

Forschung über die katalytische Entwässerung des Isoamylalkohols.

IV. Quantitative Untersuchung der durch unterm Einsatz des Zinksulfat-Katalysators erfolgende Dehydratisierung gebildeten Produkte auf ihre Bestandteile

Von Akira MITSUTOMI und Eiichi FUNAKUBO

(Eingegangen am 8. April, 1961)

Um die Zusammensetzung der aus Isoamylalkohol dargestellten Olefine zu bestimmen, wurden unterm Einsatz des Zinksulfat-Katalysators, gleich wie in der letzten Mitteilung¹⁾, durch Fluoreszenz-Indikator Adsorptionsanalyse und Silicagel Adsorption die betreffenden gesättigten Kohlenwasserstoffe und Olefine getrennt.

Daraufhin wurde durch Infrarot-Absorptionsspektrum und Gaschromatographie an den Feindestillaten das Wesentliche ermittelt, dann quantitativ der Verbreitungszustand von den Olefinen untersucht, schliesslich die Zusammensetzung derselben klargemacht und gleichzeitig über den Bildungsmechanismus thermodynamische Betrachtung durchgeführt. Die vorliegende Mitteilung beschreibt den Verlauf der Versuchsdurchführung.

Beschreibung der Versuche

Operation.—Die Vorrichtung ist in Abb. 1 gezeigt. Es wird Isoamylalkohol in 100 ccm Glaszyylinder (4) mit Skalen eingefüllt. Daraus wird je eine gewisse Menge hiervon in Verdampfer (III) abgegeben und drin mit Mantelerhitzer verdampft. Der Alkoholdampf wird beim Aufsteigen in Wärmeaustauscher (II) durch aus Reaktionsrohr (I) austretendes Gas stets bei 155~165°C erhitzt und in Reaktionsrohr (I) geführt.

Die Temperatur in Reaktionsrohr konnte während der ca. 6 Tage gedauerten kontinuierlichen Reaktion stets bei 350±3°C gehalten bleiben.

Die in Wärmeaustauscher kondensierten hochsiedenden flüssigen Substanzen laufen in Vorlage (IV) zusammen, während die übrigen gasförmigen Substanzen von Wärmeaustauscher her in Vorlage (V). Vorlage (V) wird auf Wasserbad auf 80°C erwärmt, so dass unveränderter Isoamylalkohol und durch Reaktion gebildetes Wasser kondensiert werden, während Olefine und weitere niedrigsiedende flüssige Substanzen, indem sie durch über Erhitzer (6) einlaufendes heißes Wasser in Kühler (VI), von aussen her gewärmt werden, aufsteigen und anschliessend in Kühler stark abgekühlt und in Sammler (VIII) angesammelt werden.

Gase werden über Messer mengenmässig erfasst und in Sammler aufgefangen. Als die Gesamtmenge

der Probe eingetan und die Reaktion zum Abschluss gebracht wurde, wurde Stickstoffgas aus Zylinder ins Reaktionssystem eingedrückt, wodurch Reaktionsprodukte alle in Vorlage gebracht wurden, indem jeglicher Verlust weitgehend verhindert wurde.

Als Katalysator wurde das Gemisch aus 3 Teilen Zinksulfat $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ und 7 Teilen japanischer Säureerde herangezogen, welches mit zugesetztem 28%igen Ammoniakwasser angefeuchtet, zu Klumpen gemacht, bei 60°C 2 Std und dann bei 120°C 5 Std aufgetrocknet, anschliessend in Reaktionsrohr eingepackt und durch 1 stündige Erhitzung bei 500°C aktiviert wurde.

Als Probe wurde handelsübliche Ware Isoamylalkohol abdestilliert, deren Fraktion bei Sdp 127~130°C angesammelt wurde.

Bei vorliegendem Versuche wurde darauf Wert gelegt, die Reaktionstemperatur bei 350±5°C zu erhalten. In der Wirklichkeit gelang es uns daher, während der für Reagieren der ganzen Probenmenge von 4800 ccm benötigten Dauer von 115 Std und 50 Min die Temperatur bei 350±3°C zu sichern.

Durchmesser eines Teilchens vom
Katalysator.....durchschnittlich 6 mm
Gesamtpackungsmenge des
Katalysators.....1.505 kg, 1.723.9 ccm
Durchlaufgeschwindigkeit der
Proben.....41.44 ccm/Std
Raumgeschwindigkeit.....1.44 ccm/Min

Versuchsergebnisse

Nach der von uns vorgeschlagenen Methode* wurde die Typenanalyse an rohen Olefinen vorgenommen, deren Ergebnissen in Tabelle I, II, aufgestellt. Daraufhin wurde durch das Silicagel-Adsorptionsverfahren gesättigter Kohlenwasserstoff getrennt und die Gewinnung der reinen Olefinen vorgenommen. Zu diesem Zweck wurden 200 gm Silicagel** in das Adsorptions-Trennungsrohr eingepackt, darauf 80 ccm rohe Olefine zugegeben. Der Ansatz wurde unter

* Hierbei handelt es sich um ein für Leichtöl-Produkte von Steinkohlenteer anwendbares, durch Modifizierung der FIA-Methode von neuem ausgearbeitetes Verfahren, welches noch später bekanntgegeben wird.

** Tokai Gel F. I. Das Von der Fa. Tokai Kagaku Kogyo K. K. hergestellte, mit dem Olefin-Polymerisation verhindern Vermögen versehne, für die Chromatographie einsetzbare Silica-gel.

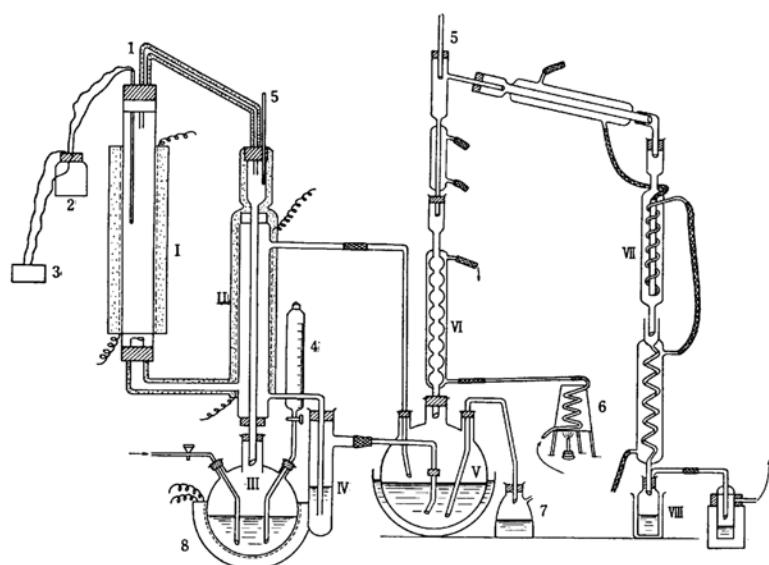


Abb. 1

I.....Reaktionsrohr,	Aussendurchmesser	70 mm
	Innendurchmesser	60 mm
	Länge	800 mm
Elektrisch zu erhitzender Reaktionsrohrteil	Länge	610 mm
Wärmeaustauscher,	Aussendurchmesser	120 mm
II.....Wärmeaustauscher,	Innendurchmesser	12 mm
	Ausserdurchmesser	43 mm
	Länge	430 mm
III.....Verdampfer,	Kapazität	300 ccm
IV.....Vorlage,	Durchmesser,	30 mm
	Länge	210 mm
V.....Trennungsvorlage für unveränderten Alkohol und für Wasser, Kapazität 300 ccm		
VI, VII.....Kühler		
VIII.....Vorlage für rohe Olefine.		
(1).....Thermoelement		
(2).....		
(3).....Pyrometer		
(4).....Messzylinder von 100 ccm Kapazität mit Skalen.		
(5).....Thermometer		
(6).....Heizkörper für zirkulierendes Wasser		
(7).....Vorrichtung für Entnahme des unveränderten Alkohols und Wassers.		
(8).....Falltür.		

TABELLE I. AUFSTELLUNG DER REAKTIONSPRODUKTE BEIM ANSATZ VON 4800 ccm ALKOHOL

	Ausbeute ccm	Prozentuale Ausbeute, %		n_{D}^{20}
		benzogen auf Probenmenge	bezogen auf aktuell reagierte Probenmenge	
Rohe Olefine	2988	62.25	75.55	1.3849
Wasser	575	11.98	14.53	
hochsiedende Produkte	30	0.63	0.76	
Wasermenge, kondensiert in Wärmeaustauscher	10	0.21	0.25	
gebildete Gasmenge	319.6 l.		14.3 Mol.	
unveränderter Alkohol	845	17.6		

TABELLE II. ANALYTISCHE ERGEBNISSE ROHER OLEFINE

Versuchsnummer	1	2	Mittelwert
gesättigter Kohlenwasserstoff, %	2.33	2.38	2.35
Olefine, %	97.67	97.62	97.65

TABELLE III. ERGEBNISSE DER ADSORPTIONSBEHANDLUNG FÜR ROHE OLEFINE

Male der Versuche	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SO-(I), ccm	11.5	10	10	11	9.5	10	10.5	10.4	10.5	11	10	10	11
rein Olefin-(I), ccm	63.5	64.5	65.5	64	65.5	63	66.5	66.8	63.5	61.5	64	64.5	63.3
OA-(I), ccm	5.5	5	7.5	6.5	5.5	6	5.3	5	7	6	6	5.5	5.2

SO: Gemisch des gesättigten Kohlenwasserstoffs mit Olefin.

OA: Gemisch des Olefins mit Äthanol.

TABELLE IV. ERGEBNISSE DER ADSORPTIONS-REINIGUNG DES GEMISCHES AUS GESETZTIGEN KOHLENWASSERSTOFFEN UND OLEFINE SO-(I)

Male der Versuche	1	2	3	4	5
getrennte stoffe	SO-(II), ccm	19.5	20	20	20
	rein Olefine (II), ccm	37.5	36	36.5	36.5
	OA-(II), ccm	3.5	4	3.5	3.5

TABELLE V. GASCHROMATOGRAPHIE DER OLEFINEN

Probenzeichen	Bestandteile, %				
	A	B	C	E	F
O-(I)	3.3	8.1	14.7	74.2	Spur
O-(II)	0.8	11.2	18.4	69.6	
O-(III)	0.7	14.9	23.0	61.1	
O-(IV)	0.8	22.9	22.9	53.3	

TABELLE VI. ERSTE PRÜFUNGSERGEBNISSE VON OLEFINE O-I

Nummer	Temperatur, °C	Destillate	Menge, ccm	n_D^{20} (t=15)	Prozentuale Verhältnis der Bestandteile				
					A, %	B, %	C, %	E, %	F, %
1	18 ~19.5		6	1.3672	0.5	98.4	1.1	—	—
2	19.5~20		11.5	—	—	92.7	7.3	—	—
3	20 ~28		24	1.3722	1.5	44.6	53.9	—	—
4	28 ~29		11.5	—	2.3	11.5	86.2	—	—
5	29 ~30		21	1.3779	0.9	1.9	96.2	—	0.9
6	30 ~31		57	—	0.5	0.5	84	13.5	1.5
7	31 ~35		60	—	—	—	35.3	63.9	0.8
8	35 ~36.2		21.5	—	—	—	16.3	82.9	0.8
9	36.2		20	1.3865	—	—	9.4	90.3	0.3
10	36.2~36.8		73.5	1.3870	—	—	3.2	96.8	—
11	36.8		36	1.3872	—	—	2.4	97.6	—
12a	36.8		38	1.3873	—	—	1.6	98.4	—
12b	36.8~36.9		31.5	1.3873	—	—	0.8	99.2	—
13	36.9		101	1.3875	—	—	—	100	—
14	36.9~37		40.5	“	—	—	—	100	—
15	37		50	“	—	—	—	100	—
16	37 ~37.1		10	“	—	—	—	100	—
Rückstand			14						
Summe			627, 78.4%						

Anwendung des Äthanols der Austauschentwicklung unterzogen. Tabelle III zeigt die Reinigungsergebnisse.

Dann wurde 60 ccm von dem auf diese Weise erhaltenen SO-(I) weiter abpipettiert und in das mit 200 g Silica-gel eingepackte Rohr eingegossen. Mit Äthanol wurde die Austauschentwicklung ausgeführt. Die erhaltenen

Ergebnisse sind in Tabelle IV aufgestellt. Dieses Reinigungsverfahren wurde weiter wiederholt und die Ergebnisse sind in Abb. aufgestellt. Da die Olefine hinsichtlich ihrer Brechungssindizien Zusammensetzungsmässige Ähnlichkeit zu zeigen schienen, wurde sie gaschromatographisch auf ihre Zusammensetzung untersucht (Tabelle V).

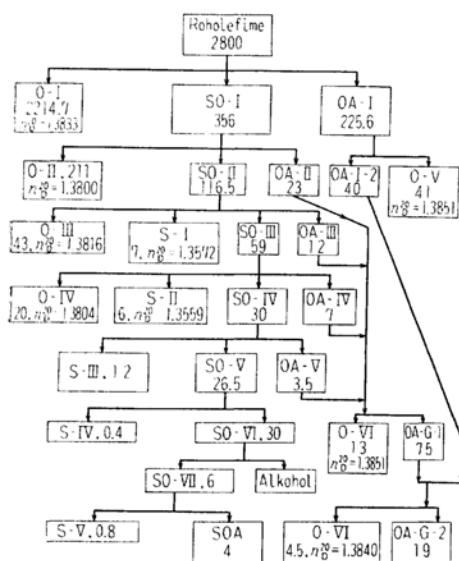


Abb. 2.*

* Nummer in ccm, S: gesättigte Kohlenwasserstoffe, O: Olefine.
Gesamtsumme S: 15.4 ccm, O: 2547.2 ccm.

Wie aus Tabelle V ersichtlich, hat die Probe O-(I) im Vergleich mit drei weiteren Proben

anderes Mischverhältnis der Bestandteile aufgezeigt. Dementsprechend wurde darauf eingestellt, dass Olefin O-(I) alleine, O-(II), O-(III) und O-(IV) gemeinsam, auch O-(V), O-(VI), und O-(VIII) gemeinsam, gruppenweise gesondert destilliert werden. Um aber noch festzustellen, wurden die durch vorherige Destillation erhaltenen Fraktionen gaschromatographisch analysiert und der Verbreitungszustand der Bestandteile untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI verzeichnet. Es wurde dabei erkannt, dass die drei Bestandteile B, C und E vorwiegend vorhanden sind, wobei die Beziehung der Siedepunkte auf Gehaltsmenge klar vortritt.

Von diesen Fraktionen sind diejenigen mit Sdp 36.9~37.1°C 100%ig reine E-Bestandteile, deren Brechnungsindies mit den Literaturangabe, von Trimethyläthylen $n_D^{20}=1.3874$, 1.3876 identisch ist.

Wegen weiterer Feststellung dieser Annahme wurde das Infrarot-Absorptionsspektrum gemessen. Dabei liess es sich finden, dass, wie Abb. 3 zeigt, das ganze Bild mit Standardsbild des 2-Methyl-2-buten übereinstimmt und die spezifische Absorptionswellenlänge $12.53\text{ }\mu$ für $\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ Type intensiv auftritt. Dadurch

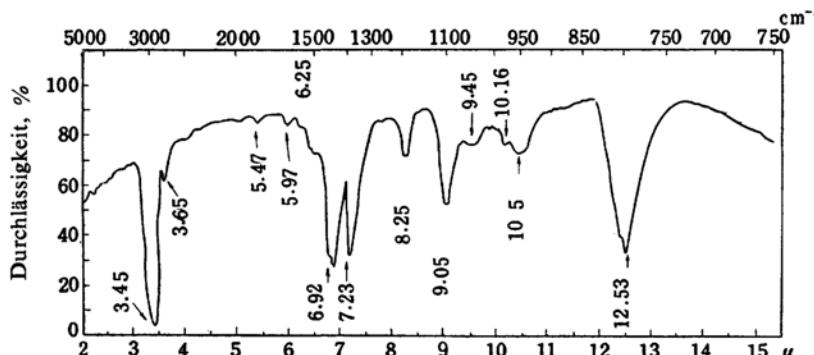


Abb. 2. Infrarot-Absorptionsspektrum von Fraktion Nr. 14.

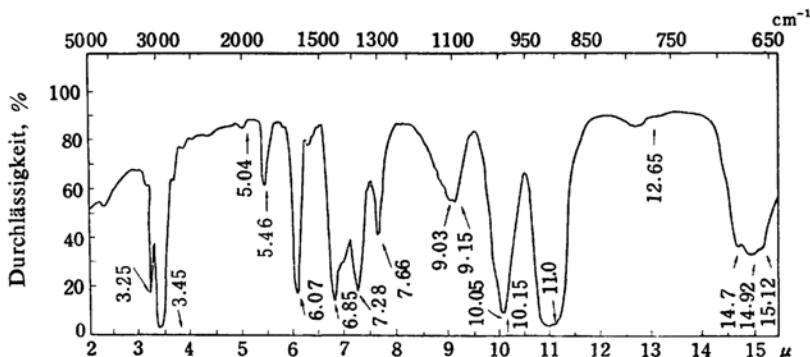


Abb. 3. Infrarot-Absorptionsspektrum von B-Bestandteil.

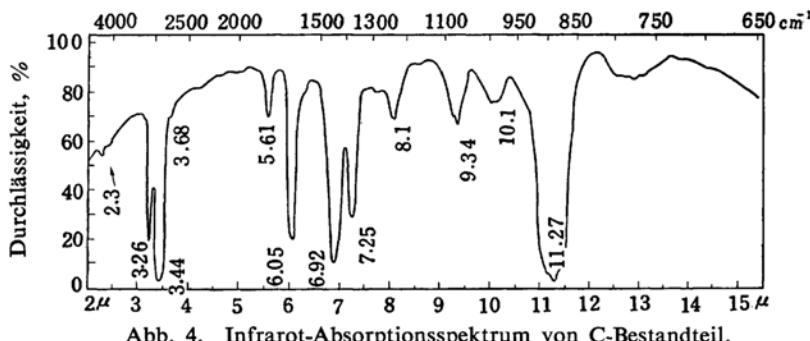


Abb. 4. Infrarot-Absorptionsspektrum von C-Bestandteil.

ist entschieden worden, dass der Bestandteil E Trimethyläthylen darstellt.

Die erste Fraktion, Sdp 18~19.5°C, zeigte das Brechungsindies, welches mit der Literaturangabe von 3-methyl-1-butene $n_D^{25} = 1.3677$ übereinstimmt. Ausserdem zeigten die Messungen des Infrarot - Absorptionsspektrums (Abb. 4) einwandfreie Übereinstimmung mit dem Standardsbild für 3-Methyl-1-butene. Als

spezifische Absorptionswellenlänge von $\begin{array}{c} R \\ | \\ C=CH_2 \\ | \\ H \end{array}$

$=CH_2$ sind die Werte von $10.05 \pm 0.02 \mu$, und $10.98 \pm 0.02 \mu$ nach K. E. Kitson und $10.98 \pm 0.02 \mu$ nach J. A. Anderson oder $10.95 \pm 0.02 \mu$ nach E. L. Sailer angegeben und diese alle sind auch in unserem Bild als intensive Absorptionen aufgetreten. Demnach haben wir entschieden, dass der Bestandteil B 3-Methyl-1-butene ist. Im Infrarot-Absorptionsspektrum (Abb. 4) der Fraktion Nr. 5 tritt die

spezifische Absorption, 11.27μ , fur $\begin{array}{c} R \\ | \\ C=CH_2 \\ | \\ R \end{array}$

intensiv auf. Ausserdem stimmt das genze Spektraldiagramm mit dem Standardsdiagramm von Methyläthyläthylen einwandfrei überein. Aus dieser Tatsache und dem Messwerte von Brechungsindies ist entscheiden, dass der C-Bestandteil Methyläthyläthylen darstellt.

Die in Tabelle VI aufgezeichneten gaschromatographischen Analysenergebnisse zu grunde nehmend, wurde mengenmässige Verteilung der einzelnen Bestandteile in den einzelnen Fraktionen rechnerisch festgestellt. Kurz gefasst, gaschromatographische und infrarot-absorptionsspektrale Analyse an den durch Feindestillation fraktionierten Destillaten hat ergeben, dass die durch Silicagel-Adsorption gereinigten Olefine folgende Zusammensetzung besitzen: Trimethyläthylen 74.77, Methyläthyläthylen 19.96, Isopropyläthylen 4.78, und Olefine von unbekannter Konstitution 0.49%.

Dann wurden die Olefine O-(II), O-(III) und O-(IV), deren Brechungsindizien einander nähern, zusammengebracht und der Feindestillation unterzogen. Gaschromatographische Analyse an den Fraktionen ergaben die Resultaten in Tabelle VII.

Die Zusammensetzung von reinem Olefin in dem Gemisch aus O-(II), O-(III) und O-(IV), war wie folgt: Trimethyläthylen 65.98, Methyläthyläthylen 21.95, Isopropyläthylen 11.63, und Unbekannte Olefin 0.44%.

Die Zusammensetzung von reinem Olefin in dem, Gemisch aus O-(V), O-(VI) und O-(VII), war von Tabelle VIII errechnet wie folgt: Trimethyläthylen 66.35, Methyläthyläthylen 30.17, Isopropyläthylen 0.43, und unbekannte Olefin 3.05%.

TABELLE VII. ERGEBNISSE DER FEINDESTILLATION AN REINEN OLEFINEN

Fraktion					Ergebnisse der gaschromatographische Analyse			
	Nummer	Temperatur, °C	Menge, ccm	n_D^{20}	A, %	B, %	C, %	E, %
1	19.9~20	6	1.3644	—	100	—	—	—
2	20	6	1.3645	—	100	—	—	—
3	20.1~29.5	14	1.3680	4.5	53.6	42	—	—
4	29.5~30	9	1.3759	1.2	1.8	97.1	—	—
5	30 ~30.1	9	1.3778	0.2	spur	99.8	—	—
6	30.1~35.2	17	1.3808	—	—	50	50	—
7	35.2~36.6	20	1.3848	—	—	11.1	88.9	—
8	36.6~36.9	22	1.3857	—	—	7.6	92.4	—
9	36.9~37	35	1.3803	—	—	3.3	96.7	—
10	37	37	1.3872	—	—	—	100	—
Rückstand		14	1.3921					

TABELLE VIII. ERGEBNISSE DER FEINDESTILLATION AN REINEN OLEFINE-GEMISCH VON O-(V), O-(VI) UND O-(VII)

Nummer	Temperatur, °C	Menge, ccm	n_D^{20}	Ergebnisse von Gaschromatographie, %				
				A	B	C	E	F
1	26.9~30.2	4	1.3807	spur	1.9	94.9	—	3.2
2	30.2~35.5	4	1.3872	—	spur	33.3	59.1	7.4
3	35.5~36.3	3	1.3882	—	—	spur	97.1	2.9
4	36.3~36.6	4	1.3886	—	—	—	100	—
5	36.6	2	1.3889	—	—	—	100	—
Rückstand, ccm		8	1.3919					

TABELLE IX. ERGEBNISSE DER DESTILLATION VOM DURCH REAKTION GEBILDETOEN WASSER

Einteilung	Temperatur °C	Menge ccm	Fraktionen			Spezifikation	Anmerkung
			obere Schicht (organische Phase) ccm	unter Schicht (Wasser-Phase) ccm			
1	67~68	3.9	3.7	0.2		Destillation unter normalem Druck.	
2	80~94	64.1	6.1	58		unter gering vermindertem Druck destilliert.	
3	94~95	370	370	—		gleichmässige Flüssigkeit.	
4	95~96	98	98	—			
5	97~99	11	11	—			
6	Rückstand	1	1	—			
Summe		548	489.8	58.2			

Untersuchung auf das durch Reaktion gebildete Wasser.—Von dem durch Reaktion gebildeten Wasser wurden 550 ccm genommen und destilliert. Verlauf der Destillation und Eigenschaften der Fraktionen sind in Tabelle IX aufgestellt.

Die Fraktionen von Nr. 3 bis 5 waren homogene Flüssigkeiten, enthielten kein Wasser, verhielten den Schiff'schen Reagenz äusserst indifferent.

Bei den Fraktionen Nr. 1 und 2, die der Schiff'schen Reagenz intensiv positiv waren, wurde ihre organische Phase mit *p*-Nitrophenylhydrazin einwirken gelassen.

Von 0.2 ccm der Fraktion Nr. 1 wurden 275 mg *p*-Nitrophenylhydrazon Schmp 101.5~104°C, und von 0.5 ccm der Fraktion Nr. 2 619 mg derselben, aber Schmp 103~108°C, erhalten. Nach Umkristallisation wandelte sich das Vordere in Schmp 105.5~110°C, und das Letztere in Schmp 105~108°C um. Die Beiden wurden durch die Mischschmelzpunktsbestimmung als Isovaleraldehyd mit Sicherheit festgestellt.

Thermodynamische Betrachtung über Isomerisationsgleichgewicht und Zusammenfassung.—Mit der Absicht, aus Isoamylalkohol die vorwiegend aus Trimethyläthylen bestehenden Olefine kontinuierlich zu fabrizieren, wurde das Gas-Phase Verfahren erforscht.

Zuerst wurden Katalysatoren aus 15 Sorten Substanzen ausgearbeitet, indem diese entweder als Einzelkörper oder als Kombination einge-

setzt wurden. In 122 Versuchen wurde auf das katalytische Vermögen gründlich untersucht. Dabei haben wir den geeignetesten Katalysator in der Zinksulfat-japanischer Säureerde-Kombination gefunden. Dieser besteht aus 3 Teilen Zinksulfats und 7 Teilen japanischer Säureerde. Dieser Ansatz wird unter Zusatz von Ammoniak angeteigt, zu Kugeln verarbeitet, und aktiviert. Das auf diese Weise behandelte Material entwickelt ausgezeichnetes katalytisches Vermögen und zeigt auch nach 246 Std langem kontinuierlichem Einsatz und Behandlung des 52 betragenden Alkohol-Durchsatzes fast kein Nachlassen an der Wirkung.

Unter Anwendung der Reaktionsröhre von mittelgrossem und grossem Format wurden 290 Male Versuche angestellt, um die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden. Die durch

TABELLE X. VERGLEICH DER MEHREREN VERSUCHSERGEBNISSE VON HOHEN AUSBEUTEN

Reaktions-temperatur °C	Ausbeute in % der einzelnen Fraktionen			
	~30°C	30~35°C	35~41°C	Summe
330~360	4.6	17.7	67	89.3
330~350	4.0	16.2	67	87.2
285~345	0.7	22.6	67.8	91.1
350~370	2.1	18.9	70	91.0
360~390	3.7	18.3	72.5	94.5
300~315	0	17.3	75.2	92.5

Reaktion erhaltenen rohen Olefine wurden einfach hinsichtlich der Siedepunkte in drei Gruppen eingeteilt, deren Ausbeute festgestellt wurde. Mehrere Sorten mit hohen Ausbeuten wurden beispielsweise in Tabelle X aufgestellt.

Daraus ist die Beurteilung entstanden, dass bei Fabrikation des Trimethyläthylen aus Isoamylalkohol die Ausführung der Reaktion bei 350°C und dergleichen die optimalen Ergebnisse ergibt. Darauf wurde die Reaktion von 4800 ccm Isoamylalkohol bei 350±3°C vorgenommen. Die dabei erhaltenen Reaktionsprodukte wurden durch solche verschiedene Methoden wie Fluoreszenz-Indikator Adsorptionsanalyse, Feindestillation, Infrarot-Absorptionsspektrum, Gaschromatographie usw., auf ihre Bestandteile geprüft, und zwar mit folgenden Ergebnissen: Trimethyläthylen, 74.77~75.14, Methyläthylen, 19.96~20.06, und Isopropyläthylen, 4.78~4.80%.

Für diese dreien Olefine sind schon von Kistiaskowsky²⁾ zuverlässige thermodynamische Ergebnisse vorgebracht worden. Wir haben anhand dieser Ergebnisse nach folgender Formel theoretische Werte des Isomerisationsgleichgewichtes für die vorliegende Reaktion zu bildende Olefine gesucht.

$$\Delta F = -RT \ln K$$

worin ΔF : Innere Energie, R : Gaskonstante, K : Gleichgewichtskonstante, T : Absolute Temperatur.

Für ΔF haben wir die folgende von Kistiaskowsky gefundene Hydrierungswärme herangezogen.

	$-\Delta F$ (Cal./Mol.)	K bei 350°C
Trimethyläthylen-Methyläthylen	1571	3.56
Trimethyläthylen-Isopropyläthylen	3416	15.8
Methyläthylen-Isopropyläthylen	1845	4.44

Aus diesen Ergebnissen wird das theoretische prozentuale Verhältnis der Bildung für die Dreien wie folgt abgeleitet:

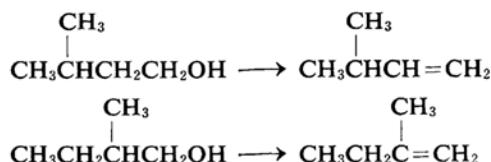
	Theoretische Werte (bei 350°C), %	Experimentelle Werte (bei 350°C), %
Trimethyläthylen	74.45	75.14
Methyläthylen	20.91	20.06
Isopropyläthylen	4.64	4.80

Es ist sehr interessant, dass die genannten theoretischen Werte mit den von uns experimentell erhaltenen Ergebnissen ganz einwandfrei übereinstimmen. Diese Tatsache dürfte eine interessante Hinweisung auf den

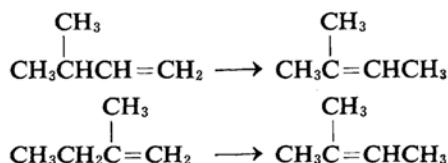
Mechanismus dieser Reaktion und die Eigenschaften des Katalysators, geben.

Das Bildungsverhältnis von den durch diese Arbeit erhaltenen Olefinen ist nämlich mit dem thermodynamisch zu findenden Verhältnis identisch. Mit anderen Worten, das stimmt mit dem thermodynamisch zu findenden stabilen Gleichgewichtszustand der Isomerisation überein. Die herrschende Annahme ist es, dass der Hauptbestandteil des zu entwässernden Isoamylalkohols Isobutylcarbinol sei, während die Gehalte an *gem*-Methyläthylenlalkohol geringfügig seien.

Wenn die Entwässerung ohne Isomerisationsreaktion erfolgt, würde aus Isobutylcarbinol Isopropyläthylen und aus *gem*-Methyläthylenlalkohol Methyläthylen gebildet.



Da nun Isopropyläthylen und Methyläthylen ebenfalls die Isomerisation in Trimethyläthylen mit sich bringen, entstehen die folgenden Formeln.



Nun wird die Orientierung dieser Isomerisation im allgemeinen thermodynamisch bedingt. Mit anderen Worten, dies besagt, dass das Unstabile ins Stabile isomerisiert wird. Die Reihenfolge der Stabilität ist nach Kistiaskowsky wie folgendes: Trimethyläthylen > Methyläthylen > Isopropyläthylen. Wenn diese Stabilität elektronentheoretisch betrachtet wird, so ist sie abhängig von dem Hyperkonjugationseffekt, wie Ingold³⁾ bereits erwähnt. Somit ist die Annahme der Isomerisation von Isopropyläthylen in Trimethyläthylen und von Isopropyläthylen in Methyläthylen begründet.

Wenn jetzt ein anderer Gesichtspunkt genommen wird, nämlich über das Isomerisationsvermögen des Katalysators Betrachtung geübt wird, so ist es zu sagen, dass derjenige Katalysator, der Theorie übereinstimmende Isomerisationsverhältnis aufzeigt, der Ausgezeichnete ist. Die Tatsache, dass das Isomerisationsverhältnis mit dem theoretischen

2) G. B. Kistiaskowsky et al., *J. Am. Chem. Soc.* 57, 65, 876 (1935); 58, 137, 146 (1936); 59, 831 (1937).

3) M. L. Dhar, E. D. Hughes, C. K. Ingold, A. M. M. Mandour, G. A. Mow and L. I. Woolf, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2093.

Zahlenwert identisch ist, wie es bei der vorliegenden Arbeit der Fall ist, liefert den Beweis dafür, dass das dabei eingesetzte Zinksulfat ausgezeichnetes katalytisches Vermögen bei Entwässerungsisomerisation ausübt.

Aus den obigen Betrachtungen ist es anzunehmen, dass bei der vorliegenden Entwässerungsisomerisation das thermodynamische Isomerisationsgleichgewicht erreicht worden ist, indem unabhängig von Verunreinigungen

des zu entwässernden Alkohols die gebildeten Olefine isomerisiert werden (obgleich es unklar ist, ob die Isomerisierung gleichzeitig mit der Entwässerung oder erst nach der erfolgten Bildung der Olefine geschieht).

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