-Chromoxyd bzw. Mangan-Chromoxyd statt. — Pat. d. ehem. I.G.: BASF, DRP. 293787 v. 8. 3. 1913; 295202/3 v. 31. 5. 1914; 441733 v. 23. 6. 1914; 544665; 625757 v. 16. 9. 1923; Russ. P. 9349 v. 28. 8. 1926; A. P. 1562480 v. 25. 2. 1925; E. P. 502542 (1937); 314129 v. 30. 12. 1927; E. P. 238319 v. 24. 5. 1924. Rubidiumhydroxyd-halt. Mischkatalysatoren aus Zn-, Cr- und Mn-oxyd geben höchste Umsätze zu höh. Alkoholen: R. Taylor, J. Soc. chem. Ind. 50, 580 [1931]; J. chem. Soc. [London] 1934, 1429; Gas World 104, 2696 [1936]; Commercial Solvents Corp., F. P. 774157 v. 5. 6. 1934; J. C. J., E. P. 371804 v. 23. 10. 1930; G. L. E. Tart, F. P. 593649/50 v. 7. 2. 1925; 598447 v. 9. 4. 1925; E. J. du Pont de Nemours & Co., E. P. 301806 v. 13. 1. 1927; F. P. 657124 v. 6. 7. 1928; P. K. Frolich u. W. K. Lewis, Ind. Engng. Chem. 20, 354 [1928]; H. Dreyfus 337409/10 v. 24. 7. 1929; 338854 v. 24. 7. 1929; 335631 v. 2. 7. 1929. G. Natta, F. P. 683320 v. 15. 10. 1929; J. A. Lee, Chem. Engng. 54, 105 [1947].

¹⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 2428 [1923]; Brennstoff-Chemie 4, 276 [1923]; 5, 201, 217 [1924]. Nach G. T. Morgan, Bull. Soc. chim. Belgique 45, 287 [1936] u. G. T. Morgan u. R. Raylor, E. P. 313061 v. 28. 2. 1928 bilden Fettsäuren mit Ameisensäure Aldehyde.

von G. Natta²⁰⁾, nach dem Kohlenoxyd mit Alkoholen unter Bildung von carbonsauren Salzen reagieren soll, sind zumindest für die höheren Kettenglieder nicht gesichert. Diese Umsetzungen verlaufen keineswegs glatt. Das gleiche gilt für die Hydrierung und die Bildung von Ketonisierungsprodukten aus Fettsäuren und fettsauren Salzen.

Auf solche Weise läßt sich die Bildung der im Isobutylöl nachgewiesenen Bestandteile nur teilweise erklären. Auch müßten aus α -verzweigten sekundären Alkoholen nach demselben Prinzip primäre, in 2,3-Stellung verzweigte Alkohole entstehen, die bisher nicht aufgefunden wurden.

P. K. Frolich und D. S. Cryder²¹⁾ und G. D. Graves²²⁾ nehmen im Sinne der Guerbertschen Überlegungen den Austritt des Hydroxyl-sauerstoffes aus einer Alkoholmolekel mit dem α -ständigen Wasserstoff einer zweiten Alkoholmolekel unter Wasserbildung an. Da die Reaktionsprodukte, wie bei der Guerbertschen Reaktion, neben der fast ausschließlichen α -Verzweigung ebenfalls die charakteristische konjugierte 2,4-, 2,4,6- und 2,4,6,8-Verzweigung be-

²⁰⁾ Österr. Chemiker-Z. 40, 162 [1937]; Giorn. Chim. ind. appl. 12, 169 [1930], 13, 317 [1931], 14, 217, 601 [1932], 16, 62 [1934]. Die Anlagerung von Kohlenoxyd an Alkohole verläuft unbefriedigend (vgl. A. Geuther u. Fröhlich, Liebigs Ann. Chim. 202, 288 [1880]).

²¹⁾ Ind. Engng. Chem. 22, 1051 [1930].

²²⁾ Ebenda 23, 1381 [1931].

Gefundene Alkohole*)	Bildungsweise (R=H, CH ₃ bis CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₃ ·CH ₃)
a) geradkettige Propanol-1 Butanol-1 Pentanol-1	$\text{R} \cdot \text{CHO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+2\text{H}_2} \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$
b) 1 mal verzweigte 2-Methyl-propanol-1 (Isobutanol) 2-Methyl-butanol-1 2-Methyl-pentanol-1 2-Methyl-hexanol-1 3-Methyl-butanol-1 4-Methyl-hexanol-1 4-Methyl-heptanol-1 5-Methyl-heptanol-1	$\text{R} \cdot \text{CHO} + \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2} \cdot \text{CHO} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+2\text{H}_2} \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ $\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3} \cdot \text{CO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+2\text{H}_2} \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ $\underset{\text{CH}_3}{\text{R} \cdot \text{CH}} \cdot \text{CHO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+2\text{H}_2} \underset{\text{CH}_3}{\text{R} \cdot \text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ $\underset{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+2\text{H}_2} \underset{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$
c) 2 mal verzweigte 2,4-Dimethyl-pentanol-1 2,4-Dimethyl-hexanol-1 2,4-Dimethyl-heptanol-1 2,6-Dimethyl-octanol-1 4,6-Dimethyl-heptanol-1	$\underset{\text{CH}_3}{\text{R} \cdot \text{CH}} \cdot \text{CHO} + \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2} \cdot \text{CHO} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+2\text{H}_2} \underset{\text{CH}_3}{\text{R} \cdot \text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ $\underset{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} + \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2} \cdot \text{CHO} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+2\text{H}_2} \underset{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ $\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CHO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+2\text{H}_2} \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$
d) 3 mal verzweigte 2,4,6-Trimethyl-octanol-1 2,4,6-Trimethyl-decanol-1 2-Aethyl-4,6-dimethyl-octanol-1	$\underset{\text{CH}_3}{\text{R} \cdot \text{CH}} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CHO} + \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2} \cdot \text{CHO} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+2\text{H}_2} \underset{\text{CH}_3}{\text{R} \cdot \text{CH}} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$
e) 4 mal verzweigte 2,4,6,8-Tetramethyl-decanol-1	$\underset{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2} \cdot \text{CHO} + \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2} \cdot \text{CHO} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+2\text{H}_2} \underset{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

Tabelle 3. Struktur und Bildungsweise der primären Alkohole bei der Hochdruckhydrierung von Kohlenoxyd an alkalihaltigen Zinkoxyd-Chromoxyd-Kontakten

*) Äthylalkohol könnte auch durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Methanol gemäß: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ entstehen. — Nach J. Wender, R. A. Friedel u. M. Orchin (Science [New York] 113, 206 [1951]) setzt sich Methanol

mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Co-Katalysator unter Druck bei 180–185° vornehmlich zu Äthylalkohol um. Ferner könnte sich Propionaldehyd auch durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Äthylen bilden.

sitzen, ist auch hier die Bildung intermediär entstehender Aldehyde und Ketone entsprechend der Auffassung von G. T. Morgan²³⁾ und von A. Lüttringhaus⁵⁾ wahrscheinlich²³⁾).

An den alkali-haltigen Hydrierungs-Dehydrierungskontakten werden die Aldehyde nach der Regel von A. Lieben vornehmlich mit sich selbst und mit Ketonen weiterkondensiert, crotonisiert und hydriert²⁴⁾. Nach einem solchen Reaktionsverlauf läßt sich zwanglos die Bildung der bei der Hochdruckhydrierung von Kohlenoxyd aufgefundenen Alkohole²⁵⁾ und deren Vorstufen erklären. Da bei den Umsetzungen neben Aldehyden Ketone gebildet werden, die leicht kondensieren, kommt es nicht zur Bildung höhermolekularer Isoalkohole mit mehratomigen Substituenten in 2- bzw. 2,4-Stellung, sondern im wesentlichen nur zu methylierten Alkoholen. Die Tabellen 3 und 4 geben einen Überblick über die Struktur und die wahrscheinliche Bildung der im Isobutylöl nachgewiesenen primären und sekundären Alkohole.

Zwei Alkyl-Gruppen als Substituenten an benachbarten C-Atomen wurden nicht beobachtet. Die Prozesse verlaufen bekanntlich in der Gasphase bei hohen Drucken und Temperaturen. Hierdurch wird die Feststellung von Zwischenstufen erschwert. In den Reaktionsschemen III und IV werden jedoch intermediär Aldehyde und Ketone angenommen, die in der Dampfphase nach dem gleichen Mechanismus reagieren wie bei der Guerbetischen Reaktion in der flüssigen Phase die Dehydrierungsprodukte von höhermolekularen primären und sekundären Alkoholen. Eine Stütze für diese Auffassung sehen wir darin, daß es gelungen ist, niedermolekulare aliphatische Alkohole durch Überleiten ihrer Dämpfe über heiße alkalische Kontakte unter Zwischenbildung von Aldehyden und Ketonen in höher molekulare Alkohole zu verwandeln²⁶⁾.

²³⁾ Als wichtigstes Keton kommt Aceton in Frage, das aus Acetaldehyd bzw. Äthylalkohol bei erhöhter Temp. mit Wasserdampf in Gegenwart von Mischkatalysatoren aus Oxyden von Schwermetallen (Cr-, Mn- u. Zn-oxyd) und Erdalkalioxyden (Ca- u. Mg-oxyd) entsteht und sich mit Aldehyden weiter kondensiert. Hiag, DRP. 475 428 v. 11. 12. 1924; E. P. 302 759 v. 18. 10. 1927; 315 818 v. 10. 1. 1929; 347 593 v. 22. 1. 1930; F. P. 602 820 v. 15. 7. 1925. — Ehem. I. G., A. P. 1 755 193 v. 23. 11. 1928; F. P. 661 514 v. 5. 10. 1928; E. P. 313 897 v. 16. 3. 1928. — Schering-Kahlbaum, A. P. 1 891 333 v. 5. 6. 1928; Degussa, Dtsch. Pat.-Anm. H 120 147 v. 29. 1. 1929; DRP. 622 493 v. 9. 2. 1930; A. P. 1 892 742 v. 19. 2. 1931. — Commercial Solvents Corp., A. P. 1 945 131 v. 9. 1. 1930; 1970 782 v. 9. 1. 1930; H. Dreyfus, E. P. 338 519 v. 19. 8. 1929; 344 479 v. 28. 11. 1929; 345 271 v. 18. 12. 1929. St. Bakowski u. C. D. Stepienewski, Chem. Zbl. 1937, I, 181. M. J. Kagan, J. A. Ssobilew u. Ljubarsky, ebenda 1935, II, 1689.

²⁴⁾ Die von V. N. Ipatieff u. V. Haensel, J. org. Chemistry 7, 189—98 [1942] u. von der Degussa im F. P. 741 385 v. 19. 8. 1932 angeg. Kondensationsverfahren für Alkohol-Keton-Gemische in Gegenwart von Dehydrierungs- und Dehydratisierungsmitteln in der Dampfphase beruhen auf gleichem Chemismus. Gute Ausbeuten an höheren Kondensationsprodukten erhielten wir auch in flüss. Phase durch kontinuierliche Abdestillation des Reaktionswassers in Gegenwart eines Schleppmittels bei niedriger Alkoholat-Konz. mit und ohne Zusatz von Aldehyden zum rückfließenden wasserunlöslichen Destillatanteil.

²⁵⁾ E. J. du Pont de Nemours & Co. A. P. 2 015 077 [1932], 2 069 547 [1933]; G. D. Graves, I. c.; Dehydag DRP. 535 853 [1929]; O. Bayer, diese Ztschr. 54, 355 [1941].

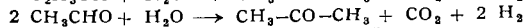
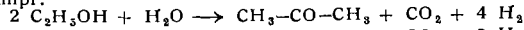
²⁶⁾ A. Terentjew, Bull. Soc. chim. France (4) 35, 1145 [1924]; (4) 37, 1357 [1925]; (4) 39, 44 [1926]; Bull. Soc. Chim. Belgique 34, 285 [1925]. I. G. DRP. 441 433 v. 27. 9. 1923; DRP. 442 840 v. 2. 9. 1923; DRP. 527 078 v. 2. 12. 1924; Chem. Forschungsanst. m. b. H. DRP. 615 073 v. 6. 1. 1928; E. Neumann, E. P. 326 812 v. 18. 9. 1928 (DRP. 627 676); H. Dreyfus, E. P. 337 409 v. 24. 7. 1929; N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, E. P. 336 811 v. 17. 2. 1930; Degussa, F. P. 722 050 v. 8. 7. 1931 (A. P. 1 992 480); It. P. 342 798 v. 17. 6. 1936; Dtsch. Pat.-Anm. D. 70 720 (1935); Brit. Ind. Solvents Ltd. E. P. 381 185 v. 25. 6. 1931 (DRP. 674 751); E. P. 393 267 v. 26. 10. 1931; Aust. P. 3209 v. 25. 7. 1931. Nach I. J. Ostromyslenski (J. physik. chem. Ges. 47, 3509 [1915]) bilden sich bei Dehydrierung und Dehydratisierung von Äthylalkohol über Zinkoxyd-Aluminium-Katalysatoren bei 400—450 als Nebenprodukte von SK III höhermolekulare, gesättigte und ungesättigte primäre Alkohole. Sie enthalten nach S. M. Riwickin (Caoutchouc a. Rubber 1937, Nr. 3, S. 16—21), Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. 11, 420 [1938]) Butyl-, Crotyl-, Amyl-, Hexyl- und Octylalkohol.

aufgefundene Alkohole*) Bildungsweise (R=H, CH₃ bis CH₃(CH₂)₄CH₃)

a) geradkettige		
Butanol-2	$R \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	$+ 2 H_2$ $- H_2O$
Pentanol-2	$R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$	
Octanol-2		OH
Pentanol-3		
b) 1 mal verzweigte		
3-Methyl-butanol-2	$R \cdot CHO + R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$	$+ 2 H_2$ $- H_2O$
3-Methyl-pentanol-2	$R \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$	
3-Methyl-hexanol-2	$CH_2 OH$	
3-Methyl-heptanol-2	R	
3-Äthyl-nonanol-2		
2-Methyl-pentanol-3	$HCHO + R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	$+ 2 H_2$ $- H_2O$
2-Methyl-hexanol-3	$R \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$	
	OH CH ₃	
5-Methyl-hexanol-3	$R \cdot CO + H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	$+ 2 H_2$ $- H_2O$
5-Methyl-octanol-3	CH_3	
	$R \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$	
	CH ₃ OH	
c) 2 mal verzweigte	$2 HCHO +$	$+ 3 H_2$ $- H_2O$
2,4-Dimethyl-pentanol-3	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	
	$CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$	
	CH ₃ OH CH ₃	

Tabelle 4. Struktur und Bildungsweise der sek. Alkohole bei der Hochdruckhydrierung von Kohlenoxyd an alkali-haltigen Zinkoxyd-Chromoxyd-Kontakten

*) Isopropylalkohol entsteht über Aceton als Zwischenstufe, Aceton aus Äthylalkohol und Acetaldehyd durch Umsetzung mit Wasserdampf:



Diäthylketon könnte sich auch aus 2 Mol Äthylen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff bilden.

Verbesserung des Guerbetischen Kondensationsverfahrens

Eine erhebliche Verbesserung der Alkoholat-Kondensation in flüssiger Phase ließ sich durch Zugabe katalytisch wirkender Metalle wie Kupfer, Nickel oder Metall-Legierungen, durch kontinuierliche Abdestillation des Reaktionswassers, Zusatz eines Schleppmittels und Rückführung der wasserunlöslichen Destillatanteile in das Umsetzungsgemisch erreichen²⁷⁾.

Dadurch war es möglich, die Alkoholat-Menge wesentlich zu verringern. Diese Maßnahmen hatten bei primären Alkoholen und ihren Gemischen mit sekundären Alkoholen eine starke Zurückdrängung der Carbonsäure-Bildung zur Folge. Auf diese Weise wurden im Laboratorium und ab 1939 im Betrieb der Wacker-Chemie, Burghausen, höhermolekulare Alkohole — über 60 t — hergestellt. Bei Verwendung von Mischungen entsprechend 15 Mol n-Hexanol — (1), 1 Mol Natriumhexylat und 0,1% Raney-Nickel ließ sich der Umsatz auf etwa 50% und die Ausbeute an einfach kettenverzweigtem, dimolekularem Alkohol (2-Butyl-

²⁷⁾ Dtsch. Patentanm. W. 108 293 der Wacker-Chemie v. 23. 12. 1940; F. P. 876 589 [1941]; It. P. 393 321 v. 8. 11. 1941, Erf. H. Machemer. Zu ähnl. Arbeitsweise gelangte später auch die Fa. Henkel & Cie. bei prim. Alkoholen (Beig. P. 446 793 n. 11. 8. 1942). Die Chem. Werke Albert (DRP. 747 327 v. 7. 7. 1939) entfernen das Reaktionswasser aus sek. Alkoholen ohne Zusatz von Dehydrierungskatalysatoren. Die Carbide a. Carbon Chemicals Corp. wenden dagegen im A. P. 2 457 866 vom 26. 5. 1945 obiges Verfahren in Gegenwart eines Kondensationskatalysators und eines Dehydrierungskatalysators auf primäre und sekundäre Alkohole und ihre Gemische an. Nach Drucklegung meines Vortrages erhielt ich Kenntnis von der Arbeit von J. Bolle u. L. Burgeois „Condensation des alcools par la reaction de Guerbet a pression ordinaire“, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 233, 1466 [1951]. Die Autoren bestätigen die günstige Wirkung von Raney-Nickel als Dehydrierungskatalysator bei 150—180° C. Ferner erkannten sie auch den schädlichen Einfluß des Reaktionswassers, das sie jedoch nicht durch Destillation, sondern durch Zusatz von fein gepulvertem, gebranntem Kalk entfernten.

octanol(-1)) bei untergeordneter Capronsäure-Bildung bis auf 80% der aus dem Alkohol theoretisch erhältlichen Menge steigern. Wir sehen darin die beste Bestätigung für den angegebenen Reaktionsverlauf und einen Beweis für den schädlichen Einfluß des Spaltwassers bzw. des freien Alkalihydroxyds auf die Kondensation.

Eigenschaften der Isoalkohole und ihrer wasserlöslichen Derivate

Die höhermolekularen kettenverzweigten primären Alkohole unterscheiden sich schon rein äußerlich von den Alkoholen aus natürlichen Fettsäuren. Sie sind flüssig und besitzen im Gegensatz zu den geradkettigen Alkoholen, die bereits ab Laurinalkohol kristallisieren, einen sehr tiefen Stockpunkt. Infolge der Kettenverzweigung sind die wasserlöslichen Derivate dieser Isoalkohole leichter löslich und gegen die Härtebildner des Wassers weniger empfindlich als die Sulfate der geradkettigen Alkohole. Die Konstitution der hydrophoben Gruppe übt sowohl einen Einfluß aus auf die physikalischen Eigenschaften der Alkohole selbst als auch auf die Kapillarität der wasserlöslichen Derivate. Die aus niederen Fettalkoholen nach *Guerbet* erhältlichen einfach verzweigten Isoalkohole besitzen bei gleichen Kohlenstoff-Zahlen eine höhere Viskosität, einen höheren Siedepunkt und eine etwas höhere Oberflächenspannung als die stärker verzweigten primären Alkohole oder die sekundären Alkohole der Kohlenoxyd-Hydrierung, die mehrere kurzketzige Substituenten enthalten²⁸⁾.

Bei den Natrium-Salzen der Schwefelsäureester von Isoalkoholen sind bei gleicher Kohlenstoff-Zahl jedoch die Produkte mit einer α -ständigen Kettenverzweigung denen mit mehreren Verzweigungen bezüglich Oberflächen- und Grenzflächenspannung an Wirksamkeit überlegen. Auf die ausgeprägten kapillaraktiven Eigenschaften der Alkalisalze von Estern mehrbasischer Mineralsäuren mit primären Isoalkoholen wurde bereits 1935 hingewiesen²⁹⁾. Ähnliche Produkte mit Kettenverzweigungen in Nachbarstellung zur primären Hydroxyl-Gruppe erhielt später auch die Ruhrchemie A.G. aus den Alkoholen, die bei der sog. „Oxo-Synthese“ anfallen³⁰⁾. Zu ihrer Gewinnung benötigt man bekanntlich höhermolekulare Olefine, an die Kohlenoxyd und Wasserstoff in Anwesenheit von Kobalt-, Eisen- und Thorium-Katalysatoren bei nicht zu hohen Temperaturen und Drucken bis zu 300 atü angelagert werden³¹⁾. Da unter diesen Bedingungen die Doppelbindung wandert, erhält man im Gegensatz zu der festgelegten Konstitution der *Guerbetschen* Kondensationsprodukte Isomerengemische.

²⁸⁾ Nach G. W. Smith u. L. V. Sorg (J. phys. Chem. 45, 671 [1941]) setzt Kettenverzweigung die Oberflächenspannung von Alkoholen herab.

²⁹⁾ F. P. 805706 v. 31. 8. 1936; DRP. v. 8. 6. 1935, veröffentl. im Patentblatt am 19. 6. 1941 (Wacker-Chemie, Erf. H. Machemer). — A. Chwala, Textilhilfsmittel, Verlag J. Springer, Wien 1939, S. 169. Die Carbide and Carbon Co. stellte im A. P. 2077005 v. 14. 2. 1934 und im A. P. 2161857 v. 28. 12. 1936 ebenfalls die günstigen Wirkungen solcher Alkylsulfate fest. Man kann bei den niedrigen Kettengliedern die Wirksamkeit steigern, wenn man die α -verzweigten Alkohole mit Sulfomono- bzw. Sulfodicarbonsäuren verestert (A. P. 2225673 v. 16. 6. 1939 von E. J. du Pont de Nemours & Co.; Schw. P. 215398 v. 4. 4. 1939 von Ciba; Aerosole der American Cyanamid Co., C. A. Sluhan, Chem. Industries 47, 284 [1940]; C. H. Caryl, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 33, 731 [1941]. Allied Chemical u. Dye Corp., A. P. 2401726 v. 8. 4. 1943. Ferner soll auch die in α,α' -Stellung mit prim. Isoalkoholen verästerte β -Glycerinsulfosäure wertvolle Eigenschaften besitzen (A. P. 2161937 v. 13. 1. 1938, E. J. du Pont de Nemours & Co.). Durch Umsetzung der Isoalkohole mit Butansulfon lassen sich in guter Ausbeute Äthersulfonsäuren mit wertvollen Eigenschaften herstellen. (Dtsch. Pat.-Anm. H. 169894 IVc/120 v. 30. 9. 1942, Verfahren zur Herst. von Kondensationsprodukten, Erf. J. H. Helberger u. H. Machemer).

³⁰⁾ F. P. 868364 v. 26. 12. 1940; Dtsch. Pat.-Anm. R. 106644, 120, 23/02 v. 27. 12. 1939 der Ruhrchemie A.G., Erf. F. Martin u. O. Roelen.

³¹⁾ Ruhrchemie A.G., F. P. 860289 v. 18. 9. 1939; D. Pr. 19. 9. 1938 u. 22. 4. 1939; Belg. P. 436625 v. 9. 10. 1939; Holl. Pat.-Anm. 94946 (24. 8. 1939, D. Pr. 19. 9. 1938 u. 22. 4. 1939).

Bei den Sulfaten des 2-Butyl-octanol(-1) und des Laurylalkohols sind die Unterschiede in der Oberflächenspannung und im Netzvermögen ihrer wäßrigen Lösungen bei 20° gering³²⁾. Dagegen ist das Sulfat des 2-Hexyl-decanol(-1) bedeutend wirksamer als die entspr. geradkettige Verbindung aus Palmitinalkohol. Die Sulfate der primären C_{14} - und C_{16} -Isoalkohole und deren Gemische erreichen bezüglich Oberflächen- und Grenzflächenspannung das Penta-decanol-8-sulfonat³³⁾, eines der besten Netzmittel.

Von den normalen Alkylsulfaten stehen der Waschmittelindustrie meist nur solche mit den Kettenlängen C_{12} , C_{14} , C_{16} und C_{18} zur Verfügung. Von diesen ist Laurylsulfat bekanntlich gegenüber den homologen Gemischen mit 14–16 Kohlenstoffatomen das bessere Schaum- und Netzmittel, während die höheren Kettenglieder die bessere Waschwirkung aufweisen. Die Verwendung von Stearyl-natriumsulfat ist gegenüber Oleyl-natriumsulfat wegen der geringeren Löslichkeit und größeren Härteempfindlichkeit eingeschränkt. Da — wie erwähnt — die Sulfate der Isoalkohole sich bemerkenswert von denen der normalen Fettalkohole unterscheiden, wurde zu Vergleichsversuchen eine Reihe von Isoalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoff-Atomen synthetisiert und aus den Fraktionen die Sulfate hergestellt. Ausgangsmaterial waren Vorlauf-Fettalkohole³⁴⁾.

Im Bild 1 sind die Werte für die Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung und Schaumzahl der Alkylsulfate

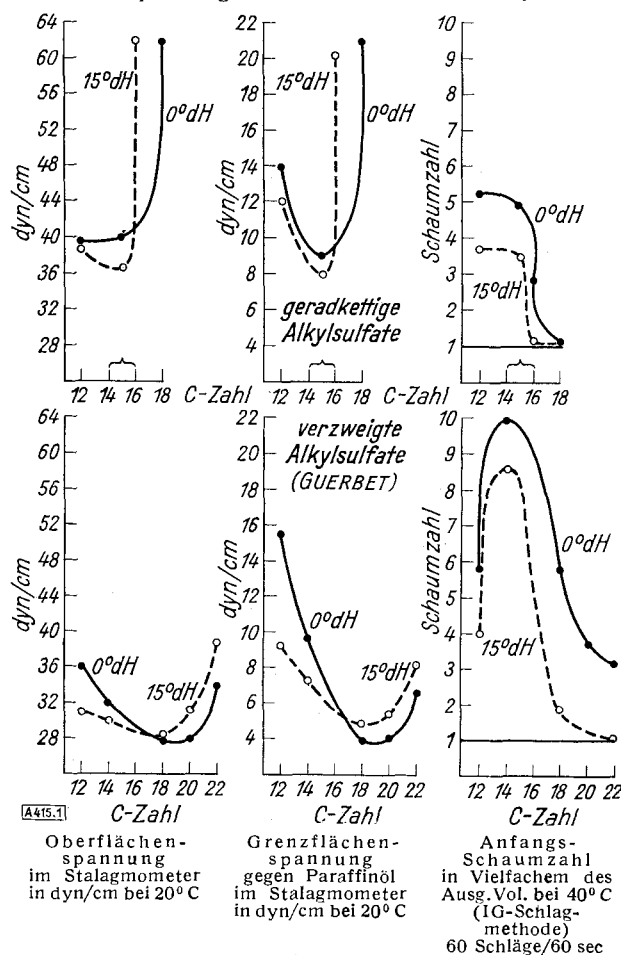


Bild 1
Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung und Schaumzahl höhermolekularer Alkylsulfate aus der Fetthydrierung und aus der Alkalialkoholat-Kondensation von Vorlauf-Fettalkoholen. (Konzentration: 1 g Aktivsubstanz/l)

³²⁾ Angewandte Methoden: A. Rupert, Melland Textilber. 1926, 936; M. D. Rozenbroek, ebenda 1933, Nr. 6.

³³⁾ Böhme Fettchemie G.m.b.H., DRP. 747518 v. 2. 9. 1937; E. J. du Pont de Nemours & Co., A. P. 2163651 v. 13. 7. 1937.

³⁴⁾ Erhältlich durch Synolsynthese (W. Wenzel, diese Ztschr. 20 225 [1948]).

aus geradkettigen und aus Isoalkoholen bei 1 g Aktivsubstanz pro 1 Wasser gegenübergestellt. Obwohl von den linearen Alkylsulfaten nur die drei Produkte aus C_{12} , $C_{14/16}$ und C_{18} -Fettalkoholen untersucht wurden, so scheint aus den Messungen doch hervorzugehen, daß bei den geradkettigen Produkten das Wirkungsoptimum der Oberflächen- und Grenzflächenspannung bei $C_{14/16}$ -Alkoholen liegt. Bei den kettenverzweigten Produkten, die ausgeprägtere Kapillaraktivität besitzen, zeigen auch die höhermolekularen Alkylsulfate noch gute Wirkung. Bei beiden Reihen nimmt das Schaumvermögen bei höherer Kohlenstoffzahl ab.

Bei einer neutralen Komposition mit 30% waschaktiver Substanz ist das Entfettungsvermögen der Sulfate von 2-Butyl-octanol(-1) und besonders von 2-Butyl-decanol(-1) und 2-Amyl-nonanol(-1) gegenüber Rohwolle am besten. Das Entfettungsvermögen ist bedeutend größer als das einer Mischung von Alkylsulfonat und Alkylarylsulfonat, was für die Reinigung von Rohwolle von Interesse ist. Bei den Sulfaten der höhermolekularen α -verzweigten Alkohole geht die entfettende Wirkung stark zurück.

Bild 2 zeigt die Reinigungswirkung von neutralen Kompositionen gegenüber Wollgewebe mit Höchster Anschmutzung³⁵. Sie ist bei geradkettigen Alkylsulfaten mit einer Kettenlänge von 16 Kohlenstoff-Atomen und bei verzweigt-kettigen Alkylsulfaten mit einer Kohlenstoff-Zahl von 14–20 am besten³⁶. Infolge der verringerten Löslichkeit der höheren Kettenglieder bei 40° C geht die schmutzentfernende Wirkung bei weiterem Anstieg der Kohlenstoff-Zahl stark zurück.

Anders liegen die Verhältnisse bei alkalisch eingestellten Waschmitteln, den sog. Weißwaschmitteln, die bei höheren Temperaturen verwendet werden. Das Bild 3 zeigt das Netzvermögen der Waschlaugen mit der Mischung aus Alkylsulfonat + Alkylarylsulfonat (0,06%) und Alkylsulfat (0,03%) einerseits und mit Alkylsulfat als alleinige waschaktive Substanz (0,09%) andererseits. Die übrigen Bestandteile waren in beiden Fällen die üblichen

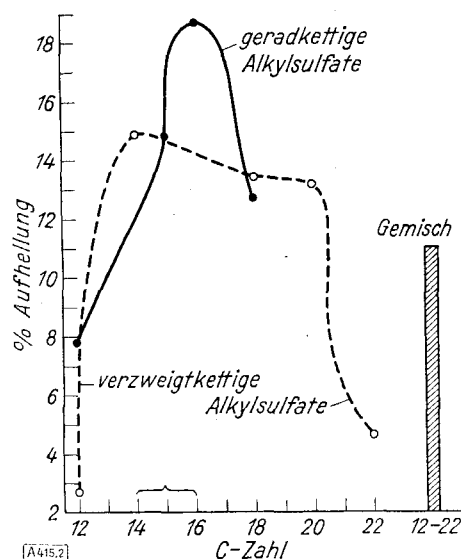


Bild 2

Maschinenwäsche von Wollgewebe mit Höchster Anschmutzung. 2,5 g Waschlauge mit 30% Alkylsulfaten + 70% Neutralsalzen/l Wasser. 15 min, 40° C, Wasser 0° d. H., Flotte 1:40.

³⁵ Anschmutzungslösung d. Farbwerke Höchst = 6 g Talg, 3 ml Mineralöl und 20 g Straßenstaub in 4 l CCl_4 .

³⁶ Nach A. Lottermoser u. H. Flammer besitzen geradkettige Alkylarylsulfate mit 14–16 C-Atomen in dest. Wasser von 40° C das beste Reinigungsvermögen (Kolloid-Beih. 45, 359 [1937]).

Waschalkalien (0,65%). Die Netzfähigkeit fällt bei den Alkylsulfaten geradkettiger Fettalkohole mit steigender

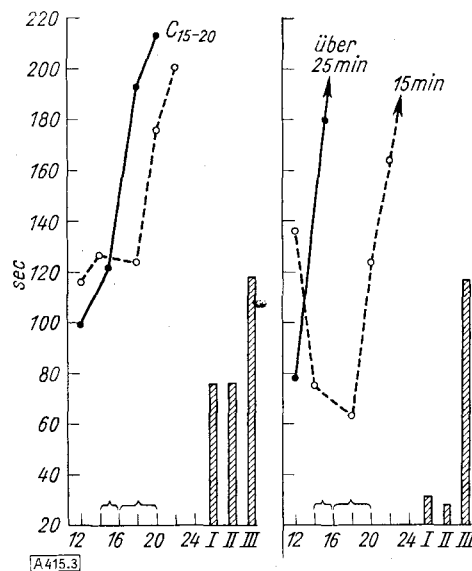


Bild 3

Netzvermögen von Waschflotten, 10 g/l Wasser von 15° d. H., 20° C Untersinkzeit von Standardgewebe (4 cm Ø) in sec (Arbeitsgemeinschaft für Textilhilfsmittel, Frankfurt/M.).
— geradkettige Alkylsulfate; --- verzweigt-kettige Alkylsulfate
I = Pentadecanol-8-sulfat; II = Pentadecanon-8-sulfonat-7, III = 9% Alkylsulfonat + Alkylarylsulfonat
6% Alkylsulfon. + Alkylarylsulfon. 9% Alkylsulfat
3% Alkylsulfat 65% Waschalkalien + Zusätze
65% Waschalkalien + Zusätze Rest Wasser

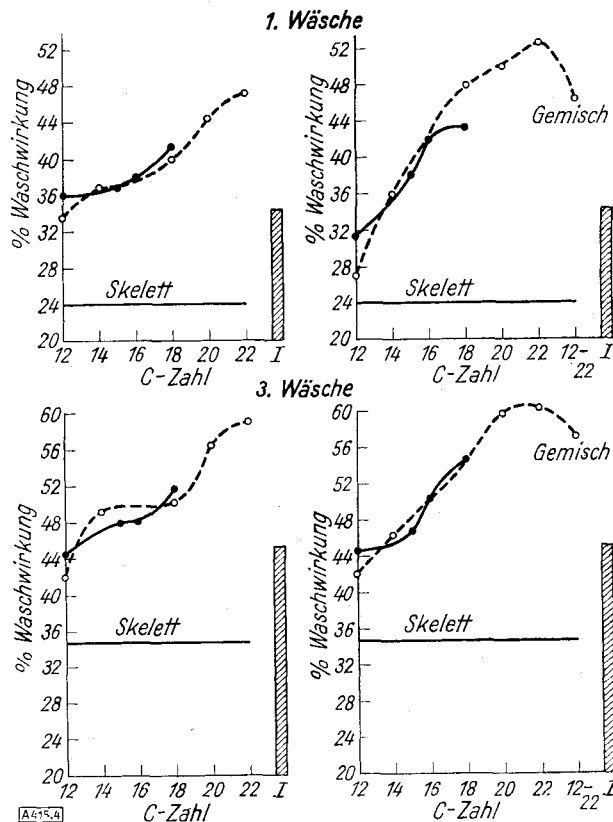


Bild 4

Vergleichende Waschversuche mit 5 g Waschlauge/l Wasser 15° d. H. Baumwollgewebe mit Höchster Anschmutzung, Flotte 1: 20, 1 und 3 Maschinenwäschen, 15 min bis 95° C und 15 min bei 95° C.

— geradkettige Alkylsulfate — verzweigt-kettige Alkylsulfate (Guerbet)
6% Alkylsulfonat + (Alkylarylsulfonat) 9% Alkylsulfat
3% Alkylsulfat 65% Waschalkalien + Zusätze
65% Waschalkalien + Zusätze Rest Wasser

Kettenlänge stetig ab. Das Netzvermögen der Alkylsulfate mit 12–18 Kohlenstoff-Atomen ist dagegen praktisch gleich. Bei alleiniger Verwendung von Alkylsulfaten in der Waschlauge geht das Netzvermögen der geradkettigen Produkte mit steigender Kohlenstoff-Zahl zurück. Bei den kettenverzweigten Alkylsulfaten besitzen die α -verzweigten Produkte mit 14–18 Kohlenstoff-Atomen das beste Netzvermögen.

Das Waschvermögen der erwähnten Kombinationen ist dem Bild 4 zu entnehmen. Bei den Sulfaten der normalen Fettsäuren steigt, wie bekannt ist, die Reinigungswirkung mit der Verlängerung der hydrophoben Gruppe sowohl bei den Kombinationspulvern wie auch bei den Pulvern mit ausschließlich Alkylsulfaten mit der Kohlenstoff-

Zahl von 12 auf 18 stetig an. Die Sulfate der über die *Guerbetsche* Reaktion nunmehr leicht zugänglichen α -verzweigten Isoalkohole zeigen das gleiche Verhalten. Wir erinnern daran, daß diese aus kurzkettigen, waschtechnisch nicht verwertbaren Vorläuffettsäuren dargestellt wurden. Die Synthese bietet also auch hier, wie so oft, eine Möglichkeit, Substanzen mit neuen, im Ausgangsmaterial nicht vorgebildeten Eigenschaften darzustellen. Darüber hinaus setzt sie uns in die Lage, durch die Wahl des Ausgangsmaterials die Kettenlängen der Produkte zu bestimmen und auf diese Weise deren Eigenschaften einem bestimmten Verwendungszweck bestens anzupassen.

Eingeg. am 6. Februar 1952

[A 415]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Ausgestaltung des Kjeldahl-Verfahrens zu einer allgemein anwendbaren Stickstoff-Bestimmungsmethode

Von Dr. F. ZINNEKE, Leverkusen-Bayerwerk

Die Stickstoff-haltige Substanz wird mit konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen und Katalysatorwirkung in einer Spezialapparatur aufgeschlossen. Dabei entweichender elementarer Stickstoff wird direkt gemessen. Der Aufschluß wird wie üblich weiterbehandelt. Die Summe beider Werte gibt den Gesamtstickstoff-Gehalt. Bei der neu entwickelten gasvolumetrischen Methode wird der gesamte Stickstoff-Gehalt gasförmig erhalten und so bestimmt.

Fast 70 Jahre sind verflossen, seit C. Kjeldahl¹⁾ seine nach ihm benannte Stickstoff-Bestimmungsmethode veröffentlichte. Heute steht sie als ausgereifte und äußerst zuverlässige Methode vor uns. Bei aller Zuverlässigkeit hat sie aber einen Nachteil: Sie ist nur bei gewissen Stickstoff-Verbindungen brauchbar und versagt bei einer verhältnismäßig großen Zahl anderer, hauptsächlich Nitro-, Azo-, Hydrazo-Verbindungen und bestimmten heterocyclischen Substanzen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, durch Abänderungen das Verfahren zu einer allgemein anwendbaren Methode zu gestalten. Es sei nur der Vorschlag von A. Friedrich²⁾ erwähnt. Er empfiehlt die Substanz vor dem Kjeldahl-Aufschluß mit Jodwasserstoffsäure zu reduzieren, entweder im Kjeldahl-Kolben selbst oder im Bombenrohr bei Temperaturen bis zu 300° C. Aber auch diese Methode führt nicht immer zum Ziel.

Zu einer neuen Methode führten folgende Überlegungen:

Schon J. Messinger³⁾ hatte bei seinem Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs in organischen Substanzen auf nassem Wege, d. h. durch Verbrennung mit siedender Schwefelsäure, gefunden, daß Stickstoff dabei entweder in Ammoniak übergeführt wird oder entweicht. Bei der sehr ähnlich gelagerten Kjeldahl-Bestimmung konnte man dieselben Verhältnisse annehmen.

Wenn diese Annahme zutrifft, war es nur nötig, den gasförmig abgegebenen Stickstoff in einer geschlossenen Apparatur aufzufangen und zu messen. Die Summe von Ammoniakstickstoff und gasförmigem Stickstoff ergibt dann den Gesamtstickstoff.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß E. Terres⁴⁾ sowie P. Fleury und H. Levaltier⁵⁾ versuchten, den gleichen Gedanken in die Tat umzusetzen.

E. Terres benutzte seine Apparatur nur für die Stickstoff-Bestimmung in Kohle und Koks. Die zu untersuchenden Materialien wurden in einer Kohlensäure-Atmosphäre mit konz. Schwefelsäure und Kaliumsulfat aufgeschlossen. Die entstehenden Gase, die nach seiner Angabe aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Luft, viel Methan und Stickstoff bestanden, wurden nach den Methoden der Gasanalyse untersucht.

Fleury und Levaltier bedienten sich einer nicht näher beschriebenen, geschlossenen Apparatur zum Aufschluß organischer Substanzen und stellten nach Absorption des Kohlendioxydes, Kohlenoxydes und Schwefeldioxydes das Volumen des verbleibenden Stickstoffs fest. Beiden gelang es nicht in allen Fällen, mit ihrem Verfahren den berechneten Stickstoff-Gehalt zu erreichen. Sie kommen zu dem Schluß, daß ein Teil des Stickstoffs sich in unbekannter Form der Bestimmung entzogen haben muß.

Die Apparatur

Es wurde eine entsprechende Apparatur entwickelt, die Bild 1 zeigt.

a ist der Reaktionskolben, in dem der Kjeldahl-Aufschluß vor sich geht. Durch den Kugeltrichter c wird die Schwefelsäure hinzugegeben. e ist eine kleine Vorlage, in der sich während des Aufschlusses Kondenswasser sammelt. g ist ein Spiralwäscher, der mit einer Lösung von Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure (200 g CrO₃ in 500 cm³ 25% Schwefelsäure) beschickt ist. Diese dient dazu, die sich bildende schweflige Säure zu absorbieren. Durch den Kugeltrichter k wird der Spiralwäscher mit frischer Lösung gefüllt, ohne daß Luft in die Apparatur eindringt. m ist ein mit Kupferoxyd und etwas Kupfer gefülltes und elektrisch auf 400° erhitztes Rohr, das dazu dient, das sich immer in kleinen Mengen bildende CO zu CO₂ zu oxydieren. Der von allen Verunreinigungen befreite Stickstoff wird nunmehr durch die Spülkohlensäure in das anschließende, nicht gezeichnete Azotometer geleitet und das Volumen abgelesen. Die Handhabung des neuen für Halbmikrobestimmungen entworfenen Apparates ergibt sich aus dem Gesagten.

In das Reaktionskölbchen a wird die Einwaage und der Aufschlußkatalysator⁶⁾ gebracht. Nachdem es an die übrige Apparatur

¹⁾ Z. analyt. Chem. 22, 366 [1883].

²⁾ Hoppe-Seylers physiolog. Chem. 68, 216 [1933].

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2910 [1888].

⁴⁾ J. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 62, 173 [1919].

⁵⁾ Bull. Soc. Chim. 1V 37, 330 [1925].

⁶⁾ Der Aufschlußkatalysator besteht aus 40 g Selenstaub, 15 g Kupfersulfat, 70 g Quecksilberoxyd und 900 g wasserfreiem Natriumsulfat. Je Analyse wird 1 g verwendet.