

den gegebenen Versuchsbedingungen (siehe Teil III B 1 und 2).  
Es soll im folgenden über die Ergebnisse unserer Versuche berichtet werden.

## II. Die Versuchsbedingungen.

Ein Alkohol bzw. eine Lösung eines Alkohols in indifferenten Lösungsmitteln wird mit einem  $O_2H_2$ -CO-Gas-Gemisch bei einem Druck von ca. 30 Atm. und einer Temperatur von 150 bis 180°C durch einen mit Kontaksubstanz gefüllten Rieselofen gepumpt.

Die hier angeführten Versuche wurden sämtlich mit Nutano 1 ausgeführt, da er infolge des Verlaufs der Dampfdruckkurve für unsere Versuche besonders geeignet war (vgl. S. 8).

### 1.) Der Rieselofen.

Der Aufbau der Rieselöfen und das Rieselofenverfahren selbst werden eingehend in dem Bericht von Dr. WESCHKY vom 20.7.1940 beschrieben.

Wir haben zu unseren Versuchen Rieselöfen folgender Art:

- 1.) Einen Rieselofen von 2 m Länge und einem freien Rauminhalt von ca. 800  $cm^3$ . Er ist ausgestattet mit elektrischer Heizung und Temperaturmessung. Der Alkohol und das Gasgemisch werden am Kopf des Ofens eingeleitet, der Austrag wird am unteren Ende des Ofens abgelassen. Die Durchlaufgeschwindigkeit des Alkohols betrug bei unseren Versuchen ca. 100  $cm^3$ /Std., die des Mischgases etwa 10 l/Std.

Unsere Versuche zeigten, dass dieser Ofen für die Acrylesterdarstellung - unter den angewandten Versuchsbedingungen - wenig brauchbar ist. Wir haben mit gleichen Reaktionsbedingungen bei Anwendung eines kleinen Rieselofens von ca. 800  $cm^3$  Inhalt keine, bei Benutzung eines grösseren Ofens von ca. 7000  $cm^3$  Inhalt (5 m Länge) gute Esterausbeuten erzielen können (Näheres siehe Teil III B 1).

Durchschlag

2.) Einen Rieselofen von 5 m Länge und einem freien Rauminhalt von etwa  $7000 \text{ cm}^3$  von der gleichen Konstruktion wie der des kleinen Ofens, jedoch mit dem Unterschied, dass die elektrische Heizung in 3 "Etagen", von denen jede einzelne für sich regulierbar ist, unterteilt ist, was grosse Vorteile bietet. Wir arbeiteten mit Durchlaufgeschwindigkeiten des Alkohols von ca.  $150 - 200 \text{ cm}^3/\text{Std.}$  und einem Abgasstrom von etwa  $10 - 20 \text{ l}/\text{Std.}$ . Die in unserem Bericht diskutierten Versuche sind hauptsächlich in diesem Ofen gefahren worden (Bau 6, Rieselofen No. 26).

3.) Einen Rieselofen von  $3000 \text{ cm}^3$  Inhalt, der ebenso konstruiert und brauchbar ist wie der unter 2.) genannte.

Neben den Rieselofenversuchen wurden laufend Untersuchungen mit Schüttelbälbchen von  $0,2 \text{ l}$  Inhalt durchgeführt, die den Zweck hatten, richtunggebende Hinweise für die grösseren Rieselofenversuche zu geben.

## 2.) Kontakte und Kontaktträger.

### Kontakte:

Der Rieselofen wurde gefüllt mit einem auf einer Trägermasse ausgezogenen Nickel- bzw. Nickelsalzkontakt, dessen Konzentration, bezogen auf Ni, durchschnittlich 2 bis 4% betrug. Es wurden folgende Kontakte auf ihre katalytische Wirksamkeit geprüft:

- 1.) NiO und Ni-Metall (siehe Teil III A);
- 2.)  $\text{NiBr}_2$  (siehe Teil III B 1 b);
- 3.) Nickelbromid-Komplexverbindungen 2) (siehe Teil III B 1 c):
  - 1 Mol  $\text{NiBr}_2$  ·  $\frac{1}{2}$  Mol o-Aminophenol,
  - ~~1 Mol  $\text{NiBr}_2$  · 1 Mol  $\beta$ -Naphthol,~~
  - 1 Mol  $\text{NiBr}_2$  ·  $\frac{3}{2}$  Mol Methylbenzoxazol,
  - 1 Mol  $\text{NiBr}_2$  ·  $\frac{2}{3}$  Mol  $\beta$ -Aminonaphthol,

2) Die folgenden Nickel-Komplexsalze wurden von Herrn Dr. REINDL vorgeschlagen.

Durchschlag

- 1 Mol  $\text{NiBr}_2$  • 3 Mol Äthylendiamin,  
1 Mol  $\text{NiBr}_2$  • 2 Mol Salicylaldehyd • 2 Mol Phenylendiamin,  
1 Mol  $\text{NiBr}_2$  • 6 Mol Phenol,  
1 Mol  $\text{NiBr}_2$  • 3 Mol Phenylendiamin.

Ausserdem wurden verwendet  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_{2,3a}$  und das Nickelsalz des Salicylaldehyd-o-phenylendiamins.

Die erwähnten, schwerlöslichen Nickelkomplexsalze wurden auf der Trägermasse dargestellt derart, dass die einzelnen Komponenten des Komplexes in Methanol, Äthanol oder Wasser gelöst und nacheinander bei Wasserbadtemperatur auf den Kontaktträger aufgezogen wurden, sodass der schwerlösliche Nickelkomplex direkt auf dem Träger niedergeschlagen wurde. Die Kontaktmasse wurde anschliessend ca. 48 Std. bei 110 bis 120°C getrocknet<sup>1)</sup>.

Analytische Untersuchungen ergaben, dass bei den unter 3.) angeführten Komplexsalzen Ni und  $\text{Br}_2$  nicht exakt in äquivalenten Mengen in der Kontaktmasse nachzuweisen waren, sondern meist etwa 10 bis 20% der nach dem Formelgewicht  $\text{NiBr}_2$  berechneten theoretischen Menge Brom - wahrscheinlich infolge  $\text{HBr}$ -Abspaltung bei der Darstellung des Komplexes - zu wenig gefunden wurde.

#### Kontaktträger.

Die Nickelkontakte wurden, wie bereits erwähnt, auf Trägermassen aufgezogen, von denen wir folgende verwendeten:

##### 1.) Bimsstein.

Korngrösse ca. 3 - 6 mm. Der Träger ist infolge seiner grossen Porosität, die ein zu schnelles mechanisches Abwaschen des wirksamen Kontaktes durch die Flüssigkeit - auch im

3) Trockenseit- und Temperatur sind für die Acrylester-Au-  
beuten von nicht geringer Bedeutung, wie noch geseigt  
den wird (siehe Teil III B 1).

3a) Die genaue chemische Konstitution dieser Komplexsalze  
aus Zeitmangel nicht ermittelt werden.

**Durchschlag**

Innern der Bimssteine - zur Folge hat, für unsere Versuche unbrauchbar. Die Saugfähigkeit der Trägermasse ist relativ gering; sie beträgt ca.  $620 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  (vergl. Kieselstränge) pro 1 Kontaktmasse.

### 2.) Kieselgel.

Korngrösse 3 - 6 mm. Dieser Träger erwies sich als wenig brauchbar, da er leicht mechanisch zertrümmert wird und Ofenverstopfungen hervorruft. Auch die "Acetylenersetzung" im Ofen wird wahrscheinlich begünstigt.

### 3.) Tonscherben.

Korngrösse 2 - 6 mm. Die mechanische Beständigkeit derselben ist sehr gut, die Saugfähigkeit dagegen mässig:  $650 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}/1$  Kontaktmasse. Der Träger ist für unsere Zwecke gut geeignet.

### 4.) Kieselstränge.

3 - 5 mm Korngrösse. Dieser Kontaktträger zeigte sich als der beste in Bezug auf Saugfähigkeit, mechanische Beständigkeit u.s.w.

Die zunächst gelieferten Sorten waren zu weich; es wurde beobachtet, dass nach 2 bis 3 Tagen Versuchsdauer ca. 20% der Kontaktmasse pulverförmig zerfallen war und mit den Austrägen aus dem Ofen gespült wurden.

Kieselstränge, deren Eigenschaften den Anforderungen der Butindiolfabrikation genügten, waren auch für die Acrylsäure-Ester-Darstellung brauchbar.

Die Untersuchungen mit den Trägersubstanzen sind noch nicht abgeschlossen.

### 3.) Temperatur- und Druckbedingungen.

Der grössere Teil der Rieselofenversuche mit  $\text{NiBr}_2$  und seinen

30) Bei Zimmertemperatur geprüft.

Durchschlag

Komplexsalzen als Katalysator wurde in einem Temperaturintervall von 150 bis 160°C gefahren. Unterhalb einer Temperatur von 150°C wird die Acrylsäure-Ester-Bildung sehr gering. Die Versuche mit  $Ni(BF_4)_2$  als Kontakt wurden bei 195 bis 200°C durchgeführt, da bei tieferen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering war. Die Rieselöfen arbeiten bei einem Gesamtdruck von ca. 28 bis 30 Atm., dem Leitungsdruck des aufgesetzten Mischgases. Die Zusammensetzung des Mischgases war bei allen Versuchen die gleiche ( $CO:C_2H_2 = 1:1$ ). Die Partialdrücke des CO bzw. des  $C_2H_2$  betragen durchschnittlich bei einem Teildruck der Flüssigkeitskomponenten Butanol und Ester von etwa 10 bis 14 Atm., ca. 10 bis 18 Atm.

Die Anwendung höherer Mischgasdrücke war nicht möglich-

1.) infolge der mit steigendem Druck wachsenden Explosionsgefahr 4)

2.) wegen der nach  $K = \frac{x_0^4}{a-x_0}$  mit der 4. Potenz des  $CO$ -Partialdruckes steigenden  $Ni(CO)_4$ -Bildung 5)

$x_0$  = CO-Partialdruck  
 $a$  =  $Ni(CO)_4$  - "  
 $K$  = Gleichgewichtskonstante

mit der 4. Potenz des  $CO$ -Partialdruckes steigenden  $Ni(CO)_4$ -Bildung 5)

4. Der Zulauf.

Als Zulauf wurde für unsere Rieselöfenversuche durchweg n-Butanol verwendet, dessen Partialdruck bei 170°C ca. 4 - 6 Atm. beträgt. Der Alkohol wurde aus der Fabrik bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Bei einigen Versuchen wurde dem Alkohol ca. 0,1%  $HgCl_2$  und andere anorganische Salze in geringen Mengen zugesetzt (siehe Teil III B 1 b). Die Versuche mit Zusätzen von organischen indifferenten Flüssigkeiten sind noch im Gange.

Von der Verwendung anderer höherer oder niederer aliphatischer Alkohole mussten wir, um die Versuchsbedingungen nicht gänzlich

- 4) Die Explosionsbedingungen unserer Gasgemische im Rieselofen sind noch nicht genau bekannt. Vers. darüber sind im Gange
- 5) Vgl. auch Bericht über die Wirkung von  $Ni(CO)_4$  von Dr. K. MERKEL v. 20.2.41

in anderer Richtung variieren zu müssen, absehen.

### 5.) Durchführung der Versuche.

Mit einer Druckpumpe wurde der Alkohol aus einer Bürette kontinuierlich in den Riesselofen gepumpt und am unteren Teil des Ofens mit Hilfe eines Druckabscheiders laufend der flüssige, den Alkohol und Ester enthaltende Ofenausstrag abgelassen. Es wurden bei allen Versuchen die Austräge von 4 Stunden in einem Gefäß vereint und diese weiter untersucht (siehe auch Fig. 3 und Tabl. 1).

Unser Hauptinteresse bei der Untersuchung der Austräge, die laufend in Labor. destilliert und aufgearbeitet wurden, galt:

- 1.) der Bestimmung des Estergehaltes
- 2.) der Bestimmung des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gehaltes
- 3.) der Gesamt-Nickel- und Brombestimmung.

Daneben wurden in den festen Rückständen der Austräge Ni, Br, C, O, H und N bestimmt, ebenso der Ni- und Br-Gehalt der Kontaktsmassen vor und nach den Versuchen (vgl. Teil III B 3 c).

#### Zu 1.)

Die rohen Ofenausträge und deren Destillate wurden durch Verseifen mit wässriger KOH laufend auf ihren Estergehalt untersucht. Verversuche mit Alkohol-Ester-Gemischen bekannten Estergehaltes ergaben, dass die nach unserer Methode aus den Verseifungszahlen gewonnenen Werte der Esterkonzentrationen bei einem Acryl-Estergehalt der Lösung von 2 - 10% mit einem Fehler von ca. 10%, bei höheren Estergehalten bis zu 90% mit einem solchen von etwa 5% behaftet sind.

Andere Bestimmungen des Acrylestergehaltes, wie Brom oder Hydroxalzahlen, wurden infolge Zeitmangels nicht ausgeführt.

Es sei erwähnt, dass bei der Umrechnung der Verseifungszahlen auf "Gewichtsprozentgehalt" der Lösung an Acrylsäurebutyl-Ester

Durchschlag

natürlich angenommen werden musste, dass als verseifbare Substanz nur der erwähnte Ester in dem Flüssigkeitsgemisch vorhanden ist, was die Methode mit einem Unsicherheitsfaktor belastet.

Ergebnis: Insele Probe der ...  
Zerlegung eine CO-Zerlegung ...  
Den Karbonylgehalt der rohen Ofenasträge, die wegen des hohen Karbonylgehalts von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in mit  $\text{CO}_2$  gekühlten Gefässen aufbewahrt wurden, liessen wir fortlaufend im Untersuchungslaboratorium ermitteln. Nach der in Untersuchungslaboratorium angewandten Methode wird  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  durch Bromlösung zerstört, das freie CO zu  $\text{CO}_2$  oxydiert und dieses als  $\text{BaCO}_3$  niedergeschlagen und gewogen. Wie noch erläutert werden wird (siehe Teil III B 2 c), versagt jedoch diese Methode der Karbonylbestimmung, besonders bei geringen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Konzentrationen der Austräge von weniger als 0,4% (vgl. Fig. 3 und 4). Nur bei solchen Ofenasträgen, deren Karbonylgehalt grösser als etwa 1% ist - Konzentrationen, die nur selten, etwa bei Verwendung von Ni-Metall-Kontakten, beobachtet wurden - kann die erwähnte Methode mit Erfolg angewendet werden.

Wir versuchten deshalb, durch Vakuumdestillation das  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  der Ofenasträge in mit  $\text{CO}_2$  gekühlten Vorlagen aufzufangen und die Karbonylkonzentration durch Titration festzustellen (siehe Teil III B 2 c). Nach dieser Methode gelang es uns, den Karbonylgehalt mit einem Fehler von ca. 20 - 30% zu ermitteln <sup>6)</sup>.

Eine wertvolle Ergänzung der quantitativen Karbonylbestimmung bildeten die Untersuchungsergebnisse der festen Rückstände der Ofenasträge (siehe Teil III B 3), in denen Ni und Brom analytisch bestimmt wurden. Wenn in diesen, durch langes Erhitzen im Vakuum auf ca. 150 bis 170°C gewonnenen Rückständen Ni und Brom in dem dem Formelgewicht  $\text{NiBr}_2$  entsprechenden Mengenverhältnis gefunden wurden, so war mit Sicherheit

6) Der Fehler der Karbonylbestimmung wird durch die teilweise Zersetzung des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bei der Destillation verursacht.

Durchschlag

anzunehmen, dass sich  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  während des Versuches nicht gebildet hat.

Bevor wir quantitative Karbonylbestimmungen durchführten, prüften wir jeweils Proben der flüssigen Ofenausträge, ob durch Bromzugabe eine CO-Entwicklung festzustellen war.

Es sei bereits erwähnt, dass wir nur in seltenen Fällen Karbonylkonzentrationen der Ofenausträge von mehr als <sup>0,3%</sup> 9% feststellen konnten 7).

Zu 3r)

Mit der analytischen Bestimmung des "Gesamt-Nickel-Gehaltes" erfassen wir sowohl das in den Austrägen enthaltene Ni-Metall als auch das organisch oder anorganisch gebundene Nickel. Die Analysen sind bei Ni-Konzentrationen grösser als 0,2% mit einem maximalen Fehler von etwa 5 - 10% behaftet. In den ins Untersuchungs-laboratorium gesandten Proben der Austräge wurde zunächst durch Bromzugabe das  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  zerstört, um Ni-Verluste zu vermeiden.

Zur Vervollständigung und Ergänzung der Ni-Untersuchungen liessen wir auch Brom-Bestimmungen durchführen. Die Bromanalysen bedurften einer besonders kritischen Betrachtung, da sie z.T. infolge geringen Cl-Gehaltes der Austräge ausserordentlich ungenau waren. Bromkonzentrationen unter 1% konnten bei Anwesenheit von  $\text{Cl}_2$  nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden, solche von mehr als etwa 1,5% sind mit einem maximalen Fehler von ca. 10 bis 20% behaftet (siehe Tab. 1 Spalte 3).

Die Auswertung des quantitativen Versuchsmaterials gestaltete sich ausserordentlich schwierig, da sich

7) Eine längere Lebensdauer des Kontaktes bei den Rieselofenversuchen - etwa 20 bis 30 Tage - ist nur dann möglich, wenn die Karbonylkonzentration, bezogen auf die Ofenausträge, 0,1% nicht überschreitet.

Dur **Uhlag**

-/-



ein Teil desselben als widerspruchsvoll anzusehen nicht verwendet werden konnte. Die z.T. in den Figuren und Tabellen graphisch aufgezeichneten Untersuchungsergebnisse sind nach genauer kritischer Prüfung aus der grossen Menge des Rechenmaterials ausgewählt worden.

Es sei noch erwähnt, dass sich alle im folgenden erwähnten Prozentangaben ohne Ausnahme auf Gewichtsprozent beziehen.

### III A. Acrylesterdarstellung mit Ni-Metall- und NiO-Kontakten.

Es wurden zunächst einige Versuche mit Ni-Metall und Nickeloxyl als Kontaksubstanz, die auf Kieselsträngen niedergeschlagen war, durchgeführt. Die Konzentration des Kontaktes, bezogen auf Ni, betrug bei diesen Versuchen ca. 10%.

Zunächst über die Versuche mit Ni-Metall:

Sie ergaben, dass Ni katalytisch tatsächlich wirksam ist - wie Dr. WESCHKY in mehreren Versuchen bereits festgestellt hatte - und maximale Acrylesterausbeuten bis zu 10% lieferte. Höhere Esterausbeuten wurden nicht beobachtet. Der Durchschnittsgehalt der Ofenausträge an Ester betrug bei einer Laufzeit des Ofens von etwa 48 Stunden ca. 2 bis 3%. Gleichzeitig wurde eine im Vergleich zu den Versuchen mit Nickelsalz-Kontakten relativ hohe  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Bildung festgestellt. Die Ofenausträge enthielten während der ersten 15 - 20 Versuchsstunden ca.  $5,0 \pm 0,5\%$   $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Die Karbonylkonzentration sinkt natürlich während der Versuchsdauer im Verhältnis der jeweils auf dem Kontakträger noch vorhandenen Menge an Ni. Nach etwa 50 Stunden war bei allen Versuchen der Kontakt vollkommen erschöpft, wie auch nachfolgender Übersicht zu erwarten ist:

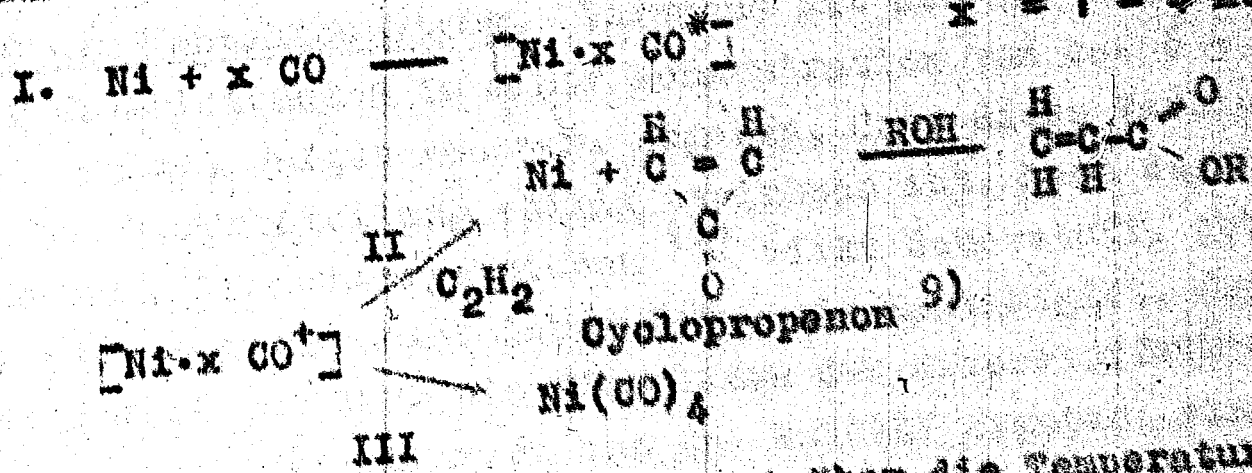
Im Hieselofen befinden sich ca. 7000 cm<sup>3</sup> Kontaktmasse = ~ 350

Hauptlaboratorium

Mit etwa 350 g Ni-Metall. Wenn 250 g Austrag pro Stunde gewonnen werden, so wäre bei einer Karbonylkonzentration von ca.  $\frac{3}{4}$  der Ni-Metall-Kontakt nach etwa 50 Stunden vollkommen aufgebraucht, eine Zeitdauer, die mit der experimentell gefundenen übereinstimmt 8).

Die Versuche mit Ni-Metall-Katalysator zeigen also, dass dieser Kontakt bei unseren Versuchsbedingungen vollkommen unbrauchbar ist. Seine katalytische Wirksamkeit ist relativ gering (vgl. Nickelhalogenide), vor allem aber die starke Karbonylbildung unvermeidlich.

Dass Ni-Metall jedoch die Fähigkeit besitzt, die Acrylesterbildung zu katalysieren, ist sehr interessant. Die Versuche bestätigen die Annahme, dass nur ein Metall, welches ein Karbonyl zu bilden imstande ist oder wenigstens das CO-Molekül aktivieren kann, die Esterbildung katalysiert. Wahrscheinlich wird nur CO, nicht aber  $C_2H_2$  in einen aktiven Zustand gebracht. Es ist anzunehmen, dass zunächst eine Anlagerungsverbindung von CO an Ni entsteht, die noch nicht die Stabilität des Karbonyls besitzt, in der sich jedoch das CO in einem angeregten Zustand befindet; danach ist die Reaktionsfolge etwa wie folgt darzustellen:



Eine Betrachtung qualitativer Art über die Temperatur-Druck-Verhältnisse bei der Esterbildung lässt folgende Schlüsse zu:  
 Die Tendenz, dass die Reaktion im Sinne III verläuft, muss mit steigendem Druck und fallender Temperatur grösser werden (vgl. ...)

- 8) Bei dieser Rechnung ist die mit fallender Ni-Konzentration auf der Kontaktmasse geringer werdende Karbonylbildung nicht berücksichtigt.  
 9) Vgl. Ref. Dr. RSPR: Eine neue Synthese der Acrylsäure (S. 5).

Vorschlag



Es werden Versuche in Angriff genommen, bei denen ein Mitführen des Sauerstoffs oder der Luft in den Rieselofen entweder mit dem flüssigen Sulauf oder dem Mischgas vollkommen verzieden werden soll.

XII B. Acrylesterdarstellung mit  $NiJ_2$ ,  $NiBr_2$  und einigen Komplexsalzen des  $NiBr_2$  als Katalysator

1.) Die katalytische Wirksamkeit der Katalysatoren.

Von Dr. REPPS wurde bereits durch zahlreiche Versuche festgestellt, dass die Nickelsalze, insbesondere die Nickelhalogenide die grösste katalytische Wirksamkeit auf die Acrylesterdarstellung ausüben.

a) Die Wirkung von  $NiJ_2$  (Vergleich zum  $NiBr_2$ )

Nach den bisherigen Untersuchungen <sup>13)</sup> zeigte  $NiJ_2$  die beste katalytische Wirksamkeit von allen Katalysatoren, die die Esterbildung beschleunigen sollten. Sie hat grössere als die des  $NiBr_2$ .

Es leitet bereits bei Temperaturen von  $120^\circ C$  die Esterbildung ein. Wir führten Versuche mit  $NiJ_2$  in Schüttelbälgen bis zu Temperaturen von  $195^\circ$  durch, wobei sich, wie erwartet, ergab, dass die katalytische Wirksamkeit mit steigender Temperatur stark zunimmt. Für unsere weiteren Versuche sahen wir jedoch trotz seiner guten katalytischen Eigenschaften von der Verwendung des  $NiJ_2$  ab, da

1.) der Partialdampfdruck des Jods in dem angegebenen Temperaturintervall nicht gering ist, sodass ein langsamer Zerfall des  $NiJ_2$  eintreten muss, der auch analytisch nachgewiesen werden konnte.

2.)  $NiJ_2$  die Fähigkeit besitzt, die Polymerisation des

13) Siehe D.P.-Anm. 3,65 758 IV/12 a (O. 2. 11 814), insbesondere Beispiel 2 und Beispiel 6, in denen auf die besondere Wirksamkeit des Nickeljodids hingewiesen ist.

Anschrift

entstehenden Esters zu beschleunigen, wie Schüttelbombenversuche ergaben,

- 3. wahrscheinlich der Acetylenzerfall im Riesellofen begünstigt wird 14),
- 4. die Knappheit des  $NiJ_2$  eine Verwendung in grösseren Mengen nicht zulässt.

Die unter 1.-4. genannten Nachteile besitzt  $NiBr_2$  nicht. Die Untersuchungen mit  $NiJ_2$  bzw. Iod-Alkylen und -arylen sind noch nicht abgeschlossen.

wirken genau wie  $NiJ_2$  ges. R(eppe)

Katalytische Wirksamkeit des  $NiBr_2$   
 Der grösste Teil der Riesellofenversuche wurde mit  $NiBr_2$  als Kontakt durchgeführt. Die katalytische Wirksamkeit des  $NiBr_2$  beginnt bei etwa  $140 - 150^\circ C$  und steigt bis zu Temperaturen von  $190 - 200^\circ C$  um ein Vielfaches (vgl. Fig. 6), wie eine Reihe von Schüttelbombenversuchen zeigte.

~~Abhängigkeit der Esterausbeuten von der Versuchsdauer:~~  
 Die katalytische Wirksamkeit von  $NiBr_2$  und die Esterausbeute der Ofenausträge in Abhängigkeit von der Versuchsdauer sind in Fig. 3 dargestellt.

Der Versuch, dessen Versuchsergebnisse graphisch dargestellt sind, wurde in Ofen 26 (Bau 6) gefahren. Ofeninhalt  $6000 \text{ cm}^3$  Kontaktmasse =  $2790 \text{ g}$  mit  $218 \text{ g } NiBr_2$  (=  $2,1\% Ni$ ). Temperatur  $160^\circ C$ . Druck  $30 \text{ atm}$ . Abgas  $1 \text{ Std.}$ ; Austräge ca.  $200 \text{ g/Std.}$ ; Kontaktträger Kieselstränge. Versuchsdauer etwa  $50 \text{ Std.}$  Über die analytischen Bestimmungen vgl. Teil II, 5).

- α) Abhängigkeit der Esterausbeuten von der Versuchsdauer (siehe Fig. 3).  
 Die Kurven der Esterausbeuten steigt vom Versuchsbeginn bis etwa zur 16. Stunde stark an, erreicht mit ca.  $40\%$  ein Maximum und fällt dann schnell bis zur 28. Versuchsstunde

14) Die Annahme konnte noch nicht eindeutig bewiesen werden.

D. [redacted] schlag

ab. Dieses Bild der von der Versuchsdauer abhängigen Esterausbeuten zeigen alle unter vergleichbaren Versuchsbedingungen gefahrenen Riesellofenversuche, die ohne Aussetzer Störung beendet werden konnten 15).

An allen Versuchen ergab sich also als wichtigstes Ergebnis (vgl. Fig. 3 und 5 und Tab. 1), dass die Esterausbeuten proportional der während der Versuchsdauer noch jeweils in der Kontaktmasse vorhandenen  $\text{NiBr}_2$ -Konzentration waren. In dem Masse, wie die Kontaktsubstanz am  $\text{NiBr}_2$  verarmt, fällt auch die Esterausbeute.

Das zunächst langsame Ansteigen der Esterausbeuten erklärt sich daraus, dass die ersten Austräge noch die Flüssigkeit enthielten, die während der Aufheizperiode des Ofens durch die ~~Wärme~~ <sup>Wärme</sup> begünstigt worden war, und dass erst vom 3.-4. Austrag ab der Alkohol durch die gesamte Länge des Ofens bei der erforderlichen Reaktionstemperatur, d.h. durch die gesamte Menge Kontaktsubstanz hindurchgeriecht war. Wenn das Maximum der Esterbildung erreicht ist, befindet sich nur noch etwa die Hälfte des wirksamen Kontaktes auf dem Träger, dessen Konzentration weiterhin schnell abnimmt 16), sodass auch die Esterausbeuten nach Erreichen der Höchstmenge sofort stark absinken müssen, um nach etwa 30 Stunden vollkommen aufzuhören.

Aus den Riesellofenversuchen wurde also, wie schon erwähnt,

15) Wie schon erwähnt, wurden im allgemeinen bei gleichen Versuchsbedingungen grössere Schwankungen der durchschnittlichen Esterausbeuten bis zu 30-40% beobachtet. Auch die Lage des Maximums war z.T. verschieden; sie war bei Riesellofen 26 etwa zwischen der 12. und 20. Versuchsstunde zu erwarten.

16) Über die kurze Lebensdauer des Kontaktes siehe Teil III B 2.

Durchschlag

das wichtige Ergebnis gewonnen, dass eine Proportionalität zwischen Esterausbeute und absoluter  $\text{NiBr}_2$ -Konzentration in der Kontaktmasse besteht. Es ist hierbei gleichgültig, ob die  $\text{NiBr}_2$ -Konzentration durch Verwendung grösserer Kontaktmengen, deren Grenze durch die Dimensionen des Ofens gegeben ist, oder durch höhere  $\text{NiBr}_2$ -Konzentration auf dem Kontaktträger, bezogen auf die Volumeinheit, gesteigert wird 17).

β) Einfluss der verschiedenen Versuchsbedingungen auf die Esterausbeuten.

In folgenden seien die wichtigsten Bedingungen, welche die Esterausbeuten bestimmen, kurz zusammengefasst:

- 1.) Abhängigkeit von der absoluten Konzentration des  $\text{NiBr}_2$  in der Kontaktmasse (siehe oben)
- 2.) Wird die Durchlaufgeschwindigkeit des Alkohols durch den Ofen gesteigert, so nimmt die Esterausbeute ab, da die Esterbildung eine Zeitreaktion ist (vgl. Teil III B 1 b γ).
- 3.) Temperatureinfluss. Die katalytische Wirksamkeit des  $\text{NiBr}_2$  beginnt bei etwa  $140 - 150^\circ\text{C}$ , ihr Maximum liegt nach Schüttelbombenversuchen ungefähr bei  $190 - 200^\circ\text{C}$ . Bei  $195^\circ\text{C}$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Esterbildung etwa 2- bis 3-mal so gross als bei  $155^\circ\text{C}$  (siehe Fig. 6).
- 4.) Die Druckabhängigkeit der Esterbildung dürfte in einem Intervall des Gesamtdrucks von  $20 - 30 \text{ Atm.}$ , was einem  $\text{CO}$ -Partialdruck von  $5 - 10 \text{ Atm.}$  entspricht, wenn die Summe der Flüssigkeitsdrücke von Alkohol und Ester mit ca.  $10 \text{ Atm.}$  angenommen werden, äusserst gering sein, denn wir haben keine Ände-

17) Aus dieser Tatsache erklären sich auch die sehr geringen Esterausbeuten des Riesellofens von  $800 \text{ cm}^3$  Inhalt. In diesen Ofen kann nur eine geringe Kontaktmenge eingebracht werden, die a.T. nicht einmal vollkommen wirksam ist, da infolge der Abkühlung ein relativ grosser Teil des nur  $2 \text{ m}$  langen Ofens am unteren und oberen Ende desselben nicht auf der erforderlichen Reaktionstemperatur während des Versuchs gehalten werden kann.

D...schlag

zung der Esterausbeuten bei Variation des Gesamtdrucks innerhalb der oben erwähnten Grenzen feststellen können.

Die unter 1. - 4. erwähnten Einflüsse auf die Esterbildung könnten wenigstens grössenordnungsmässig in einer grösseren Anzahl von Versuchen bestimmt werden. Eine Reihe von Bedingungen jedoch, welche die Esterausbeuten der Rieselofenversuche wahrscheinlich missgebend beeinflussen können, wurden bisher noch nicht genau erfasst, wenn auch z.T. ihre Wirkung bestätigt werden konnte. Die wichtigsten sind folgende: Reinheit und Wassergehalt des Kontaktes; Art und Eigenschaften des Kontaktes, wie Benetzungsfähigkeit, Saugfähigkeit u.s.w.; Verunreinigungen des Mischgases; Sauerstoffgehalt (Luftgehalt) des Ofenzulaufs; Einfluss der Ofenwandungen, gute Berieselung u.a. (5).

Eine Änderung dieser Bedingungen bei den verschiedenen Versuchen bedingt wahrscheinlich die z.T. erheblichen Abweichungen der vergleichbaren Ester-Konzentrationen der Ofenausträge.

γ) Reaktionsgeschwindigkeit der Esterbildung.

Die Reaktionsgeschwindigkeit in den Rieselofenversuchen ist im allgemeinen grösser als die mit gleichen Kontakten und bei gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen gefahrenen Schüttelbombenversuche. Wie Fig. 6 zeigt, beträgt der Estergehalt bei den Versuchen mit Schüttelbomben nach ca. 16 Stunden Versuchsdauer in einem Temperaturgebiet von 160°C etwa 10 - 15%.

Wenn wir annehmen, dass bei den Rieselofenversuchen der Alkohol in etwa 10 - 15 Stunden durch den Rieselofen läuft, so ergibt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Esterbildung in dem Ofen etwa das

10) Eine Wirkung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf die Esterbildung, die bei einigen Versuchen auftrat, wurde durch Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zum Alkohol z.T. ausgesetzt worden war, konnte von uns nicht festgestellt werden, weder in Bezug auf die Esterausbeuten, noch auf die Acetylierbedingungen im Rieselofen, die bei einigen Versuchen auftraten.

Dr. M. II/E. Anhang



4-fache der Reaktionsgeschwindigkeit, die in den Schüttelbomben erreicht wird, betragen kann.

Wie schon erwähnt, konnte eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zugabe von  $\text{HgCl}_2$  oder anderen anorganischen Salzen nicht erreicht werden.

c) Die katalytische Wirksamkeit der  $\text{NiBr}_2$ -Komplexsalze.

Neben der katalytischen Wirksamkeit des  $\text{NiBr}_2$  untersuchten wir die einer Reihe von Komplexsalzen, welche in der Literatur als sehr schwer löslich beschrieben wurden (vgl. Teil II 2). Es zeigte sich jedoch, dass diese Salze weder thermisch noch z.T. chemisch beständig waren und nach kurzer Zeit in ihre Komponenten zerfielen. Wir beobachteten deshalb, abgesehen von einigen Ausnahmen, dass die katalytische Wirkung dieser Komplexe <sup>der</sup> des reinen  $\text{NiBr}_2$  ähnlich war.

Eine Ausnahmestellung in der Reihe der schwerlöslichen Nickelkomplexsalze nahm, wie erwartet,  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$  ein. Seine katalytische Wirksamkeit zur Esterbildung beginnt etwa bei  $190^\circ\text{C}$  und hat bei ungefähr  $215^\circ\text{C}$  die Wirksamkeit des  $\text{NiBr}_2$  im Temperaturgebiet von  $170^\circ\text{C}$  erreicht. Die Lebensdauer des  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$  ist bei weitem grösser als die der übrigen Nickelkomplexsalze des  $\text{NiBr}_2$ . Genauere Untersuchungen sind noch im Gange, ein abschliessendes Ergebnis kann deshalb noch nicht gegeben werden.

Die mit dem Nickelbromid und einzelnen seiner Komplexsalze durchgeführten Rieselofenversuche zeigen eindeutig, dass die katalytische Wirkung zur Esterbildung zwar genügend gross ist, dass jedoch die erfolgreiche Übersetzung der Rieselofenversuche in einen technischen Masstab an der geringen Lebensdauer des

-/-

Du...schlag

Kontaktes scheiterten.

Unsere bisherigen Untersuchungen wurden deshalb mit dem Ziele durchgeführt, die Ursache des Unwirksamwerdens des Kontaktes durch quantitative Messungen festzustellen.

III B 2. Zur Frage des Unwirksamwerdens des Kontaktes.

Die auf einen Kontaktträger fixierte wirksame Kontaktsubstanz kann während der Dauer des Versuches:

- 1.) vom Kontaktträger getrennt werden
  - a) durch mechanisches Ablösen, z.T. infolge Zerfalls des Kontaktträgers,
  - b) durch die Löslichkeit des Ni-Salzes im Alkohol
  - c) durch Nickelcarbonylbildung
- 2.) durch "Kontaktgifte" unwirksam gemacht werden.

Zu 2.)

Hierfür konnten noch keine Beobachtungen gemacht werden, da die unter 1. angeführten Ursachen bereits das vollständige Verschwinden der wirksamen Kontaktsubstanz innerhalb kurzer Zeit (ca. 50%) bedingten.

III B 2 a. Der mechanische Zerfall des Kontaktträgers.

Im Laufe der Versuche mit den Kieselöfen stellte sich heraus, dass Bimsstein und Kieselgel infolge ihrer grossen Porosität bzw. Weichheit für die Acrylesterdarstellung unbrauchbar waren. Wir verwendeten deshalb für alle unsere Versuche Kieselstränge, die sich bereits bei <sup>anderen Hauptversuchen des Acrylesters</sup> ~~solchen der Acrylesterdarstellung~~ ähnlichen Reaktionen bewährt hatten.

Die zunächst gelieferten Sorten an Kieselsträngen waren nach etwa 30 - 40 Stdn. Versuchsdauer zu 20 - 30% zerfallen. Die zu einem

Durchschlag

feinen Pulver zermahlene Kontaktträger setzten sich z.T. in Flüssigkeitsabscheider nieder und führten oft zu Verstopfungen der Ablassventile. Besonders während der ersten 10 Versuchsstunden war die Abnutzung gross, sie wurde während der weiteren Versuchsdauer immer geringer. Es zeigte sich, dass jeweils am Ende der Versuche die Ecken und Kanten der Kieselstränge vollkommen abgebrüchelt waren.

Durch den teilweisen Zerfall der Trägermasse wurden also bereits nach wenigen Stunden ca. 20% der gesamten wirksamen Kontaktsubstanz mechanisch abgespült. Fig. 1 und Tabelle 1 (Spalte 4) zeigen, dass während der ersten 8 Stunden ca. 6%  $\text{NiBr}_2$  in den Ofenausströgen analytisch gefunden wurden, während die Löslichkeit des  $\text{NiBr}_2$  in Alkohol bei den Versuchsbedingungen ca. 3 - 4% nicht überschreitet.

Wir beobachteten ausserdem, dass sich aus den in frischem Zustand zunächst klaren Ofenausströgen nach vielstündigem Stehen ein grauer Bodenkörper von Kieselgel abschied. Die Menge der abgeschiedenen Substanz wurde quantitativ bestimmt; sie betrug etwa 1% des flüssigen Austrages.

Im Laufe der Versuche mit den Rieselöfen kamen wir zu dem Ergebnis, dass solche Kieselstränge, die sich für die Butindiol-Darstellung bereits als brauchbar erwiesen hatten, auch für die Acrylesterversuche tauglich sind. Der mechanische Zerfall dieser Sorte von Kieselsträngen ist sehr gering.

Unsere Untersuchungen, die mit dem Ziel durchgeführt wurden, einen besonders geeigneten Kontaktträger zu finden, sind noch nicht abgeschlossen.

b) Die Löslichkeit des  $\text{NiBr}_2$  in Alkohol.

Die grösste Schwierigkeit, die sich der kontinuierlichen Acrylester-Darstellung nach dem Rieselofenverfahren entgegenstellt,

Dur  schlag

ergibt sich aus der Tatsache, dass sich  $\text{NiBr}_2$  bzw. dessen Komplexsalze, soweit sie bisher von uns geprüft wurden, in Alkohol lösen. Da in der Literatur nur sehr wenige Angaben über die Löslichkeit von Nickelsalzen in niederen aliphatischen Alkoholen (vgl. Tabellenwerk LANDOLT-BÖRNSTEIN) zu finden sind, stellten wir in einigen Vorversuchen die Löslichkeit von  $\text{NiBr}_2$  bzw. der von uns dargestellten Nickelkomplexsalze in Butanol und Flüssigkeitsgemischen von Butanol mit bestimmten organischen Stoffen fest.

a) Vorversuche.

Wir ließen ca. 50 Stunden am Rückfluss einen Überschuss der in Tab. 2 angeführten Nickelsalze in Butanol und liessen im Untersuchungslabor. den Ni- und Bromgehalt der gesättigten klaren Lösungen untersuchen. Die Untersuchungsergebnisse sind aus Tab. 2 zu entnehmen. Die Methode dieser Löslichkeitsbestimmung kann die Versuchsbedingungen des Rieselofens zwar nicht nachahmen, wir stellten jedoch durch vergleichende Schüttelbomben- und Rieselofenversuche fest, dass die Ni-Konzentrationen in Alkohol bei den Versuchsbedingungen des Rieselofenverfahrens etwa so gross sind wie die bei den oben erwähnten Versuchsbedingungen.

Tab. 2 zeigt, dass sich ca. 3,3%  $\text{NiBr}_2$  in Butanol lösen. Das Salz geht nur sehr langsam in Lösung, und der Lösungsvorgang ist erst nach 20 - 50 Stunden beendet. Die Löslichkeit des  $\text{NiBr}_2$  kann bereits durch geringe Mengen von Wasserum ein vielfaches gesteigert werden, ebenso die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges. Hieraus erklären sich die widersprechenden Literaturangaben über die Löslichkeit von Nickelsalzen in Methanol und Athanol, da die erwähnten Autoren wahrscheinlich bei ihren Löslichkeitsuntersuchungen von verschiedenen  $\text{NiBr}_2$ -Hydraten ausgingen. Einer amerikanischen Angabe

-/-

Durchschlag

zufolge ist  $\text{NiBr}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$  bis zu Temperaturen von  $200^\circ\text{C}$  beständig.

Für unsere Riesellofenversuche verwendeten wir wegen der starken Löslichkeitsbeeinflussung durch Wasser im allgemeinen nur solche Kontakte, die bei gleichen Temperaturen etwa gleichlange getrocknet waren, um vergleichbare Versuchsbedingungen im Riesellofen zu schaffen.

### 8) Riesellofenversuche.

In einer grossen Reihe von Riesellofenversuchen liessen wir quantitative Untersuchungen der Nickel- und Bromkonzentration der Kontaktmassen vor und nach dem Versuch ausführen und den Nickel- und Bromgehalt der einzelnen, flüssigen Ofenaussträge bestimmen.

Fig. 1 zeigt die an Hand dieses quantitativen Versuchsmaterials ~~gewonnenen~~ <sup>erhaltenen</sup> Ergebnisse an einem Beispiel. Die Kurve stellt die abnehmende Konzentration des  $\text{NiBr}_2$  auf dem Kontaktträger in Abhängigkeit von der Versuchsdauer dar. Die in der Summe aller Aussträge eines Versuchs gewonnene  $\text{NiBr}_2$ -Menge war im allgemeinen um etwa 10% geringer ~~vor und nach dem Versuchen festgestellt wurde~~ <sup>19)</sup> als diejenige, welche sich aus den Analyse-

ergebnissen der Kontaktmasse vor und nach dem Versuch ergab. Die Kurve der Konzentrationsabnahme des  $\text{NiBr}_2$  auf dem Kontakt ist eindeutig und zeigt, dass die Lebensdauer des  $\text{NiBr}_2$ -Kontaktes infolge der relativ guten Löslichkeit des  $\text{NiBr}_2$  in ~~Alkohol~~ <sup>Butanol</sup> bzw. ~~Alkohol~~ <sup>Butanol</sup>-Estergemisch bei den Versuchsbedingungen auf etwa 40 - 50 Stunden beschränkt sein muss. Die Anwendung der aus diesen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse auf die weiteren Riesellofenversuche werden

- 19) Diese Tatsache erklärt sich daraus, dass stets Verluste geringer Mengen der Ofenaussträge, besonders beim Ablassen der Flüssigkeit aus dem Riesellofen, auftreten.
- 20) Vgl. auch Tabelle 1, Spalte 4.

Durchschlag

weiter unten zusammengefasst (siehe Teil III B 4).

Ebenso sollen die Untersuchungsergebnisse der festen Rückstände der Ofenausträge, die eine wertvolle Ergänzung der Ni- und Brombestimmung der rohen Ofenausträge bilden, in Teil III B 5 besonders besprochen werden.

### III B 2 c Die Nickelcarbonyl-Untersuchungen.

In seinen Versuchen fand Dr. WESCHKY (siehe Bericht vom Juli 1940), dass ein Teil des  $\text{NiBr}_2$  während der Versuchsdauer als  $\text{Ni(CO)}_4$  den Rieselofen verlässt; über die Mengen des Carbonyls ist dabei nichts ausgesagt worden.

Wir untersuchten deshalb die Carbonylbildung quantitativ mit dem Ziel, Versuchsbedingungen zu finden, bei denen die  $\text{Ni(CO)}_4$ -Bildung praktisch vollkommen unterbunden werden kann. Es war ausserdem die Frage zu klären, ob eine direkte Proportionalität zwischen Carbonylkonzentration und Esterausbeuten besteht 21) und  $\text{Ni(CO)}_4$  als ein Zwischenkörper bei der Esterbildung entsteht. Das Carbonyl muss bei den Rieselofenversuchen

- 1.) mit dem Abgas,
- 2.) mit den flüssigen Austrägen aus dem Ofen geführt werden.

Es wurden zur erfolgreichen Durchführung der Carbonyluntersuchungen eine Reihe von Vorversuchen angestellt, die im folgenden kurz erwähnt sein mögen.

#### c) Vorversuche mit $\text{Ni(CO)}_4$

Löslichkeit:  $\text{Ni(CO)}_4$  ist mit Butanol in jedem Verhältnis mischbar, deshalb ist anzunehmen, dass der grösste Teil des  $\text{Ni(CO)}_4$  bei den Rieselofenversuchen in den flüssigen Ofenausträgen zu finden ist. In Acrylsäure-Ester ist es, ebenso wie in Wasser, nur sehr schwer löslich. In Butanol-Estergemischen löst sich Butanol im Verhältnis der Konzentration von

21) In diesem Falle wäre die Carbonylbildung unvermeidlich und das Rieselofenverfahren, wie es bisher durchgeführt wurde, für die Acrylesterdarstellung kaum mit Erfolg durchführbar.

Dur. Schlag

**Butanol.**

Destillation von karbonylhaltigen Butanol-Ester-Gemischen.  
Wir destillierten Gemische, in denen ca. 0,1 - 1%  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  enthalten waren.

Es wurde festgestellt, dass aus reinen Alkohol-Ester-Gemischen bei vorsichtiger Destillation  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ohne Zersetzung destilliert werden kann, gleichgültig, in welcher Konzentration dieses im Flüssigkeitsgemisch vorliegt. Hierbei kann die Temperatur des Ölbades, in dem der Destillierkolben erhitzt wird, bis zu  $180^\circ\text{C}$  steigen, ohne dass Zersetzung des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  eintritt (22).

Befinden sich Verunreinigungen, etwa  $\text{NiBr}_2$  oder andere feste Bodenkörper in dem Flüssigkeitsgemisch, wie es bei den Rücklaufofenausträgen der Fall ist, so tritt eine vollständige Zersetzung des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  unter Bildung eines glänzenden Nickelspiegels in der Destillationsapparatur ein. In diesem Falle kann  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  nur in gutem Vakuum (1-10 mm) abdestilliert und in einer mit  $\text{CO}_2$  gekühlten Vorlage gesammelt werden. Doch ist auch bei einer Vakuumdestillation bei unvorsichtigem Arbeiten eine teilweise Zersetzung des Karbonyls zu beobachten.

Im allgemeinen kann aus einem  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -haltigen Alkohol-Ester-Gemisch, das Verunreinigungen von der Art und Menge der Rücklaufofenausträge enthält, das Karbonyl bei vorsichtigem Destillieren zu etwa 70 - 90% unzersetzt in der Tiefkühlvorlage gewonnen werden, wenn der Karbonylgehalt der Lösung etwa 0,2 - 0,3% übersteigt.

**Titration von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -haltigen Butanol-Ester-Gemischen.**

Um das beim Destillieren der Ofenausträge anfallende  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  möglichst schnell analytisch bestimmen zu können, versuchten wir eine einfache Titrationmethode mit methanolischer Bromlösung ohne Indikator durchzuführen.

Es wurde eine Normallösung von Brom in Methanol (80 g/l) und

22) In gasförmiger Phase tritt bereits bei  $80^\circ\text{C}$  Zersetzung ein, nach Angaben einiger Forscher bei noch tieferen Temperaturen.

Du...schlag

eine 1-molare Lösung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in Methanol hergestellt. Aus einer Bürette wird zu  $20,0 \text{ cm}^3$  der Karbonyllösung langsam die Bromlösung zugegeben. Es tritt Blasenentwicklung von  $\text{CO}$  ein unter gleichzeitiger Verfärbung der Lösung nach Grün ( $\text{NiBr}_2$ -Bildung). Die schwächer werdende Blasenentwicklung zeigt das baldige Erreichen des Umschlagpunktes an. Im Umschlaggebiet tritt Farbänderung von grün nach braun-grün (Br-Überschuss) ein, die bei einem Überschuss der Bromlösung von ca.  $0,2 \text{ cm}^3$  genau festgelegt werden kann, d.h. eine Menge von etwa  $5,4 \text{ g}$   $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in  $20 \text{ cm}^3$  Butanol wird mit einem Fehler von nur 1% genau bestimmt. Geringere Mengen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  können mit einem entsprechend grösseren Fehler analytisch nachgewiesen werden.

Die Titrationmethode lässt sich also ausgezeichnet bei unseren Rieselversuchen anwenden, da wir hierbei tatsächlich Karbonymengen bis etwa zu  $5 \text{ g}$  beobachten konnten, wenn die Versuche in einem Temperaturgebiet von  $150 - 170^\circ\text{C}$  liefen.

Bei der Vakuumdestillation karbonylhaltiger Alkohol-Ester-Gemische wurde neben  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  auch ein geringer Teil Acryl-ester in den Tiefkühlvorlagen gefunden.

Wir prüften deshalb das Verhalten des Esters mit methanolischer Bromlösung und stellten dabei fest, dass bei gewöhnlicher Temperatur keine Bromierung zu beobachten ist; diese wird erst bei höherer Temperatur eingeleitet und geht dann spontan unter starker Wärmeentwicklung vor sich, ebenso wie etwa auch die Bromierung von n-Butanol.

Um zu prüfen, ob wir  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  auch aus dem Abgas nach einer einfachen Absorptionemethode mit alkoholischer

- 23) Wir haben nur in seltenen Fällen - abgesehen von den Versuchen mit Ni-Metall als Kontaksubstanz - beim Destillieren der Ofenausströme Ni-Spiegel in der Destillationsapparatur beobachtet.

Durchschlag



$\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Werte zeigt, dass nach den Analysenergebnissen zu Beginn der Versuche der Karbonylgehalt am höchsten ist, da sich hier der Riesellofen noch im Stadium des Aufheizens befand. Der Karbonylgehalt sinkt dann während der Versuchsdauer.

Es zeigt sich das zunächst überraschende Ergebnis, dass der Karbonylgehalt der Lösung einen Endwert von etwa 0,4% zustrebt. Da nach etwa 36 - 40 Stunden der Kontakt bereits vollkommen von der Trägermasse abgelöst ist, so geben die  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Werte offenbar ein Mass für die Löslichkeit des CO bzw.  $\text{C}_2\text{H}_2$  im Flüssigkeitsgemisch.

Fig. 4 zeigt noch einmal graphisch, dass "Gesamtnickel"- und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Analysewerte des Untersuchungslaboratoriums einander nicht entsprechen. Eine quantitative  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Bestimmung nach der Methode des Untersuchungslaboratoriums ist also für unsere Versuche nicht durchführbar, sondern gibt nur ein sehr ungenaues Bild des Karbonylgehaltes.

Wir destillierten deshalb zur quantitativen Bestimmung der Karbonylmengen die Ofenausträge und sammelten das  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in Tiefkühlvorlagen (siehe Teil II, 5). Lediglich aus den ersten 5 - 6 Austrägen (= 20 - 24 Versuchsstunden) der Riesellofenversuche konnten wir geringe Mengen von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  isolieren, deren Konzentration, bezogen auf die Ofenausträge, 0,3 - 0,4% nicht überstieg. Es ergibt sich also, dass die  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Konzentration der Ofenausträge proportional der jeweiligen  $\text{NiBr}_2$ -Konzentration auf dem Kontaktträger ist, wie auch aus Fig. 5 hervorgeht.

Größere Mengen als etwa 5 g  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  konnten bei den Riesellofenversuchen, die mit einer Kontaktmenge von ca. 300 mg arbeiteten, aus der Summe der Austräge nicht isoliert werden, d.h., etwa 1 - 1,5% des in der Kontaktmasse vorhandenen  $\text{NiBr}_2$  wurden während der Versuchsdauer in  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  übergeführt.

Durchschlag

Für den Erfolg der weiteren Riesellofenversuche ist es entscheidend, dass ein Zusammenhang zwischen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Gehalt und Esterausbeuten der Ofenausträge nicht nachgewiesen werden konnte, d.h., die beiden Reaktionen sind tatsächlich Konkurrenzreaktionen. Die relativ hohen, zu Beginn der Riesellofenversuche auftretenden  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ - und Esterkonzentrationen sinken im Laufe der Versuchsdauer entsprechend der abnehmenden Konzentration des Kontaktes auf dem Kontaktträger 25).

Nach den Untersuchungen von M I 2 - TASCHE u. a. über die Bildung des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  26) war natürlich zu erwarten, dass geringe Mengen von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bei ungunstigen Versuchsbedingungen entstehen, die aber mit steigender Temperatur und fallendem Druck abnehmen müssen 27). Wir haben deshalb unsere Riesellofenversuche schliesslich bei Temperaturen von 180 - 190°C gefahren. In diesem Temperaturgebiet steigt bei einer sehr geringen Karbonylbildung die praktische Vernachlässigung ist, die Esterausbeute erheblich.

Es bleibt also als wichtigstes Ergebnis der Karbonyluntersuchungen festzustellen, dass ein Zusammen-

25) Es gelang uns nicht, aus den zunächst in einem kleinen Riesellofen von 800 cm<sup>3</sup> Inhalt gefahrenen Versuchen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  zu isolieren, da die Kontaktmengen hier zu gering waren.

26) Vgl.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Bericht von Dr. MERKEL vom 20.2.1941.

27) Um die Riesellofenversuche mit Erfolg durchführen zu können, dürfen die  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Konzentrationen der Austräge etwa 0,05% nicht übersteigen!

hang zwischen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ - und Ester-Bildung nicht besteht, sondern dass beide Reaktionen getrennt voneinander und unter verschiedenen Versuchsbedingungen mit maximalen Ausbeuten verlaufen 28).

III B 3 Untersuchung des aus den Austrägen isolierten Rückstandes

a) Gewinnung.

Aus den im Vakuum destillierten Ofenausträgen wurde ein brauner, fester Rückstand gewonnen, der nach dem Abdestillieren aller Flüssigkeitsanteile ca. 24 Stunden bei etwa 170 - 180° im Vakuum getrocknet und durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt wurde. Es gelang jedoch nicht zu verhindern, dass die Rückstände der Austräge mit hohem Estergehalt z.T. durch polymerisierten Acrylester zu einer zähen Masse verschmierten, sodass auf deren weitere Untersuchung verzichtet wurde 29).

b) Eigenschaften der Rückstände.

Die Prüfung bestimmter Eigenschaften der braunen Destillationsrückstände bestätigten unsere Annahme, dass es sich um das in der Kontaktmasse abgelöste  $\text{NiBr}_2$  bzw. um ein Alkoholat desselben handelte.

Das braune Pulver ist von kristalliner Struktur. Es ist schwer löslich in Aceton, Äther, Tetrahydrofuran, Benzol, Xylol u.s.w. In Alkohol (Methanol, Äthanol, Butanol) löst sich der Rückstand mit brauner Farbe, der Farbe der flüssigen Ofenausträge, wieder auf.

Es ist besonders bemerkenswert, dass das braune Pulver aus-

28) Diese Tatsache war nach den Bedingungen der Acryl-Bildung zu erwarten, wobei ebenfalls kein Karbonyl zu beobachten ist. Die Alkyldarstellung läuft unter ganz ähnlichen Versuchsbedingungen wie die Esterdarstellung.

29) Infolge des Zeitmangels und der relativ geringen Bedeu-

außerordentlich stark hygroskopisch<sup>30)</sup> ist, sodass wir, analog den Literatur-Angaben zufolge, vermuten konnten, dass es sich um Alkoholate des  $\text{NiBr}_2$ , etwa der Art  $\text{NiBr}_2 \cdot x \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , handeln musste.

Um besonders reine Produkte zu erhalten, wurden einige Riesellofenversuche statt mit Mischgas mit  $\text{N}_2$  bei sonst gleichen Versuchsbedingungen gefahren (vgl. Fig. 2). Die Rückstände dieser Versuche gleichen genau denjenigen der Mischgasversuche, sowohl in den äusseren Eigenschaften als auch in der chemischen Zusammensetzung (vgl. Analysenergebnisse weiter unten). Damit fanden die in Teil III B 2 und 3 gewonnenen Versuchsergebnisse ihre volle Bestätigung.

Schüttelbombenversuche zeigten, dass die katalytischen Eigenschaften des getrockneten, braunen Rückstandes bedeutend besser als die des reinen, auf Kieselstränge aufgezogenen  $\text{NiBr}_2$  sind, wahrscheinlich infolge der viel grösseren Auflösungsgeschwindigkeit und besseren Löslichkeit des braunen Rückstandes in Alkohol.

Aus diesem Grunde ist es als sicher anzunehmen, dass nicht das Molekül  $\text{NiBr}_2$ , sondern das  <sup>$\text{NiBr}_2$</sup> Alkoholat desselben katalytisch wirkt, sodass es sich bei der Acrylesterbildung hauptsächlich um eine homogene Katalyse handeln wird, bei der also die "Oberflächenkatalyse", wenn

tung dieser Untersuchungen versuchten wir nicht, die durch polymerisierten Ester z.T. stark verschmutzten Rückstände einer Reinigung zu unterwerfen.

- 30) Die Wasserdampfspannung des nassen Produktes ist bei ca.  $120^\circ\text{C}$  und 1 mm Vakuum noch so gross, dass eine Trocknung bei diesen Temperatur- und Druckbedingungen nicht möglich ist.

-/-

Durchschlag

überhaupt, so doch am geringsten in Erscheinung treten wird. Diese Vermutung wird bestätigt durch Versuche mit Schüttelbomben, bei denen  $\text{NiBr}_2$  nicht auf einer Trägermasse aufgezogen wurde, sondern direkt in Alkohol oder besser in Flüssigkeitsgemischen von Alkohol mit organischen Stoffen, in denen  $\text{NiBr}_2$  gut löslich ist, gelöst wurde. Diese Versuche ergaben gute Esterausbeuten <sup>31)</sup>. Diese Versuche sind bereits auf die Rieselofenversuche übertragen werden (vgl. auch Teil III B 4 c).

c) Analyse der Rückstände.

Die aus den Ofenausströgen gewonnenen braunen Rückstände wurden laufend im Untersuchungslaboratorium auf ihren Gehalt an Ni,  $\text{Br}_2$ , C, O und H, evtl. auch <sup>N</sup> geprüft.

Die Ni- und Bromanalysenresultate ergaben im allgemeinen die dem Formelgewicht  $\text{NiBr}_2$  entsprechenden Mengenverhältnisse. Die Analysenwerte von C, O und H zeigten je nach der Verunreinigung des Rückstandes mit polymerisiertem Ester Schwankungen <sup>32)</sup>.

Aus der grossen Masse des Versuchsmaterials ergeben sich folgende Durchschnittswerte der Analysenresultate der Rückstände <sup>33)</sup>:

% Ni	% Br	% C	% H	% O
10	29	39	7	12

In einem Komplexsalz der Formel  $\text{NiBr}_2 \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  sind enthalten (Molekulargewicht 515):

% Ni	% Br	% C	% H	% O
11	31	37	8	12

31) Es wurde ausserdem nachgewiesen, dass die katalytischen Eigenschaften von besonders scharf getrocknetem  $\text{NiBr}_2$  geringer sind als von solchem Produkte das bei tiefen Temperaturen geringere Zeit getrocknet wurde, da keines  $\text{NiBr}_2$  ausserordentlich schwer in Lösung geht.

32) Die Bedeutung der C-u-H-Analysen sind im Verhältnis zu den Bestimmungen gering, da Schwankungen der Analysenresultate <sup>zuerst</sup> durch Elemente der Analysemethoden begründet sind.

33) Es ist zu erwähnen, dass die Mengenverhältnisse der organischen Bestandteile natürlich auch von der Art des Trocknens abhängen. Die Fehlergrenzen dieser Analysenresultate sind nicht genau anzugeben.

Durchschlag

In einem Komplexsalz der Formel  $\text{NiBr}_2 \cdot 5 \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  sind enthalten (Mol.-Gewicht 589):

% Ni	% Br	% C	% H	% O
10	27	40	8,5	13,6

Innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen der groben Ver-  
fahrensmethoden stimmt also das Analysenergebnis des braunen  
Rückstandes gut mit der Zusammensetzung eines Alkoholats  
der Formel  $\text{NiBr}_2 \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  oder  $\text{NiBr}_2 \cdot 5 \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  überein.

Es scheint also hiermit bewiesen  
zu sein, dass das auf einer Träger-  
masse fixierte  $\text{NiBr}_2$  beim Durchp-  
pen von Alkohol durch den Riesel-  
ofen als ein  $\text{NiBr}_2$ -Alkohol-Komplex  
mit dem Austragweggeführt wird.

#### III B 4 Die Rieselofenverfahren:

Aus den unter III B 2 und 3 dargestellten Versuchsergebnissen  
geht hervor, dass das Rieselofenverfahren zur Acrylester-  
darstellung mit auf Trägermassen fixierten Kontakten und  
den bisher angewandten Versuchsbedingungen nicht möglich  
ist, weil die Lebensdauer des Kontaktes infolge seiner rela-  
tiv grossen Löslichkeit in Alkohol - nicht aber wegen der  
Karbonylbildung - zu gering ist. Wenn die Lebensdauer des  
Kontaktes ungefähr 3 - 4 Wochen betragen soll, so darf,  
wie schon erwähnt, die Löslichkeit desselben im Alkohol-Ester-  
Gemisch ca. 0,05 - 0,1% nicht überschreiten. Das Ziel, eine  
Methode der Acrylesterdarstellung nach dem Rieselofenver-  
fahren zu finden, die einen Kontakt genügend lange  
Zeit rationell ge-  
genden Prinzipien  
a) Verfahren mit  
Bei Verwendung  
versucht werden,

dass trotz der Löslichkeit desselben in Alkohol die Rieselöfen eine beliebig lange Zeit kontinuierlich arbeiten. Es gilt hier mehr ein technisches als ein chemisches Problem zu lösen. Folgende Methoden wurden bisher geprüft:

- a) Verfahren mit auf Träger fixiertem Kontakt,
- b) Verfahren, bei denen der Kontakt nicht oder nur während einer bestimmten Zeit auf einer Trägermasse aufgezogen ist.
- c) Verfahren mit schwerlöslichen Kontakten,
- d) Verfahren mit flüssigem Kontaktträger. Es gehört zu den unter a) genannten, wird jedoch wegen seiner Bedeutung besonders besprochen.

In folgenden eine kurze Übersicht über die verschiedenen Methoden der Esterdarstellung:

In g) Verfahren mit auf Träger fixiertem Kontakt.

Wie Tab. 2 zeigt, ist  $\text{NiBr}_2$  in Acrylester unlöslich. Es kann deshalb der Versuch unternommen werden, Ofenausträge zu gewinnen, deren Estergehalt besonders hoch ist - etwa durch Verwendung einer Kontaktmasse mit sehr grosser  $\text{NiBr}_2$ -Konzentration. Bei Anwendung eines solchen Verfahrens jedoch muss im oberen Teil des Ofens eine langsame Verarmung an Kontakt eintreten, bis sich schliesslich die gesamte Menge des  $\text{NiBr}_2$  im unteren Teil des Ofens befindet. Diese Methode lässt deshalb mit den von uns verwendeten Rieselöfen keinen Erfolg erwarten.

Ein zweites Verfahren kann von der Verwendung in differenter Flüssigkeiten ausgehen, die dem Alkohol zugesetzt werden und die Löslichkeit des Kontaktes möglichst herabdrücken sollen. Es können nur solche Flüssigkeiten verwendet werden, die keine aktiven Gruppen im Molekül - etwa  $\text{OH}$ -,  $\text{SO}_3\text{H}$ -,  $\text{NH}_2$ - u.s.w. - enthalten, welche ein Lösen des  $\text{NiBr}_2$  bedingen können; weiterhin müssen diese Substanzen dem Alkohol gegenüber indifferent sein und dürfen keinen (negativen) Ein-

Durchschlag

fluss auf die Reaktion der Esterbildung haben. Es bleibt deshalb nur eine geringe Zahl von organischen Substanzen, insbesondere die Kohlenwasserstoffe, die den erwähnten Bedingungen genügen können.

Vir prüften eine Reihe von organischen Flüssigkeiten auf ihre Brauchbarkeit, erzielten jedoch keinen Erfolg, denn in allen Fällen löst sich das Nickelsalz in dem Flüssigkeitsgemisch im Verhältnis der Konzentration des Alkohols <sup>34)</sup> (einige Beispiele siehe Tab. 2, No. 3 und 4).

Nach den bisherigen Versuchen ist mit Sicherheit anzunehmen, dass solche Verfahren, bei denen der auf bestimmten Trägermassen fixierte Kontakt eine Löslichkeit von mehr als ca. 0,05% bezogen auf den Alkohol besitzt, nicht mit Erfolg durchgeführt werden können.

Zu  $\beta$ ). Verfahren, bei denen der Kontakt nicht oder nur zeitweise an eine Trägermasse gebunden ist.

#### Sumpffverfahren.

Dr. WESCHKY führte eine grosse Reihe von Versuchen durch, die Rieselöfen als "Sumpfföfen" zu verwenden. Hierbei werden das Gas und der Alkohol in dem unteren Teil des Ofens eingeleitet und nach einem bestimmten Prinzip aus dem oberen Teil desselben wieder "abdestilliert". Das Verfahren kann jedoch keinen Erfolg versprechen, da

1. der Alkohol infolge seines höheren Partialdampfdruckes im Verhältnis zum Ester in grösserer Menge abgeführt wird und deshalb eine Anreicherung des Esters im Rieselofen erfolgen muss,

34) Dieses Ergebnis war zu erwarten, da die Tendenz zur Bildung von  $\text{NiBr}_2$ -Alkoholaten ausserordentlich gross ist.

Durchschlag



2. Eine Anreicherung des Kontaktes im unteren Teil des Riesellofens, also einem begrenzten Raum, eine erhebliche Verminderung der Esterausbeute zur Folge haben muss.

Eine andere Methode, der unter a 2 genannten Art ist das "Pendelverfahren", das von Dr. WESCHKY bereits versucht wurde. Wenn der Kontakt mit den Anströmen aus dem Ofen geführt wird, so besteht die Möglichkeit, ihn in einem zweiten Ofen auf einer Trägermasse wieder niederschlagen. Wenn sich in diesem Ofen genügend Kontakt angereichert hat. So wird er als Reaktionsofen benutzt und mit Alkohol berieselt. Der hierbei wieder vom Träger gelöste Kontakt wird nunmehr in Ofen 1 von dem Alkohol-Ester-Gemisch getrennt u.s.w.

Dieses Verfahren ist u.E. nicht brauchbar.

Zu b) Verfahren mit schwerlöslichen Kontakten.

Da uns die Durchführung der bisher erwähnten Methoden des Riesellofenverfahrens mit  $\text{NiHr}_2$  als Kontakt nicht möglich erscheint, versuchten wir, mit unlöslichen oder schwerlöslichen Kontakten zu arbeiten. Wir verwendeten schwerlösliche Nickelkomplexsalze, deren katalytische Wirkung sich in Schüttelbombenversuchen als genügend gross erwiesen hatte.

Durchschlag

Dr. BINDL untersuchte eine grosse Anzahl von schwerlöslichen Nickelsalzen, insbesondere Komplexsalzen des  $\text{NiBr}_2$  mit aromatischen Ringsystemen; damit wurden die Versuche mit schwerlöslichen Nickelsalzen, die bereits von Dr. WESCHKY und Dr. K. WOLF (siehe Bericht vom Juni 1940) begonnen waren, nach einem bestimmten System weitergeführt.

Eine geringe Anzahl von Komplexverbindungen, deren Löslichkeit in Alkohol ca. 0,1% nicht überstieg (siehe Tab 2), wurde in Rieselofenversuchen geprüft. Es zeigte sich jedoch, dass alle verwendeten Komplexsalze weder thermisch noch z.T. chemisch <sup>beständig</sup> waren.

Nach diesen Versuchen verepricht eine Weiterführung der <sup>selben</sup> Versuche mit dem Ziel, ein schwerlösliches Nickelsalz zu finden, dessen Lebensdauer genügend gross ist, nur wenig Erfolg, zumal der bei weitem grösste Teil dieser Nickelverbindungen eine nur sehr geringe oder keine katalytische Wirksamkeit zeigt. Es ist anzunehmen, dass die Absättigung der Restvalenzen in den komplizierteren Nickelkomplex-Molekülen so gross ist, dass eine Aktivierung des CO-Moleküls durch das Nickelsalz-Molekül nicht mehr möglich ist.

In allen Fällen, bei denen wir eine dem reinen  $\text{NiBr}_2$  ähnliche katalytische Wirkung der Nickel-Komplex-Salze beobachteten, ist anzunehmen, dass die  $\text{NiBr}_2$ -Komponente des Komplexes der wirksame Bestandteil des Moleküls ist.

#### Zu c). Verfahren mit flüssigem Kontaktträger.

Da die Rieselofenverfahren mit auf Trägermassen fixierten Kontakten nach den bisherigen Untersuchungen wenig Erfolg versprechen, versuchten wir, einen flüssigen Kontaktträger zu finden, der kontinuierlich mit dem Alkohol und dem Kontakt durch den <sup>Ofen</sup> gepumpt werden kann. Von den Austrägen werden Alkohol und Ester abdestilliert; die flüssige Kontaktmasse erneut mit Alkohol ge-

-/-

Durchschlag

mischt und wieder durch den Rieselofen gepumpt.

Die wichtigsten Eigenschaften des flüssigen Kontaktträgers müssen sein:

- 1.) Hoher Siedepunkt.
- 2.) Möglichst vollkommene Mischbarkeit mit dem Alkohol und eine geringe Löslichkeit des Esters,
- 3.) Gutes Lösungsvermögen für  $\text{NiBr}_2$  (bzw. ein anderes katalytisch wirksames Nicksalz).

Der flüssige Träger muss der Esterbildung gegenüber indifferent sein; er darf weder die Polymerisation des Esters, noch die Acetylierung in Rieselofen begünstigen; eine Reaktion mit  $\text{CO}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_2$  darf natürlich nicht stattfinden.

Die Versuche mit flüssigen Kontaktträgern sind begonnen worden und werden weiter durchgeführt. Sie versprechen von Erfolg zu sein.

#### IV. Zusammenfassung.

Es wurden die bereits früher begonnenen Rieselofenversuche zur Darstellung des Acrylsäurebutylesters von uns fortgeführt mit dem Ziel:

- 1.) Die Ursachen der kurzen Lebensdauer des Kontaktes durch quantitative Untersuchungen festzustellen,
- 2.) Reaktionsmechanismus und Reaktionsgeschwindigkeit, namentlich im Zusammenhang mit der Carbonylbildung, so weit als möglich aufzuklären.

Wir konnten nachweisen, dass das Rieselofenverfahren mit auf bestimmten Kontaktträgern fixierten Kontakten infolge der Löslichkeit der Nickelhalogenide im Alkohol nach den bisher durchgeführten Methoden nicht möglich ist.

Es wurde weiterhin gefunden, dass die Carbonylbildung keine Zwischenreaktion bei der Esterbildung ist, sondern als Konkurrenzreaktion derselben verläuft. Sie geben unter verschiedenen Versuchsbedingungen maximale Ausbeuten.

Durchschlag

Ausgangspunkt der Austräge eines Riesellofenversuches

(Riesellofen No 26, Inhalt 7000 cm<sup>3</sup>)

In einem Temperaturgebiet von 190 bis 200°C erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit der Esterbildung mit NiBr<sub>2</sub>-Kontakt bei einer nicht mehr genau analytisch nachweisbaren Karbonylbildung ein Maximum.

Nachdem die erwähnten quantitativen Untersuchungen ergaben, dass das Riesellofenverfahren mit fixierten Kontakten wenig Erfolg verspricht und die Karbonylbildung bei der Acryl-Ester-Darstellung zu vermeiden ist, führten wir unsere letzten Riesellofenversuche mit flüssigen Kontaktträgern in einem Temperaturgebiet von 180 bis 200°C durch. Diese Versuche scheinen nach den bisher vorliegenden Resultaten erfolgreich zu werden.

gez. Karl Merkel  
" Reinold.  
" Ht (Hecht).

Zugabe von 0,1% NiBr<sub>2</sub>...

Durchschlag

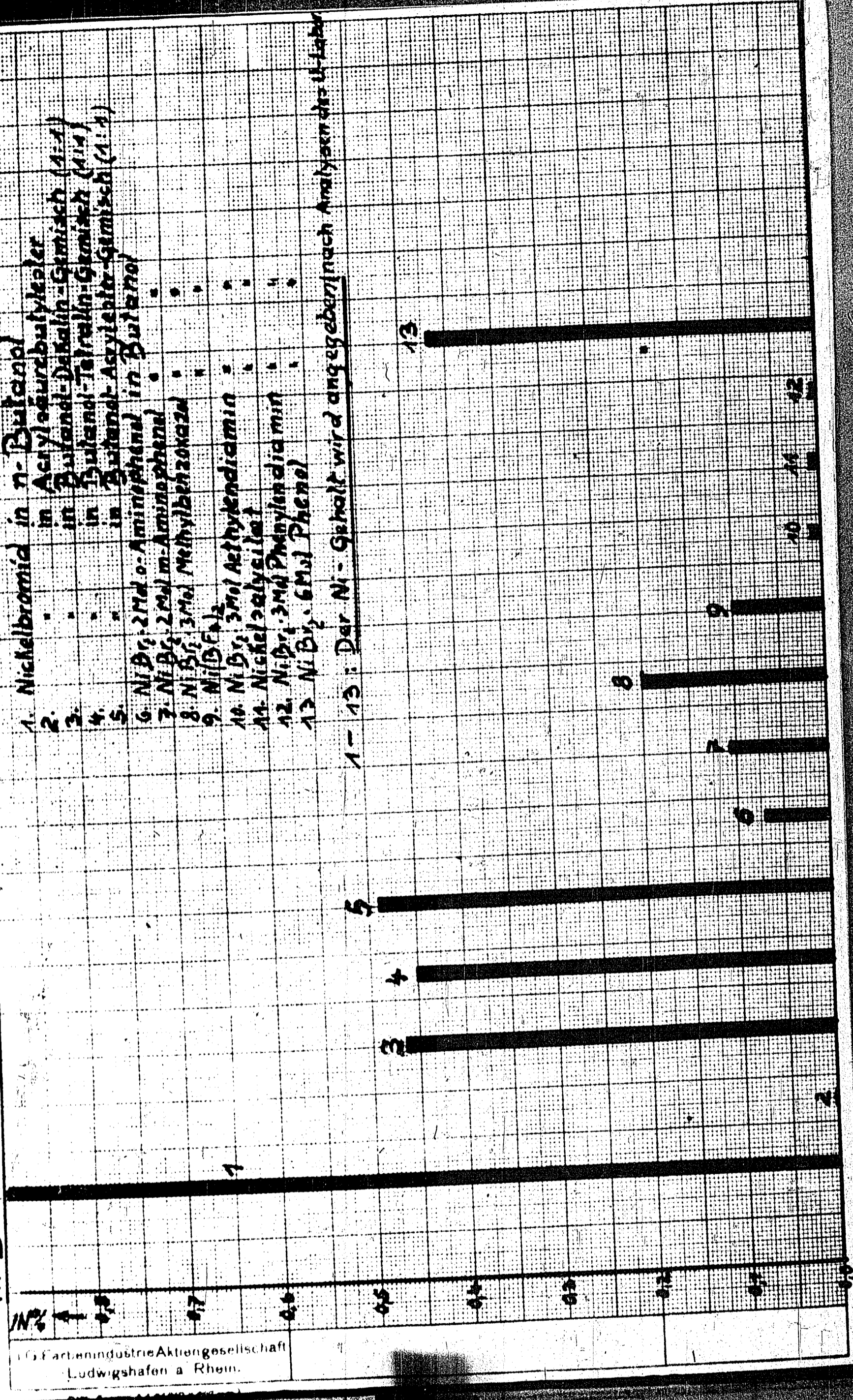
# Untersuchungsergebnisse der Austräge eines Rieselofenversuches.

(Rieselofen No 26; Inhalt 7000cm<sup>3</sup>)

Versuchs- Zeit	1	2	3	4	5	6	7	8
Id. Zahl der Austräge ge	1	2	3	4	5	6	7	8
Gewicht der Austräge in Gramm	720	760	810	840	790	830	870	790
% Ni nach Analyse des U.-Labors	1,60	1,65	0,95	0,55	0,48	0,46	0,46	0,35
% Br nach Analyse des U.-Labors	4,5	4,4	2,3	1,2	1,3	1,4	1,6 *	1,3
% NiBr <sub>2</sub> aus Z errechnet	5,8	6,1	3,5	2,0	1,8	1,7	1,7	1,3
% Br aus Z errechnet	4,2	4,4	2,55	1,5	1,3	1,2	1,2	0,95
% Ester	7	18	35	42	39	15	5	2
% Ni(CO) <sub>4</sub> nach Anal. d. U.-Labors	0,90	0,70	0,75	0,60	0,57	0,60	0,47	0,38
% NiBr <sub>2</sub> aus Z errechnet	1,2	0,90	0,96	0,77	0,73	0,77	0,60	0,49
0-4. Stunde								0,57
4-8. "								0,45
8-12. "								0,35
12-16. "								0,40
16-20. "								0,60
20-24. "								0,38
24-28. "								0,51
28-32. "								0,77
32-36. "								0,45
36-40. "								0,51
40-44. "								0,77
44-48. "								0,49
48-52. "								0,57
52-56. "								0,45

\* Zugabe von 0,1% H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> zum Ofenzulauf

in Butanol und Butanol-Tetralin (-Dekalin)-Gemischern (in ml)



1. Nickelbromid in n-Butanol
2. in Acrylsäurebutylester
3. in Butanol-Dekalin-Gemisch (1:1)
4. in Butanol-Tetralin-Gemisch (1:1)
5. in Butanol-Asylobio-Gemisch (1:1)
6. Ni Br<sub>2</sub> 2 Mol o-Aminophenol
7. Ni Br<sub>2</sub> 2 Mol m-Aminophenol
8. Ni Br<sub>2</sub> 3 Mol Methylbenzoxazol
9. Ni Br<sub>2</sub> 2 Mol
10. Ni Br<sub>2</sub> 3 Mol Aethylendiamin
11. Nickelpolyacetat
12. Ni Br<sub>2</sub> 3 Mol Phenylendiamin
13. Ni Br<sub>2</sub> 6 Mol Phenol

1-13: Der Ni-Gehalt wird angegeben/nach Analysen des U-Labors

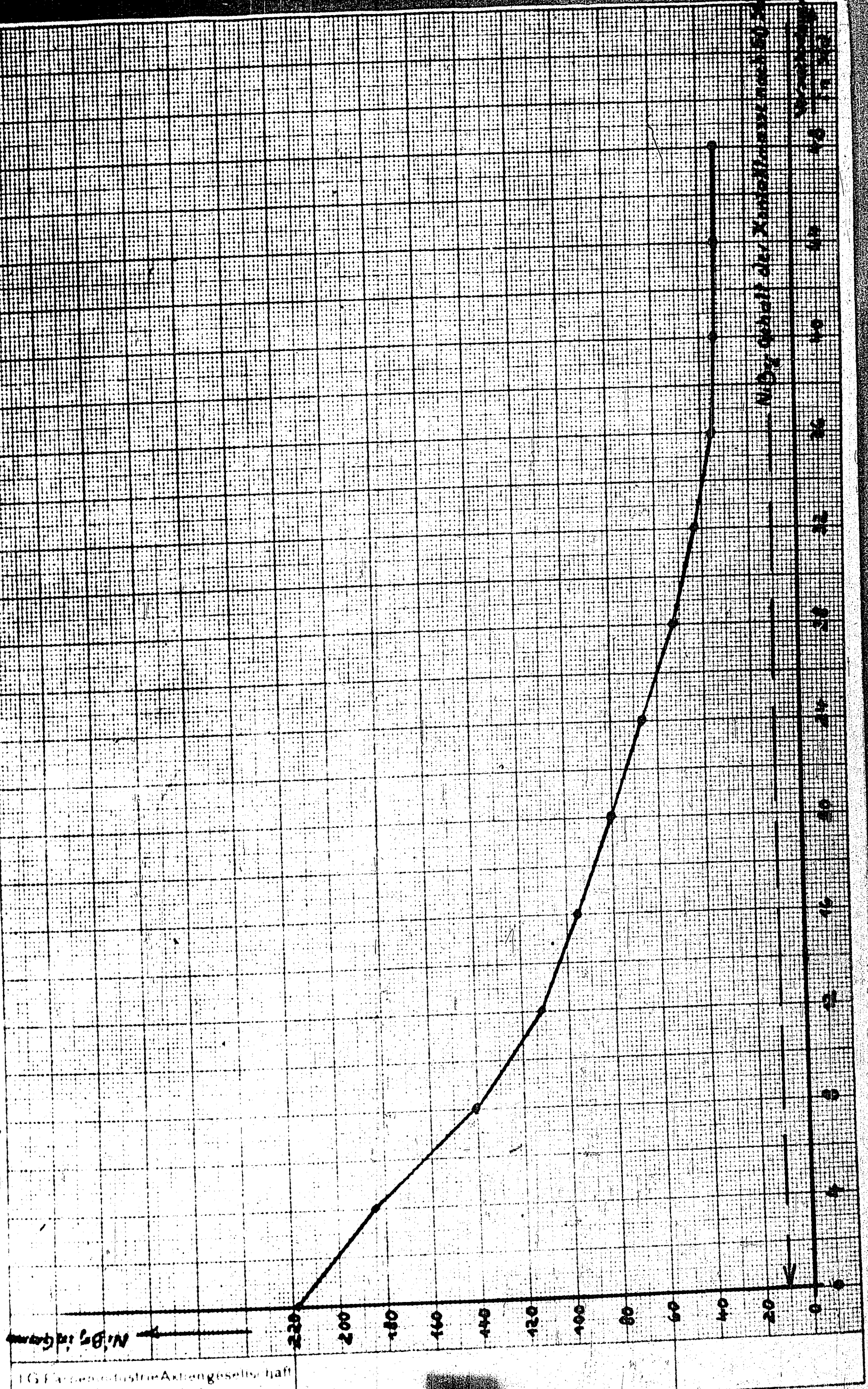
Tabelle 3.

Reaktionsgleichung	Wärmetönung Q in kcal	
	Flüssige Phase	Gasphase
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3 + \text{Q}$	+ 50,7	+ 53,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{Q}$	+ 50,8	+ 52,6
$\begin{aligned} &(\text{n-}) \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_2 \\ &\rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_4\text{H}_9 + \text{Q} \end{aligned}$	+ 42,1	+ 45,8

Anmerkung: Bei der Reaktion in flüssiger Phase sind die Lösungswärmen der Reaktionspartner nicht berücksichtigt.

Durchschlag

IN ABHÄNGIGKEIT VON DER VERDÜNNUNG



IG Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
Ludwigshafen a. Rhon

500. 1000. 1500. 2000. 2500. 3000. 3500. 4000. 4500. 5000. 5500. 6000. 6500. 7000. 7500. 8000. 8500. 9000. 9500. 10000.



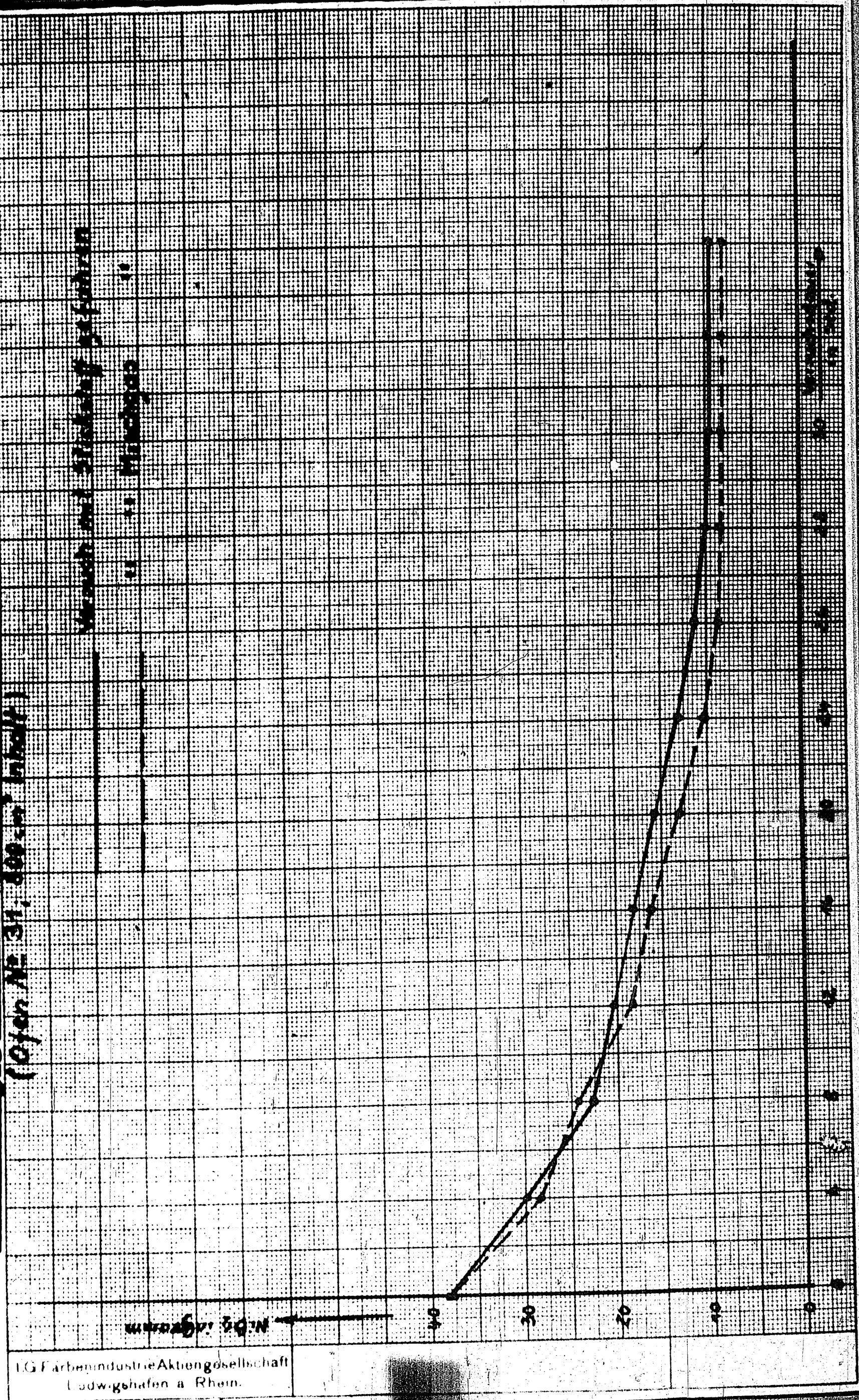
in Abhängigkeit von der Versuchsdauer:

(Ofen Nr. 31; 800°C; Inhalt)

Verlust des Stickstoffgehaltes

in % Mischgas

N<sub>2</sub>-Gehalt

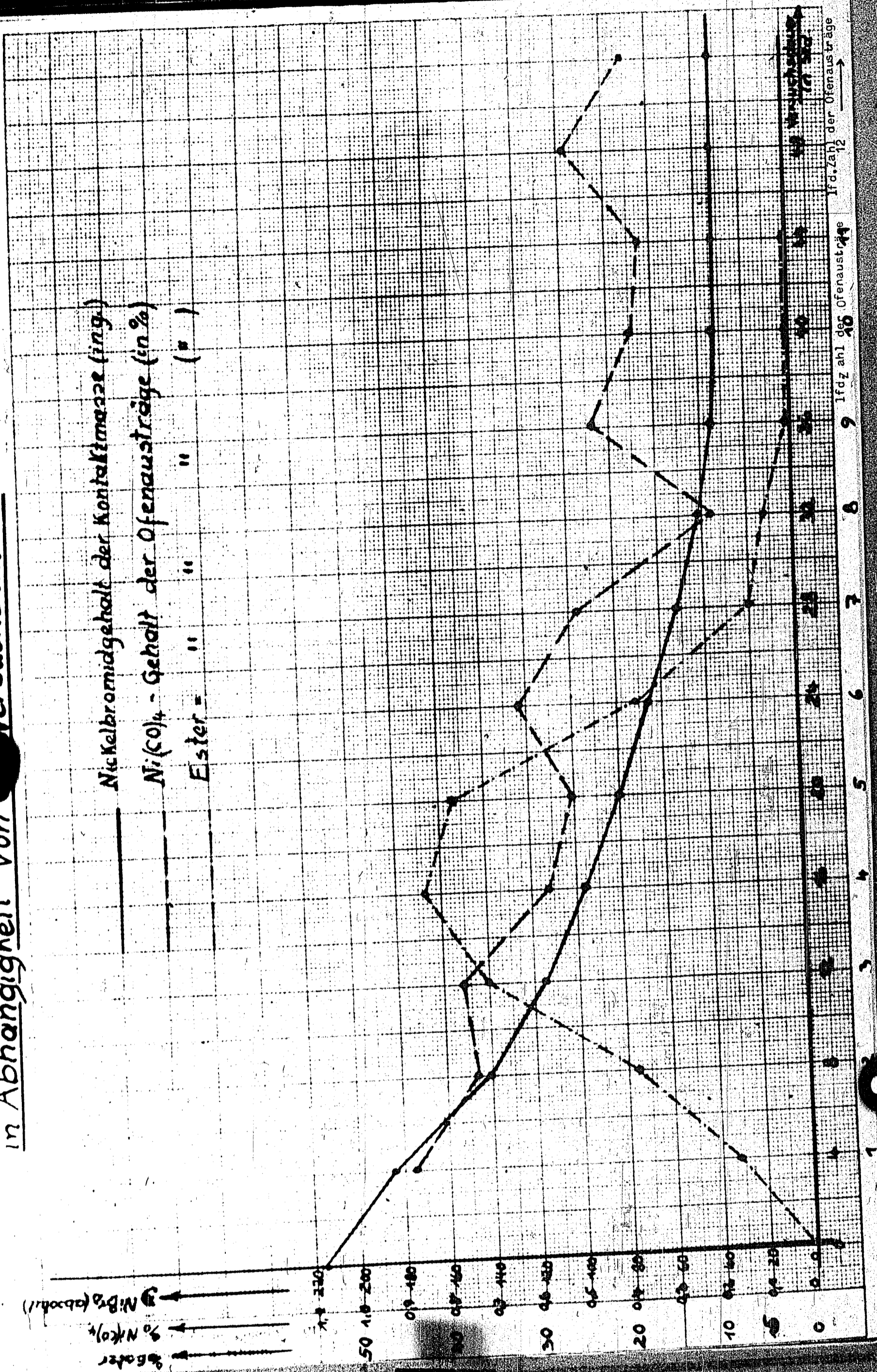


IG Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
 Ludwigshafen a. Rhein.

In Abhängigkeit von Versuchsdauer.

← % NiBr<sub>2</sub> (abnehmend)  
 ← % NiCO<sub>3</sub>  
 ← % Ester

— Nickelbromidgehalt der Kontaktkatzenze (mg)  
 - - - Ni(CO)<sub>4</sub> - Gehalt der Ofenausströme (in %)  
 ····· Ester = " " ( " )



100 WERTSTREIFEN

# in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

Fig. 4

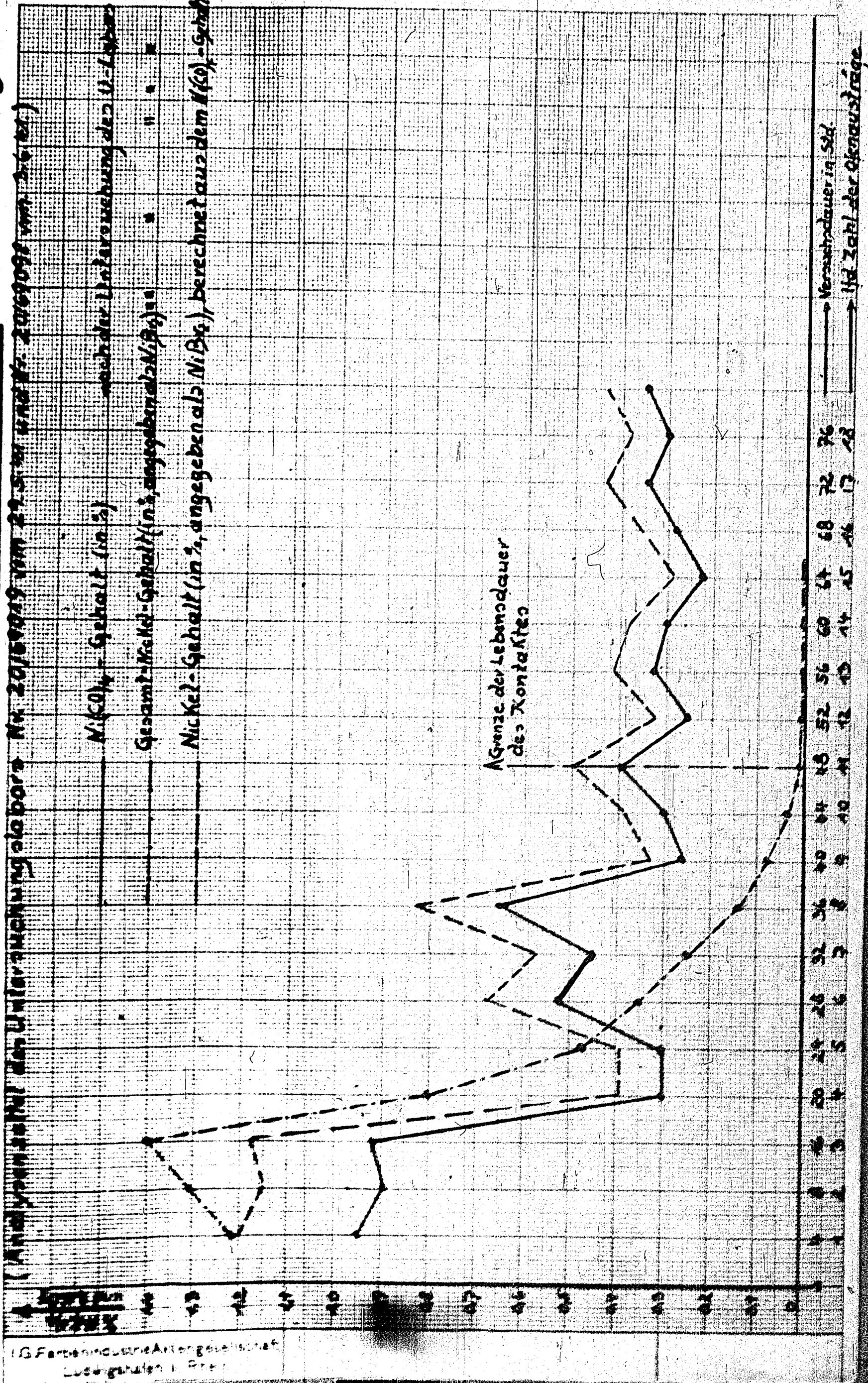


Fig. 5.

Wärmerücklauf

Riedelofen 26 (Füllung 1000g, Rohmaterialmenge = 21,75g, mit 80g Wasser)

25 ( " 1000 " " 21,92g " 80g " " )  
31 ( " 800 " " 21,95g " 80g " " )

% Ester

50

40

30

20

10

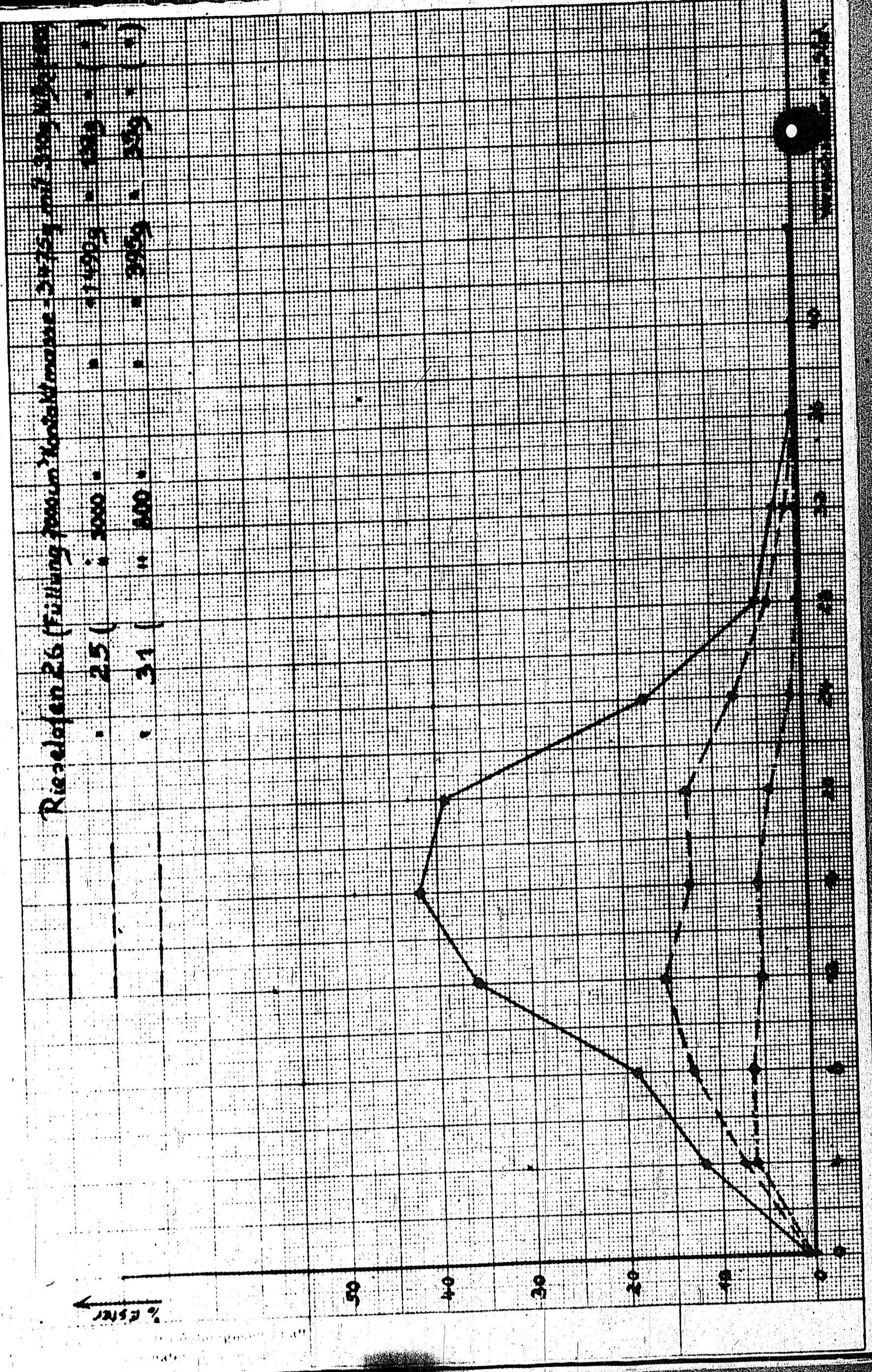
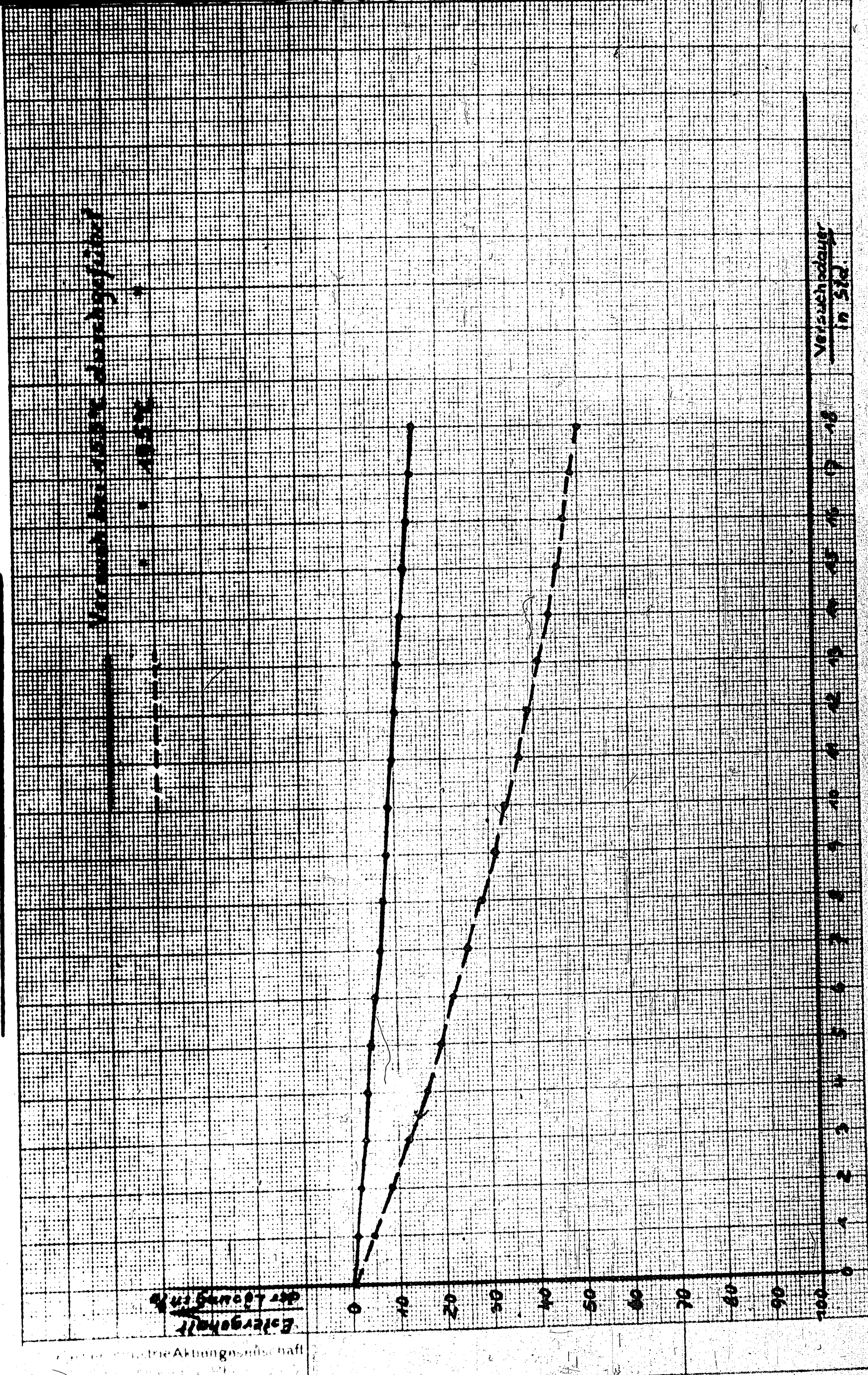


Fig. 6.

nach Schüttelbombenversuchen.



423

Bericht über Eisenkarbonatwasserstoff.

Bericht des Herrn Dr. REIBEL

vom 9. September 1941

*in dem!*

Bitte zurück an  
Büro Hauptlaboratorium

3. 4835

"Über Eisencarbonylwasserstoff".

Inhalt:

- I. Darstellung und Bildungsweisen.
- II. Physikalische Eigenschaften.
- III. Chemisches Verhalten, Schwermetallderivate.
- IV. Literatur.

I. Darstellung und Bildungsweisen.

1.) Nach der Basenreaktion des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

Zur Darstellung in grösseren Mengen lässt man am besten auf  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bei Zimmertemperatur unter Schütteln konz. Lauge (NaOH) längere Zeit (20 - 24 Stdn.) einwirken. Luft-sauerstoff ist auszuschliessen. Beim Ansäuern mit konz. Phosphorsäure der so erhaltenen alkalischen Lösung wird Carbonylwasserstoff frei, unterliegt aber zugleich zum grossen Teil Selbstzersetzung unter Bildung von Tri- und Tetracarbonyl neben  $\text{H}_2$ , CO und auch  $\text{CO}_2$ . Aus der Lösung kann durch fraktionierte Hochvakuumdestillation bei tiefen Temperaturen (F.P.  $-70^\circ$ ) der Eisencarbonylwasserstoff rein gewonnen werden. Zu beachten ist besonders die grosse Sauerstoffempfindlichkeit und die enorme Selbstzer- setzung der Substanz.

(Experimentelles: Lit. Angabe 7, S. 155).

Anstelle von NaOH wird zur Darstellung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  auch noch verwendet:

$\text{Ba}(\text{OH})_2$  [ 5, S. 146 ]

$\text{NH}_3$  [ 10, S. 95 ]

Äthylendiamin [ 3, S. 2833 ]

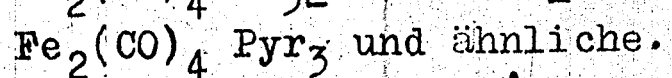
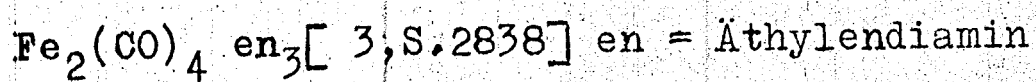
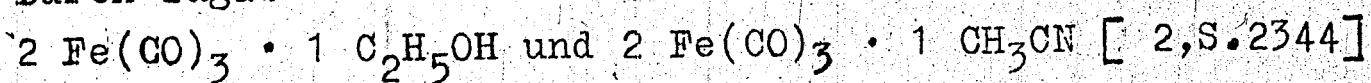
$\text{NaOC}_2\text{H}_5$  [ 8, S. 314 ]

Auch  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  gibt mit Lauge  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ .

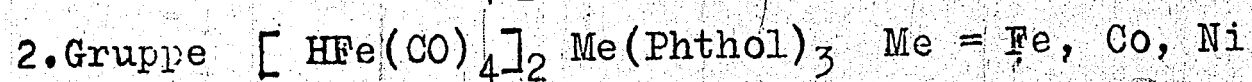
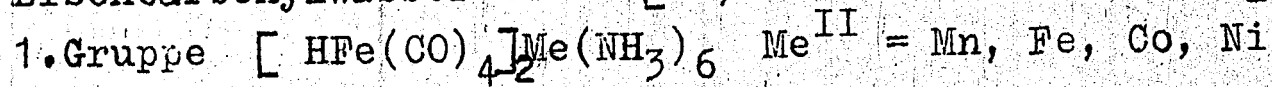
-/-

2.) Durch Säurezersetzung der substituierten CO-ärmeren Eisen-carbonyle.

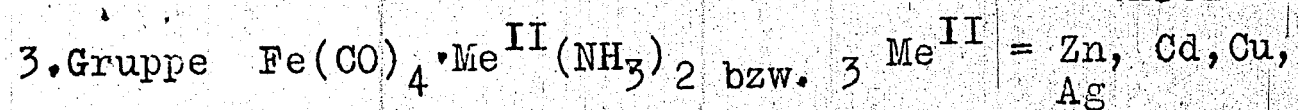
a) Durch Zugabe von Säuren zu



b) durch Säurezersetzung von Schwermetallderivaten des Eisencarbonylwasserstoffs [ 9, S. 242 und 10, S. 83 ]



Phthol = Phenanthrolin



und  $\text{Fe(CO)}_4\text{Cd}$  anstelle von  $\text{NH}_3$  auch

Pyr oder Phthol

## II. Physikalische Eigenschaften [ 7, S. 146 u.f. ].

F.P. =  $-70^\circ$ ; von  $-70^\circ$  bis  $-10^\circ$  ist  $\text{Fe(CO)}_4\text{H}_2$  eine klare leicht bewegliche Flüssigkeit. Ab  $-10^\circ$  zunächst schwache Rot- bzw. Gelbfärbung infolge thermischer Selbstzersetzung und Bildung von gelbrotem Fe-Tricarbonyl.

Löslichkeit.

Das freie Hydrid ist gut löslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Äther, lässt sich jedoch mit diesen Mitteln aus der alkalischen Reaktionslösung nicht ausziehen. Dagegen geht es glatt und bei  $-40^\circ$  quantitativ in Pyridin, selbst bei Verwendung konzentrierter alkalischer Reaktionslösungen, mit denen Pyridin sich nicht mischt. Es bildet sich mit überschüssigem Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbrote Lösung, die sich im Vakuum ohne nennenswerte Zersetzung und Gasentwicklung destillieren lässt.

Dampfdruck.

Bei  $-20^\circ$  6,96 mm,  $-15^\circ$  8,83 mm,  $-10^\circ$  11,07 mm. Der Dampfdruck des flüssigen  $\text{Fe(CO)}_4\text{H}_2$  wird innerhalb  $-50^\circ$  und  $-10^\circ$  gut durch die Formel ausgedrückt

$$\lg p = 6,122 - \frac{1337}{T}$$

-/-

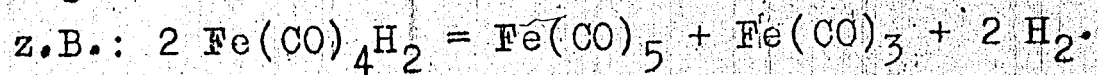


Verdampfungswärme.

Mittelwert nach CLAUSIUS-CLAPEYREN berechnet 6,11 kcal/g Mol.

### III. 1. Chemisches Verhalten.

1.) Die hervorstechendste Eigenschaft des freien Eisencarbonyl-  
wasserstoffs ist seine enorme Selbstzersetzlichkeit. Sie  
beruht im wesentlichen auf der Entbindung von Wasserstoff  
neben gleichzeitiger CO-Disproportionierung, wobei Eisen-  
tricarbonyl und Pentacarbonyl entsteht, mitunter auch in  
geringen Mengen Tetracarbonyl:



Gegen Alkalien:

Die alkalische Lösung von  $\text{Fe(CO)}_4\text{H}_2$  ist bei Ausschluss  
von Oxydationsmitteln selbst in der Wärme sehr beständig.  
Das Reaktionsgemisch  $\text{Fe(CO)}_5$ -Lauge spielt infolge der Reduk-  
tionswirkung des  $\text{Fe(CO)}_4\text{H}_2$  die Rolle eines Küpenreagens;  
z.B. wird Chinon zu Hydrochinon, Indigo zu Indigweiss,  
Methylenblau zu Leukomethylenblau (bei der Titration des  
Wasserstoffs in  $\text{Fe(CO)}_4\text{H}_2$ ) hydriert.

Gegen Säuren:

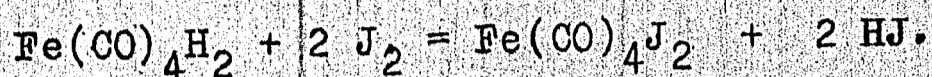
$\text{Fe(CO)}_4\text{H}_2$  ist gegen Säuren sehr empfindlich, es tritt  
stürmische Selbstzersetzung ein. Gegen absolut trockenes  
Chlor- und Jodwasserstoffgas (bei  $-30^\circ$ ) ist das Hydrid je-  
doch völlig indifferent; erst Spuren von Feuchtigkeit be-  
wirken sofort Zersetzung.

Gegen  $\text{O}_2$ .

An der Luft entzündet sich  $\text{Fe(CO)}_4\text{H}_2$  von selbst mit ex-  
plosionsartiger Heftigkeit. Starke Oxydationsmittel wie  
 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  zersetzen  $\text{Fe(CO)}_4\text{H}_2$  vollständig und es ent-  
steht  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{CO}_2$  neben CO und  $\text{H}_2\text{O}$ . In alkalischer Lö-  
sung bewirkt Braunstein Dehydrierung unter Bildung von  
 $[\text{Fe(CO)}_4]_3$ .

Gegen Halogene.

Bei  $-80^{\circ}$  in ätherischer Lösung bildet sich mit Jod Eisen-tetracarbonyljodid etwa nach der Gleichung



Wirkt  $\text{J}_2$  in geringerer Menge ein, dann entsteht anstelle von HJ reichlich  $\text{H}_2$ . Brom wirkt schon mit grosser Heftigkeit auf Fe-Carbonylwasserstoff.

Gegen Pyridin.

Mit Pyridin und reinem freiem Hydrid entstehen schöne gelbe Kristalle, denen die Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 \cdot (\text{Pyr})_x$  zukommen muss. Im Überschuss von Pyridin verhältnismässig stabile gelbrote Lösung [ 7, S. 153 ].

Gegen o-Phenanthrolin.

o-Phenanthrolin fällt aus der alkalisch-wässrigen Lösung das Hydrid als feinkristalline, orangerote Substanz der Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 \cdot 2$  o-Phenanthrolin. Diese Verbindung ist bei  $50^{\circ}$  noch beständig, löst sich in Methanol ohne Zersetzung. Saure setzt  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  in Freiheit [ 7, S. 154 ].

### III. 2. Schwermetallderivate [ 9, S. 242; 10, S. 83 ].

Sie entstehen ganz allgemein aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und der betreffenden Metallaminsalzlösung, oder man versetzt am besten die wässrige Metallaminsalzlösung mit der vorher dargestellten ammoniakalischen Lösung des Fe-carbonylwasserstoffs (aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und konz.  $\text{NH}_3$ ).

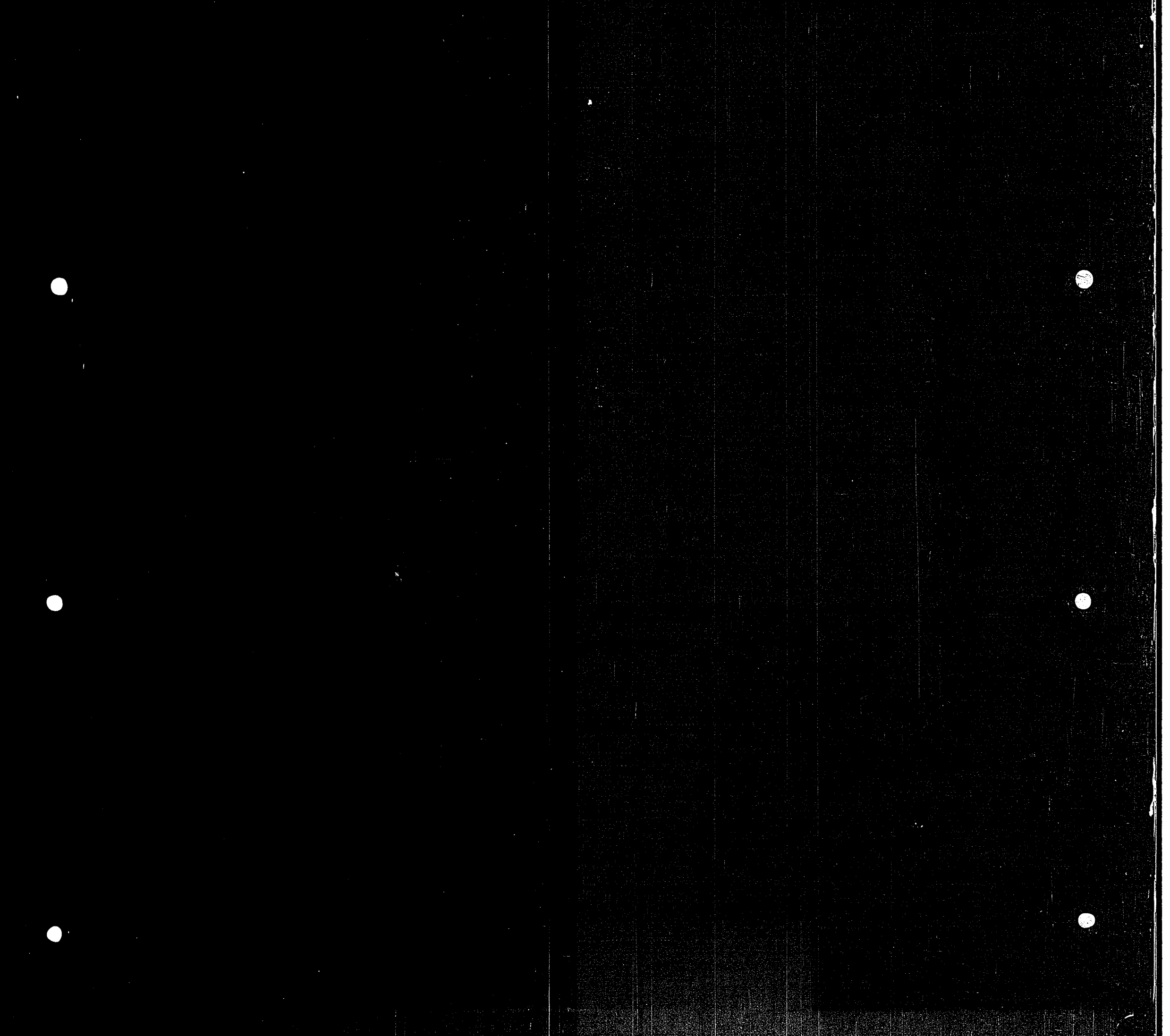
Man kann 3 Gruppen unterscheiden:

a) Verbindungen mit Hexaminkationen zweiwertiger Metalle.

Allgemeine Formel:  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]_2\text{Me}(\text{NH}_3)_6$

$\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}.$

Die Verbindungen zersetzen sich an der Luft unter Abgabe von  $\text{NH}_3$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ , die Eisenverbindung ist höchst pyrophor. Unter Luftabschluss sind die Substanzen wesentlich beständiger.





Organische Mittel, wie Methanol oder andere Alkohole, auch Aceton, wirken selbst bei Ausschluss des Luftsauerstoffs zersetzend. Pyridin substituiert mehr oder weniger CO und  $\text{NH}_3$  und bewirkt weiterhin auch Zerfall.

Mit Säuren entwickelt sich lebhaft Carbonylwasserstoff.

b) Verbindungen mit Schwermetallkationen und organischen Amin-komponenten.

Mit Äthylendiamin und Pyridin als Komponenten entstehen keine fassbaren einheitlichen Substanzen.

Mit o-Phenanthrolin entstehen die Verbindungen  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]_2$   $[\text{Me}(\text{Phthol})_3]$ ,  $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ .

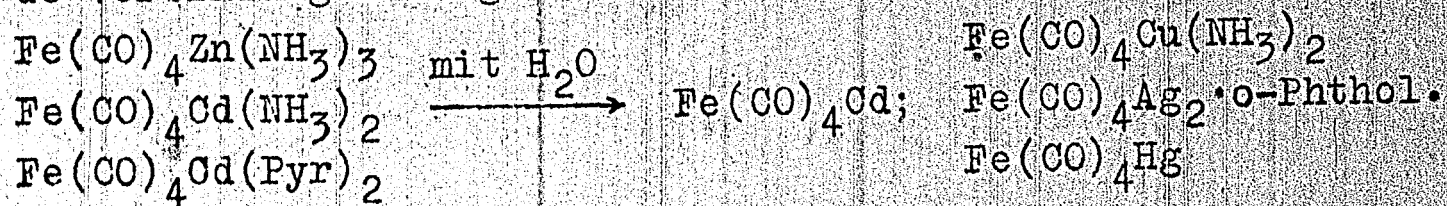
Diese Verbindungen sind trocken luftbeständig, und kristallisieren in tiefroten Kristallen.

Sie sind ausgezeichnet durch gute Löslichkeit in Methanol oder Aceton, aus dem sie gut umkristallisiert werden können.

Säurezusatz bewirkt Entwicklung von Eisencarbonylwasserstoff.

o) Gemischte Metallcarbonyle.

Aus der Reaktion der ammoniakalischen Lösungen von Eisen-carbonylwasserstoff mit Zn- oder Cd-Salzen wurden folgende Verbindungen dargestellt:



An der Luft oxydieren sich diese Verbindungen mehr oder weniger rasch, am beständigsten sind die Verbindungen mit o-Phthol oder Pyr.

Mit Säuren entwickelt sich allgemein  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \text{H}_2$ . Eine gewisse Sonderstellung nimmt die Verbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \text{Hg}$  [1, S. 431] ein. Sie entsteht aus 1 Mol  $\text{HgSO}_4$  in 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 1 Mol  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in 85% Ausbeute. Hydrophobe, gelbe kleine Kristalle; Zersetzung beginnt erst oberhalb  $150^\circ$ ; gegen verdünnte

Säuren, die nicht oxydieren, beständig. Mit Halogen entstehen  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$  bzw.  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ .

IV. Literatur.

- 1.) HOOK H. und STUHLMANN H. "Über die Einwirkung von Hg-Salzen auf  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ".  
1. Mitt. B. 61 (1928), 2097.  
2. " B. 62 (1929), 431.
- 2.) HIEBER W. und VETTER H. "Zur Kenntnis des  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ".  
B. 64 (1931) 2340.
- 3.) HIEBER W. und LEUTERT F. "Äthylendiaminsubstituierte Fe-Carbonyle und eine neue Bildungsweise von  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ ".  
B. 64 (1931) 2832.
- 4.) HIEBER W. und LEUTERT F. "Zur Kenntnis des koordinativ gebundenen CO. Bildung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ ".  
Naturw. 19 (1931), 360.
- 5.) HIEBER W. und LEUTERT F. "Basenreaktion des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und Bildung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ ".  
Z.anorg. und allg. Chem. 204 (1932) 145.
- 6.) HIEBER W., VETTER H. und KAUFMANN H. "Mechanismus der Zersetzungsreaktionen des  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  und Darstellung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ".  
Z.anorg. und allg. Chem. 204 (1932) 165.
- 7.) HIEBER W. und VETTER H. "Über Eisencarbonylwasserstoff".  
Z.anorg. u. allg. Chem. 212 (1933) 145.
- 8.) FEIGL F. und P. KRUMHOLZ "Über die Einwirkung von Alkali-alkoholate auf  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ".  
Montashefte 59 (1932) 314.
- 9.) FEIGL F. und KRUMHOLZ P. "Über Salze des  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ ".  
Z.anorg. und allg. Chem. 215 (1933) 242.
- 10.) HIEBER W. und FACK E. "Schwermetallerivate der Metallcarbonylwasserstoffe".  
Z.anorg. und allg. Chem. 236 (1938) 83.

Reinold

HA

B 424

Betreff: Über Reaktionen von Ferridin mit  $Fe(CO)_5$  und  $Fe(CO)_4$ .

Bericht des Herrn Dr. REINH.  
vom 10. Sept. 1941

Intern

Über Reaktionen von Pyridin mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_4$

Inhalt:

- I.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit Pyridin.
- II.  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  mit Pyridin.
- III. Literatur.

I.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit Pyridin.

1.)  $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{Pyr}$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Pyr}$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot 2 \text{Pyr}$  [ 1, 2 und 4 ]. Diese ursprünglich in der Literatur (Lit. Ang. 1) angegebenen Verbindungen, die man beim Stehenlassen von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit Pyridin an der Luft erhalten sollte, wurden in einer späteren Veröffentlichung (2) widerlegt. Es entstehen hierbei nur infolge der Lufteinwirkung beim Abbau mit Pyridin nicht einheitlich definierte Verbindungen, wie genaue Analysen ergaben. Die Abbauwirkung von Pyridin auf  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  wurde schon früher [4] qualitativ festgestellt.

2.)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4 \text{Pyr}_3$  [3].  
 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  setzt sich in der Wärme (ca.  $80^\circ$ ) mit Pyridin unter lebhafter CO-Entwicklung um, wobei in stöchiometrischen Mengen aus 1 Mol  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  3 Mol CO frei werden und eine intensiv rot gefärbte Lösung entsteht. Bei vollkommenem Ausschluss von Luftsauerstoff kristallisieren aus 1 Mol  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , versetzt mit 4 - 5 Mol Pyridin, tiefrotbraune derbe Prismen von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4 \text{Pyr}_3$  [3].

Eigenschaften und Reaktionen des  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4 \text{Pyr}_3$  [3] und [5].

a) Thermische Beständigkeit.

Die Verbindung zersetzt sich im Vakuum oberhalb  $100^\circ$ . Bei der thermischen Zersetzung bildet sich neben CO und Pyridin auch  $\text{Fe}_3\text{C}$ .



b) Löslichkeit.

Unlöslich in Benzol, Äther und anderen indifferenten Lösungsmitteln. Ausserordentlich leicht löslich in Methanol mit roter Farbe, wahrscheinlich entsteht etwa  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4 \cdot x \text{CH}_3\text{OH}$ . Löslich in Pyridin besser in Aceton.

c)  $\text{O}_2$ .

An der Luft rasches Aufglühen und Bildung von Fe-Oxyden. Gegen Sauerstoff ist die Verbindung sehr empfindlich.

d) Halogene.

$\text{Br}_2$  wirkt stürmisch unter Entbindung von CO und es entsteht  $\text{FeBr}_2$ .

$\text{J}_2$  wirkt weniger heftig, es bildet sich eine tiefgrüne Lösung von  $\text{Fe}(\text{CO})_2 \text{Pyr}_2 \text{J}_2$ , CO entweicht. Umgekehrt entsteht bei der Einwirkung von Pyridin auf  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \text{J}_2$  die Verbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_2 \text{Pyr}_2 \text{J}_2$ , die mit Luft in die braune Verbindung  $\text{FeCO Pyr}_2 \text{J}_2$  übergeht [5].

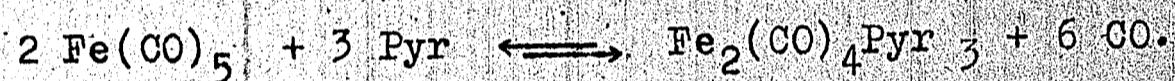
$(\text{CN})_2$  reagiert wie  $\text{J}_2$ .

e)  $\text{H}_2\text{O}$

Spuren von Wasser fördern die Zersetzung des  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4 \text{Pyr}_3$ .

f) CO

Die Lösung von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4 \text{Pyr}_3$  in Pyridin absorbiert bei 50 - 60° sehr leicht CO unter Rückbildung des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Es entsteht demnach die Gleichgewichtsreaktion



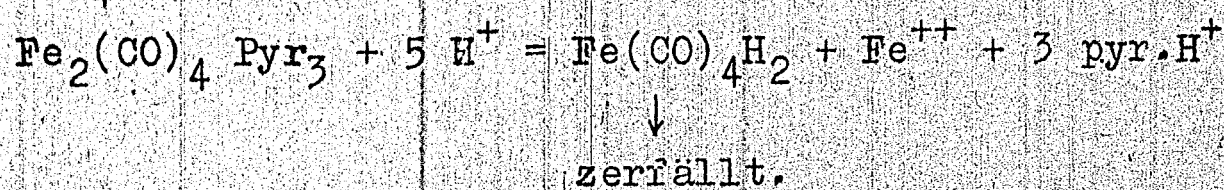
g) NO

NO verdrängt CO, oxydiert aber dann gleich das Eisen.

h) Säuren [ 7 ].

Säuren bewirken Bildung von  $\text{FeCO}_4 \text{H}_2$  und schliesslich Zersetzung. Je nach den Bedingungen entsteht dabei  $\text{H}_2$ , CO,

$\text{Fe}(\text{CO})_4$ . Im Idealfall etwa nach der Gleichung



i) Amine, u.a. [6].

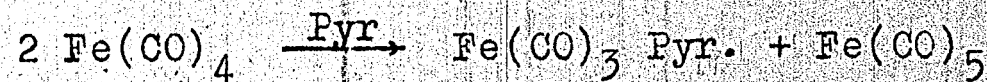
Äthylendiamin, Hydrazin, Phenanthrolin, primäre Amine, Anilin; und  $\text{NH}_3$  verdrängen Pyridin aus  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4 \text{Pyr}_3$  und es entstehen die entsprechenden Verbindungen. Pyridin hat "aktivierenden" Einfluss bei der Bildung dieser Verbindungen z.B. entsteht  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2$  nur bei Gegenwart von Pyridin.

k) Methanol

In Methanol ist  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4 \text{Pyr}_3$  sehr leicht löslich mit roter Farbe. In der Lösung besteht wohl die Verbindung  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4 \cdot x \text{CH}_3\text{OH}$ .

## II. $\text{Fe}(\text{CO})_4$ mit Pyridin.

1.)  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$  reagiert im Gegensatz zu  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  schon bei gewöhnlicher Temperatur stürmisch mit Pyridin. Die Reaktion ist in kurzer Zeit beendet und es kristallisiert  $\text{Fe}(\text{CO})_3 \text{Pyr}$  in schwarzen kaliumpermanganatähnlichen Prismen. Bei der Umsetzung entsteht auch noch  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  nach der Gleichung:



Bei längerem Einwirken und insbesondere bei höherer Temperatur geht  $\text{Fe}(\text{CO})_3 \text{Pyr}$  über in  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4 \text{Pyr}_3$ .

2.) Eigenschaften und Reaktionen des  $\text{Fe}(\text{CO})_3 \text{Pyr}$ .

Das physikalische und chemische Verhalten der Verbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_3 \text{Pyr}$  ist analog dem Verhalten von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4 \text{Pyr}_3$ , vor allem gegenüber  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ , Säuren.  $\text{Fe}(\text{CO})_3 \text{Pyr}$  zeichnet sich nur durch grössere Reaktionsfähigkeit aus. Es ist viel stärker pyrophor, leichter löslich in Pyridin und bildet schon bei  $-20^\circ$  mit  $\text{J}_2$  in Pyridinlösung eine tiefgrüne Lösung von  $\text{Fe}(\text{CO})_2 \text{Pyr}_2 \text{J}_2$ .

III. Literatur.

- 1.) HIEBER W. und SONNEKALB F.: Pyridinhaltige Eisencarbonyle.  
B. 61, 2421 (1928).
- 2.) HIEBER W. und SONNEKALB F.: Bemerkung zu unserer Abhandlung über "Pyridinhaltige Eisencarbonyle".  
B. 62, I, 422 (1929).
- 3.) HIEBER W., SONNEKALB F. und BECKER E.: Derivate des Eisencarbonyls.  
B. 63, I, 973 (1930).
- 4.) KUNZ K und KRESS A.J.: Versuche zur Darstellung eines Atmungsmodells an einer komplexen Fe-Verbindung des Indigblaus.  
B. 60, 372 (1927).
- 5.) HIEBER W.: Zur Kenntnis der chemischen Reaktionen des Fe-Carbonyls.  
Sitzungsberichte Heidelberg Akad. Wiss. 3, 3 (1929).
- 6.) HIEBER W. \*): Zur Charakterisierung der Eisencarbonyle und ihrer Derivate.  
Naturwissensch. 18, 33 (1930).
- 7.) HIEBER W. und LEUTERT F.: \*) Zur Kenntnis des koordinativ gebundenen CO. Bildung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ .  
Naturwissensch. 19, 360 (1931).
- 8.) HIEBER W. und BECKER E.: Über Eisentetracarbonyl und sein chemisches Verhalten.  
B. 63, I, 1405 (1930).

---

\*) Nur zusammenfassende Berichte ohne exper. Teil.

Reinold

HA

"Versuche zur kontinuierlichen Darstellung von Acrylamiden  
aus Aminen, Kohlenoxyd und Acetylen".

Wie in unserem Bericht <sup>1)</sup> vom Juni 1940 dargestellt wurde, versuchten wir zunächst die von Dr. REPPE angestellten, grundlegenden Untersuchungen über die katalytische Darstellung von Acrylester aus Alkoholen, Acetylen und Kohlenoxyd <sup>2)</sup> im diskontinuierlichen Verfahren auf das Gebiet der Acrylamide zu übertragen, indem wir Amine mit Kohlenoxyd-Acetylen-Gemisch bei Anwesenheit von Katalysatoren umsetzten.

Es zeigte sich dabei eine völlige Analogie zur Herstellung der Acrylester, indem auch hier die intermediäre Bildung des als solches nicht bekannten Cyclopropenons angenommen werden kann, welches am Kontakt mit dem als Akzeptor wirkenden Amins unter Bildung des entsprechenden Acrylsäureamids aufgespalten wird.

Nachdem von Dr. REPPE und Mitarbeitern umfangreiche Versuche über die kontinuierliche Darstellung der erwähnten Acrylester aus Alkohol, Acetylen u. Kohlenoxyd ausgeführt worden waren, versuchten wir nun, die dort gemachten Erfahrungen auf das Gebiet der kontinuierlichen Darstellung von Acrylsäureamiden aus Aminen, Acetylen und Kohlenoxyd zu übertragen.

Es wurde zunächst ausschliesslich im Rieselfverfahren gearbeitet, wobei wir die als geeignete Katalysatoren bekannten Substanzen, wie Nickelhalogenide, Kobalt-halogenide usw., auf Kieselgel als Träger aufzogen. Als Amin wurde zunächst Anilin verwendet, das als 30%ige Lösung in Xylol über den Kontakt gerieselte wurde. In den im folgenden beschriebenen Versuchen wurden die verschiedensten Kontaktsubstanzen geprüft bei Abänderung der Variablen, wie Druck, Temperatur und Durchsatzgeschwindigkeit.

Im folgenden seien einige besonders charakteristische Versuche herausgegriffen:

Darstellung des Reaktionsverlaufes zwischen Anilin, Acetylen und Kohlenoxyd im Rieselofen.Versuch 2/ A 29:Kontaktraum:

1 Ltr.

Kontakte:NiJ<sub>2</sub> auf Kieselgel A (2,5 : 100),

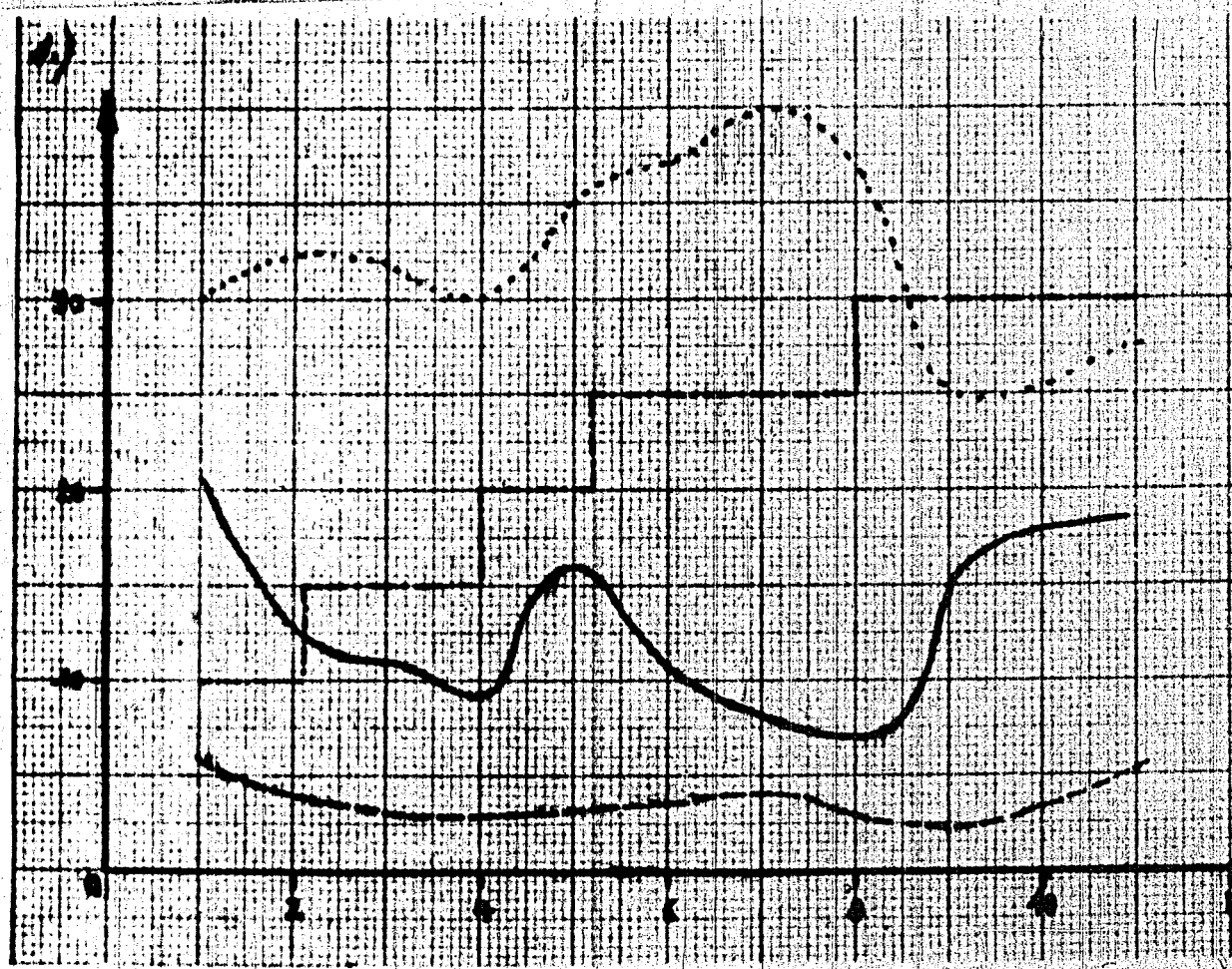
1) Bericht Dr. GASSENMEIER vom 13.6.1940.

2) DPA.J.65 758 IVo/12 o (O.Z. 11 814).

Amin: Anilin  
Lösungsmittel: Xylol (Anilin : Xylol = 30 : 70)

Es sind angegeben: Ausbeute in % im Zeitabstand von je 24 Std.  
Zulaufende Menge Anilin in g.  
Entstehende Menge Acrylanilid in g.  
Druck in atü.

Die Temp. betrug während des ganzen Versuchs 150°.



Wie aus der Darstellung zu ersehen ist, ist die Ausbeute umgekehrt proportional der Belastung, während sie vom Druck von 10 atü aufwärts unabhängig zu sein scheint.

Bei der Destillation des Acrylanilids erhielten wir als Rückstand stets ein gelbes Harz, das sich im Hochvakuum bei ca. 200-250° destillieren lässt, welches wir für polymeres Acrylanilid hielten. Wie jedoch die Analyse zeigte, handelte es sich um polymeres Vinyl-anilin, das durch Reaktion von Anilin mit Acetylen entstanden war. Gegen Ende des Versuchs stieg die Menge dieses Vinyl-anilinharzes in den Ofenausträgen bis zu 50% der Gesamtausbeute, so dass in der Darstellung der Anstieg der Ausbeutenkurve vom 9. Tage an auf die Vinylanilinbildung zurückzuführen ist. Es mussten nun Kontaktzusätze gefunden werden, die diese Nebenreaktion unterdrückten. Als solche bewährten sich, wie die folgenden Versuche zeigen, saure oder sauer wirkende Salze, wie  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  und insbesondere  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (primäres Natriumphosphat).

Wie oben angegeben, hatten wir auf 100 g Kontaktträger 2,5 g  $\text{NiJ}_2$  aufgezogen; wie die Analyse zeigte, waren davon nach 12tägigem Betrieb des Ofens noch rund 1 g vorhanden. Da bei dauernder Überprüfung der Ofenausträge sowie der in Tiefkühlvorlagen kondensierten Abgase des Ofens kein Nickelcarbonyl festgestellt werden konnte, ist anzunehmen, dass die fehlende  $\text{NiJ}_2$ -Menge durch Lösen vom Kontaktträger entfernt wurde.

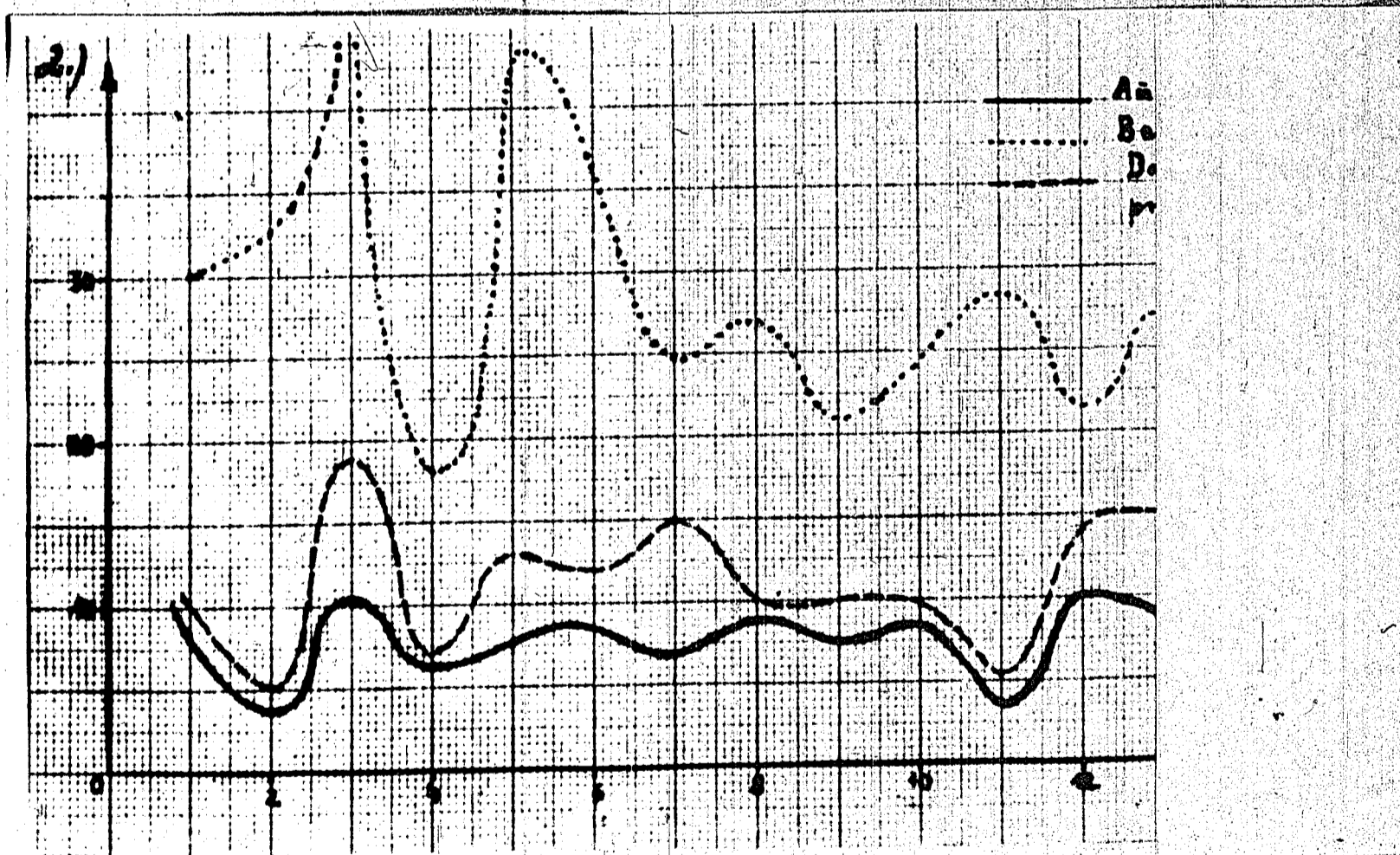
Versuche, das als Kontaktträger verwendete Kieselgel A durch andere Kieselgelsorten, wie Kieselgel B oder Kieselgel BS zu ersetzen, brachten keine Verbesserung der Versuchsbedingungen, Versuche mit Kieselsträngen als Kontaktträger zeigten sogar erhebliche Nickelcarbonylbildung.

Bei Anwendung von  $\text{NiBr}_2$  als Kontakt verlief der Versuch wie folgt:

Versuch 1 / A 28:

|                           |  |
|---------------------------|--|
| <u>Kontaktraum:</u>       | 1 Ltr.                                     |
| <u>Kontakt:</u>           | $\text{NiBr}_2$ auf Kieselgel A (3 : 100)  |
| <u>Amin:</u>              | Anilin (Anilin : Xylol = 30 : 70)          |
| <u>Lösungsmittel:</u>     | Xylol                                      |
| <u>Es sind angegeben:</u> | Ausbeute in %.                             |
|                           | Zulaufende Menge Anilin in g/Std..         |
|                           | Entstehende Menge Acrylanilid in g/4 Std.. |
|                           | Druck in atü.                              |

Die Temperatur war während des ganzen Versuchs  $150^\circ$ .



Der Versuch 1 A / 28 verlief, wie aus der Darstellung zu ersehen, im wesentlichen wie Versuch 2 A / 29, nur dass hier die Vinyl-anilinharzbildung nicht so stark hervortrat. Das Reaktionsprodukt enthielt, nachdem der Ofen 11 Tage in Betrieb war, ca. 10% Vinyl-anilinharz.

Versuch 3 / A 26.

Kontakt:  $\text{NiBr}_2$  auf Kieselsträngen = 5 : 100,  
Hier wurde, wie schon erwähnt, das Kieselgel A durch Kieselstränge ersetzt, es zeigte sich dabei jedoch starke Nickelcarbonylbildung unter denselben Bedingungen, wie sie bei den obenbeschriebenen Versuchen eingehalten wurden.

Versuch 4 / A 26:

Kontakt:  $\text{NiBr}_2$  auf Kieselgel B = 5 : 100.  
Beim Versuch, als Kontaktträger Kieselgel B zu verwenden, bekamen wir keine bessere Ausbeute, auch hier bildeten sich beträchtliche Mengen Vinylanilinharz.

Versuch 6 / A 28:

Kontakt:  $\text{NiBr}_2$  auf Aktiv-Tonerde 695 A = 3 : 100.  
Beim Versuch, Aktiv-Tonerde als Kontaktträger zu verwenden, zeigte sich deutlich, dass die schwach alkalische Reaktion dieses Trägers die Vinyl-anilinharzbildung noch wesentlich begünstigte, wir erhielten fast nur Harz als Reaktionsprodukt.

In den folgenden Versuchen begannen wir nun, Kontaktzusätze in Form sauer reagierender Salze zuzugeben, die jedoch zwei Wirkungen haben:

- 1.) Verhinderung der Vinylanilinharzbildung.
- 2.) Verhinderung der Reaktion zwischen Amin, Kohlenoxyd und Acetylen.

Es musste deshalb das Verhältnis zwischen eigentlichem Kontakt und Kontaktzusatz so gefunden werden, dass zwar die Bildung der Vinylverbindung unterdrückt wurde, ohne jedoch die Bildung des Acrylanilids zu beeinträchtigen.

Wie es sich bei den im folgenden beschriebenen Versuchen zeigte, liegt dieses optimale Verhältnis für die Zusammensetzung.

$\text{NiJ}_2 - \text{NaH}_2\text{PO}_4 (2 \cdot \text{H}_2\text{O})$  bei einem Molverhältnis von 1:1, was einem Äquivalentverhältnis von 1 : 1,5 entspricht.

Für die Zusammensetzung

$\text{NiBr}_2 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$  liegt das günstigste Mol-Verhältnis bei 1:1,15 = Äquivalentverhältnis 1:1,67.

Die besten Ausbeuten erzielt man dabei, wenn man auf 100 g Kontaktträger 10 g  $\text{NiJ}_2$  beziehungsweise  $\text{NiBr}_2$  aufzieht, wobei dann 5 g beziehungsweise 8 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  als Kontaktzusatz zu verwenden sind. Die Reaktionstemperatur steigert man zweckmässig auf ca.  $170^\circ$ , wodurch man eine beträchtliche Beschleunigung der Katalyse erreicht.

Versuch 8 / A 28:

Der Versuch ist angeführt um zu zeigen, dass eine zu grosse Menge von Kontaktzusatz die Katalyse erschwert.

Kontaktraum: 1 Ltr.

Kontakt:  $\text{NiJ}_2 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 : \text{Kieselgel A}$   
= 3 : 5 : 100

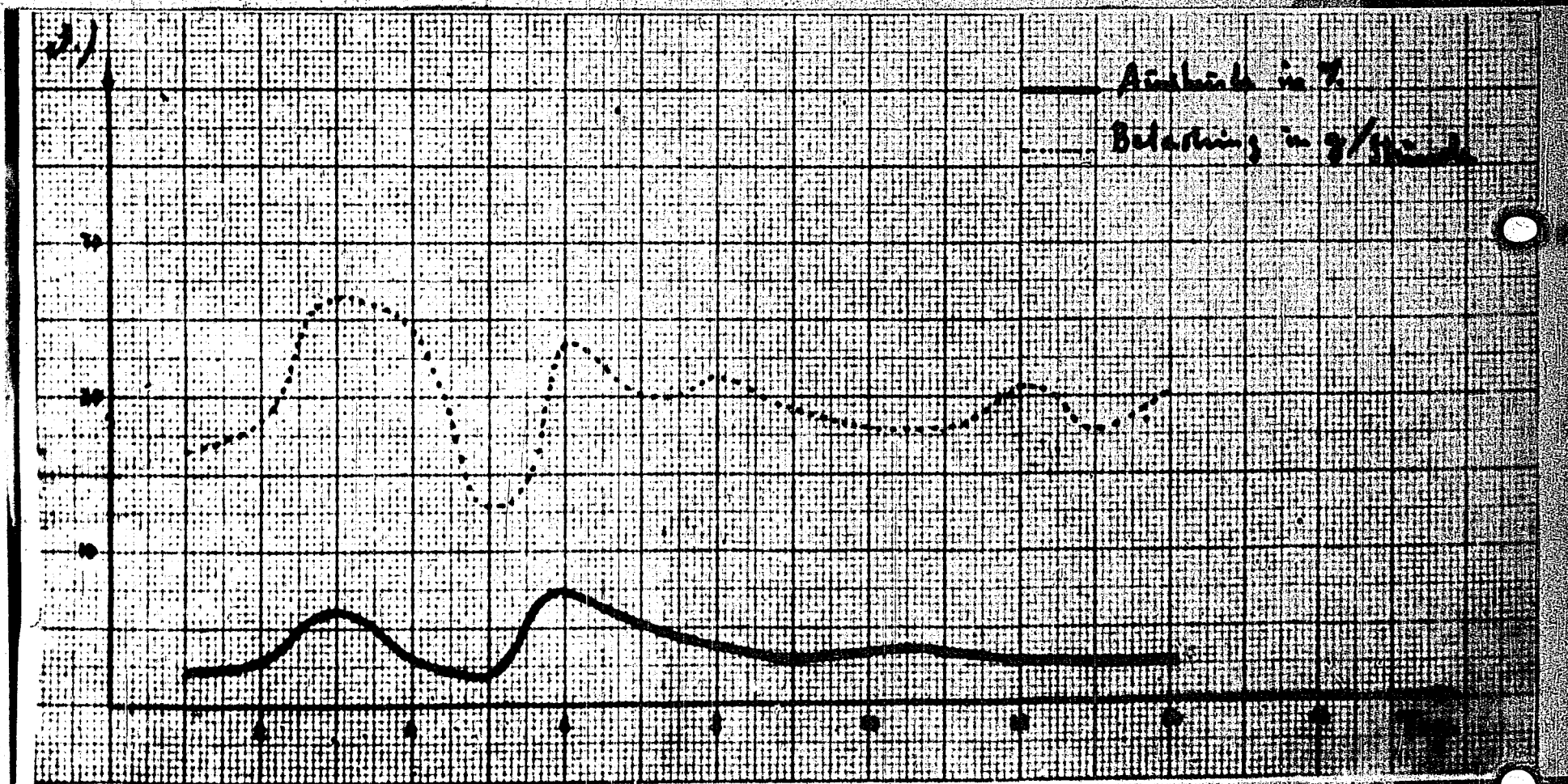
Molverhältnis  $\text{NiJ}_2 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1,0 : 3,3$

Äquivalentverh.  $\text{NiJ}_2 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1 : 5$

Amin: Anilin

Lösungsmittel: Xylol

Temperatur:  $170 - 180^\circ$





Versuch 11 / A 28:Kontaktraum:

1 Ltr.

Kontakt: $\text{NiBr}_2:\text{NaH}_2\text{PO}_4$  : Kieselgel = 10:8:100,Molverhältnis:  $\text{NiBr}_2:\text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1:1,155$ Äquivalentverh.:  $\text{NiBr}_2:\text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1:1,67$ Amin:

Anilin

Anilin : Xylol = 30 : 70

Lösungsmittel:

Xylol

Es sind angegeben:

Ausbeute in %.

Zulaufende Menge Anilin in g / Stunde.

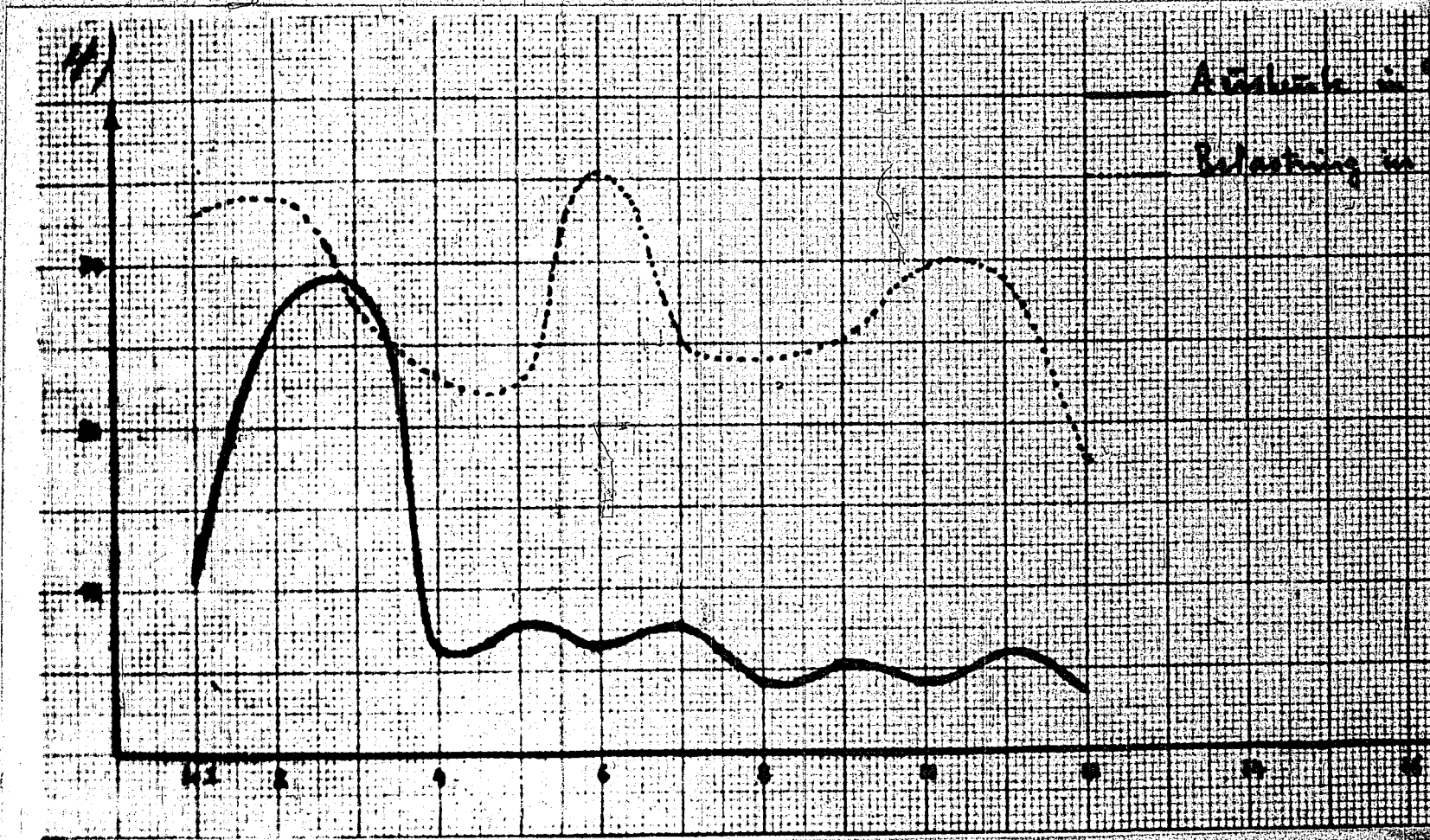
Entstehende Menge Acrylanilid in g/Std.

Druck:

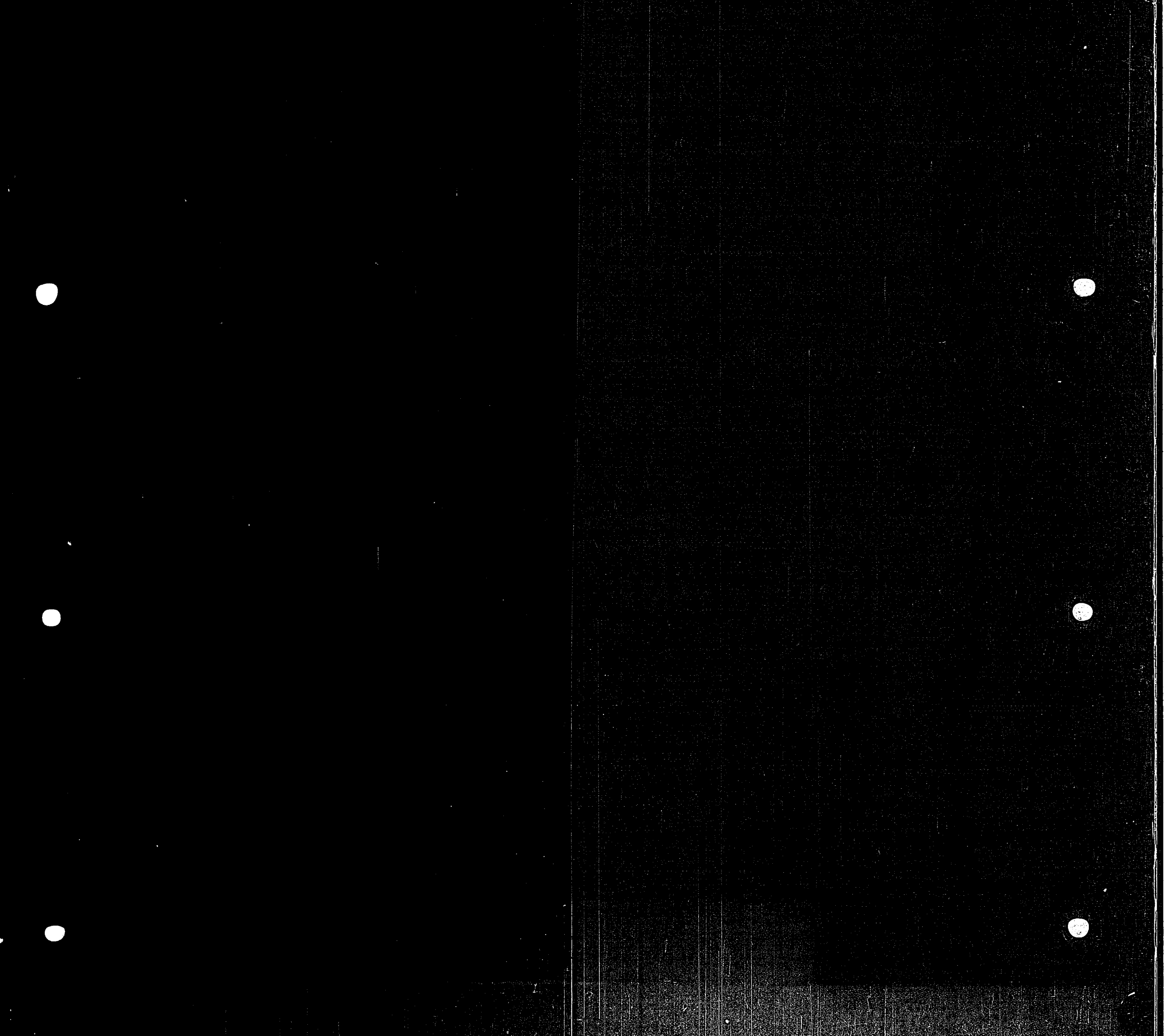
30 atü

Temperatur:

150 - 170°.



Wie der Versuch 11 / A 28 zeigt, hat die Ausbeutenkurve am zweiten und dritten Tag ein Maximum, während die Ausbeute am 4. Tag schon auf 6,5% absinkt. Wie der folgende Versuch zeigt, hängt der Kurvenverlauf der Ausbeute von der Länge des Reaktionsofens ab. Bei Versuch 11 / A 28 war die Länge ca. 1,5 m, während bei Versuch 14 / A 26 ein Reaktionsofen von 7 m Länge verwendet wurde.





Versuch 14 / A 26:

Kontakttraum:

Kontakt:

Amin:

Lösungsmittel:

Druck:

Temperatur:

7,1 Ltr.

NiBr<sub>2</sub> : NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> : Kieselgel A = 10:8:100

Molverhältnis: NiBr<sub>2</sub>:NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> = 1 : 1,55

Äquivalentverh. NiBr<sub>2</sub>:NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> = 1 : 1,67

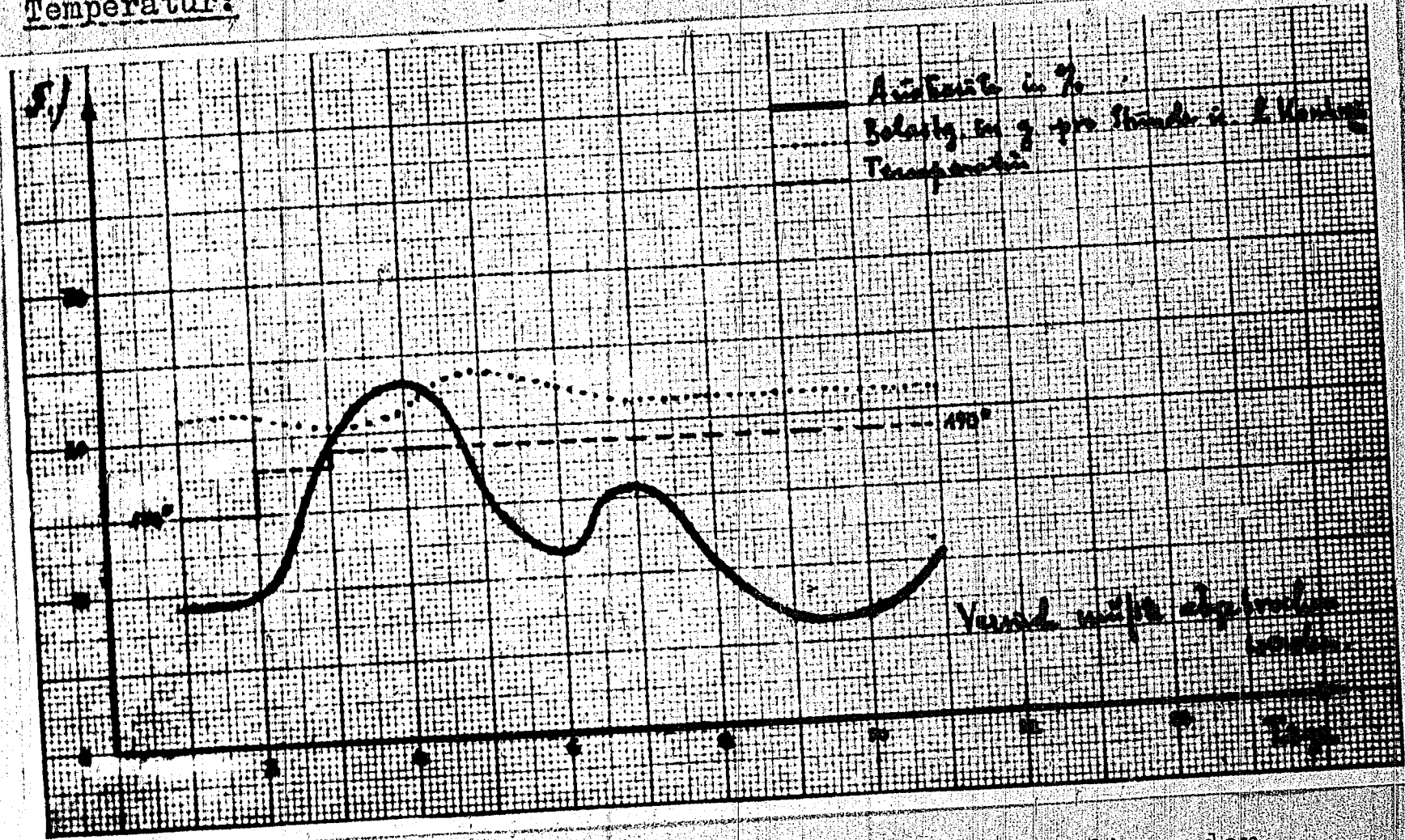
Anilin

(Anilin : Xylol = 30 : 70)

Xylol

20 atü

150 - 180°.



Wie nun aus der Darstellung zu ersehen ist, ist das Maximum der Ausbeutenkurve bei Versuch 11/A 28 stärker ausgeprägt als bei 14 / A 26, jedoch fällt die Kurve bei Versuch 11/A 28 viel schneller ab, wir haben dort, wie erwähnt, schon nach 4 Tagen nur noch eine Ausbeute von 6,5%, während bei Versuch 14/A 26 nach 11 Tagen noch eine Ausbeute von 11% erreicht werden konnte, was nach unseren Erfahrungen nur auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass bei Versuch 14/A 26 ein längerer Reaktionsraum vorhanden war. Der Versuch musste am 11. Tage aus apparativen Gründen abgebrochen werden. Die gesamte bei diesem Versuch dargestellte Menge an Acrylanilid betrug 8,2 kg (Rohprodukt). Berechnet man nun die Menge Acrylanilid, die sich durch Bildung von Nickelcarbonyl aus

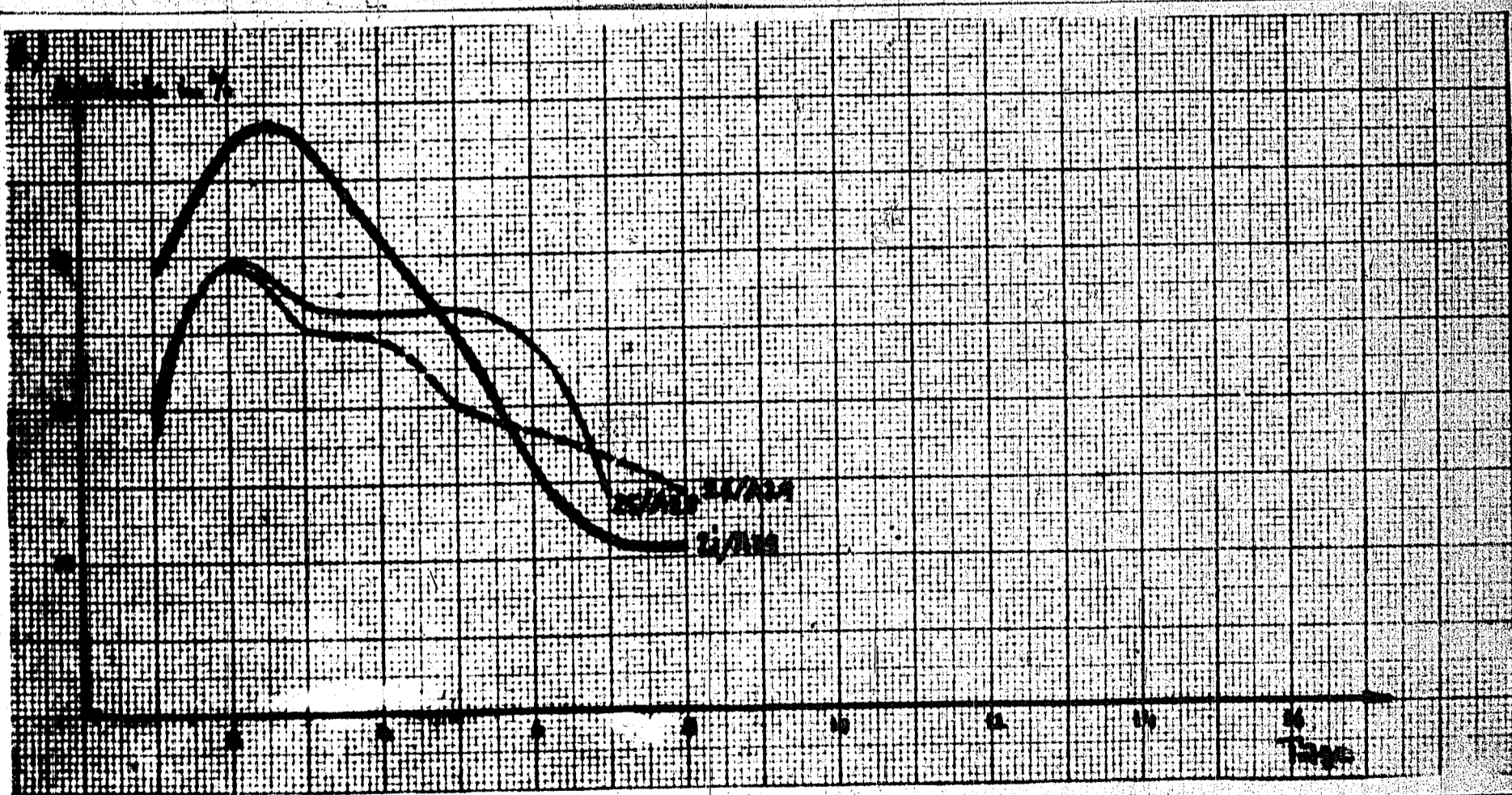
dem Nickelbromid des Kontakts und Reaktion desselben mit Acetylen und Anilin nach dem stöchiometrischen Prinzip hätte bilden können, ohne dass eine ausgesprochene Katalyse stattgefunden hätte, so kommt man auf 947 g. Demgemäss ist trotz des sehr frühzeitig abgebrochenen Versuche ein klarer Beweis für eine wirkliche Katalyse erbracht.

Mit  $NiJ_2$  an Stelle von  $NiBr_2$  im Katalysator verläuft der Versuch wie folgt:

Versuch 21 / A 29:

|                         |   |
|-------------------------|---|
| <u>Kontaktraum:</u>     | 1 Ltr.  |
| <u>Kontakt:</u>         | $NiJ_2 : NaH_2PO_4 : \text{Kieselgel A} = 10:5:100$ |
| <u>Molverhältnis:</u>   | $NiJ_2 : NaH_2PO_4 = 1 : 1$                         |
| <u>Äquivalentverh.:</u> | $NiJ_2 : NaH_2PO_4 = 1 : 1,5$                       |
| <u>Amin:</u>            | Anilin (Anilin : Xylol = 30:70)                     |
| <u>Lösungsmittel:</u>   | Xylol   |
| <u>Druck:</u>           | 20 atü  |
| <u>Temperatur:</u>      | 150 - 180°.   |

Die mit dünnem Strich eingetragene Kurve stellt den Ausbeutenverlauf mit demselben Kontakt unter Zugabe von 1 g  $CoBr_2$  pro 100 g Kontakt dar (Versuch 25/A 28), die gestrichelte mit Zugabe von 2 g  $CoBr_2$  pro 100 g Kontakt (Versuch 26/A 29).



Die Kontaktzusätze verhinderten, wie die Versuche zeigten, die Vinyl-anilinharzbildung vollkommen, im übrigen ist jedoch aus den Darstellungen zu ersehen, dass die Kontakte im allgemeinen nach einer Woche schon beträchtlich an Wirksamkeit verloren haben.

Es blieb nun die Aufgabe, Kontakte zu finden, die eine längere Lebensdauer aufweisen; dabei muss zunächst die Frage aufgeworfen werden, welche Gründe für die Kurzlebigkeit der Kontakte verantwortlich zu machen sind. Da wir festgestellt hatten, dass das Nickelsalz im Verlauf des Versuchs vom Kontaktträger verschwindet, bleiben hier 3 Möglichkeiten:

- 1.) Das als Kontakt dienende Ni-Salz wird unter den Versuchsbedingungen in Ni-Carbonyl umgesetzt und verlässt als solches den Ofen.
- 2.) Durch Umsetzung des als Kontaktzusatz zugegebenen  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  mit dem Nickelhalogenid zu Nickelphosphat und Na-Halogenid könnte die Katalyse verschlechtert werden, da wie wir feststellten, Nickelphosphate aller Art nicht als Kontakte geeignet sind.
- 3.) Das Nickelsalz wird einfach in der Reaktionsflüssigkeit gelöst und verlässt so mit dem Austrag den Ofen.

Zu Punkt 1.) ist zu sagen, dass wir die Abgase des Ofens, in dem sich ja das Nickelcarbonyl befinden müsste, stets durch 2 oder 3 Tiefkühlvorlagen leiteten, trotzdem konnten wir nie Nickelcarbonyl in diesen feststellen, wonach Punkt 1 in Wegfall kommt.

Was Punkt 2.) anbetrifft, so ersetzen wir den Kontaktzusatz durch einen ebenso wirksamen, der aber mit Sicherheit nicht in der Lage ist, mit dem Nickelsalz zu reagieren. Als solches kam Anilinsulfat, Anilinphosphat und andere sauer reagierende organisch-anorganische Verbindungen in Frage.

Bei Anwendung von Anilinsulfat als Kontaktzusatz ist nicht dankbar, dass die Schwefelsäure desselben sich mit dem Nickelsalz zu Nickelsulfat umsetzt, da ja während des ganzen Versuchs der Überschuss an Anilin immer so gross ist, dass sich dieses bei Aufspaltung des Anilinsulfats mit der freiwerdenden Schwefelsäure sofort wieder zu Anilinsulfat vereinigen würde.

Das Anilinsulfat kann entweder so auf den Träger gebracht werden, dass man es in Wasser löst, den Träger mit der Lösung tränkt und anschliessend trocknet oder man geht so vor, dass der Träger zuerst mit Schwefelsäure und anschliessend mit einer methyllalkoholischen Lösung von Anilin getränkt wird, nach 6 - 10 Stunden wird mit wenig Methylalkohol nachgewaschen und getrocknet.

Aus der Darstellung ist zu ersehen, dass auch bei Anwendung dieses mit Bestimmtheit nicht mit Nickelhalogenid reagierenden Kontaktzusatzes, die Ausbeuten nach kurzer Zeit abzusinken beginnen, wofür Punkt 2 nicht für die Verminderung der Ausbeute im Verlauf der Versuche verantwortlich zu machen ist.

Der Versuch verlief wie folgt:

Versuch 17 / A / 29:

Kontakttraum:

1 Ltr.

Kontakt:

NiBr<sub>2</sub> : Anilinsulfat : Kieselgel A  
= 10 : ca.10 : 100

Amin:

Anilin

Lösungsmittel:

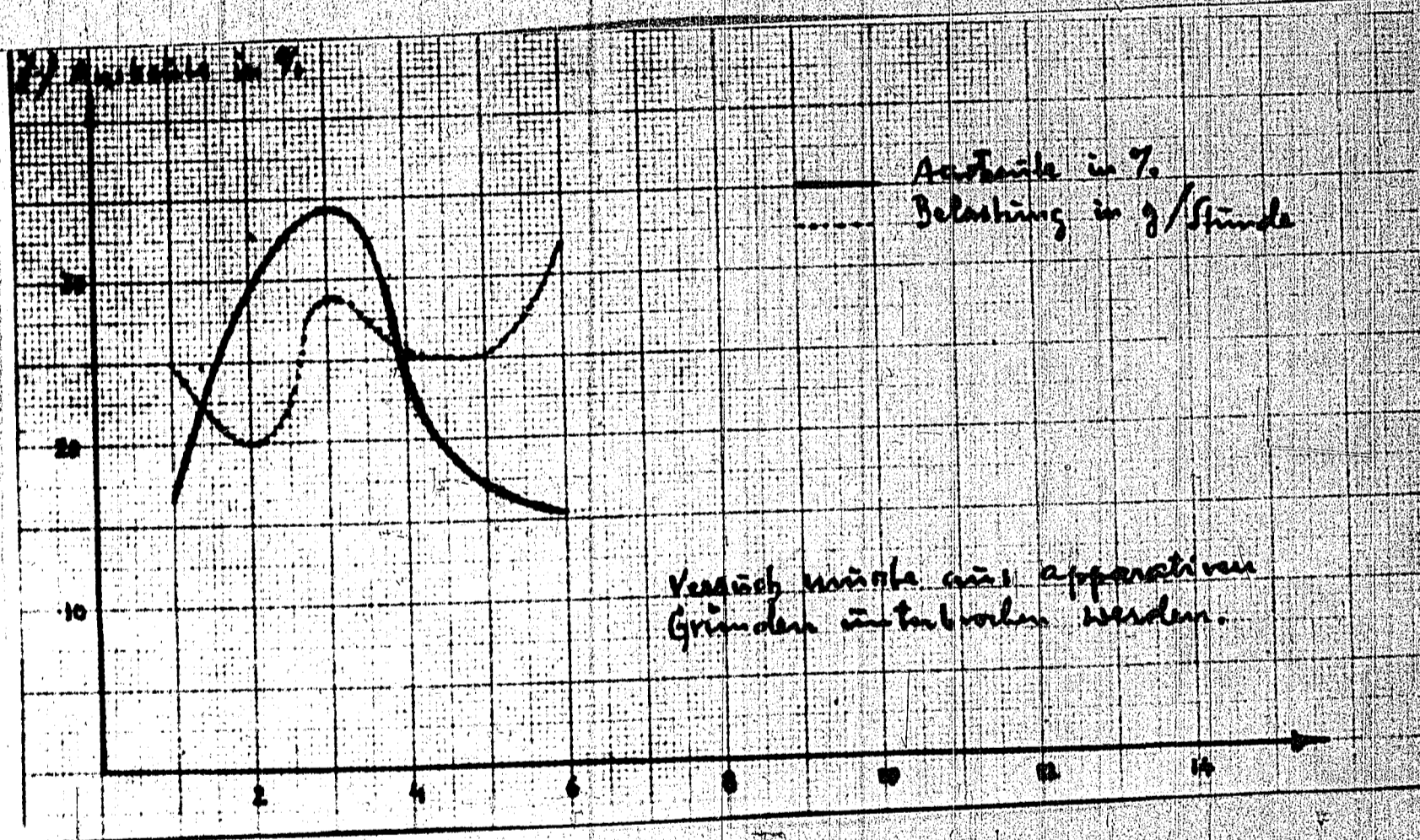
Xylol (Anilin : Xylol = 30 : 70)

Druck:

20 atü

Temperatur:

150 - 175°.



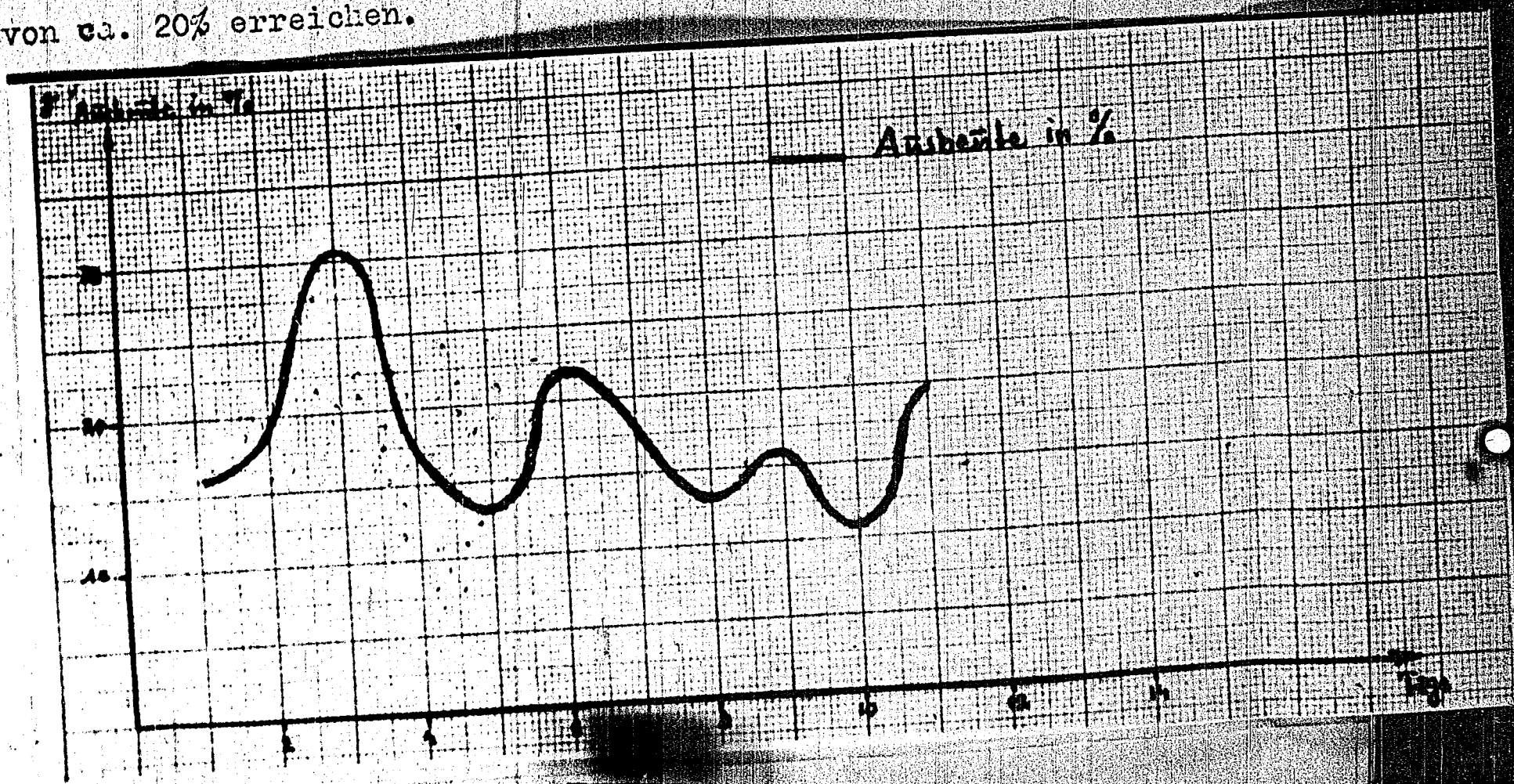
Da nun augenscheinlich für die Kurzlebigkeit der Kontakte nur noch Punkt 3 in Frage kam, musste zunächst die Ursache der Löslichkeit des Kontakts in der Reaktionsflüssigkeit untersucht werden. Es schien von vornherein wahrscheinlich, dass das in Anilin sowie in technischen Xylol vorhandene Wasser die Hauptursache des Weglösens der Kontaktmasse war. Wir trockneten deshalb Anilin durch Destillieren über KOH unter Luftausschluss, ebenso wurde Xylol wasserfrei gemacht.

Mit diesen wasserfreien Reagenzien wurde nun, wie üblich, ein besonders gut getrockneter Kontakt im Turm berieselt unter einem Kohlenoxyd-Acetylen-Druck, wie bei den früheren Versuchen und bei den wie früher eingehaltenen Temperaturen; das eingeleitete Kohlenoxyd-Acetylgemisch wurde ausserdem in einem Druckgefäß über KOH geleitet, um alle Feuchtigkeit zu entfernen.

Es zeigte sich dabei überraschenderweise, dass durch das Fehlen des Wassers die Katalyse vollständig ausblieb. Beim Aufarbeiten der Ofenausträge erhielten wir das Anilin unverändert zurück bis auf ca. 1-2% Phenylaminobutin, die sich gebildet hatten.

Es musste nun ein Zusatz zur Reaktionslösung gefunden werden, der zwar die Katalyse wieder in Gang bringt, ohne jedoch die unangenehme Begleiterscheinung des Weglösens der Kontaktsubstanz zu zeigen.

Als solchen setzten wir zunächst Butanol zu (pro 1 kg Reaktionsflüssigkeit 0,5 g). Wie die folgende Darstellung zeigt, behielt der Kontakt seine katalytische Wirksamkeit länger bei als bei früheren Versuchen; wir konnten hier am 11. Tage noch eine Ausbeute von ca. 20% erreichen.





Als Reaktionsbeschleuniger wurden ausser Butanol Spuren von Brom, dann kleine Zusätze von halogenierten Xylolen und schliesslich als wirksamste Substanz p-Dichlorbenzol verwendet. Mit der wasserfreien Lösung von Anilin in Xylol gelang es, unter Zusatz von p-Dichlorbenzol Umsätze von 40-50% zu erzielen, die Kontakte hatten unter diesen Umständen auch eine längere Lebensdauer, jedoch nie über 15 Tage.

Da offenbar auf diese Weise eine längere Lebensdauer des Kontakts nicht erreicht werden konnte, nahmen wir einen von Dr. REPPE für die Katalyse des Acrylesters gemachten Vorschlag auf und verwendeten als Reaktionsgemisch nicht eine reine Lösung von Anilin in Xylol, sondern eine solche, die schon eine gewisse Menge Acrylanilid enthielt.

Zur Orientierung wurde zunächst folgender Versuch durchgeführt:

Eine Lösung von Anilin in Xylol (30:100), das zu 20% schon in Acrylanilid übergeführt war, wurde im Rieselofen, wie üblich, mit Kohlenoxyd-Acetylen behandelt.

Wie die Kurve zeigt, konnte diese Lösung während 3 Wochen von 20% auf ca. 55 - 60 % durch Katalyse konzentriert werden, ohne dass der Kontakt an Wirksamkeit nachliess. Da der Versuch aus apparativen Gründen abgebrochen werden musste, wurde die Konzentration des Kontaktes vor und nach dem Versuch bestimmt, wobei sich herausstellte, dass diese von 9,2 %  $\text{NiBr}_2$  auf 7,8%  $\text{NiBr}_2$  gesunken, d.h. noch keineswegs erschöpft war.

Versuch 53 / A 28:

Kontaktraum: 1 Ltr.

Kontakt:  $\text{NiBr}_2$  :  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  : Kieselgel BS  
= 10 : 5 : 100

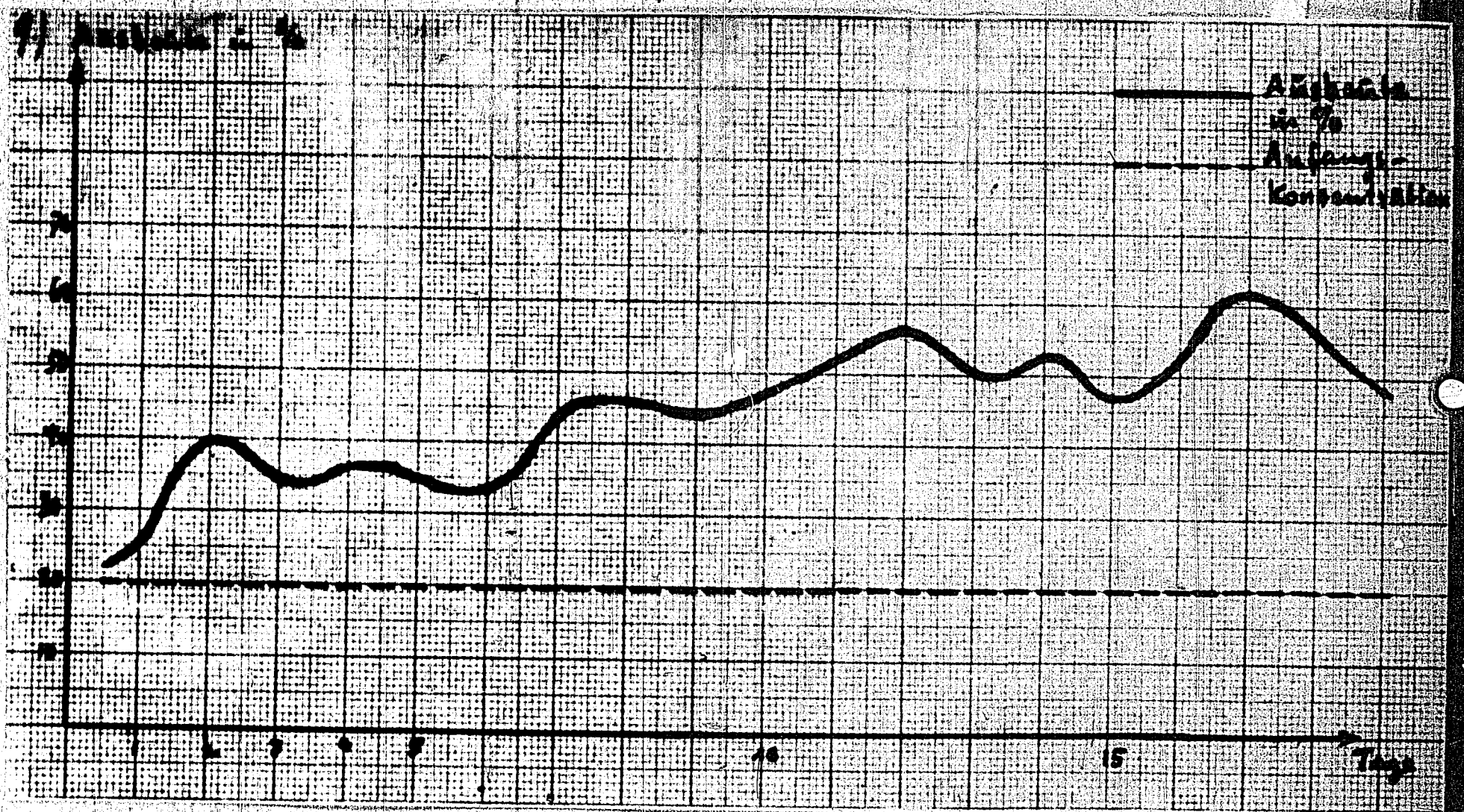
Amin: Anilin

Lösungsmittel: Xylol

Reaktionsflüssigkeit: Xylol : Anilin = 100 : 30,  
davon 20% Anilin schon umgesetzt zu  
Acrylanilid

Druck: 30 atü

Temperatur: 180 - 200°



Bei einem weiteren Versuch wurde so vorgegangen, dass zunächst eine reine Lösung von Anilin in Xylol in dem Rieselofen gefahren wurde, und nach einiger Zeit so viel von der schon umgesetzten Lösung mit der Frischlösung in den Ofen gepumpt wurde, dass nunmehr eine zu ca. 20% umgesetzte Reaktionsflüssigkeit vorhanden war.

Versuch 79 / C 12:

Kontakttraum: 3,5 Ltr.

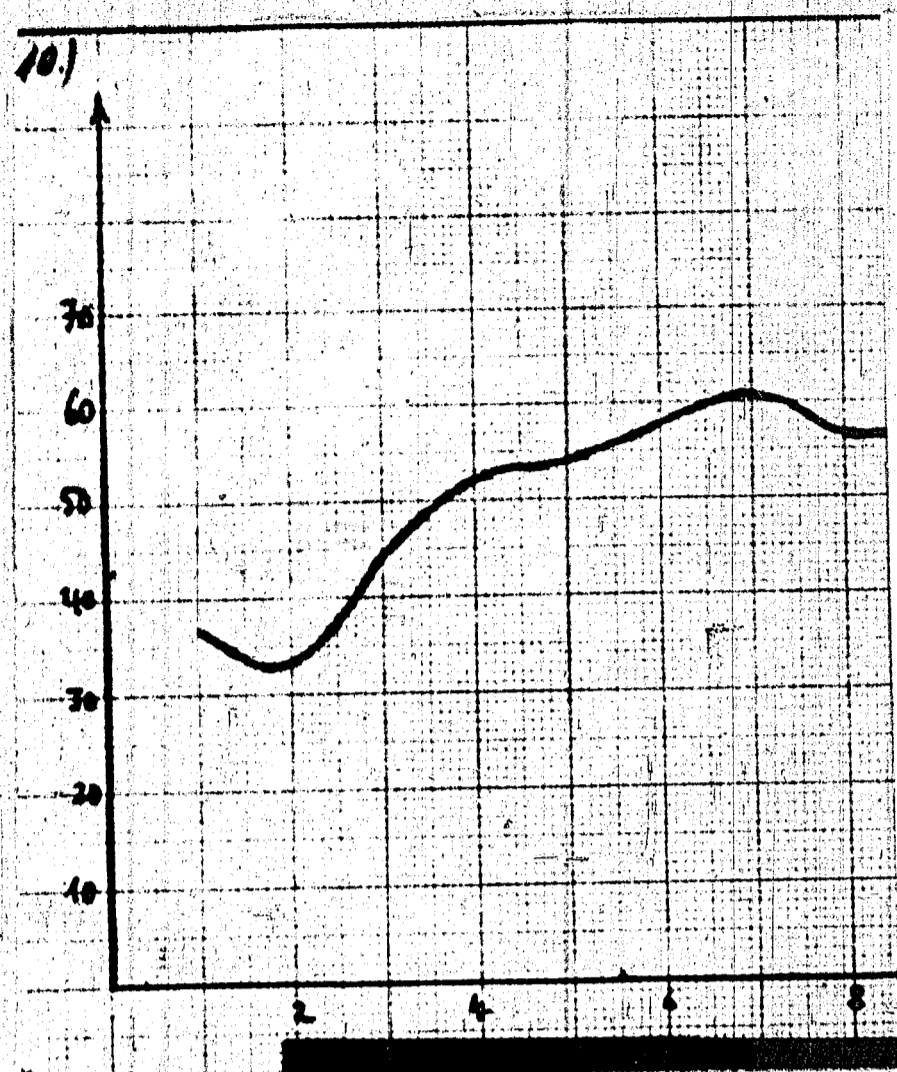
Kontakt: NiBr<sub>2</sub> : NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O : Kieselgel BS  
= 10 : 5 : 100

Amin: Anilin

Lösungsmittel: Xylol

Druck: 25 atü

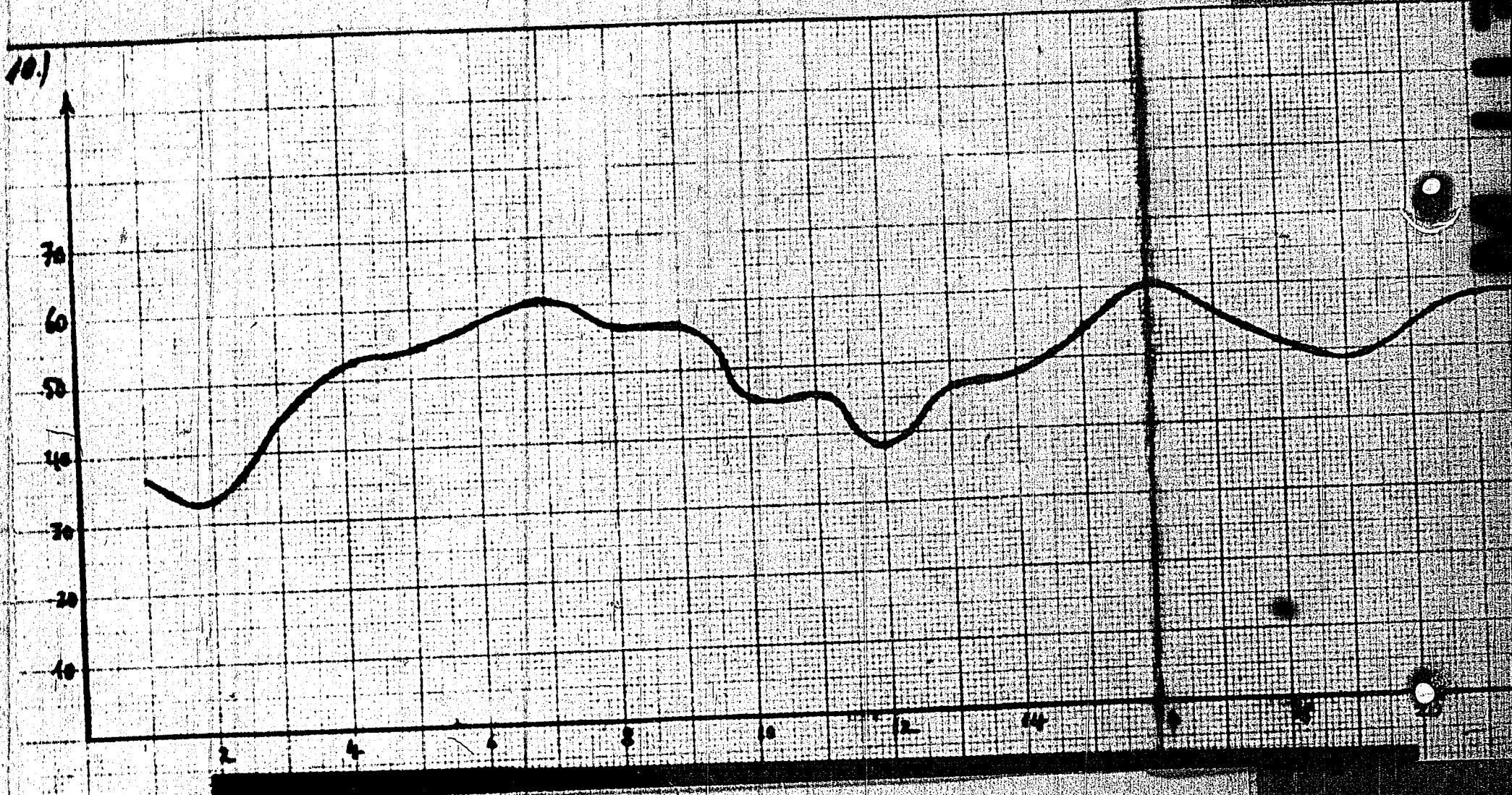
Temperatur: 180 - 200° / siehe Kurve Seite 14:



Wie schon mehrfach erwähnt, mussten verschiedene Versuche nach einiger Zeit aus Gründen der Acetylenzersetzung abgebrochen werden. Wie unsere bisherigen Erfahrungen zeigen, muss man um diese zu vermeiden, pro Ltr. Ofenraum und Stunde mindestens 100-120 ccm Lösung einfahren, ausserdem muss darauf geachtet werden, dass sich die Flüssigkeit regelmässig über die ganze Kontaktmasse verteilt, was mit eingebauten Sieben, die abwechslungsweise die Flüssigkeit nach innen und nach aussen steuern, erreicht werden konnte.

Bei Vergleichsversuchen verschieden getrockneter, wie verschieden gealterter Kontakte zeigte es sich, dass sowohl die Lagerung als auch die Art der Trocknung auf die Wirksamkeit der Kontakte von Einfluss sind.

Es scheinen sich hier topochemische Reaktionen abzuspielen, über deren genaueren Verlauf bis jetzt noch keine Klarheit herrscht. Die z.Z. angestellten Versuche dienen dazu, die hier vorliegenden Verhältnisse zu klären.



Wie schon mehrfach erwähnt, mussten verschiedene Versuche nach einiger Zeit aus Gründen der Acetylenzersetzung abgebrochen werden. Wie unsere bisherigen Erfahrungen zeigen, muss man um diese zu vermeiden, pro Ltr. Ofenraum und Stunde mindestens 100-120 ccm Lösung einfahren, ausserdem muss darauf geachtet werden, dass sich die Flüssigkeit regelmässig über die ganze Kontaktmasse verteilt, was mit eingebauten Sieben, die abwechslungsweise die Flüssigkeit nach innen und nach aussen steuern, erreicht werden konnte.

Bei Vergleichsversuchen verschieden getrockneter, wie verschieden gealterter Kontakte zeigte es sich, dass sowohl die Lagerung als auch die Art der Trocknung auf die Wirksamkeit der Kontakte von Einfluss sind.

Es scheinen sich hier topochemische Reaktionen abzuspielen, über deren genaueren Verlauf bis jetzt noch keine Klarheit herrscht. Die z.Z. angestellten Versuche dienen dazu, die hier vorliegenden Verhältnisse zu klären.

Zusammenfassung:

Die bisher angestellten Versuche zeigten, dass eine Durchführung der katalytischen Darstellung von Acrylanilid aus Anilin-Kohlenoxyd und Acetylen im kontinuierlichen Verfahren durchaus gangbar ist. Nachdem in den wichtigsten Punkten Klarheit geschaffen werden konnte, sind die noch verbliebenen Schwierigkeiten lediglich von untergeordneter Bedeutung und können nach den oben angegebenen Richtlinien beseitigt werden.

Nachdem wir feststellen konnten, dass bei den im allgemeinen eingehaltenen Versuchsbedingungen pro Liter Ofenraum und Woche ein Verlust von ca. 5 - 10 g Nickelsalz eintritt, ist es nun die Aufgabe, einen konzentrierteren Kontakt herzustellen, um auf längere Lebensdauer desselben zu kommen.

So werden zur Zeit Versuche mit gepressten Kontaktpillen, die aus Nickelsalz, Natriumphosphat (prim.) und staubförmigem Kieselgel hergestellt werden; und ca. 30-40% Nickelsalz enthalten, durchgeführt. Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass auf diese Weise langlebige Kontakte zu erhalten sind, jedoch bietet ihre mangelnde Festigkeit gegen mechanische Beanspruchung noch einige Schwierigkeiten.

E. v. C. G. v. C.

H/A

Über die katalytische Acrylsäurebutylester-Darstellung im Rieselverfahren mit Polyglykolen als flüssigem Kontaktträger und  $\text{NiBr}_2$  als wirksamer Kontaktsubstanz.

Inhaltsverzeichnis:

- I. Einleitung
- II. Versuchsbedingungen und Ausführung der Versuche
  1. Die Kontaktlösung
    - a) Eigenschaften eines flüssigen Kontaktträgers
    - b) Darstellung der Kontaktlösung
  2. Versuchsbedingungen bei Verwendung von 4-10 Ltr. Rieselöfen
    - a) Gaszufuhr-Flüssigkeitszulauf-Druck-Temperatur
    - b) Ofenfüllung
      - α) Reine Füllkörper
      - β) Füllkörper mit fixierten Metallen
  3. Aufbau eines 60 Ltr. Rieselofens und die Versuchsbedingungen
    - a) Aufbau und Funktionen der 60 Ltr. Apparatur
    - α) Bereiten und Fördern der Kontaktlösung
    - β) Frischgas und Abgas
    - γ) Destillationsanlage
    - δ) Kreisgasanlage
    - b) Versuchsbedingungen
  4. Die analytische Untersuchung der Ofenaufträge
    - a) Butenol-Ester-Gemisch
    - b) Kontaktflüssigkeit
  5. Gasanalyse
- III. Die Ergebnisse der Rieselofenversuche
  1. Raum-Zeit-Ausbeuten der Versuche mit reiner Kontaktflüssigkeit
  2. Die Veränderung der Kontaktflüssigkeit während einer Versuchsperiode
    - a) Durch Polymerisation von Acrylsäurebutylester
    - b) Durch Veresterung der Kontaktflüssigkeit
    - c) Durch Kondensationsreaktionen der Kontaktflüssigkeit
    - d) Durch Nebenreaktionen des Acetylen.

Die 3. Die Versuche zur Verlängerung der Lebensdauer der Kontaktflüssigkeit nach den unter III-2. beschriebenen Erfahrungen

- a) Durch Verwendung von Kreisgas in der 60 Btr. App.
- b) Durch Anwendung organ. Depolymerisatoren.

4. Versuche zur Verbesserung der Katalyse der Acrylesterbildung

- a) Variation der physik. Versuchsbedingungen
- b) Prüfung organischer Ni- und Co-Salze
- c) Verwendung von Metallen als "Aktivatoren" des  $NiBr_2$

IV. Einige Untersuchungen ausserhalb der Rieselofen- und Autoklavenversuche.

1. Die Aufbereitung eines Butenol-Ester-Gemisches mit weniger als 60% Ester
2. Temperatur-Druck-Untersuchungen und Viskositätsmessungen an Kontaktlösungen verschiedener Zusammensetzung.

V. Zusammenfassung.

I.  
 Die Acrylester-Darstellung aus Acetylen, Kohlenoxyd und Alkoholen bildet seit ihrer Entdeckung durch die grundlegenden Versuche von Herrn Dr. Reppe <sup>1)</sup> Gegenstand zahlreicher Versuchareihen, die mit dem Ziel durchgeführt wurden, die für das Kunststoffgebiet wichtigen Ester in grösstechnischem Massstabe fabrizieren zu können.

Aus der grossen Zahl der untersuchten organischen Metallverbindungen zeigten die Salze der Carbonylbildenden Metalle Ni und Co, besonders die Nickelhalogenide, die beste katalytische Wirksamkeit. <sup>2)</sup>

Die einfachste Methode der kontinuierlichen Darstellung der Acrylester, das Rieselverfahren mit auf Trägern fixierten Kontakten, musste wegen der Löslichkeit der Ni-Salze in Butanol aufgegeben werden. Die "schwer löslichen Nickelsalze" - Verbindungen komplexen Aufbaues - zeigten eine zu geringe katalytische Wirksamkeit und neigten zu thermischer Zersetzung. <sup>3)</sup>

Weitere Abänderungen des Rieselverfahrens führten zu keinem Erfolg <sup>4)</sup>. Wir versuchten deshalb, mit einem flüssigen Kontaktträger, der das katalytisch wirksame Ni-Salz gelöst enthält, unser gestecktes Ziel zu erreichen.

Im folgenden wird über die Ergebnisse der Versuchsreihen mit Polyglykolen als flüssigem Kontaktträger und  $NiBr_2$  als Katalysator, die in der Zeit von Herbst 1941 bis März 1943 durchgeführt wurden, berichtet.

II.1a) Im Bericht vom 15.8.41 werden die Versuchsbedingungen, unter denen die kontinuierliche Acrylester-Darstellung im Rieselverfahren durchgeführt wird, ausführlich beschrieben. <sup>5)</sup>

1) Vgl. D.P. A. J. 69758 (O.Z. 13 814) und Referat von Herrn Dr. Reppe auf der Kollo v. 16.12.40  
 2) Bericht "Über die katalytische Acrylsaurebutylester-Darstellung im Rieselverfahren" vom 15.8.41, im folgenden kurz mit "Bericht vom 15.8.41" genannt.  
 3) Bericht vom 15.8.41 S. 20 u. S. 30  
 4) In Bericht vom 15.8.41 in Teil III B 4. beschrieben  
 5) Bericht vom 15.8.41 Teil II.



Sie gelten grundsätzlich auch für die im folgenden dargelegten Untersuchungen mit flüssigen Kontaktträgern und sind auf den Erfahrungen der in Bericht vom 15.8.41 aufgezählten Versuchen aufgebaut.

II. a) Als wir die Untersuchung der kontinuierlichen Acrylester-Darstellung mit flüssigem Kontaktträger begannen, galt es, einen organischen Kontaktträger zu finden, der den an ihm gestellten Forderungen genügte:

1. Gutes Lösungsvermögen für Ni-Salze und Butanol. Es muss eine Lösung hergestellt werden können, die bei Zimmertemperatur etwa 10-20% Ni-Salz enthält.
2. Keine oder nur geringe Reaktionsfähigkeit mit  $\text{CO-OH}_2$
3. Thermische Beständigkeit bis  $200^\circ\text{C}$
4. Hoher Siedepunkt von mindestens  $170-180^\circ\text{C}$
5. Billige grosstechnische Darstellung des Produktes.

Es ist nicht zu erwarten, dass organische Lösungsmittel, deren aktive Molekülgruppen - etwa OH oder  $\text{NH}_2$ -Gruppen - das Ni-Salz lösen, jedoch unter den gegebenen Versuchsbedingungen chemisch und thermisch vollkommen beständig wären.

Organische Ni-Salze, für die organische Lösungsmittel leicht gefunden werden können, zeigen im allgemeinen den Nachteil, dass ihre katalytische Wirksamkeit zu gering ist, um mit Erfolg eingesetzt werden zu können.<sup>6)</sup>

II. 1b) Der bei weitem grösste Teil der Versuche wurde mit Triglykol als Kontaktträger gefahren<sup>7)</sup>.

Das reine, aus der Glykolfabrik gelieferte Triglykol zeigte folgende Eigenschaften: Sdp. bei 760 mm 250-260°C; (spez. Gew. 1,20); zähflüssige Konsistenz; ungebrochenes Lösungsvermögen für  $\text{NiBr}_2$  und völlige Mischbarkeit mit Butanol. Das aus  $\text{NiCO}_3$  chemisch rein, und  $\text{HBr}$ -Lösung (50%) dargestellte  $\text{NiBr}_2$  wird durch kurzes Erhitzen in Triglykol gelöst. Diese "Kontaktflüssigkeit", die im allgemeinen

6) Bericht vom 15.8.41 S.30

7) Bei einigen wenigen Versuchen wurde Äthyltriglykol oder Butyltriglykol verwendet. Diese Substanzen zeigen jedoch dem Triglykol gegenüber Nachteile (betr. Sdp., Reinheit, Beständigkeit usw.)

8)  $\text{NiBr}_2$  wurde dargestellt aus  $\text{NiCO}_3$ , chemisch rein, und  $\text{HBr}$ -Lösung. Das durch Trocknen von  $\text{H}_2\text{O}$  völlig befreite  $\text{NiBr}_2$  wurde zu den Versuchen nur verwendet, wenn es sich in dest. Wasser völlig klar auflöste.

Durch ag

Dr. M./Hr.

15.4.43

3

Die Lösung von  $\text{NiBr}_2$  in Butanol-Triglykol ist unbegrenzt haltbar. Diese "Kontaktlösung" enthält 6%  $\text{NiBr}_2$ , 24% Triglykol und 70% Butanol; ihr spez. Gewicht ist 0,9. Sie wurde in dieser Zusammensetzung bei dem grössten Teil der Versuche eingesetzt.

## II. 2a) Zur Durchführung der Rieselofenversuche wurden folgenden Rieselöfen verwendet:

Ofen Nr. 24 und 25 Bau 6, Inhalt ca. 4 Ltr., elektr. Heizung.

Ofen Nr. 27, Bau 6, Inhalt ca. 10 Ltr., Dampfheizung, angebaute kleine Vakuumdestillationsanlage mit Wendelverdampfer zur Trennung des Butanol-Ester-Gemisches von der Kontaktflüssigkeit.

Ofen Nr. 12, Bau 11b, Inhalt ca. 6 Ltr., elektr. Heizung.

Die Versuchsbedingungen sind nach den Erfahrungen der im Bericht vom 15.8.41 beschriebenen Rieselofenversuche im allgemeinen die folgenden:

Flüssigkeitszulauf 200 cm<sup>3</sup> pro Stunde.

Gesamtdruck: 20 atü (= 5-6 atü Teildruck  $\text{O}_2\text{H}_2$  bzw.  $\text{CO}$ )

Immentemperatur des Rieselofens 170-185°C.

Abgas: 40-50 Ltr. pro Stunde.

Die Ofenausträge von je 4 Std. wurden in Flaschen abgefüllt und im Labor untersucht.<sup>9)</sup> Sie wurden bei 5-10 mm im Vakuum mit einem fraktionieraufsatz destilliert und so das Butanol-Ester-Gemisch von der Kontaktflüssigkeit getrennt. Letztere wird mit Butanol wieder zu einer Lösung aufgefüllt, die 70% Butanol enthält. Diese Lösung wird erneut durch den Ofen gefahren. Der Kreislauf kann so oft wiederholt werden, bis die katalytische Wirksamkeit der Kontaktlösung erschöpft ist.

Bei den Versuchen mit dem 10 Ltr. Rieselofen Nr. 27 wurden die Austräge in einem kleinen Wendelverdampfer, der an den Ofen angebaut ist, im Vakuum destilliert.

## II. 2b) Der Rieselofen wurde gefüllt mit reinen, besonders harten Kieselsträngen oder Bimstein der Körnung 4-6 mm. Die Substanzen dienen nur als Füllkörper und sollen eine möglichst grosse

<sup>9)</sup> Bericht vom 15.8.41 Tl. II 4.

Durchschlag

Berührungsfläche der Gas- und Flüssigkeitsphase schaffen. Sie sind bei durchgehender Fahrperiode des Ofens mehrere Monate haltbar.

Ein Teil der Versuche wurde mit auf Kieselsträngen oder Bimsstein fixierten Metallen, die als "Aktivatoren" für  $NiBr_2$  dienten, gefahren (beschrieben in Teil III 4c). Die Kontakte wurden einheitlich wie folgt dargestellt:

Kieselstränge oder Bimsstein als Kontaktträger werden mit einer Lösung von Metallnitrat getränkt, das Wasser bzw. die Nebenleure bei Temperaturen von 50-60°C in Vakuum abdestilliert, das mit dem Metallnitrat behandelte Produkt in behafteten Stickstoffstrom bei 400-500°C ca. 50 Stunden geruffelt und das Metallnitrat anschließend bei 350-500°C etwa 50 Stunden mit  $H_2$  reduziert<sup>10)</sup>. Man lässt im Wasserstoffstrom vollkommen erkalten, bläst zur Verdrängung des Wasserstoffs noch ca. 15 Stunden Stickstoff in leichten Strom über den Kontakt und füllt diesen sofort nach Öffnen des Reduzierofens in bereitgestellten, mit Butanol gefüllten Flaschen ab.

II.3a) Die aus den Versuchen in den kleinen Riesellofen von 4-10 Ltr. Inhalt gewonnenen Erfahrungen wurden für den Bau einer grösseren Apparatur mit einem 60 Ltr. Riesellofen ausgewertet. In dieser Apparatur, deren Bau im Februar 1942 vollendet war, wurde eine grosse Zahl von Versuchen gefahren, die wertvolle Ergebnisse lieferte. Im folgenden seien Aufbau und Funktion dieser Apparatur kurz beschrieben<sup>11)</sup>.

Die beiden Komponenten der Kontaktlösung, Butanol (ca. 105 kg) und Kontaktflüssigkeit (ca. 45 kg) werden zunächst in V.G.3 bzw. V.G.4 (Ausweich- und Gasreservebehälter V.G.2) eingefüllt und weitgehend luftfrei gemacht. V.G.3 und V.G.4 werden auf ca. 5 mm evakuiert, darauf  $N_2$  eingedrückt, dann entspannt. Der Vorgang wird mehrmals wiederholt. Die Niederdruck- $N_2$ -Leitung wird gleichzeitig als Vakuumleitung zum Kötting benutzt. Danach lässt man die Flüssigkeitskomponenten in das mit Rührer versehene Rührgefäss R.G. abfliessen, das unter  $N_2$  steht und nicht zur "Kontaktlösung".

Die Kontaktlösung, insgesamt 150 kg, wird mit einer Balcke-Schwingehelepumpe (P2)<sup>12)</sup>, die stündlich 5-60 Ltr. fördern kann, aus R.G. über einen Rotationsmotor (R.M.2) durch ein mit Hochdruckdampf beheiztes Rohr in den Ofenkopf gepumpt. Aus dem Druckabscheider D.A.1 wird das Reaktionsprodukt nach V.G.7 gedrückt, das unter einem schwachen Vakuum steht. Hierdurch werden gasförmig gelöste Anteile des Produktes kontinuierlich abgeführt. Von V.G.7 kann die Kontaktlösung wieder über V.G.4 nach R.G. abgelassen und nochmals in den Ofen gepumpt werden, oder das Produkt kann nach V.G.1 gedrückt und destilliert werden.

Alle genannten Gefässe sind mit einem Sicherheitsventil, einer Stickstoff- und Abgasleitung versehen und können evakuiert werden.

10) Das Ruffeln und Reduzieren der Metallkontakte wurde im Bau 6 durchgeführt, grössere Ansätze bis zu 60 Ltr. in der Materialprüfungs-Abteilung Bau 510 bearbeitet.

11) Siehe Abb. 1 u. 2, aus denen der Aufbau klar ersichtlich ist.

12) Reservepumpe P<sub>2</sub> ist eine 6-zylindrige Bosch-Pumpe von gleicher Leistung. Es sei erwähnt, dass wir zum ersten Mal im Technikum Lu 115 von unserer Betriebschlosserei Hauptlabor. vorgeschlagene Saug- und Druckventile in die Balcke-Pumpe einbauten, die nach dem Prinzip eines Fahrradventils arbeiten und statt mit Metalledichtung mit Gummidichtung versehen sind. Diese Art der Ventile bewährte sich ausgezeichnet beim Fördern von Kontaktlösungen mit aufgeschlämten, feinsten Metallpulver, das durch Siebe nur schlecht zur Verfügung zu stellen war. Die Ventile wurden in kürzester Zeit zerstört.

Das Kreisgas wird durch eine mit Hochdruckdampf heizbare Leitung in den Kopf des Ofens gedrückt. Das Gas kann auch in Gegenstrom eingeföhrt werden. Es wird mit einer Drossel gemessen. Das Abgas wird durch eine Abgasleitung K.V.1 geleitet, die kondensierbaren Anteile (Butanol-Ester) werden in Abscheider D.A.2 gesammelt, aus dem sie direkt nach V.G.3 gedrückt werden können. Der Abgasstrom wird mit einer Gasuhr gemessen.

Wenn der Estergehalt der Reaktionslösung ca. 5% erreicht hat, wird letztere aus V.G.1 über den Rotationsapparat R.1 in den Kondensationsapparat K.V. gedrückt und in Vakuum bei 5-7 mm und 100°C der hochsiedende Anteil (Kontaktflüssigkeit mit  $H_2$ ) vom niedrigsiedenden Produkt (Butanol-Ester-Gemisch) getrennt. Die Kontaktflüssigkeit läuft in Gefäß V.G.5, das Butanol-Ester-Gemisch destilliert nach V.G.6. Von V.G.6 kann die Kontaktflüssigkeit mit  $H_2$  nach V.G.4 gedrückt und in R.G. wieder mit Butanol zur Kontaktlösung gesättigt werden. Gasförmige Anteile, die in Vakuum bis -50°C kondensieren, werden in einer mit  $CO_2$  gefüllten Tiefdruckgebläse T.K.V. herabkondensiert.

Das Kreisgas wird mit der doppelt wirkenden Kolbenpumpe P.4 gefördert. Es tritt ebenso wie die Kontaktlösung auf Reaktionstemperatur vorgeheizt in den Ofenkopf ein. Aus dem Druckabscheider D.A.1 wird das Kreisgas durch die Saugleitung in einen Siedekühler S.K. geleitet, in dem durch Variation der Flüssigkeit, das heisst der Temperatur beliebige Mengen des in Gas enthaltenen Butanol-Ester-Gemisches kondensiert werden können. Von S.K. wird das Kreisgas durch die beiden von der Pumpe "weggezogenen" Ventile V.N.4 a und b wieder in den Reaktionsofen gedrückt. Der Ofenwiderstand beträgt ca. 1-2 atü und steht unter dauernder Kontrolle. Das Kreisgas kann in der Saugleitung eine beliebige Menge abgas mitgenommen werden. Um diesen Gasverlust ebenso wie den, der durch die Reaktion im Ofen entsteht, zu decken, wird hinter dem Siedekühler S.K. kontinuierlich die im Ofen verbrauchte Menge  $H_2$  nachgezogen. Das gasförmige Kreisgas wird mit Hochdruckdampf beheizt.

Die Saugleitung wurde zwischen dem Siedekühler S.K. und der Pumpe P.4 mit einer Ventileinrichtung versehen. Die zum Fördern des Kreisgases verwendete Pumpe ist eine Kolbenpumpe, die bis zu 40 mm<sup>3</sup> umfassen kann. Es werden beide Nocken zu je 500 cm<sup>3</sup> um und hinter dem Kolben ausgenutzt. Die Ventileinrichtungen sind durch eine 5 m lange und 30 mm weite Leitung von den beiden Kompressionsräumen der Pumpe getrennt.

Die neue Apparatur wurde in ca. 14 Tagen eingeföhrt und war in kürzester Zeit für unsere Versuche betriebsfertig.

II. 3b) Der grösste Teil der Versuche in der 60 Ltr.-Apparatur wurde ohne Kreisgas geföhrt. Die Versuchsbedingungen waren im allgemeinen die folgenden:

Flüssigkeitszufluss ca. 5-7 Ltr. pro Stunde

Gesamtdruck 20 atü (= 6 atü  $C_2H_2$ - bzw.  $CO$ -Teildruck)

Ofeninnentemperatur: 170 - 190°C

Abgas: 500 Ltr. pro Stunde

Verhältnis:  $CO : C_2H_2 = 1:1$

Bei den Versuchen mit Kreisgas wurden 25-30 nachm pro Stunde eingeföhrt.

13) Der Siedekühler ist mit Anilin, Dekalin oder einer geeigneten anderen Flüssigkeit gefüllt, die auf dem Siedepunkt erhitzt wird und an Rückfluss dauernd siedet.

Aus dem Druckabscheider D.A.1 des Rieselofens wurden alle 4 Std. Flüssigkeitsproben von etwa 500 cm<sup>3</sup> entnommen, die im Labor laufend untersucht wurden. (Siehe Teil II 5.) Im Technikum Lu 115 wurden ausserdem laufend Gasanalysen des Frisch- und Abgases ausgeführt.

Die für einen Versuch verwendeten 150 kg Kontaktlösung wurden in ca. 24 Std. einmal durch den Ofen gefahren. Um ein Butanol-Ester-Gemisch von ca. 57% Estergehalt zu erhalten, musste die Lösung durchschnittlich 4-5 mal durch den Ofen gefahren werden. Bei Verwendung von Kreisgas wurde die gleiche Menge Ester bereits nach 3-4 maligem Durchleiten durch den Ofen gebildet<sup>14)</sup>.

II. 4a.

Die während eines Rieselofenversuches alle 4 Std. abgenommenen Anträge wurden laufend im Labor untersucht.  
Das Rohprodukt wurde zunächst einer Vakuumdestillation bei ca. 3-10 mm unterworfen und so das bei 55-50°C siedende Butanol-Ester-Gemisch von der Kontaktflüssigkeit getrennt. Auf -70°C gekühlte zwischen Destillationskolben und Pumpe eingeschaltete Vorlagen kondensierten die flüchtigen Anteile - etwa niedere Polyacetylene, Vinyläther, Nickelcarbonyl usw. - heraus. Nickelcarbonyl wurde bei allen Versuchen nur während der Aufheizperiode des Ofens in sehr kleinen Mengen gefunden. (Über Nickelcarbonylbildung siehe Bericht vom 15.8.41)

Vom Destillat wurden die folgenden Bestimmungen laufend durchgeführt:

1. Gehalt an freier Säure<sup>15)</sup>
2. Verseifungszahl: 1-2 g des Produktes wurden mit  $\frac{n}{2}$  wässriger oder alkoholischer KOH etwa 1-2 Std. im Rückfluss gekocht.
3. Hydroxylzahl
4. Vinylätherbestimmung nach einer im Labor des Herrn Dr. Ruppe ausgearbeiteten Methode. Der Vinyläthergehalt schwankte zwischen 0 und 2%.
5. Bestimmung der Carbonylzahl<sup>16)</sup>.
6. Bestimmung von C, O, H, Br. Brom wurde nur selten in Mengen bis zu 0,2% nachgewiesen. Nur bei den Versuchen mit Beimetallen konnten Mengen bis zu 1% im Destillat beobachtet werden.
7. Das Butanol-Ester-Gemisch mehrerer Versuche, das ca. 50-60% Ester enthält, wurde zur Reindarstellung des Esters einer weiteren Destillation unter Atmosphärendruck mit Hydrochinon als Stabilisator unterworfen. Die Polymerisations-eigenschaften des so gewonnenen ca. 85-95%igen Esters liessen wir von Herrn Dr. Fickentscher prüfen. Es ergab sich, dass ein 85%iger Ester, der noch ca. 15% Butanol enthält, bereits die Polymerisations-eigenschaften des von der Acrylesterfabrik gelieferten, 99%igen Esters besitzt, M-Werte bis zu 70 und Ausbeuten bis zu 95% erreicht.

14) Siehe Tl. III 3a)

15) Der Säuregehalt war im allgemeinen gleich Null

16) Eine Bildung von Aldehyden oder Ketonen konnte nur selten beobachtet werden.

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Dr. J. W. W.

12.4.45

Tabelle 1

Metall- und Brennanalysen von Kontaktfilzgehalten und -lösungen

| Bezeichnung der Probe     | Metall | 1                             |                               | 2                             |                               | 3                 |                   | 4                 |  | 5 |  | Bemerkungen |
|---------------------------|--------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--|---|--|-------------|
|                           |        | 5 in 100 g. Analyse gefundene | 5 in 100 g. Analyse gefundene | 5 in 100 g. Analyse gefundene | 5 in 100 g. Analyse gefundene | 1 in 100 g. d.Th. | 2 in 100 g. d.Th. | 2 in 100 g. d.Th. | 5 in 100 g. u. Inhalt                            |   |  |             |
| Versuche mit Eisenpulver  |        |                               |                               |                               |                               |                   |                   |                   |  |   |  |             |
| 082/12                    | Fe     | 0,022                         | 1,4                           | 0,1                           | 4,9                           | 10                | 01,02             | 1-App.            | Erreichte Kontaktfilzhaltigkeit nach dem Versuch |   |  |             |
| 082/12/12                 | Si     | 0,08                          | 1,0                           | 0,1                           | 4,0                           | 60                | 012,6             | 1-App.            | Erreichte Kontaktfilzhaltigkeit n.d. Vers.       |   |  |             |
| 082/12/13                 | Si     | 0,1                           | 0,8                           | 0,7                           |                               |                   |                   |                   | Offenbleiben n.d. Vers.                          |   |  |             |
| 082/12/14                 | Si     | 0,08                          | 1,0                           | 0,08                          | 5                             | 70                |                   |                   | Erreichte Kontaktfilzhaltigkeit n.d. Vers.       |   |  |             |
| 082/12/15                 | Fe     | 0,08                          | 1,5                           | 0,05                          | 5                             | 40                |                   |                   |  |   |  |             |
| 082/12/16                 | Fe     | 0,18                          | 1,4                           | 0,5                           | 24                            | 10                |                   |                   | Freigabe n.d. Versuchen n.d. bei 120°C           |   |  |             |
| 701/12                    | Si     | 0,08                          | 1,5                           | 0,08                          | 3,7                           | 41                | 01,01             | 1-App.            | Erreichte Kontaktfilzhaltigkeit n.d. Vers.       |   |  |             |
| 701/12/1                  | Si     | 0,16                          | 1,3                           |                               | 6                             | 27                |                   |                   | filzig   |   |  |             |
| 701/12/2                  | Fe     | 0,07                          | 0,8                           | 0,8                           | 1,5                           | 24                |                   |                   |  |   |  |             |
| 701/12/3                  | Fe     | 1,2                           | 11,7                          | 1,5                           | 22                            | 09                |                   |                   |  |   |  |             |
| 701/12/4                  | Fe     | 0,19                          | 1,8                           | 2,4                           | 3,5                           | 03                |                   |                   |  |   |  |             |
| 081/12/1                  | Fe     | 0,07                          | 2,1                           | 1,0                           | 1,3                           |                   |                   | 04, 4             | 1-App.   |   |  |             |
| 081/12/2                  | Fe     | 0,05                          | 1,7                           | 0,5                           | 0,3                           | 40                |                   |                   | filzig   |   |  |             |
| 081/12/3                  | Co     | 3,1                           | 0,1                           | 0,0                           | 33                            | 02                |                   |                   | filzig   |   |  |             |
| Versuche ohne Eisenpulver |        |                               |                               |                               |                               |                   |                   |                   |  |   |  |             |
| 341/12                    |        | 1,4                           | 4,2                           |                               |                               | 37                | 05                | 27, 10            | 1-App. Kontakthalte n.d. 120°C Versuchsdauer     |   |  |             |
| 081/12                    |        | 1,05                          | 3,4                           |                               |                               |                   |                   | 01, 03            | 1-App. Frische Kontakthalte                      |   |  |             |
| 081/12                    |        | 0,77                          | 1,5                           |                               |                               | 73                | 04                |                   | Kontakthalte n.d. Versuch                        |   |  |             |
| 081/12                    |        | 1,0                           | 3,1                           |                               |                               | 62                | 07                |                   | Kontakthalte n.d. Versuch                        |   |  |             |

Durchlag

10M-4112







Die Bestimmungen 1-4 wurden in eigenem Labor, 5 u. 6 im U-Labor durchgeführt.

II. 4b) Gestaltete sich die Untersuchung der Kontaktflüssigkeit, vor allem, wenn sie bereits als durch den Ofen gepumpt und "erschöpft" war.

Es wurden untersucht:

1. der Gehalt an noch destillierbarer Substanz 17)
2. Säure- und Verseifungszahlen
3. Hydroxy-, Hydroxyl- und Carbonylzahl
4. Bestimmung von C, O, H, Br, Ni, u. Eisensalt.

Die Werte unter 1-4 waren in allgemeinen starken Schwankungen unterworfen und ergaben nicht selten widersprüchliche Ergebnisse, deren Auswertung schwierig war.

II. 5a) Bei den Versuchen in der 60 Ltr.-App. liessen wir laufend in Technikum Bau 115 den Gehalt des Frisch- und Abgases an CO (mit saurer Cu-Lösung) und an C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (mit Olex) bestimmen. Die Gasanalysen erwiesen sich als wertvolle Ergänzung zu den analytischen Untersuchungen 18). Ergänzend wurde täglich eine Gasprobe unseres Frisch- und Abgases im U-Labor auf seinen Gehalt an CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> untersucht. Wir wiesen uns nach, dass ein H<sub>2</sub>-Gehalt des Frischgases bis zu 9% keinen nachweisbaren Einfluss auf die Esterbildung hat.

Verglichen wir die Ergebnisse der zahlreichen Riesellofenversuche miteinander, so ist festzustellen, dass sie im wesentlichen durchweg hinreichend übereinstimmen. Wenn die Versuche z.T. schlecht reproduzierbar waren, so dürfte diese Tatsache folgende Gründe haben:

1. Das CO-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Gehalt darf nicht mehr als um etwa 5% vom Verhältnis 1:1 abweichen
  2. Das Temperaturintervall von 175-185°C darf nicht wesentlich unter- oder überschritten werden
- Die Wirkung anderer Einflüsse auf den Reaktionsablauf, wie Wassergehalt und Luftauerstoffgehalt der Kontaktflüssigkeit, Oberflächenreaktionen durch Verunreinigungen von Ofenwandung und Füllkörpermateriale, Reinheitsgrad, von Butanol und Polyglykol usw. konnte von uns infolge des kriegsbedingten Mangels an Zeit und Arbeitskräften nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, verdient jedoch nachgeprüft zu werden.

III. 1. Wir werden im folgenden die Ergebnisse der Versuchsreihen mit Polyglykolen als Kontaktträger und NiBr<sub>2</sub> als wirksamer Kontaktsubstanz in ihren wesentlichen Punkten <sup>zu jeder</sup> übergeben. Diese Ergebnisse sind nicht aus Einzelversuchen herausgezogen, sondern bilden den r e s u m m e aus einer grossen Zahl von brauchbaren Versuchen. Die, in den 4-, 6-, und 10-Ltr. Riesellofen sowie die in der 60-Ltr.-App. gefahrenen Versuche sind direkt miteinander vergleichbar und ergänzen einander. Unter den im Teil II 2a) erwähnten Versuchsbedingungen setzten

17) Von der verbrauchten Kontaktflüssigkeit waren im allgemeinen nur noch ca. 30-40% destillierbar.

18) Wir stellten u.a. die Bildung eines festen C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> unter gewissen Versuchsbedingungen und eines mit Raschigringen gefüllten Gasdrehkopfes von ca. 15 Ltr. Inhalt fest.

sich bei einmaligem Durchfahren der frischen Kontaktlösung im 4 Ltr. Ofen ca. 10% des Butanols in Acrylester, im 10 Ltr. Ofen ca. 17% um, der 60 Ltr. Riesellofen lieferte unter den vergleichbaren in Teil II 3b beschriebenen Bedingungen ca. 18% Ausbeute.

Die Raum-Zeit-Ausbeuten betragen demnach:

In der 4 Ltr. App. 1 : 0,09 pro Tag und Ltr. Kontaktvolumen

" " 10 " " 1 : 0,05 " " " "

" " 60 " " 1 : 0,35 " " " "

Die von uns erwarteten besseren Esterausbeuten der Versuche mit der 60 Ltr. App. finden in den bei weitem günstigeren Riesellofenbedingungen ihre Erklärung. Es ist jedoch nicht anzunehmen, dass die Esterausbeuten allein aus diesen Gründen bei Verwendung eines noch grösseren Riesellofens eine weitere Steigerung erfahren würden.

Die Versuche zeigten eindeutig, dass die Esterausbeuten bei steigender Verweilzeit des Butanols im Ofen mit der Zeit etwa linear zunehmen<sup>19)</sup>. Es ist deshalb der Bau möglichst langer Riesellofen erstrebenswert.

Wird nach den im Teil II 3b) erwähnten Bedingungen eine Kontaktlösung 4-5 mal durch den 60 Ltr. Riesellofen gefahren, so enthält das Butanol-Ester-Gemisch am Schluss des Versuches nach dem Abdestillieren der Kontaktflüssigkeit ca. 55-60% Ester, d.h. die Raum-Zeit-Ausbeute ist 1:0,24 pro Liter Kontaktraum u. Tag. Dieser Wert ist aus einer grösseren Zahl von Versuchen als Mittelwert gewonnen worden.

III. 2a) Bereits die Versuche mit dem 4-, 6- u. 10 Ltr. Riesellofen, deren Ergebnisse für den Bau des 60 Ltr. Riesellofens ausgewertet wurden, zeigten, dass eine chemische Veränderung der Kontaktflüssigkeit, verbunden mit einer Gewichtszunahme, vor sich geht.

19) Siehe auch Bericht vom 15.8.41

Durchschlag

Im Durchschnitt betrug die Gewichtszunahme der Kontaktflüssigkeit bei einmaligen Durchfahren durch den Ofen ca. 3-5% und blieb bei mehrmaligen Durchfahren der Kontaktflüssigkeit innerhalb einer Versuchsperiode praktisch konstant. Für diese Tatsache sind folgende Gründe anzunehmen:

a) Polymerisation des Acrylesters. Wir bewiesen die während des Rieselns erfolgende geringe Polymerisation durch mehrere Blindversuche, bei denen wir unter  $N_2$ ,  $170^\circ C$  und 20 atd Gesamtdruck eine ca. 20-50% Ester enthaltende Kontaktlösung durch den Ofen pumpen. Hierbei nahm die Kontaktflüssigkeit im gleichen Masse an Gewicht zu wie das Butanol-Ester-Gemisch an Ester verarmte. Die Gewichtszu- bzw. -abnahme betrug bei einmaligen Durchfahren der Lösung durch den Ofen ca. 1-3%. Die Polymerisation ist umso stärker, je höher der Estergehalt der Lösung ist; sie wird durch die Anwesenheit von  $NiBr_2$  begünstigt.

b) Partielle Veresterung der OH-Gruppen des Polyglykols unter Bildung eines Mono- oder Di-Acrylats. Wir konnten in Rieselofen- und Autoklavenversuchen zeigen, dass Acrylester des Polyglykols gebildet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterung ist jedoch im Vergleich zur Butylesterbildung sehr gering und wird bei mehrmaligen Durchfahren der gleichen Kontaktflüssigkeit durch den Ofen innerhalb einer Versuchsperiode praktisch gleich Null.

c) Bei einigen wenigen Rieselofenversuchen, die mit reinem Bimsstein oder Kieselgel als Füllkörper gefahren wurden, beobachteten wir, in der Reaktionslösung das plötzliche Auftreten von Wasser. Es zeigte sich dann, dass das Polyglykol z.T. unter Wasserabspaltung kondensiert war. Diese Kondensation trat jedoch sehr häufig auf, als wir Beimetalle, auf Trägern fixiert, als Aktivator für  $NiBr_2$  verwendeten. Durch die reduzierten Metalle - wie Fe, Co, Bi und Sb wird wahrscheinlich die Kondens-

20) Über Polymerisationsverhinderer siehe Teil III 3b)

sation des Polyglykols katalytisch begünstigt. Der grösste Teil der Versuche mit Beimetallen musste bereits nach ca. 48 Stunden abgebrochen werden, da infolge dieser Kondensation, die im obersten Teil des Rieselofens stattfand, das  $\text{NiBr}_2$  auskristallisierte und den Ofen gemeinsam mit dem kondensierten Polyglykol, dessen Gehalt in den Ofenausträgen in diesen Fällen von 30% auf ca. 5% sank, verstopfte. Da das kondensierte Polyglykol in Butanol löslich ist, konnte bei einigen Versuchen eine Verstopfung des Ofens dadurch verhindert werden, dass der Flüssigkeitszulauf verstärkt wurde. Die im Labor vom Butanol-Ester-Gemisch durch Destillation isolierte Kontaktflüssigkeit, die grössere Mengen an Kondensationsprodukt enthielt, wurde nach beendeter Destillation fest und zeigte gummiartige Konsistenz; das Produkt ist dann unbrauchbar.

III. 2d) Wie die Gasanalysen zeigten, hat das Abgas bei den Rieselofenversuchen nicht, wie erwartet werden sollte, die Zusammensetzung  $\text{CO} : \text{C}_2\text{H}_2 = 1:1$ , sondern es werden nur 35-40%  $\text{C}_2\text{H}_2$  neben 58-53%  $\text{CO}$  (und 7% Inertgase) gefunden. Dieses Verhältnis bleibt auch dann bestehen, wenn gegen Ende der Versuche die Kontaktlösung erschöpft ist. Es müssen also Nebenreaktionen des  $\text{C}_2\text{H}_2$  stattfinden, wahrscheinlich bilden sich Polyacetylene und Vinyläther; letztere konnten in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Die Bildung von Polyacetylenen konnten wir nicht beweisen. Da bei den Versuchen in der 60 Ltr.App. pro Stunde ca. 500 Ltr. Abgas gefahren werden, müssen in dieser Zeit ca. 3 Mol = 70 g Acetylen in 24 Stunden also ca. 2 kg in unerwünschten Nebenreaktionen reagieren.

Es sei erwähnt, dass wir Acetylenzersetzungen nur in seltenen Fällen und zwar infolge "Trockenlaufens" der Füllkörper durch zu geringen Flüssigkeitszulauf beobachteten. Nur einige Versuche mit der 60 Ltr.App. bei Anwendung von Kreisgas mussten durch das Auftreten einer Acetylenzersetzung frühzeitig unterbrochen

Durchgang

werden. Diese Zersetzung trat jedoch nie im Reaktionsofen selbst, sondern nur in der Kreisgasleitung auf. Wir konnten nachweisen, dass die Zersetzung meist von den Ventilkästen der Kreisgaspumpe ausging, das heisst, durch das Schlagen der Ventile hervorgerufen sein muss. Es kann jedoch auch, wie wir in zwei Fällen beobachtet eine Zersetzung an Stellen auftreten, wo das Gasgemisch mit grösserer Geschwindigkeit aus einem engen in ein weites Rohr ausströmt.<sup>21)</sup>

Infolge der oben erwähnten Neben- und Sekundärreaktionen der Kontaktflüssigkeit, des gebildeten Acrylsäurebutylesters und des Acetylens ist die Lebensdauer der Kontaktflüssigkeit nur sehr gering. Im allgemeinen kann diese im günstigsten Falle nur 15 bis 20 mal nacheinander durch den Ofen gefahren werden, das heisst, mit 45 kg Kontaktflüssigkeit, die 9 kg  $NiBr_2$  enthalten, können nur ca. 200 kg Ester dargestellt werden. Ihr Gewicht ist dann um etwa das Doppelte des Anfangsgewichtes gestiegen, und es werden nur noch 40-20% des  $Ni$  als  $NiBr_2$  in der Lösung gefunden; der Rest ist auf dem Füllkörpermaterial des Ofens als Oxydbromid oder in anderer, unwirksamer Form niedergeschlagen.<sup>22)</sup> Diese Kontaktflüssigkeit ist dann vollkommen erschöpft und hat keine katalytische Wirksamkeit.<sup>23)</sup>

III. 3a) Nachdem die oben erwähnten Nachteile des flüssigen Kontaktträgers sehr bald, noch bevor der Bau einer grossen Apparatur zur Darstellung des Acrylsäurebutylesters begonnen war, erkannt wurden, galt unsere wichtigste Aufgabe dem Ziel, die Gewichtszunahme der Kontaktflüssigkeit während einer Versuchsperiode zu verhindern und die Lebensdauer derselben zu erhöhen. Es war zu erwarten, dass die Polymerisation des gebildeten Esters, die Kondensationsreaktionen des Triglykols und anderer Nebenreaktionen, die

21) Wir konnten infolge der beschränkten Möglichkeiten im Kriege diese Erscheinungen nicht näher untersuchen  
 22)  $NiBr_2$  ist z.T. thermisch dissoziiert.  
 23) Vgl. Tabelle 1

5. Aus der Klasse der aromatischen Amine: 4-Aminobenzol, 2-Aminobenzol in den kleinen Riesellofen von 4 bis 10 Ltr. Inhalt durch örtliche Überhitzungen an der Ofenwandung oder durch ungünstige Rieselbedingungen der Flüssigkeit u.a. erklärt werden konnten, in einer grossen Apparatur verschwinden oder doch auf ein Minimum beschränkt werden müssten.

III. Durch Variation der physikalischen Versuchsbedingungen, die in Teil II, 2a) und II, 3b) erwähnt werden, versuchten wir zunächst, die Lebensdauer der Kontaktflüssigkeit zu verlängern. Eine Kreisgasanlage<sup>24)</sup> für die 60 Ltr. App. sollte uns die Möglichkeit geben, durch Umpumpen von ca. 20-30 nebm/Std. den gleichmässigen Abtransport der Reaktionswärme zu garantieren, unerwünschte Sekundärreaktionen weitgehend zu verhindern und gleichzeitig die Esterausbeute selbst zu erhöhen. Die Versuche mit Kreisgas in der 60 Ltr. App. zeigten zwar eine Erhöhung der Esterausbeuten - es wurden bereits nach 3 bis 4 maligen Durchfahren der Kontaktlösung Butanol-Ester-Gemische mit ca. 55-60% Ester erhalten - die Gewichtszunahme und die Veränderung der Kontaktflüssigkeit konnten jedoch entgegen unseren Erwartungen weder verhindert noch vermindert werden.

III. 3b) Um die Polymerisation des Acrylesters auf ein Minimum zu beschränken, wurde weiterhin eine grosse Zahl von Depolymerisatoren auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Diese organischen Stoffe wurden der Kontaktlösung in einer Konzentration von 0,2 - 5% ihres Gewichtes beigemischt. Es wurden zunächst orientierende Autoklavenversuche ausgeführt und die wirksamsten Stoffe in Rieselofenversuchen gefahren. Folgende Substanzen wurden geprüft:

1. Aus der Klasse der Chinone: Benzochinon, Anthrachinon u.a.
2. Aus der Klasse der Phenole: Hydrochinon, Brenzkatechin, Resorcin u.a.

24) Siehe Abb. 2

Durchführung

3. Aus der Klasse der aromatischen Amine: *o*-Naphthylamin, *p*-Benzylaminophenol, Amidol u.a.

Die Substanzen aus der Klasse der Chinone verhinderten nicht, sondern begünstigten die Polymerisation des Esters. Der grösste Teil der untersuchten Stoffe zeigte praktisch keine Wirkung, lediglich Hydrochinon<sup>25)</sup> und *p*-Benzylaminophenol mässigten im Rieselversuch die Polymerisationsreaktionen; dennoch ist auch ihre Wirkung zu gering, um sich in einem technischen Verfahren durchsetzen zu können, zumal sie ausserdem durch Nebenreaktionen nicht lange beständig sind.

Da die grosse Zahl der Versuche mit organischen Depolymerisatoren zu keinem praktischen Ergebnis führte, versuchten wir nunmehr, die Katalyse der Esterbildung selbst zu steigern.

III.4a) Durch Variationen der physikalischen Versuchsbedingungen, denen natürlich enge Grenzen gesetzt sind, hofften wir, eine Steigerung der Esterausbeuten zu erzielen. Wir variierten für sich und in Kombination untereinander:

1. Die Temperatur im Intervall von 150-210°C
2. Den Gesamtdruck zwischen 15 und 30 atü
3. Die Zusammensetzung des Frischgases
4. Die Abgasmengen
5. Das Füllkörpermaterial u.a.

Ferner wurde bei einigen Versuchen der Zutritt von Luftsauerstoff mit ganz besonderer Sorgfalt ausgeschaltet.

Es gelang nicht, eine auch nur geringe Steigerung der Esterausbeuten zu erzielen oder die Gewichtszunahme der Kontaktflüssigkeit zu verhindern.

<sup>25)</sup> Siehe Teil IV.1: Anwendung von Hydrochinon zur Destillation eines Butanol-Ester-Gemisches.

Durch

III. 4b) In einer Vielzahl von Autoklavenversuchen wurde nochmals eine grössere Zahl von anorganischen und organischen Ni- und Co-Salzen<sup>26)</sup>, die in Polyglykol gelöst waren, geprüft.

Diese Versuche bestätigten jedoch die bereits im Bericht vom 15.8.41 erwähnte Annahme, dass die katalytische Wirkung eines Ni-Salzes um so geringer ist, je komplexer es aufgebaut ist; eine Aktivierung des Kohlenoxyds nach  $NiAn + CO \rightarrow (NiAn \cdot CO) \rightarrow NiAn + CO$  kann dann nicht mehr eintreten, da die "Restvalenzen" des Ni zu stark abgesättigt sind.

III. 4c) Eine weitere Versuchsreihe sollte zeigen, ob durch Zugabe geeigneter Beimetalle die Lockerung der Ni-Halogen-Bindung und damit eine Aktivierung des Ni-Salzes bewirkt werden könne.

Zunächst wurde am Acrylsäureäthylester festgestellt, dass die Wirkung der Beimetalle zur Aktivierung des Ni-Bromids ausserordentlich gross ist. Es wurden Steigerungen der Esterausbeuten um das 15-20fache erzielt.

Die Butylesterversuche mit auf Trägern niedergeschlagenen Beimetallen<sup>27)</sup> ergaben viel geringere Ausbeutesteigerungen. Im günstigsten Falle konnte mit einem Eisenkontakt<sup>28)</sup> eine kurzdauernde Steigerung der Esterausbeuten um das 5-6fache erzielt werden.

Sowohl in den kleinen 4-10 Ltr. Rieselöfen, als auch in der 60 Ltr. Apparatur wurde eine grosse Reihe von Versuchen gefahren, bei denen u.a. Eisen, Co, Bi und Sb im Rieselofenverfahren geprüft wurden. Die Versuche waren im allgemeinen schlecht reproduzierbar.

26) Diese Salze waren zum grössten Teil bereits von Herrn Dr. v. Bank u. Herrn Dr. Weschky geprüft worden, meist jedoch bei zu tiefen Temp. von 150-160°C  
27) Siehe Teil II, 2b  
28) Von Herrn Dr. Friederich als Reduzierkontakt verwendet, mit 50% auf Bimstein niedergeschlagenen Carbonyl-eisen.



Es ist interessant, dass die Autoklavenversuche mit Beimetallen keine aktivierende Wirkung des Beimetalls zeigten. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

1. Die beste Wirkung zeigte Fe u. Wismut; Co erwartungsgemäss nur eine sehr geringe
2. Die Ausbeutesteigerung bei Verwendung von Fe und Bi betrug im Durchschnitt 70-100% der Versuche mit reinem  $\text{NiBr}_2$ .
3. Der wirksame Kontakt  $\text{NiBr}_2$  war bereits nach 2 bis 3-maligem Durchfahren durch den Ofen fast vollkommen zerstört<sup>29)</sup>.

Es wurde nachgewiesen, dass die Kontaktlösung nach einmaligem Durchpumpen durch den Rieselofen bei  $150^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  nur noch 20-<sup>30)</sup> 25% des Sollwertes an Ni und ca. 80% des Sollwertes an Br enthält.

Aus diesem Grunde beobachteten wir im allgemeinen bei den Rieselofenversuchen praktisch keine, nur <sup>eine</sup> bei Beginn des Versuches angedeutete Estersteigerung gegenüber den Versuchen ohne Beimetall, da zunächst in der "Vorperiode" eines Versuches die Kontaktlösung einmal unter  $\text{N}_2$  bei  $130-150^\circ\text{C}$  durch den Ofen gefahren wird und während dieser Zeit die Kontaktflüssigkeit um 80% ihres  $\text{NiBr}_2$ -Gehaltes verarmt.

Eine Ausnahme macht lediglich das dem Ni nahestehenden Co, dessen aktivierende Wirkung jedoch auch entsprechend gering ist.

4. Je stärker das Beimetall aktiviert, umso geringer ist die Lebensdauer des wirksamen Kontaktes.
5. Der grösste Teil der Versuche mit Beimetall musste nach ca. 50-60 Std. abgestellt werden, da der Rieselofen verstopfte.<sup>31)</sup>
6. Die Kondensationsreaktion des Polyglykols wurde häufig beobachtet.
7. Acetylenzersetzungen fanden nicht statt.

Es ist anzunehmen, dass das Beimetall, welches als Aktivator im Sinne  $\text{NiBr}_2 + \text{Me} \longrightarrow (\text{NiBr}_2 \cdot \text{Me})$  ein angeregtes  $\text{NiBr}_2$ -Molekül

29) Siehe Tabelle 1  
30) Siehe Tabelle 1  
31) Siehe Teil III, 2c)

schafft, letzteres zerstört, da es die thermische Dissoziation des Ni-Salzes nach  $(NiBr_2 \cdot Me) \rightarrow Ni + Br_2 + Me$  oder  $\rightarrow Ni + MeBr_2$ . Dieser Reaktionsablauf ist nachgewiesen worden.

Keine Versuche mit Beimetall zur Aktivierung des  $NiBr_2$  führten also aus den oben erwähnten Gründen bei den gewählten Versuchsbedingungen zu keinem Erfolg, sondern vom wichtigsten Ziele, die Lebensdauer des wirksamen Kontaktes und der Kontaktflüssigkeit zu verlängern, weiter ab.

Nachdem die im Teil III, Zu. 4 beschriebenen Versuche zur Verlängerung der Lebensdauer des wirksamen Kontaktes bzw. zur Verbesserung der Katalyse bisher nicht zu praktischem Erfolg führten, werden künftige Versuche sich der Lösung entweder des ersten oder des zweiten Problems zuwenden müssen.

- IV. 1. Aus einer Reihe von Problemen, die im Rahmen der großtechnischen Acryln-butylester-Synthese gelöst werden mussten, war eines der wichtigsten das der Aufarbeitung des Butanol-Ester-Gemisches. Mit diesem Acryln-butylester arbeiten sowohl mit fixierten Kontakten als auch mit Kontaktflüssigkeiten zeigte, gelang es bisher nicht, Gemische mit mehr als 60-65% Ester in Ofen zu gewinnen, ohne dass eine stärkere Polymerisation des Esters in Ofen stattfindet. Eine Untersuchungsreihe galt der Beantwortung der Frage, ob ein Butanol-Ester-Gemisch mit 40-50% Ester aufgearbeitet werden kann.

Tabelle 2 zeigt das Ergebnis eines Destillationsversuches, bei dem 1631 g eines Butanol-Ester-Gemisches mit 41% Ester = 660 g ohne Vakuum in einer Glasschliffapparatur mit einem Widmeraufsatz und ca. 2 g Nitylenblau als Depolymerisator destilliert wurden.

Tabelle 2

|            | Gewicht in g | Siedepunkt | Gehalt Ester in % | Gehalt Ester in g |
|------------|--------------|------------|-------------------|-------------------|
| Fraktion 1 | 120          | 118 - 119  | 19                | 23                |
| " 2        | 215          | "          | 18                | 39                |
| " 3        | 105          | 119 - 121  | 15                | 17                |
| " 4        | 115          | "          | 17                | 20                |
| " 5        | 503          | 121 - 123  | 24                | 120               |
| " 6        | 119          | 123 - 142  | 42                | 50                |
| " 7        | 273          | 142        | 60                | 227               |
| " 8        | 96           | 142 - 147  | 60                | 64                |
| Rückstand  | 85           |            | 99                | 83                |

Durchführung

Der Destillationsversuch zeigt, dass von 660 g des gesamten im Gemisch enthaltenen Esters 311 g = 47% in Fraktionen vorliegt, die mehr als 85% Ester enthalten, also polymerisiert werden können. 39% des Esters wurden in Fraktionen (1-6) gefunden, die weniger als 85%, im Durchschnitt 20% - 30% Ester enthalten und 83 g = 14% des Esters war polymerisiert.

Die Destillation wurde keinswegs unter den günstigsten Bedingungen gefahren; mit Hydrochinon als Polymerisationsverhinderer kann z.B. der polymerisierende Anteil von 14% auf ca. 2-3% des eingesetzten Esters herabgedrückt werden, auch wenn das Butanol-Ester-Gemisch bis zu 80% Ester enthält. Ausserdem zählt die verwendete Fraktionierkolonne keinswegs zu den besten.

Aus einer grösseren Zahl von Destillationsversuchen wurden folgende Ergebnisse gewonnen:

1. Ein Butanol-Ester-Gemisch mit nur 43-50% Ester kann bereits auf Reinsther aufgearbeitet werden.
2. Ein Anzeigebutanol-Ester existiert nicht. Man findet in den Verläufen im Durchschnitt 20-25% Ester, ein Wert, der nach der Theorie zu erwarten ist, denn bei der Siedetemperatur des Butanols beträgt der Dampfdruck des Esters ca. 16-17 Mol% des Butanols. Wird also ein Gemisch von a) Butanol und b) g Ester destilliert, so finden wir in den Verläufen  $a \times 0,2$  g Ester wieder, der Rest von  $b - a \times 0,2$  g Ester geht als polymerisierbares Ester-Alkohol-Gemisch mit mehr als 80% Ester über.
3. Eine Vakuum-Destillation kann zur Gewinnung des reinen Esters aus Butanol-Ester-Gemischen mit weniger als 80% Ester nicht durchgeführt werden, da der Dampfdruck des Esters sich bei fallenden Destillationsdrücken immer mehr dem des Alkohols nähert.
4. Setzt man bei Destillationen unter Atmosphärendruck dem Butanol-Ester-Gemisch ca. 1-3% Hydrochinon zu, so polymerisieren in allgemeinen während der Destillation nicht mehr als 2-4% des eingesetzten Esters.

IV. 2. Eine andere Versuchsreihe sollte uns Aufschluss geben über die Temperaturabhängigen Dampfdrücke der Kontaktlösung im Temperaturintervall von 100-250° in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Kontaktlösung. Tabelle 3 und Abb. 3 zeigen die Zusammenstellung dieser Messungen, dergestalt interessante Einzelheiten entnommen werden können.

In Tabelle 4 sind einige mit dem Höppler-Viskosimeter gemessenen Viskositäten in c.p. in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung der Butanol-Triglykol-Gemische zusammengestellt.

#### V. Zusammenfassung.

Im vorliegenden Bericht wurde über unsere Versuche zur Darstellung des Acrylsäurebutylesters mit  $\text{NiBr}_2$  als Kontakt und Polyglykolen als flüssigem Kontaktträger berichtet. Die Untersuchungen wurden in der Zeit von Herbst 1941 - März 1943 durchgeführt.

Es wurden Rieselofenversuche in 4/, 6- und 10 Ltr. Öfen und in einer grösseren 60 Ltr.-App. gefahren. Daneben gaben uns Autoklavenversuche, durchgeführt in 4 Ltr. Rührautoklaven, wichtige Hinweise und wertvolle Ergänzungen für die kontinuierlichen Rieselofenversuche. Das Ziel unserer wichtigsten Aufgabe, die Lebensdauer des Kontaktes bzw. der Kontaktflüssigkeit soweit zu verlängern oder die Katalyse selbst soweit zu steigern, dass der

Durchgang

Dr. M/Rö

Tabelle 3.

Dampfdruck von Triglykol-Butanol-Gemischen.

Probe A, B, C, D, E, F, G u. H.

| ° C    | A<br>p ata | B<br>p ata | C<br>p ata | D<br>p ata | E<br>p mmHg | F<br>p ata | G<br>p ata | H<br>p ata |
|--------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|------------|
| 110    | 1,088      | 1,014      | -          | -          | -           | -          | 1,055      | 1,142      |
| 115    | 1,264      | 1,177      | -          | -          | -           | -          | 1,420      | 1,310      |
| 120    | 1,455      | 1,361      | 1,052      | -          | 18,26       | 1,138      | 1,319      | 1,497      |
| 125    | 1,674      | 1,568      | 1,204      | -          | 21,41       | 1,293      | 1,182      | 1,706      |
| 130    | 1,919      | 1,800      | 1,373      | -          | 25,00       | 1,465      | 1,630      | 1,937      |
| 135    | 2,192      | 2,059      | 1,561      | 1,104      | 29,09       | 1,654      | 1,805      | 2,193      |
| 140    | 2,496      | 2,348      | 1,769      | 1,248      | 33,71       | 1,863      | 1,995      | 2,475      |
| 145    | 2,834      | 2,669      | 1,999      | 1,406      | 38,93       | 2,091      | 2,198      | 2,785      |
| 150    | 3,208      | 3,025      | 2,252      | 1,580      | 44,81       | 2,341      | 2,418      | 3,126      |
| 155    | 3,621      | 3,418      | 2,531      | 1,771      | 51,40       | 2,615      | 2,652      | 3,499      |
| 160    | 4,075      | 3,851      | 2,836      | 1,979      | 58,78       | 2,913      | 2,904      | 3,906      |
| 165    | 4,574      | 4,328      | 3,170      | 2,206      | 67,02       | 3,236      | 3,173      | 4,349      |
| 170    | 5,120      | 4,851      | 3,534      | 2,453      | 76,18       | 3,587      | 3,460      | 4,831      |
| 175    | 5,718      | 5,423      | 3,930      | 2,712      | 86,35       | 3,967      | 3,774      | 5,354      |
| 180    | 6,370      | 6,048      | 4,361      | 3,013      | 97,61       | 4,377      | 4,090      | 5,920      |
| 185    | 7,079      | 6,729      | 4,828      | 3,328      | 110,0       | 4,820      | 4,435      | 6,532      |
| 190    | 7,849      | 7,469      | 5,333      | 3,668      | 123,7       | 5,296      | 4,801      | 7,191      |
| 195    | 8,684      | 8,272      | 5,878      | 4,034      | 138,8       | 5,808      | 5,188      | 7,901      |
| 200    | 9,588      | 9,142      | 6,466      | 4,427      | 151,8       | 6,357      | 5,597      | 8,664      |
| 205    | 10,56      | 10,10      | 7,099      | 4,850      | 173,3       | 6,944      | 6,029      | 9,482      |
| 210    | 11,61      | 11,10      | 7,778      | 5,303      | 193,0       | 7,572      | 6,484      | 10,36      |
| 215    | 12,74      | 12,19      | 8,507      | 5,788      | 214,5       | 8,242      | 6,962      | 11,29      |
| 220    | 13,96      | 13,36      | 9,287      | 6,303      | 237,9       | 8,956      | 7,466      | 12,29      |
| 225    | 15,26      | 14,62      | 10,12      | 6,859      | 263,3       | 9,715      | 7,995      | 13,39      |
| 230    | 16,66      | 15,97      | 11,01      | 7,447      | 290,7       | 10,52      | 8,549      | 14,49      |
| 235    | 18,15      | 17,42      | 11,96      | 8,073      | 320,4       | 11,38      | 9,130      | 15,69      |
| 240    | 19,74      | 18,96      | 12,97      | 8,737      | 352,5       | 12,28      | 9,738      | 16,97      |
| 245    |            |            |            |            | 387,1       |            |            |            |
| 250    |            |            |            |            | 424,4       |            |            |            |
| 255    |            |            |            |            | 466,4       |            |            |            |
| 260    |            |            |            |            | 507,3       |            |            |            |
| 265    |            |            |            |            | 553,2       |            |            |            |
| 270    |            |            |            |            | 604,9       |            |            |            |
| 275    |            |            |            |            | 654,9       |            |            |            |
| 280    |            |            |            |            | 710,9       |            |            |            |
| p284,1 |            |            |            |            | 760,0       |            |            |            |

Probe A:  $\log p \text{ ata} = 5,00621 - \frac{1904,39}{T}$ , Probe B:  $\log p = 5,02576 - \frac{1923,91}{T}$   
 Probe C:  $\log p \text{ ata} = 4,68714 - \frac{1834,35}{T}$ , Probe D:  $\log p \text{ ata} = 4,43378 - \frac{1792,3}{T}$   
 Probe E:  $\log p \text{ mmHg} = 6,75977 - \frac{2161,89}{T}$ , Probe F:  $\log p \text{ ata} = 4,47448 - \frac{1737,24}{T}$   
 Probe G:  $\log p \text{ ata} = 3,83375 - \frac{1460,20}{T}$ , Probe H:  $\log p \text{ ata} = 4,68500 - \frac{1773,22}{T}$

**Durchschlag**