

*Forschung über die katalytische Entwässerung des Isoamylalkohols. III.
Prüfung über die Bestandteile der durch Zinksulfat-Katalysator-
Entwässerung entstehenden Produkten*

Von Akira MITSUTOMI

(Eingegangen am 8. April, 1961)

Die im vorangehenden Bericht¹⁾ beschriebenen Versuche zeigten klar, dass der Zinksulfat-Katalysator der Beste ist, wenn aus Isoamylalkohol die hauptsächlich aus Trimethyläthylen bestehenden Olefinen hergestellt werden sollen. Dass diese unter Anwendung des genannten

Katalysators aus Isoamylalkohol hergestellten Olefine ein Gemisch aus Trimethyläthylen, Isopropyläthylen und Methyläthyläthylen darstellen, ist allerdings nach ihrem Siedepunkt und weiteren physikalischen Konstanten anzunehmen, ist aber keineswegs nach exakter Prüfung der Bestandteile bestätigt.

Der Verfasser schreibt im folgenden die

1) A. Mitsutomi, Dieses Bulletin, 34, 1525 (1961).

Ergebnisse der Forschung zur Bestimmung der Bestandteile nieder.

Beschreibung der Versuche

Als Katalysatoren wurde nach den Versuchsergebnissen bis zu der II. Mitteilungen das Gemisch aus 330 g Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und 770 g japanischer Säureerde mit Zusatz 100 ccm 28% Ammoniak eingesetzt, danach noch in Kugelformen verarbeitet, zuerst bei 60°C 2 Std, dann bei 120°C 5 Std erhitzt und aufgetrocknet, anschließend ins Reaktionsrohr eingefüllt und bei 500°C 8 Std aktiviert.

TABELLE I. ERGEBNISSE DER FEINDESTILLATION VON DEN REAKTIONSPRODUKTEN

Nummerierung der Fraktion	Destillations-temp. ($^\circ\text{C}$ (Korr.))	Prozentuales Destillationsverhältnis, %	n_D^{20}
1	21.7~30.8	14.4	1.3708
2	30.8~33.8	5.0	1.3852
3	33.8~35.8	6.6	1.3880
4	35.8	13.0	1.3880
5	35.8~42.8	5.0	1.3970
	Rückstand	32.0	1.4028

Probe $n_D^{20} = 1.4059$

Ganz gleichartige, aber verkleinerte Versuchsanlage, wie sie im vorangehenden mitteilung beschrieben ist, wurde herangezogen und die Reaktionstemperatur auf $350\sim 400^\circ\text{C}$ eingestellt.

Zuerst wurden flüssige Reaktionsprodukte der Feindestillation unterworfen, wodurch fünf Fraktionen erhalten wurden. Sie sind in Tabelle I aufgestellt.

Prüfung der ersten Fraktion.—Das Infrarotspektrum der ersten Fraktion ist in Abb. 1 gezeigt.

Es sind die für Isopropyl-Gruppe charakteristischen Gerüstschwingungen 6.9μ und 7.27μ , die intensiv erscheinen. Ferner sind 10.1μ , 11.03μ ,

11.32μ usw. für $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ spezifisch bemerkbar.

Diese Umstände unterstreichen das Vorhandensein des Isopropyläthylens.

Ferner ist die Absorption 12.53μ für $\begin{matrix} \text{R} & & \text{R} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{H} \end{matrix}$

festzustellen, ausserdem sind 9.33μ , 8.25μ für Trimethyläthylen schwach dargestellt.

Diese Umstände lassen beurteilen, dass diese Fraktion neben viel Mengen Isopropyläthylen das Mitvorhandensein geringer Menge Trimethyläthylen zulässt.

Prüfung von Fraktion Nr. 2.—Das Infrarotspektrum von Fraktion Nr. 2 ist in Abb. 2 gezeigt.

Die Besichtigung dieses Infrarotspektrums lässt

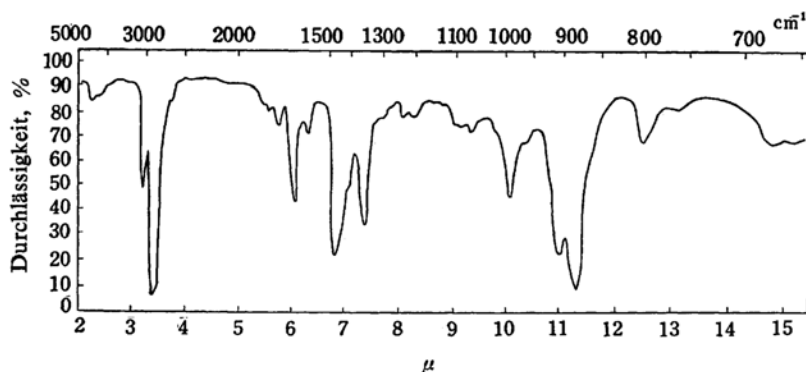


Abb. 1. Infrarotspektrum von Fraktion Nr. 1.

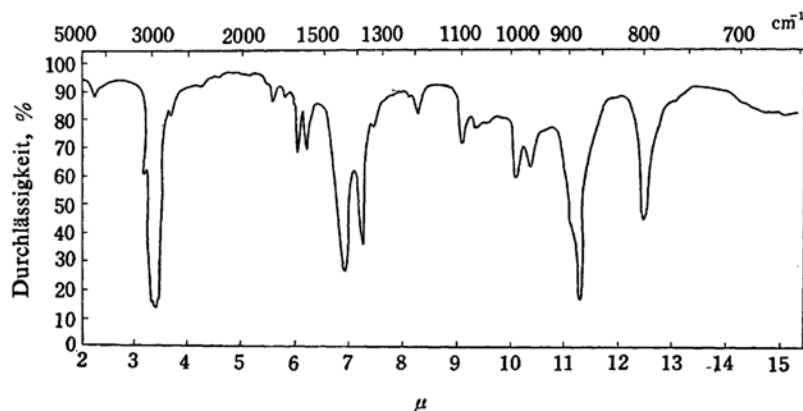


Abb. 2. Infrarotspektrum von Fraktion Nr. 2.

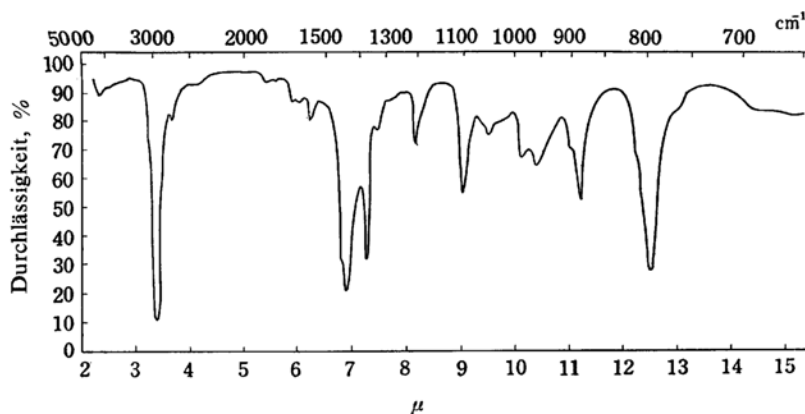


Abb. 3. Infrarotspektrum von Fraktion Nr. 3.

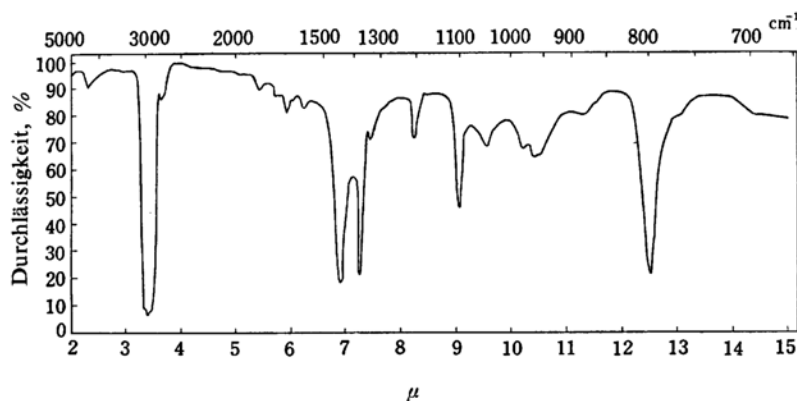


Abb. 4. Infrarotspektrum von Fraktion Nr. 4.

wissen, dass ausser der für $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ spezifischen 12.50 μ Wellenlänge die bei den obengenannten und unterstrichenen Wellenlängen mit den charakteristischen Gerüstschwingungen bei Trimethyläthylen gut übereinstimmen.

Ferner zu beachten ist die Absorption von 11.28 μ , die als charakteristische Gerüstschwingung für

Bindung von $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$ allgemein anerkannt ist.

Der Umstand, dass dies stark hervortritt, lässt wissen, dass die Fraktion Nr. 2 das Gemisch aus Trimethyläthylen und Methyläthyläthylen fast in gleichen Anteilen darstellt.

Prüfung von Fraktion Nr. 3.—Das Infrarotspektrum dieser Fraktion (Abb. 3) zeigt gute Übereinstimmung der Absorptionsstellungen mit denen in Abb. 2, nur dass die 12.50 μ stärker ist als bei Abb. 2, während die 11.28 μ schwächer ist, woraus mit Recht zu schliessen ist, dass diese Fraktion das Gemisch aus vielen Mengen Trimethyläthylen und geringer Menge Methyläthyläthylen darstellt.

Prüfung von Fraktion Nr. 4.—Der Brechungsindizes $n_D^{20}=1.3880$ dieser Fraktion ist fast mit den Literaturangaben von Trimethyläthylen $n_D^{20}=1.3874$, identisch, was annehmen lässt, dass es sich hierbei doch um reines Trimethyläthylen handelt. Bei ihrem

Ultrarotspektrum (Abb. 4) sind ausser der charakteristischen Gerüstschwingungen für $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$

die Gesamtkurvenverzeichungen fast mit denen für Trimethyläthylen übereinstimmend. Kein Vorhandensein anderer Verbindungen ist anzunehmen.

Bestandteilmässige Untersuchung des Destillationsrückstandes.—Wenn Reaktionstemperaturen der Entwässerung von Isoamylalkohol variieren und dabei die flüssigen Produkte (Rückstand von der Tabelle I) hinsichtlich ihres Brechungsindies miteinander verglichen werden, so lassen sich annähernd ein konstanter Wert finden (Tabelle II), dieser zeigt dass die Produkte bestandteilmässig keinerlei grössere Unterschiede aufweisen.

TABELLE II. ZUSAMMENHANG DER REAKTIONSTEMPERATUREN MIT DEN BRECHUNGSINDIZIEN DER REAKTIONSPRODUKTE

Reaktions- temperatur, °C	375~425	350~400	325~375
n_D^{20}	1.4050	1.4059	1.4048

Da ihre bestandteilmässige Untersuchung tatsächlich keine grösseren Unterschiede voneinander ergab,

TABELLE III. DESTILLATIONSERGEBNISSE VON DESTILLATIONSRÜCKSTANDGEMISCH

Fraktion-nummern	Destillations-temperatur °C/mmHg	Destillate-menge ccm	n_D^{20}	Anmerkung
1	92~94/760	5	1.3961	farblos, klar, stechendes Geruch
2	94~96/760	7.5	1.3961	ditto
3	96~102/760	3.5	1.3993	ditto
4	50~72/46	3	1.4292	hellgelb, aromatisches Geruch
5	72~80/46	3.5	1.4326	ditto
6	931~15/7	1.5	1.4648	gelbbraun, aromatisches Geruch
	Rückstand	6		pechartig, dickklebrig

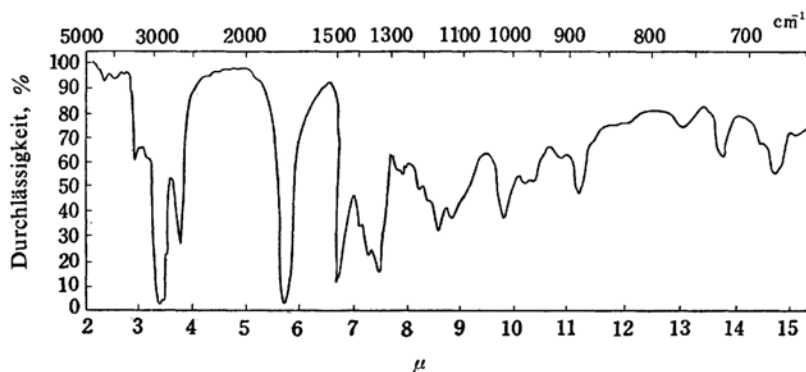


Abb. 5. Infrarotspektrum von Fraktion Nr. 2 (Tabelle III).

wurden diese drei Reaktionsprodukte voneinander abgesondert destilliert und die jeweiligen Destillate wurden zusammengebracht und dieses Rückstandsgemisch wieder der destillation unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle III aufgestellt.

Die Fluoreszenz-Indikator-Adsorptionsanalyse an der Fraction Nr. 2 hiervon ergab, dass das Gemisch aus Olefin 3.7%, aromatischartige Verbindungen 2.9% und gleich wie Alkohol polarisierte Substanzen 93.4% besteht.

Aus dem Infrarotspektrum der Fraktion Nr. 2 (Abb. 5) ist zu sehen, dass die für Aldehyde bzw. Keton-Radikal charakteristische Gerüstschwingungen

3.7 μ und 5.8 μ sowie die für $\text{C}-\overset{\text{C}}{\text{---}}$ Radikal spezifischen 7.25 μ und 7.3 μ alle ausdrucksvoll in Erscheinung treten, das weist klar auf, dass Isovaleraldehyde in vielen Mengen enthalten sind. Die Absorption 2.9 μ zeigt das Vorhandensein des OH Radikals auf, während die 3.4 μ und 3.5 μ für Alkyl-Radikal klarsichtlich auftreten. Die Zusammenfassung dieser Tatsachen lässt beurteilen, dass diese Fraktion das Gemisch aus Isovaleraldehyde in vielen Mengen und unverwandte Isoamylalkohol in geringer Menge darstellt.

Ferner wurde nach chemischer Untersuchung erkannt, dass die Fraktionen von Nr. 1 bis 3, welche vollkommen gleiches stechendes Geruch besitzen, bestandteilsmäßig vollständig gleich sind wie die Fraktion Nr. 2. Wie aus Tabelle III ersichtlich, sind die Brechungsindizes miteinander fast identisch. Erst bei der Fraktion Nr. 4 steigt der Indizes etwas an und zwar immer höher mit den

erhöhten Siedepunkten. Das Geruch geht von dem Stechenden nebenbei zum Aromatischen über. Hieraus ist das Vorhandensein der Polymere anzunehmen. Hinsichtlich der Tatsache, dass bei qualitativer Analyse des Schwefels mittels Nitroprussidnatrium und der Doktor-Lösung die Fraktionen Nr. 5, 6 und der Rückstand positiv sind, wurden die eben genannten Nr. 5 und 6 gründlich gewaschen. Nämlich, bei der Fraktion Nr. 5 wurden 110 ccm Doktor-Lösung auf 3.1 ccm Proben in mehr als 10 Portionen eingeteilt angewandt und gewaschen. Die öligen Schichten blieben aber trotz des Waschens immer noch gelblich oder hellbraunlich, wurden nicht farblos.

Nun wurde 15 ccm der Fraktion Nr. 5 mit 500 ccm Doktor-Lösung in 20 Portionen gewaschen, aber die Farbtönung blieb immer noch unverändert. Der Brechungsindex war $n_D^{20}=1.4550$ und die qualitative Analyse des Schwefels zeigte sich als positiv.

TABELLE IV. DESTILLATIONSERGEBNISSE DES GEWASCHENEN ÖLS (FRAKTION NR. 5 DER TABELLE III)

Frak-tionen	Destillations-temperatur °C/10 mmHg	n_D^{20}	Schwefel-verseuche	Anmerk-ung
1	46~ 67	1.4420	±	Gelb
2	67~ 85	1.4392	+	"
3	112~135	1.4443	+	"
	Rückstand		+	Schwarz-braunlich, dickklebrig

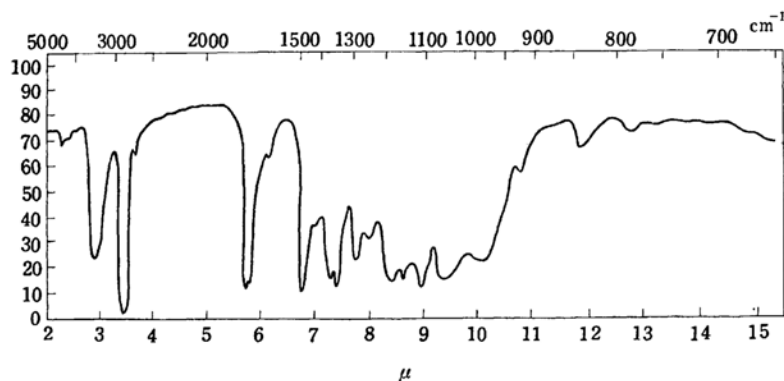


Abb. 6. Infrarotspektrum von Fraktion Nr. 3. (Tabelle IV)

Das gewaschene Öl wurde unterm verminderten Druck destilliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV verzeichnet.

Bei infrarotspektrealer Untersuchung (Abb. 6) der Fraktion Nr. 3 der Tabelle IV erwiesen sich die für Aldehyd oder Keton spezifischen Absorption $3.42\ \mu$ und $5.8\ \mu$ intensiv, während im Übrigen die weiteren Absorptionen mit denen als Isovaleraldehyde im grossen und ganzen übereinstimmten. Die Feststellbarkeit der Absorptionswellenlänge $2.9\ \mu$ für OH Radikal und der Absorption für Isopropyl-Radikal ist klarer Nachweis für Isoamylalkohol. Es ist daher anzunehmen, dass es sich bei diesen öligen Substanzen um ein Gemisch aus Isovaleraldehyd und Isoamylalkohol handelt.

Die obigen Ergebnisse lassen für den Destillationsrückstand auf das Folgende schliessen.

Die Fluoreszenz-Indikator-Adsorptionsanalyse an dem ungewaschenen Rückstand ergab, dass die jeglichen Fraktionen fast gleiche Zusammensetzung haben,

TABELLE V. AUFSTELLUNG DER ERGEBNISSE BEI FLUORESZENZ-INDIKATOR-ADSORPTIONSANALYSE VON DEM UGEWASCHENEN RÜCKSTAND DER TABELLE IV

Fraktionen-nummern	Olefine %	Schwefelverbindungen %	Gemisch von Isovaleraldehyde und Isoamylalkohol, %
1	7.8	2.8	89.4
2	3.7	2.9	93.4
3	3.9	4.7	91.4
4	5.7	0.3	94.0

wie die Tabelle V zeigt. Die Untersuchungsergebnisse bei der Fraktion Nr. 2 können ruhig für die übrigen Fraktionen als gültig betrachtet werden. Damit könnte eine jeweilige untersuchung erübrigt sein.

Ferner bei dem gewaschenen Rückstand ist zu finden, dass ausser Isovaleraldehyd und Isoamylalkohol etwa mit Waschen leicht unentfernbar, nämlich fest gebundene Schwefelverbindungen wenn auch in geringer Menge vorhanden sind. Diese Schwefelverbindungen stammen zwar aus thermischer Zerlegung des Katalysators, aber ihr Urwesen konnte zufolge mengenmässiger Geringfügigkeit nicht festgestellt werden.

Ferner ist annehmbar, dass noch weitere hochsiedende Polymere mitvorhanden sind.

Zusammenfassung der obigen Ausführungen lautet wie folgt: Wenn Isoamylalkohol in Gegenwart des Zinksulfates als Katalysator das Wasser entzogen wird, entsteht ausser in einem Gemisch befindlichen vieren Mengen Trimethyläthylen mit geringer Menge Methyläthyläthylen sowie Isopropyläthylen, Isovaleraldehyd strukturmässig unbekannte Polymere und Schwefelverbindungen.

Zum Schluss sei noch davon erwähnt, dass die vorliegende Arbeit der Leistung von Herrn Professor Dr. Eiichi Funakubo an der Technischen Fakultät der Universität zu Osaka verdankt ist.

*Chemisches Institut der Technischen Fakultät der Universität zu Osaka
Miyakojima-ku Osaka*