

*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 Bericht<sup>1)</sup> beschriebenen Versuche zeigten klar, dass der Zinksulfat-Katalysator der Beste ist, wenn aus Isoamylalkohol die hauptsächlich aus Trimethyläthylen bestehenden Olefine hergestellt werden sollen. Dass diese unter Anwendung des genannten

Katalysators aus Isoamylalkohol hergestellten Olefine ein Gemisch aus Trimethyläthylen, Isopropyläthylen und Methyläthylen 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 ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) und 770 g japanischer Säureerde mit Zusatz 100 ccm 28% Ammoniak eingesetzt, danach noch in Kugelformen verarbeitet, zuerst bei  $60^\circ C$  2 Std, dann bei  $120^\circ C$  5 Std erhitzt und aufgetrocknet, anschliessend ins Reaktionsrohr eingefüllt und bei  $500^\circ C$  8 Std aktiviert.

TABELLE I. ERGEBNISSE DER FEINDESTILLATION VON DEN REAKTIONSPRODUKTEN

Nummerierung der Fraktion	Destillations-temp. (Korr.) °C	Prozentuale 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  $350\sim 400^\circ C$  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  $6.9 \mu$  und  $7.27 \mu$ , die intensiv erscheinen. Ferner sind  $10.1 \mu$ ,  $11.03 \mu$ ,  $11.32 \mu$  usw. für  $\begin{array}{c} R \\ | \\ R-C=CH_2 \\ | \\ H \end{array}$  spezifisch bemerkbar.

Diese Umstände unterstreichen das Vorhandensein des Isopropyläthylen.

Ferner ist die Absorption  $12.53 \mu$  für  $\begin{array}{c} R \\ | \\ R-C=C \\ | \\ H \end{array}$  festzustellen, außerdem sind  $9.33 \mu$ ,  $8.25 \mu$  für Trimethyläthylene schwach dargestellt.

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

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

Die Besichtigung dieses Infrarotspektrums lässt

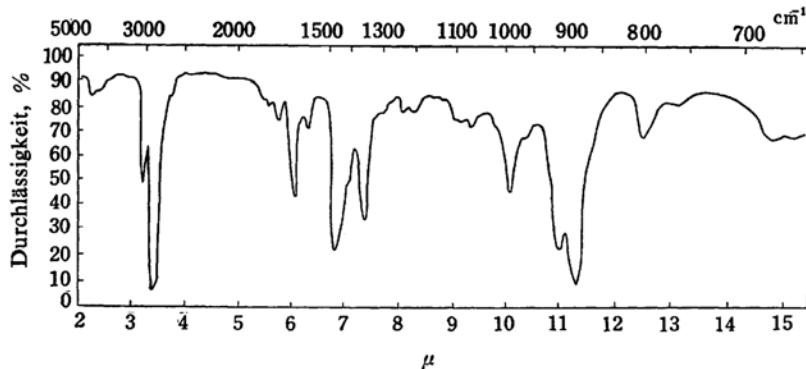


Abb. 1. Infrarotspektrum von Fraktion Nr. 1.

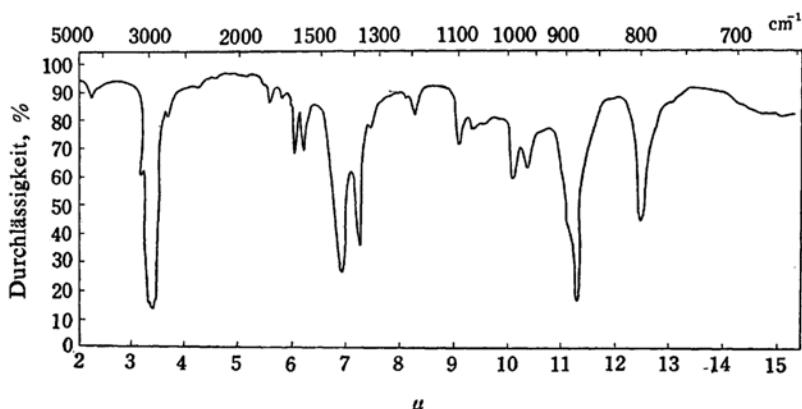


Abb. 2. Infrarotspektrum von Fraktion Nr. 2.

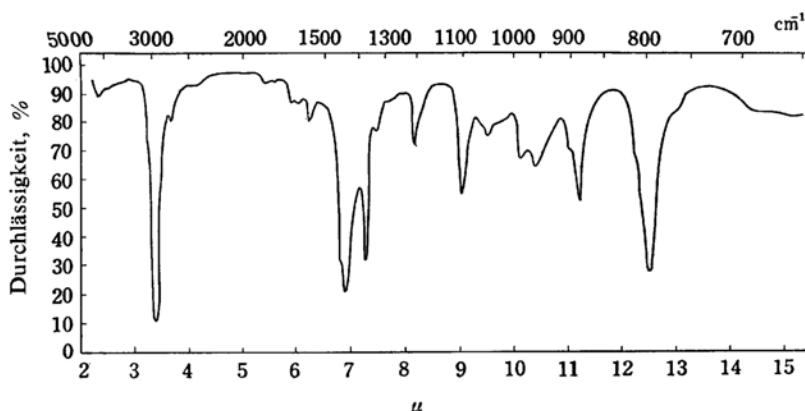


Abb. 3. Infrarotspektrum von Fraktion Nr. 3.

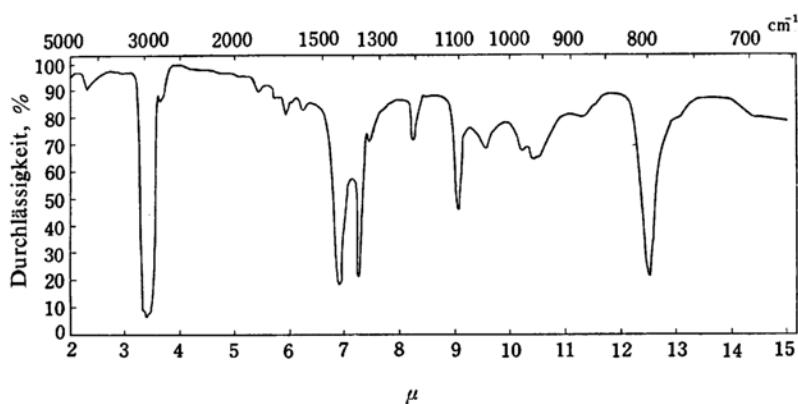


Abb. 4. Infrarotspektrum von Fraktion Nr. 4.

wissen, dass ausser der für  $\begin{array}{c} R \\ | \\ H-C=C-R \\ | \\ H \end{array}$  spezifischen 12.50  $\mu$  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  $\mu$ , die als charakteristische Gerüstschwingung für

Bindung von  $\begin{array}{c} R \\ | \\ R-C=CH_2 \end{array}$  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  $\mu$  stärker ist als bei Abb. 2, während die 11.28  $\mu$  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 Brechungsindex  $n_D^{20}=1.3880$  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  $\begin{array}{c} R \\ | \\ R-C=C-R \\ | \\ H \end{array}$  die Gesamtkurvenverzeichnungen fast mit denen für Trimethyläthylen übereinstimmend. Kein Vorhandensein anderer Verbindungen ist anzunehmen.

**Bestandteilmässige Untersuchung des Destillationsrückstandes.**—Wenn Reaktionstemperaturen der Entwässerung von Isoamylalkohol variiert und dabei die flüssigen Produkte (Rückstand von der Tabelle I) hinsichtlich ihres Brechungssindizes 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 BRECHUNGSSINDIZIEN  
DER REACTIONSPRODUKTE

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

Faktion-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

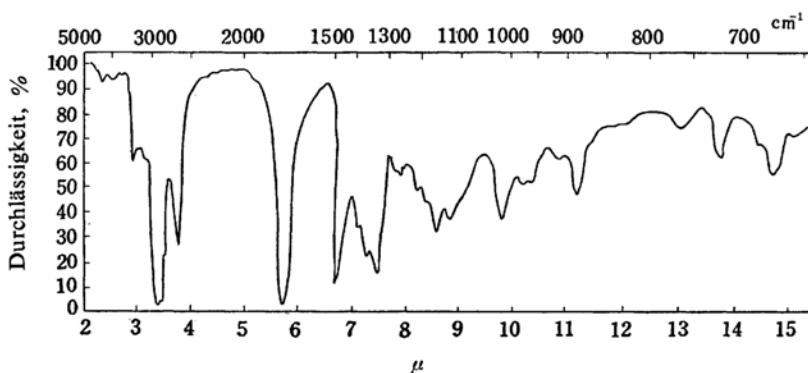


Abb. 5. Infrarotspektrum von Fraktion Nr. 2 (Tabelle III).

wurden diese drei Reaktionsprodukte voneinander abgesondert destilliert und die jeweiligen Destillate wurden zusammengebracht und dieses Rückstands-gemisch 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%, aromatisch-artige 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 Gerüstschwünge-

$\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ 3.7 \mu \text{ und } 5.8 \mu \text{ sowie die für } \text{C}-\text{C}-\text{Radikal} \\ | \\ \text{spezifischen } 7.25 \mu \text{ und } 7.3 \mu \text{ alle ausdrucksvoll in} \\ \text{Erscheinung treten, das weist klar auf, dass Iso-} \\ \text{valeraldehyde in vielen Mengen enthalten sind. Die} \\ \text{Absorption } 2.9 \mu \text{ zeigt das Vorhandensein des OH} \\ \text{Radikals auf, während die } 3.4 \mu \text{ und } 3.5 \mu \text{ für} \\ \text{Alkyl-Radikal klarsichtlich auftreten. Die Zu-} \\ \text{ammenfassung dieser Tatsachen lässt beurteilen,} \\ \text{dass diese Fraktion das Gemisch aus Isovaleral-} \\ \text{dehyde in vielen Mengen und unverwandte Isoamyl-} \\ \text{alkohol in geringer Menge darstellt.}\end{array}$

Ferner wurde nach chemischer Untersuchung erkannt, dass die Fraktionen von Nr. 1 bis 3, welche vollkommen gleiches stechendes Geruch besitzen, bestandteilmässig vollständig gleich sind wie die Fraktion Nr. 2. Wie aus Tabelle III ersichtlich, sind die Brechungsindizien 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 ölichen 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 Brechungsindizies 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-versuche	Anmerk-ung
1	46~67	1.4420	±	Gelb
2	67~85	1.4392	+	"
3	112~135	1.4443	+	"
Rückstand			+	Schwarz-bräunlich, dickklebrig

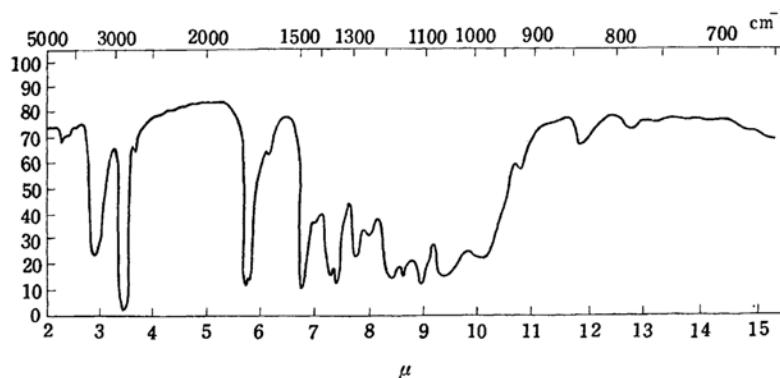


Abb. 6. Infrarotspektrum von Fraktion Nr. 3. (Tabelle IV)

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

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

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

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

TABELLE V. AUFSTELLUNG DER ERGEBNISSE BEI FLUORESENZ-INDIKATOR-ADSORPTIONSANALYSE VON DEM UNGEWASCHENEN RÜCKSTAND DER  
TABELLE IV

Frak-	Olefine	Schwefel-	Gemisch von
tions-	%	verbindungen	Isovaleral-
nummern		%	dehyde und
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 erübrig sein.

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

Ferner ist annehmbar, dass noch weitere hochsiedende Polymere mit vorhanden 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 vier Mengen Trimethyläthylen mit geringer Menge Methyläethyläthylen 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