

Tabelle 4

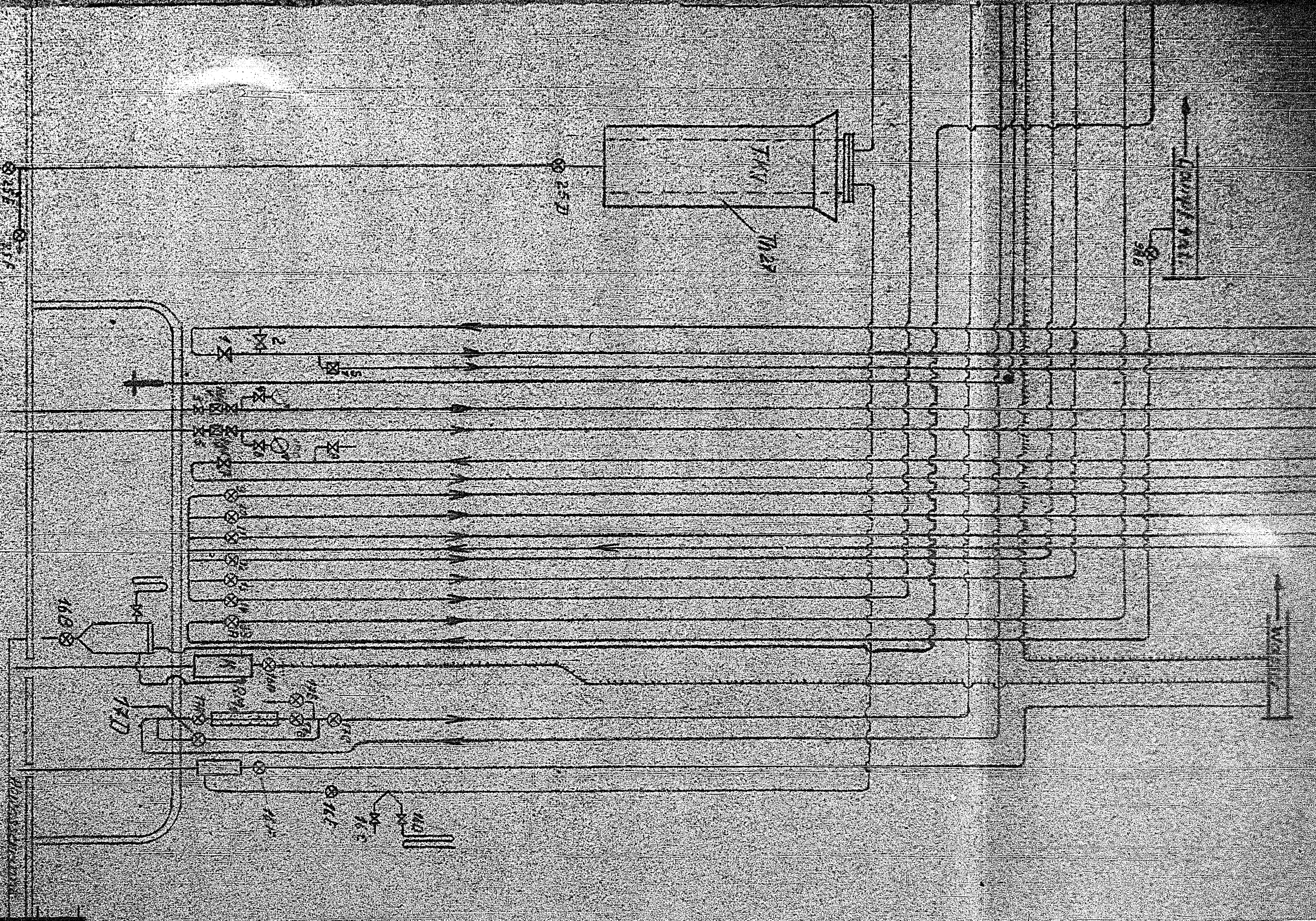
Viskositätsmessungen des Systems n-Butanol-Triglykol  
bestimmt im Höppler-Viscosimeter.

n-Butanol, rein	$\eta + 20^{\circ} = 2,98 \text{ c.P.}$
	$\eta + 50^{\circ} = 1,43 \text{ c.P.}$
	$\eta + 80^{\circ} = 0,40 \text{ c.P.}$
25% Triglykol, 75% n-Butanol, rein	$\eta + 20^{\circ} = 6,11 \text{ c.P.}$
	$\eta + 50^{\circ} = 2,65 \text{ c.P.}$
	$\eta + 80^{\circ} = 1,62 \text{ c.P.}$
50% Triglykol, 50% n-Butanol, rein	$\eta + 20^{\circ} = 17,6 \text{ c.P.}$
	$\eta + 50^{\circ} = 6,26 \text{ c.P.}$
	$\eta + 80^{\circ} = 2,93 \text{ c.P.}$
Triglykol, rein	$\eta + 20^{\circ} = 1806 \text{ c.P.}$
	$\eta + 50^{\circ} = 179 \text{ c.P.}$
	$\eta + 80^{\circ} = 40,3 \text{ c.P.}$
	$\eta + 110^{\circ} = 30,6 \text{ c.P.}$



Acrylsäurebutylester im kontinuierlichen Rieselfverfahren gross-  
technisch billig dargestellt werden könnte, ist uns nicht gelun-  
gen. Neue Versuche, dieses Ziel zu erreichen, werden zurzeit  
durchgeführt.





Bestell-Nr.		E 1115		Bestellung		Besteller		Jahr	
Bauteil-Nr.		E 1115		Bestellung		Besteller		Jahr	
Betriebsdruck		alt		Produkt		alt			
Einheitsbohrung									
Tag		Minut							
Gezeichnet		K. P. P. P.							
geprüft									
normiert									
Maßstab		1:1							
Hersteller		I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft							
Fabrik		Ludwigshafen am Rhein							

Alle Rechte aus dem Urheberrechtsgesetz vom 19. 6. 1907 stehen aus zu. Die Zeichnung ist nach dem Inhalt sofort zurechenbar. Sie darf weder vervielfältigt, im Zweck der Weiterverbreitung, noch weiter oder an dritte Parteien mitgeteilt werden. (Gesetz vom 7. 6. 1909 § 10.) Stets nach dem Maßstab.

Ersatz für Ersatz durch

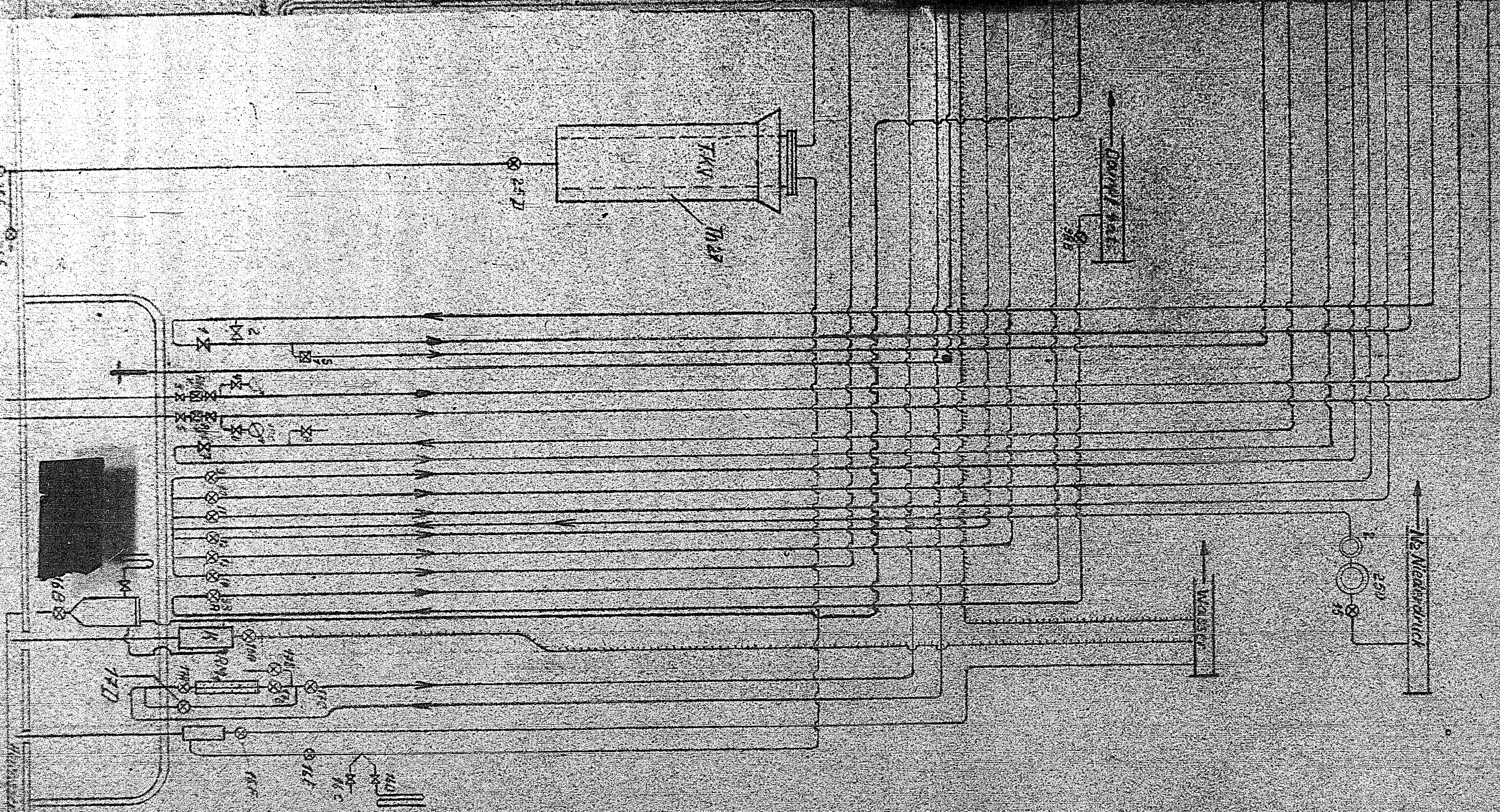
93

Herun

17



Stück- zahl	Benennung	Teil	Werk- stoff	Lager Nr. Modell Nr.	Ge- wicht	Bemerkung
----------------	-----------	------	----------------	-------------------------	--------------	-----------

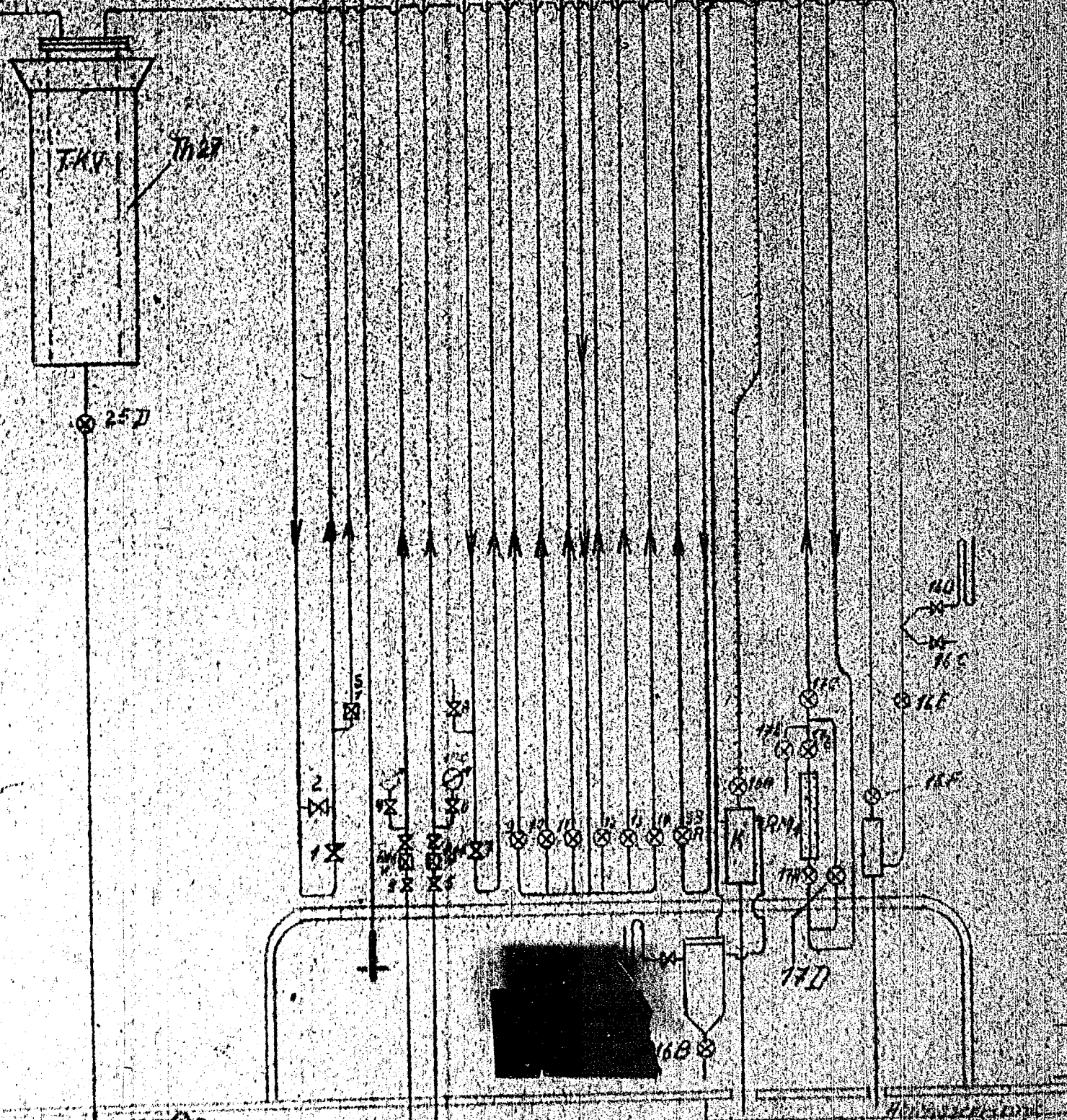


Bestell. Nr.	Eqv. Nr.	Bestellung	Besteller	Jahr
	LU 115			1911

BRAN 2



G. FARR  
G. FARR



Bestell Nr.	Bau Nr.	Bestellung	Besteller	Jahr
	Lu 115			1941
		Betriebsdruck	atü	atü
		Probdruck	atü	atü







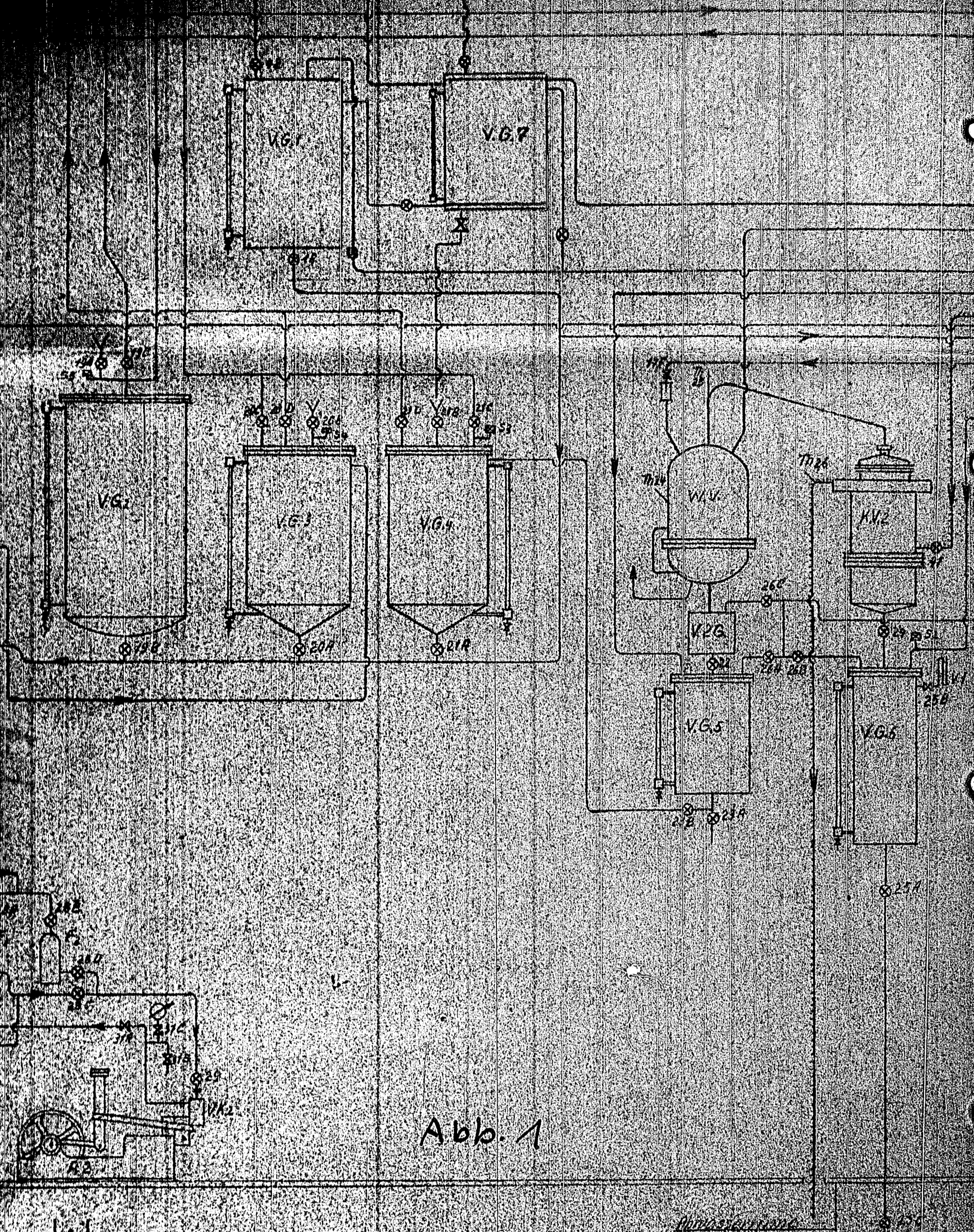
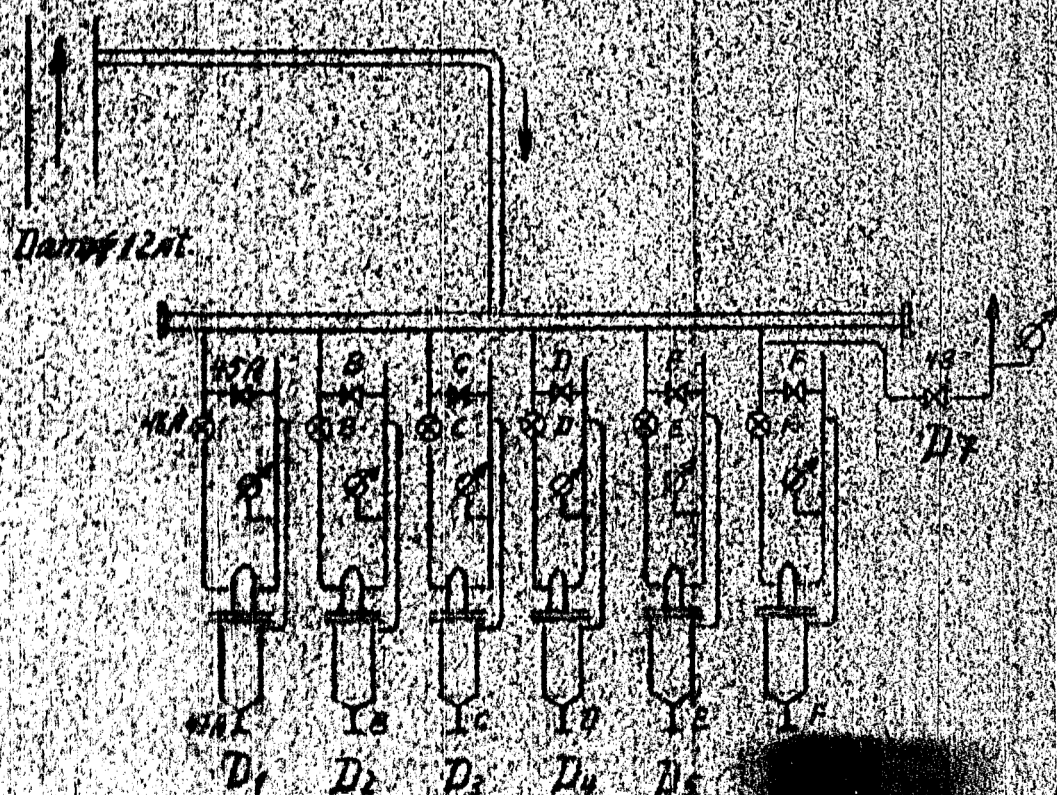


Abb. 1





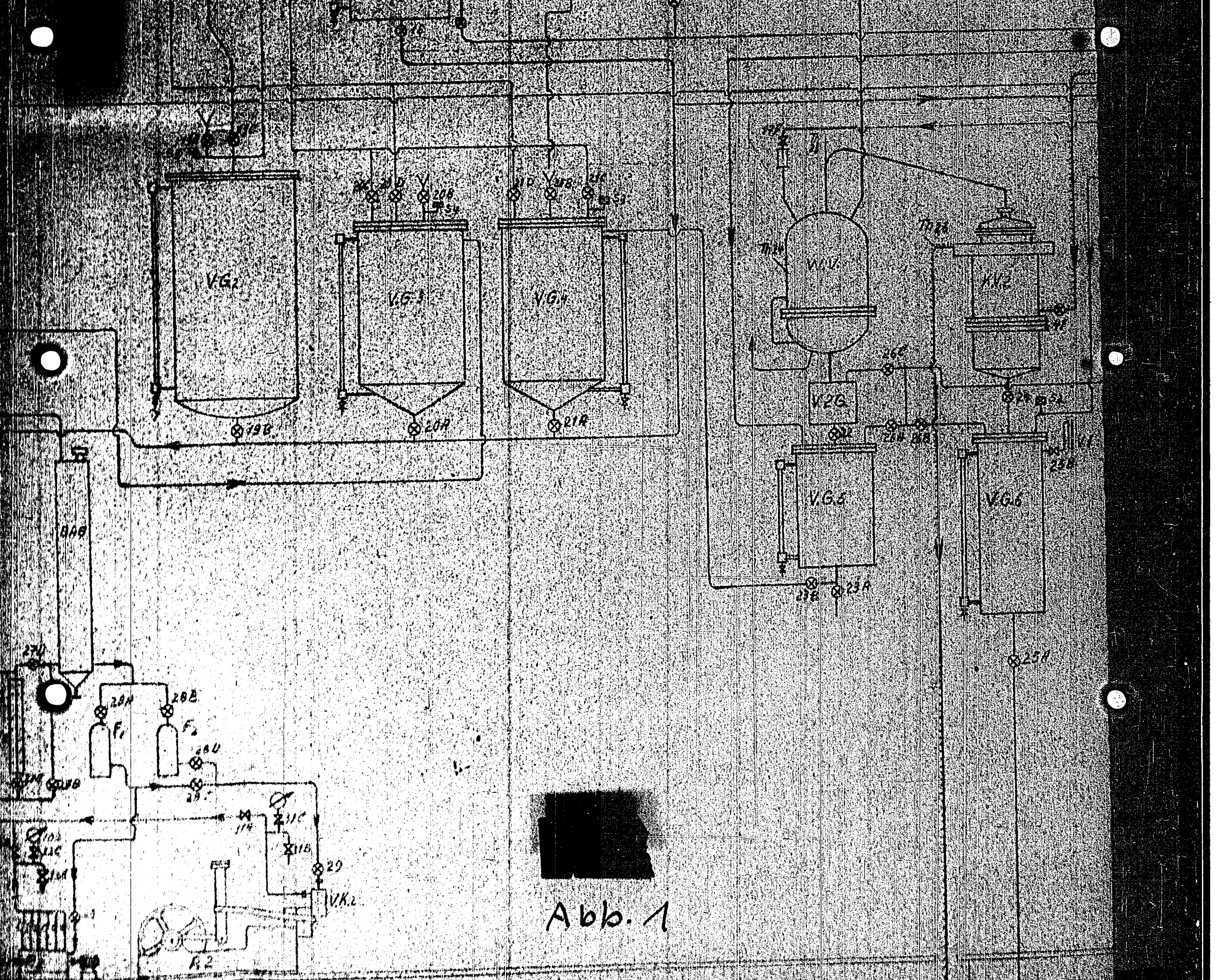


Abb. 1

Handwritten text or signature at the bottom right of the page.

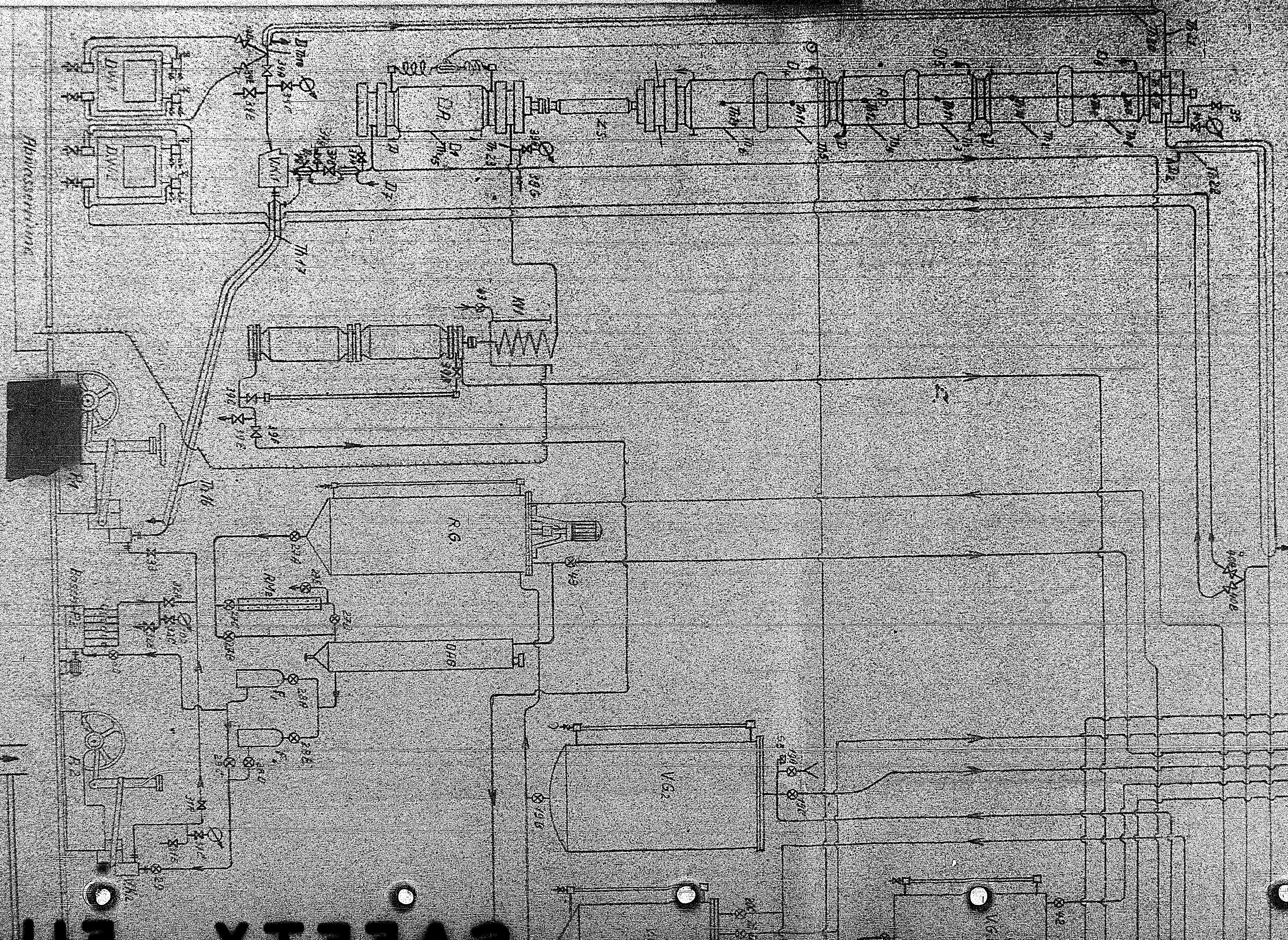


Zugehörige Zeichnungen

Zchg. Nr.

1412852

Einleitung



Leitungsmechanismus

Rohrsysteme

Drum

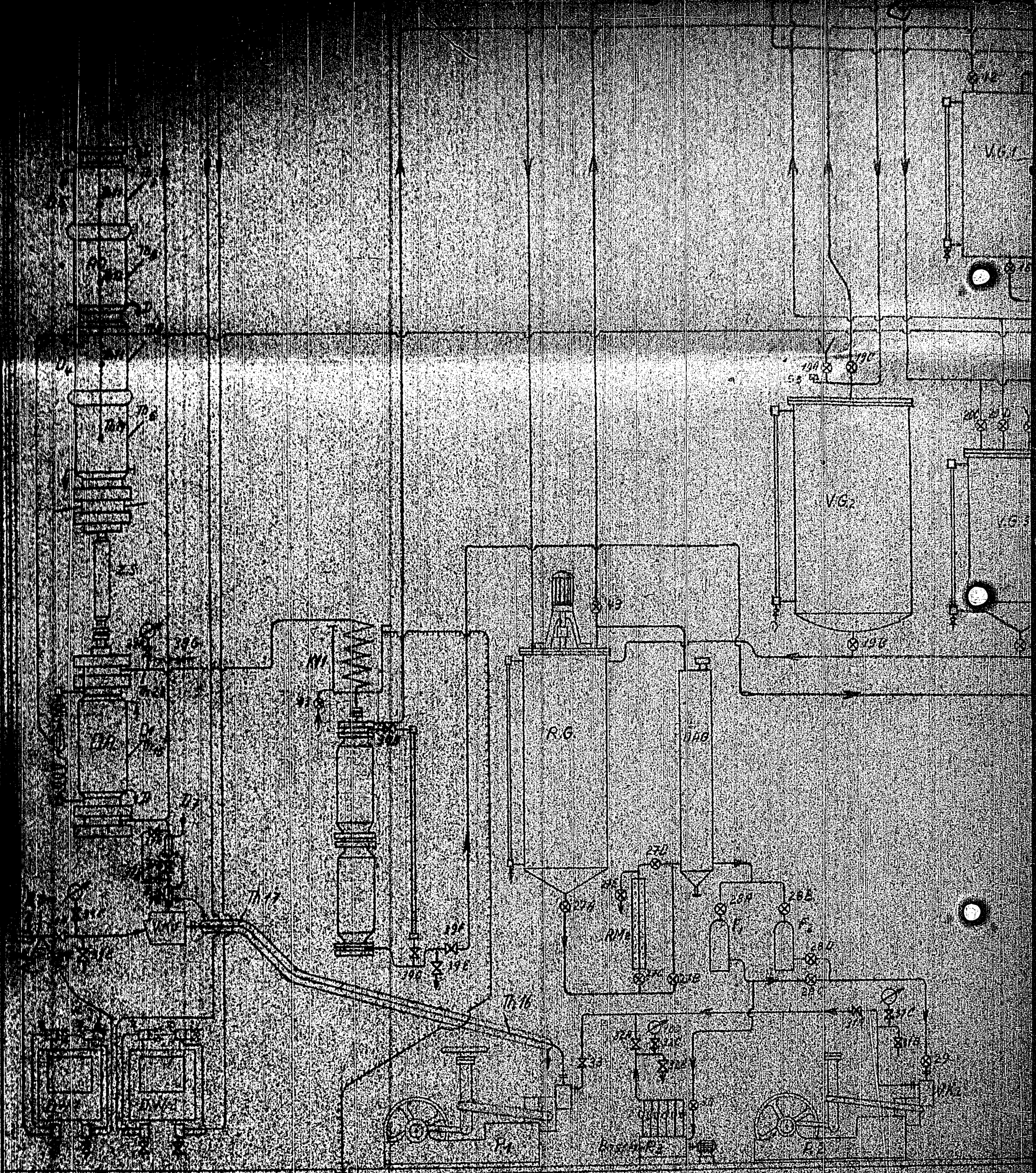
N2

GN 5 CO - G 1/2

Drum 1391



G. FARBER  
G. FARBER



Leitungsmarkierung

- |      |  |
|------|--|
| grün | N <sub>2</sub>                         |
| blau | Gas CO - G <sub>2</sub> H <sub>2</sub> |
| rot  | Abgas-Entlüftung                       |
| grün | Dampfteil                              |
| rot  | Flüssigkeitsleitungen                  |
| rot  | Th. Thermoelemente                     |
|      | Zahlen für Ventile                     |

Dampfteil

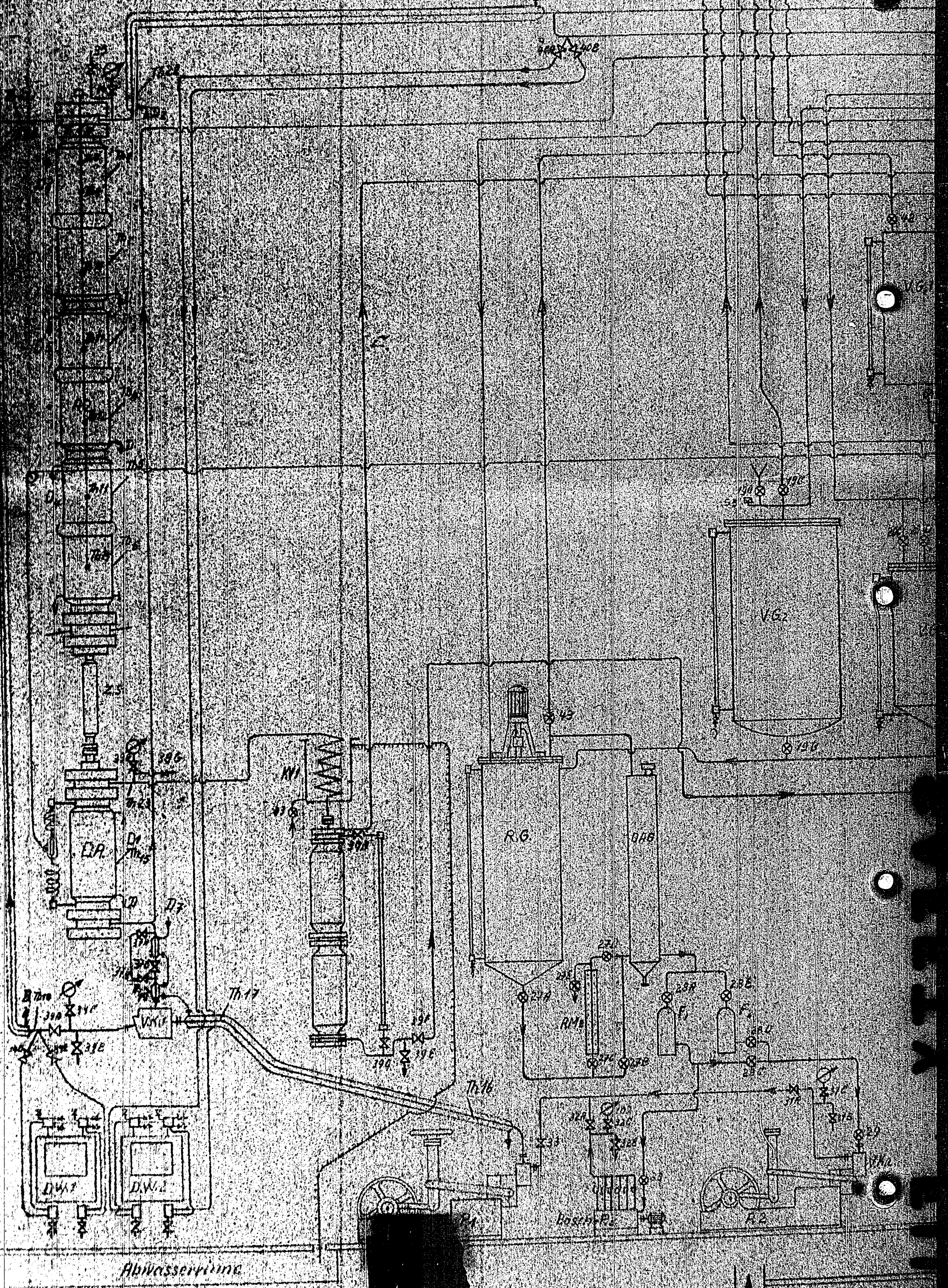
Geändert am 14. 4. 13. P. Wicker

Lu 113

Betrieb: Hauptlabor

Gegenstand: Schema



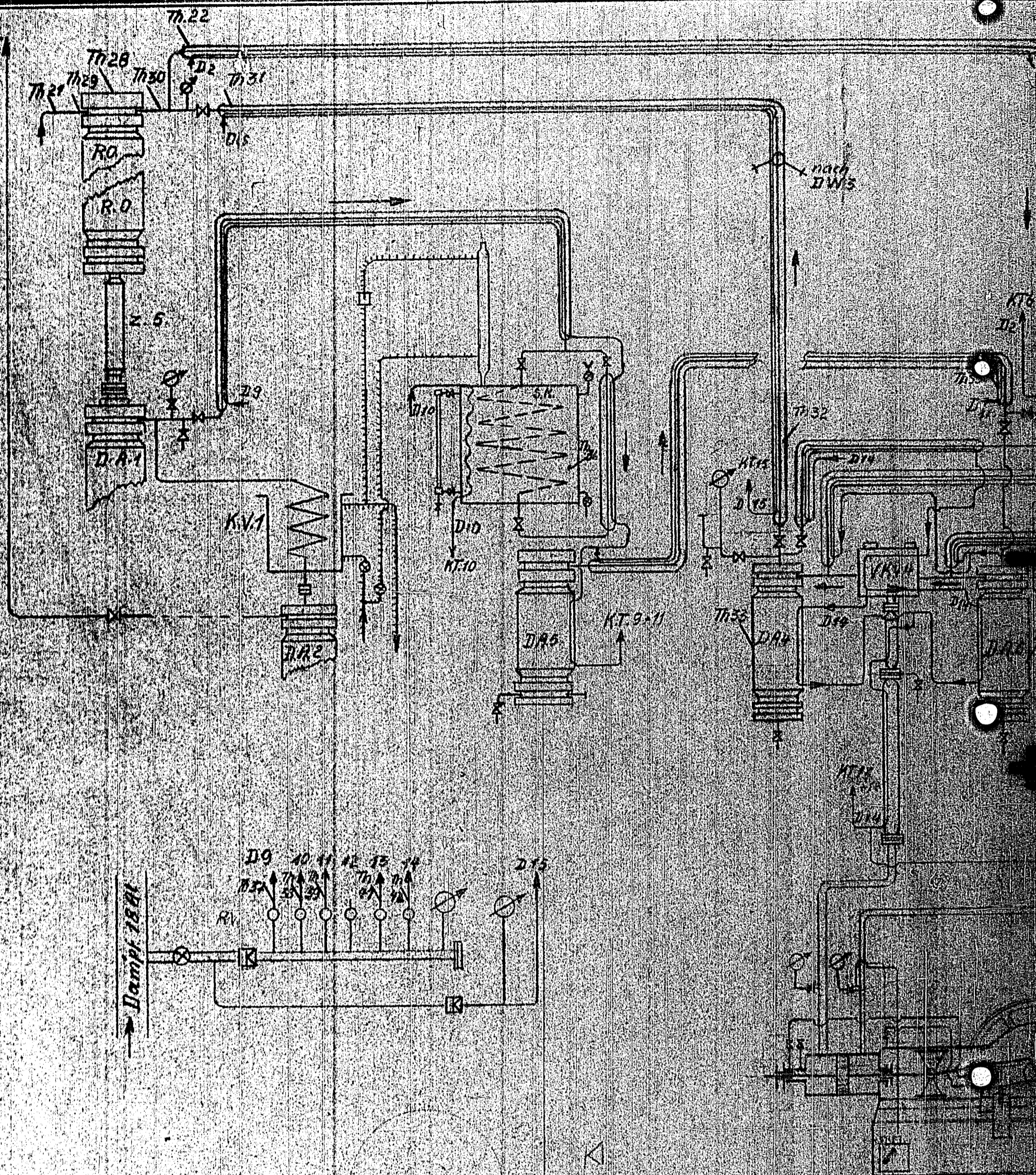


Leitungsmarkierung

- grün N<sub>2</sub>
- braun Gas CO - C<sub>2</sub> H<sub>2</sub>
- blau Abgas, Entlüftung
- rot Dampfdruck
- mit Schraube Flüssigleitungen
- mit Schraube Dampfleitungen

Dampfleitung





Abb

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
 Ludwigshafen am Rhein  
 Tag 6.6.42. Name F. Heber

KaSch



Zusatzzeichnung zu HL 2695

nach DWZ

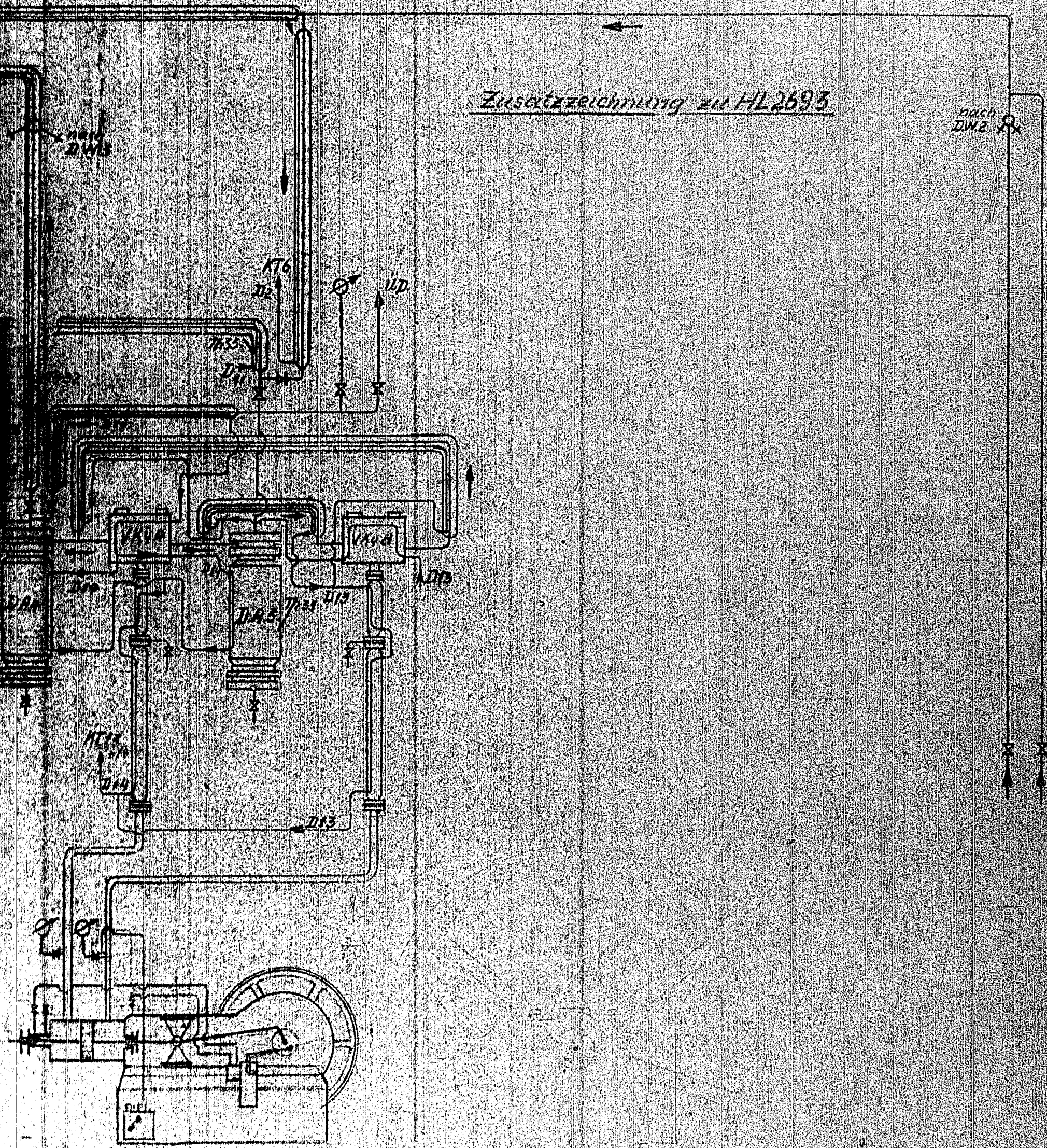


Abb 2

Maßstab

Kreisgasanlage mit Hochdruckdampfleitungen  
Überdruckschutz nach DIN 30

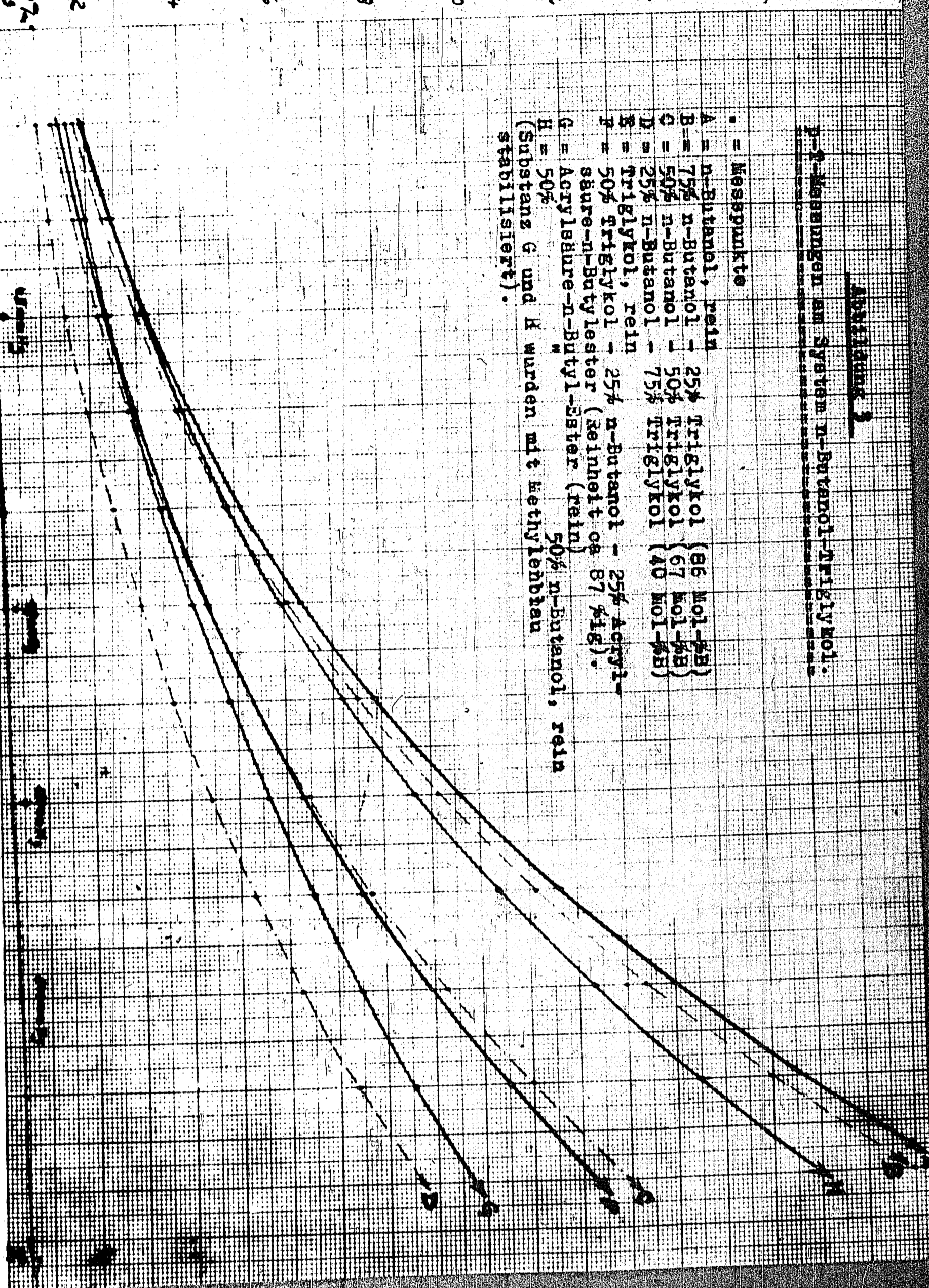
Dr. Merkel

HL 2852



Abbildung 3  
Messungen am System n-Butanol-Triglykol.

- = Messpunkte
  - A = n-Butanol, rein
  - B = 75% n-Butanol - 25% Triglykol (86 Mol-%B)
  - C = 50% n-Butanol - 50% Triglykol (67 Mol-%B)
  - D = 25% n-Butanol - 75% Triglykol (40 Mol-%B)
  - E = Triglykol, rein
  - F = 50% Triglykol - 25% n-Butanol - 25% Acrylsäure-n-Butylester (Reinheit ca 87 %ig).
  - G = Acrylsäure-n-Butyl-Ester (rein)
  - H = 50% n-Butanol, rein
- (Substanz G und H wurden mit Methylendian stabilisiert).



112 Fachmann, Strömgren, Göttingen



Bericht über die Herstellung von Adipinsäure aus Tetrahydro-  
furan und Kohlenoxyd.

3. Teil.

Da in den zwei vorhergehenden Sammelberichten über die Probleme der katalytischen Herstellung der Adipinsäure aus Tetrahydrofuran und Kohlenoxyd schon das nötige Theoretische gesagt worden ist, können wir uns in diesem Bericht auf eine Beschreibung der ausgeführten Versuche beschränken, welche in Form von Kurven und Tabellen am Ende des Textes zu finden sind.

Inhaltsangabe:

- A) Versuche mit stöchiometrischen Mengen Jod resp. Nickelcarbonyl. Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit. Reaktionstemperatur, Verhältnis Valeriansäure zu Adipinsäure (Kurven I - V)
  - B) Korrosion und Versuche zu deren Verringerung durch Zusatz von Propargylalkohol (Tabelle)
  - C) Versuche im Platingerät (Tabelle)
  - D) Halogenfreie und nickelfreie Versuche (Tabelle)
  - E) Verschiedene Aktivatoren (Tabelle)
  - F) Brom als Halogenquelle (Tabelle).
- A) Die Versuche wurden in V4A-Schüttelbomben mit 250 cm Inhalt ausgeführt. In den Schaubildern ist Temperatur und Druck, Zeit aufgetragen. Auch ist darin vermerkt, wann Frischkohlenoxyd nachgepresst wurde.



Kurven I und II zeigen Ansätze mit sehr grossen Mengen Jod und Verhältnismasse wenig Nickelcarbonyl. Man ersieht daraus deutlich, dass die Reaktion auch mit dieser grossen Dosis erst bei 210 - 220° anfangt merkliche Geschwindigkeit zu erreichen (Tabelle II).

Die Auswertung der Austräge ergab ein Verhältnis Adipinsäure zu Valeriansäure von etwa 1:1, also auch in dieser Beziehung keine Verbesserung gegenüber geringeren Mengen Katalysator.

Kurve III. Auch ein grosser Überschuss an Nickelcarbonyl ergab keine Verbesserung. Bis zu 200° Reaktions Temperatur trat kein Umsatz ein, wie aus der Druckkurve hervorgeht (Kurven IV und V).

Grosse Mengen Jod und grosse Mengen Nickelcarbonyl ergaben ebenfalls keine Verbesserung des Reaktionsverlaufes. Auch hier tritt die Reaktion erst bei etwa 200° ein und das Verhältnis Valeriansäure zu Adipinsäure ist etwa 1:1.

B) Da Propargylalkohol die Korrosion von Eisen weitgehend vermindert, wurde untersucht, wie weit derselbe unter den Reaktionsbedingungen

(Versuche in VA-Schüttelbomben  
Ansätze 50 g Tetrahydrouran, 12,5 g Wasser  
2 g Jod, 5 g Nickelglanz,  
Kohlenoxyd 200 Atm, Reaktionsdauer 6 Std.)  
die Korrosion des Stahles verändert.

Durchschnittlicher Eisengehalt von vier Ansätzen ohne Propargylalkoholzusatz = 1,54 %  
Eisen. (Tetrahydrouranzusatz jeweils 100 %).  
Eisengehalt in vier Austrägen mit 5 Volumprozent, Propargylalkoholzusatz = 1,30 % Eisen.  
(Tetrahydrouranzusatz auch hier jeweils 100 %).  
Also findet mit Propargylalkohol unter den notwendigen Versuchsbedingungen eine ebenso grosse Korrosion statt wie ohne Propargylalkoholzusatz.



Auch wurden Korrosionsversuche an Silber gemacht, wobei sich herausstellte, dass dieses Metall von Jod quantitativ in Silberjodid übergeführt wird.

- C) Tabelle I. Für diese Versuche stand ein vollkommen mit Platin ausgekleideter 250 ccm Schüttelautoklav zur Verfügung.

Es sollte hierin festgestellt werden, ob die Bildung von Valeriansäure auch bei absolutem Ausschluss von Eisen ebenso stark ist wie in Stahlautoklaven. (Versuch 1543).

- Dies ist der Fall. Unter eisenfreien Versuchsbedingungen wurden also auch im Platinautoklav 43 % Valeriansäure und 30 % Adipinsäure festgestellt.

Auch die Nickelcarbonylmenge kann im Platinautoklav nicht herabgesenkt werden.

Von Interesse ist, dass auch Palladiumschwarz zusammen mit Jod die Rolle des Nickels übernehmen kann und allerdings nur geringe Mengen Valerian- und Adipinsäure in absolut nickelfreien Ansätzen isoliert werden konnten.

- D) Tabelle II. zeigt, dass Jod, wie schon früher oft betont, vorläufig durch keinen anderen Katalysator mit Erfolg ersetzt werden kann, auch der Zusatz von Wasserstoff in halogenfreien Ansätzen blieb ohne Erfolg. Ebenso wenig gelang es, das Nickel durch andere Katalysatortypen zu ersetzen.

Diese Versuche wurden sowohl mit Tetrahydrofuran wie auch insbesondere mit Butandiol-1,4 ausgeführt.

Auch drucklose Ansätze nach Art der Synthese von Houben-Hoesch, bei welchen Kohlenoxyd und Salzsäuregas in eine stöchiometrische Menge von Tetrahydrofuran und Aluminiumchlorid bei verschiedenen Temperaturen eingeleitet wurde, blieben ohne Erfolg. Es wurde in der Hauptsache  $\gamma$ -Chlorbutanol und wenig Dichlorbutan isoliert und Kohlenoxyd auch nicht spurenweise von der Reaktionsmischung aufgenommen.



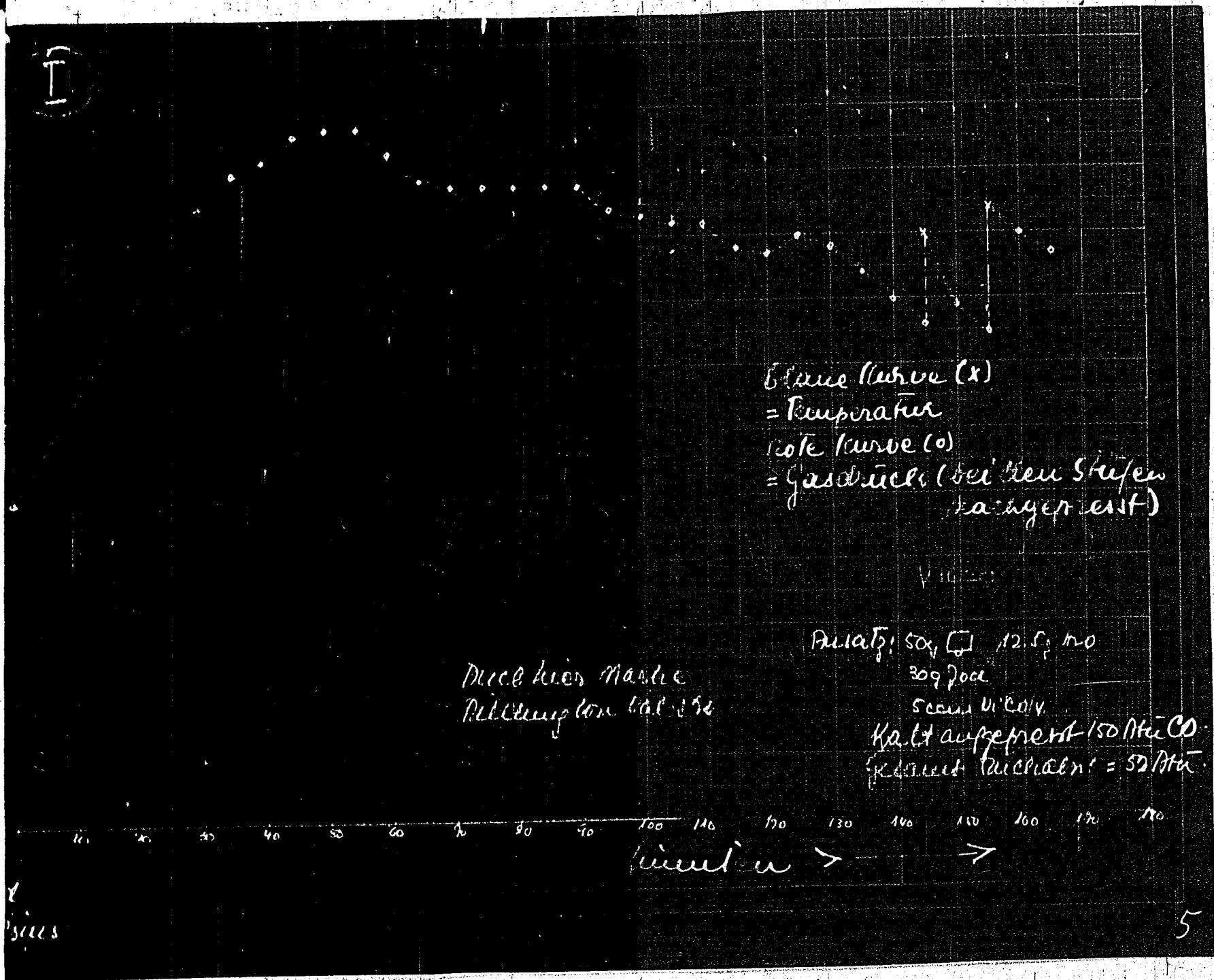
Handwritten: *D/M/2*

E) Aus Tabelle III ist näheres über Versuche zur Aktivierung der Reaktion zu ersehen. (Z.B. Aktivierung durch: Molybdän, Wolfram, Platin, Palladium, Kupfer, Arsen, Nickel, Ethnaloxyamin).

F) Tabelle IV. Hier wurden frühere Versuche über die Aktivierung von Brom durch Quecksilberoxyd bei der Aktivierung des Aldehyds noch einmal angeführt. (Siehe Bericht). Eine Aktivierung der Reaktion durch Quecksilberoxyd konnte nicht festgestellt werden.



I



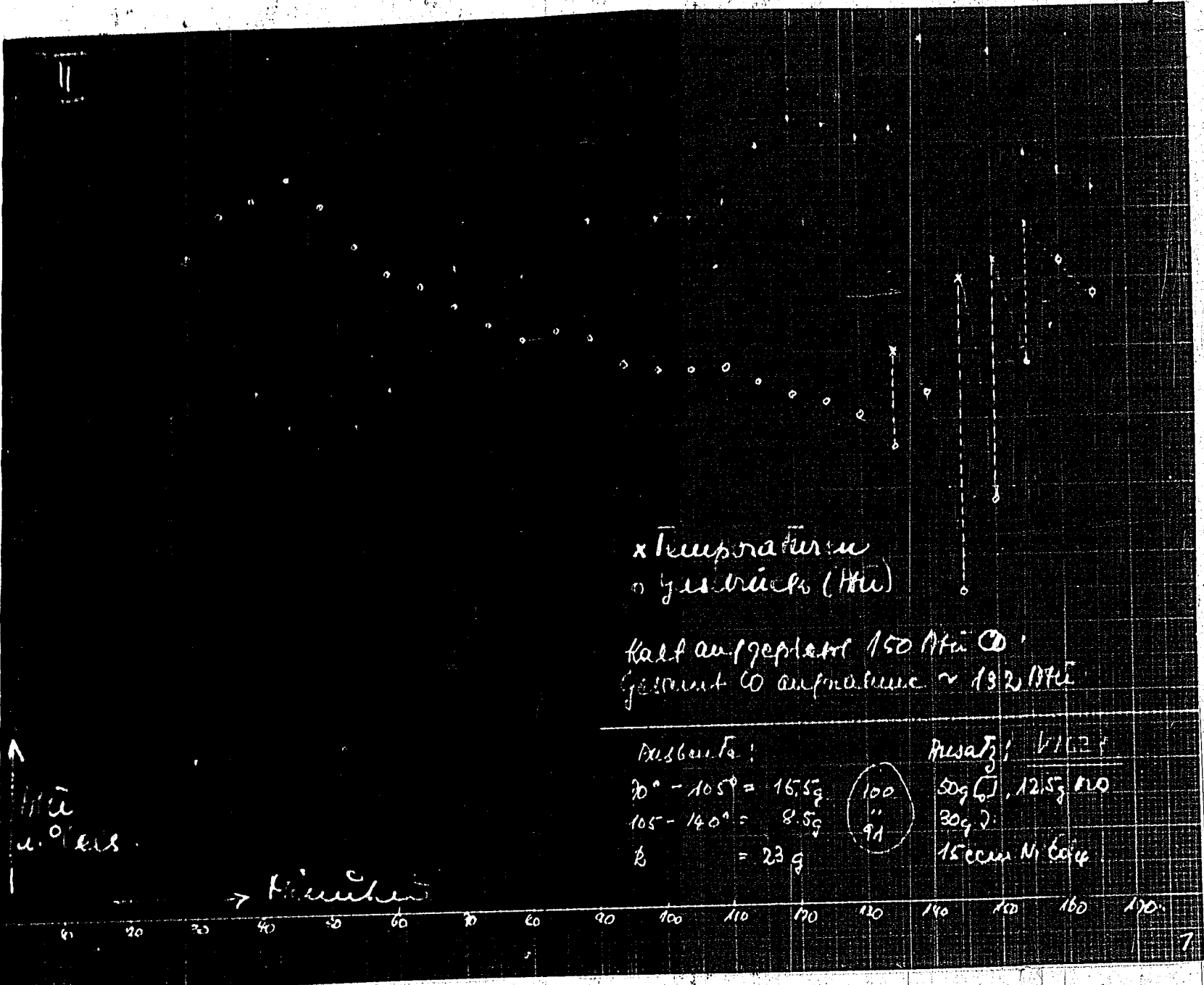
Blau Curve (x)  
 = Temperatur  
 rote Curve (o)  
 = Gasdruck (bei zwei Stufen  
 Lagerzeit)

Durch hier Maschine  
 Richtung von links

Analyse:  $SO_2$  12.5,  $NO$   
 $SO_2$  200  
 Scans 11/10/11  
 Kalt aufgenommen 150 Atm  $CO_2$   
 Gasdruck (nachher) = 50 Atm

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170  
 Pumpe → →  
 siles





x Temperatur  
 o gestrichelt (Hü)

Kalt aufgelegt 150 Atü O  
 gestrichelt O aufnahme ~ 130 Atü

Ausgabe:

20° - 105° = 15,5g  
 105° - 140° = 8,5g  
 B = 23g

100  
 91

Ausgabe / V1621

50g O, 12,5g H<sub>2</sub>O  
 30g D  
 15ccm Ni 60g

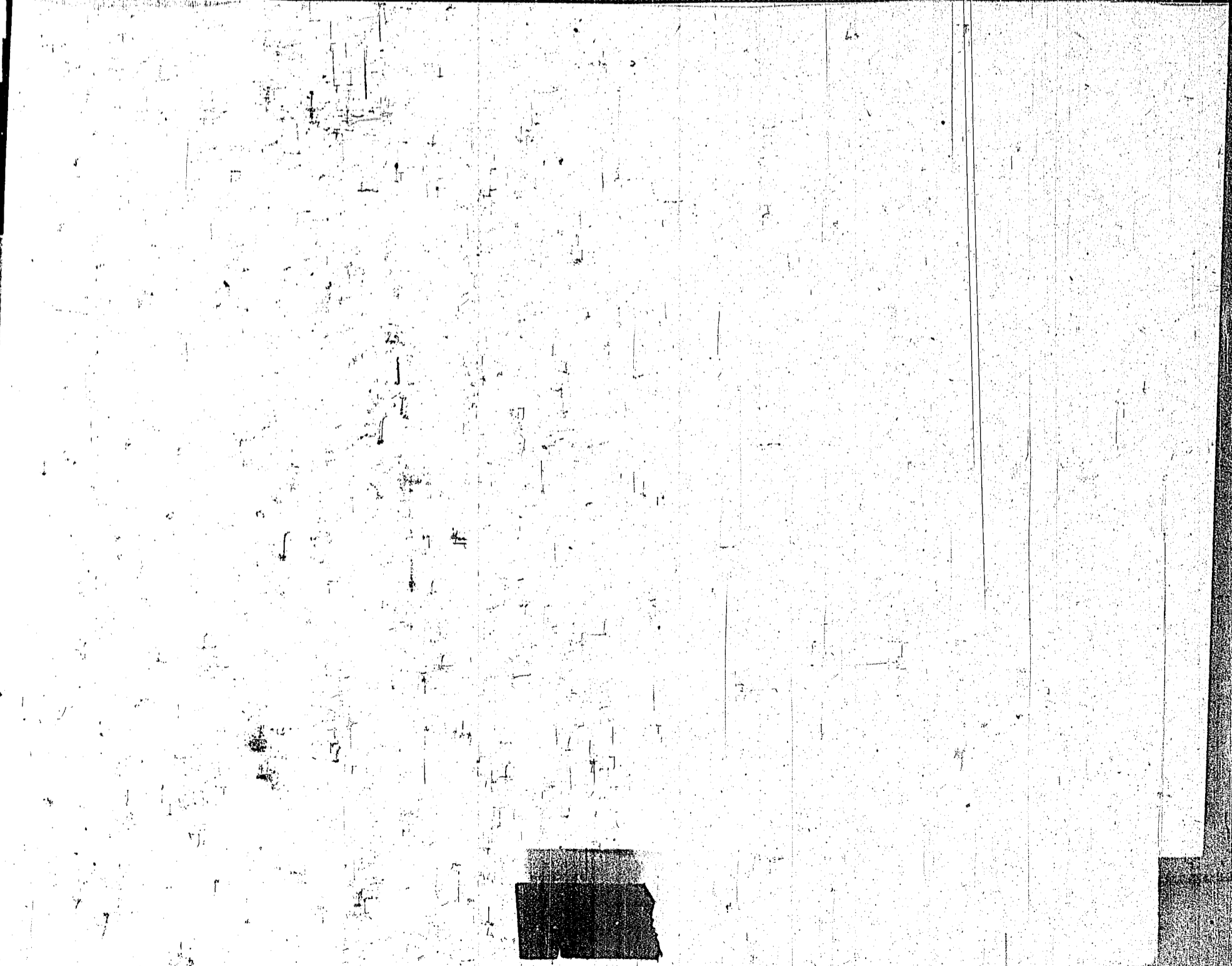
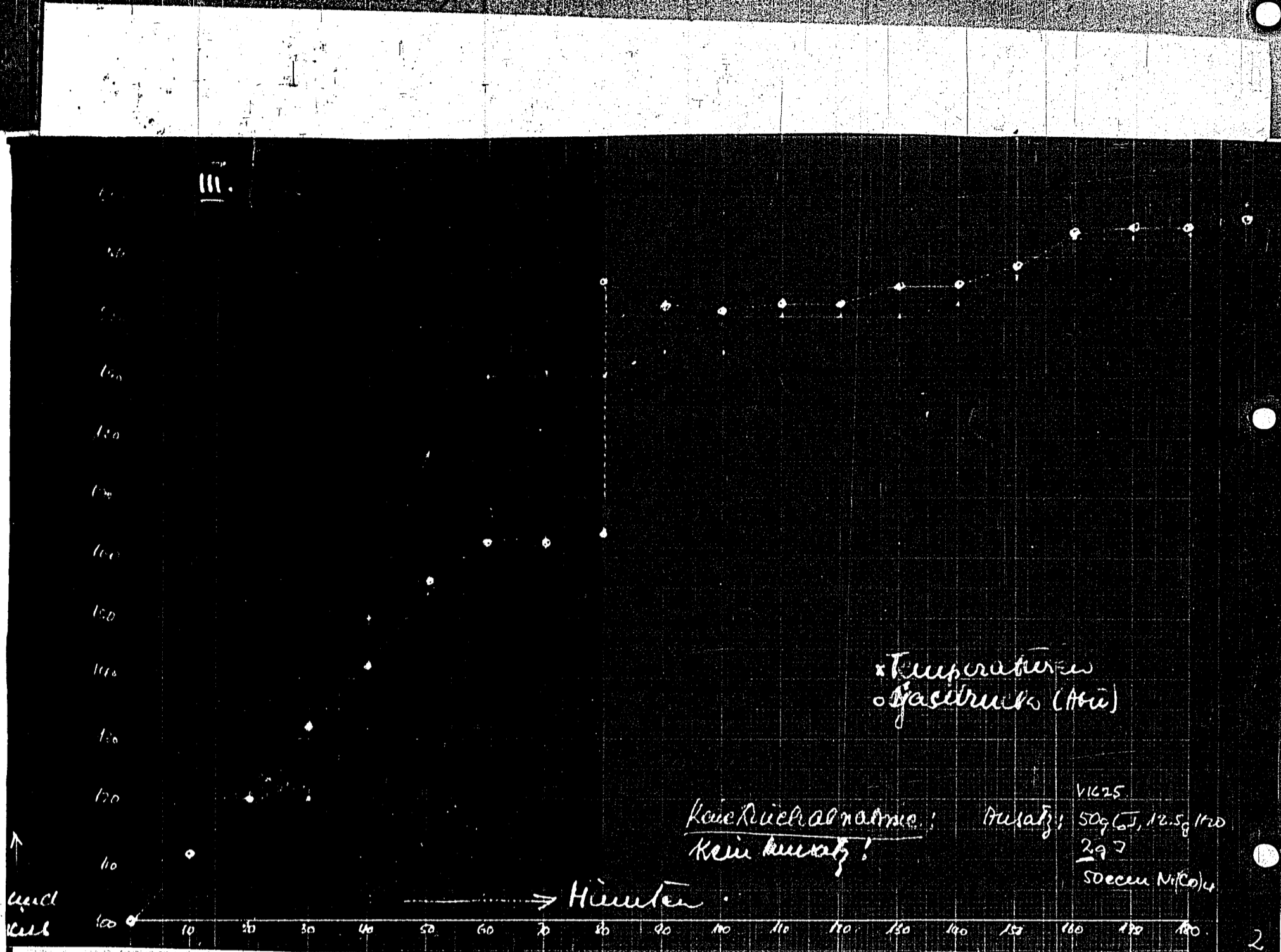
Hü  
 u.° kst.

→ P. in mm

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170

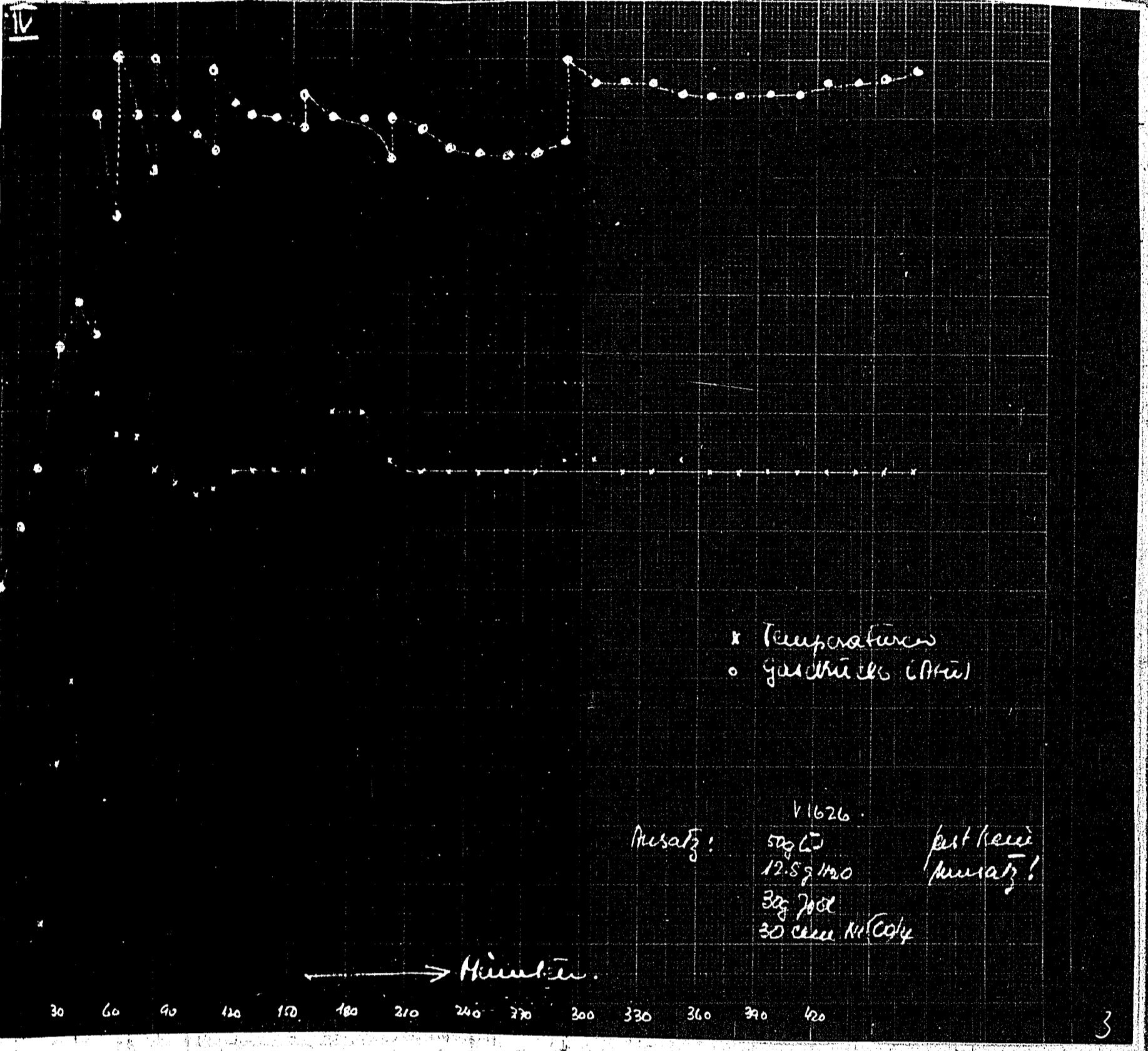
7







12



x Temperaturen  
 o gasdruck (Atm)

Ansatz: V1626  
 50g Cu  
 17.5g H<sub>2</sub>O  
 30g J<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
 30 ccm Ni<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>

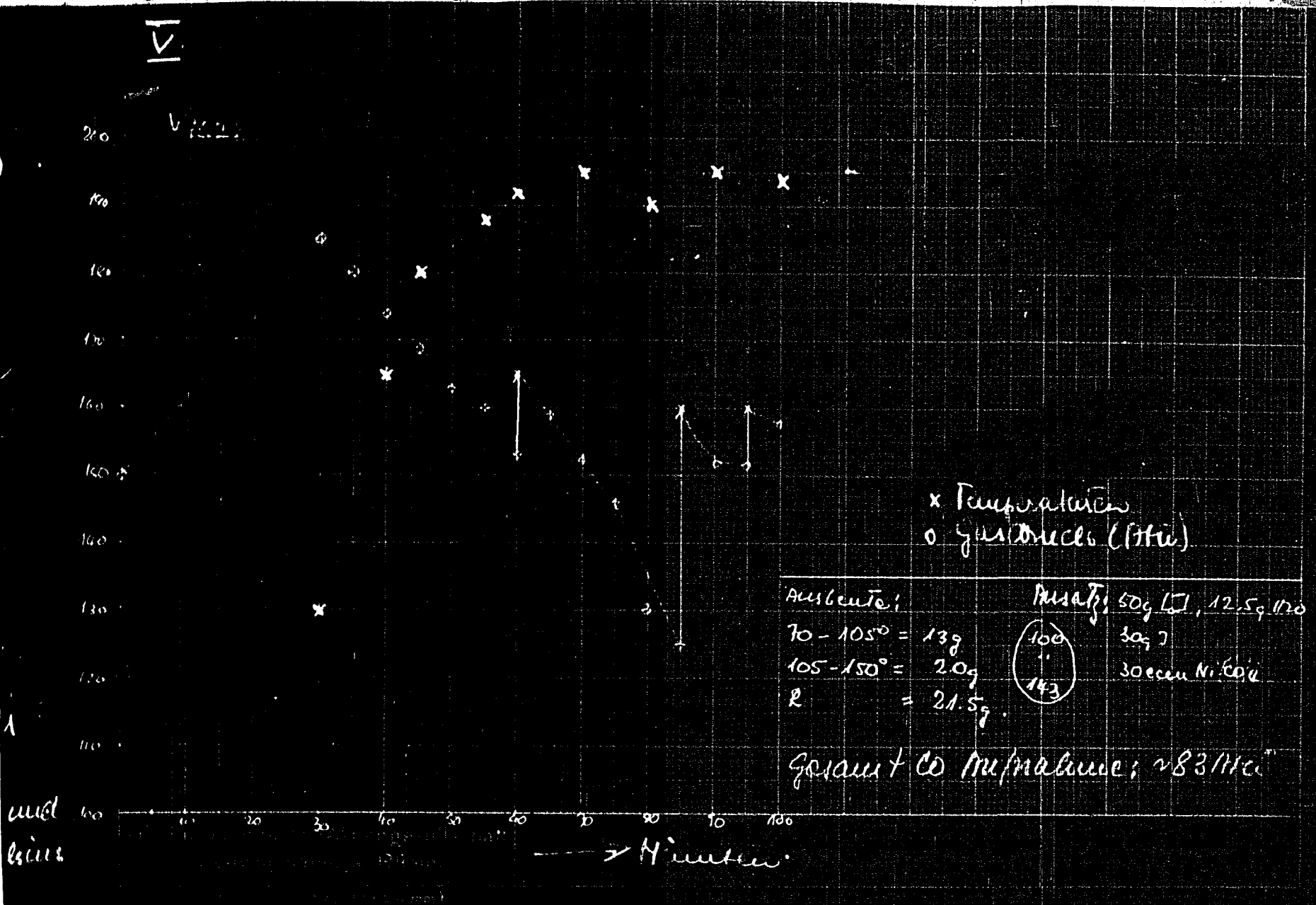
fest keine  
 Ansatz!

→ Minuten

30 60 90 120 150 180 210 240 270 300 330 360 390 420

3





Korrosion eines Ag-Blechens  
 14 1936 6.3. 6 g Jod 3 ccm Ni(CO)<sub>4</sub> A-B.

Ag-Bleche vor dem Versuch: 4,7397 g  
 nach dem Versuch: 0,9869 g  
 Vollkommen mit einer dicken Kruste von AgJ überzogen, abgelöst.



Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum: 1942	Katalysatoren:	Einges. T. tetrahydrofuran	Einges. Wasser	Temp. Grad. C	Zeit	Yield	Bruck. abzahl
1	1820	20.8.	2 g Jod 2,5 ccn Propargylalkohol. 5 g Ni-Grien	50	12,5	250	5	20	100
2	1827	"	"	50	12,5	250	6	30	100
3	1828	"	" ohne "	50	12,5	250	6	30	100
4	1837	24.8.	"	50	12,5	250	6	30	100
5	1838	"	" + 2,5 ccn Prop. Alk.	50	12,5	250	6	30	100
6	1837a	25.8.	" ohne "	50	12,5	250	6	30	100
7	1838a	"	" + 2,5 ccn "	50	12,5	250	6	30	100
8	1841	26.8.	"	50	12,5	250	6	30	100
9	1842	"	" ohne "	50	12,5	250	6	30	100
10	1854	31.8.	3 g Jod 5 ccn Ni(CO)	50	12,5	250	6	30	100
11	1850	"	" + 3 ccn "	50	12,5	250	6	30	100
12	1857	30.8.	" ohne "	50	12,5	250	6	30	100
13	1856	"	" + 3 ccn "	50	12,5	250	6	30	100
14	1856	6.9.	6 g Jod 3 ccn Ni(CO) A-61. ch.	50	12,5	250	8	50	200



Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum: 1942	Katalysatoren:	Einges.	Einges.	Temp.	Vers.	Kalt-	H. Hst.	Druck-
				Tetrahydrofuran	Wasser	Grad C	Zeit Std.	aufgepresst. Atm. 50	druck Atm.	abnahme Atm.
1	1820	20.8.	2 g Jod 2,5 ccm Propargylalkohol. 5 g Ni-Gries	50	12,5	260	6	30	200	257
2	1827	"	"	50	12,5	260	6	30	200	225
3	1828	"	" ohne "	50	12,5	260	6	30	200	210
4	1837	24.8.	"	50	12,5	260	6	30	200	110
5	1038	"	" + 2,5 ccm Prop. Alk.	50	12,5	260	6	30	200	210
6	1837a	25.8.	" ohne "	50	12,5	260	6	30	200	210
7	1838a	"	" + 2,5 ccm "	50	12,5	260	6	30	200	210
8	1841	26.8.	"	50	12,5	260	6	30	200	210
9	1842	"	" ohne "	50	12,5	260	6	30	200	210
10	1854	31.8.	3 g Jod 6 ccm Ni(CO) <sub>4</sub>	50	12,5	260	6	30	200	210
11	1859	"	" + 3 ccm "	50	12,5	260	6	30	200	210
12	1857	30.8.	" ohne "	50	12,5	260	6	30	200	210
13	1856	"	" + 5 ccm "	50	12,5	260	6	30	200	210
14	1886	6.3.	Korrosion eines Ag-Bleiches 6 g Jod 3 ccm Ni(CO) <sub>4</sub> Ag-Bleich	50	12,5	260	8	30	200	210

MAMT 2 A 7



Tabelle A

Tabelle B

Nr.	H <sub>2</sub> O-Nst. druck	Druck- abnahme	Ausbeute an Valerian- säure	Ausbeute an Adipin- säure in % d.Th.	Bomben- art	% Fe im Rohaus- trag	Bemerkungen:
1	100	257	etwa 45	40	V4A Schil-Bo 250 ccm		Zusatz von Propargylalkohol zur Verhinderung der Karbonat- überall totaler Umsatz
2	200	225	"	"	"	1,02	
3	300	205	"	"	"	1,70	
4	200	110	"	"	"	1,91	
5	200	211	"	"	"	1,35	
6	250	111	"	"	"	1,46	
7	200	200	"	"	"	2,31	
8	200	200	"	"	"	0,74	
9	200	200	"	"	"	1,08	
10	200	200	"	"	"	2,70	
11	200	200	"	"	"	1,03	Durchschnittswerte:
12	200	165	"	"	"	2,21	m. 5 % Propargylalkohol
13	200	200	"	"	"	0,96	4 Vers.: Fe-Gehalt = 1,31 % ohne Propargylalkohol 4 Versuche: 1,54 % Fe-Gehalt
14	200	233	50	14	Pl-Bombe 250 ccm		Ag-Bleche vor dem Versuch: 4,7597 g nach dem Versuch: 0,9869 g Vollkommen mit einer dicken Kruste von AgJ überzogen, abgelöst.



Tabelle 1

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum 1942	Katalysatoren:	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser	Temp. Bereich °C	V. s. Zeit Std.	kalt aufgesetzt A.m.CO	Hochst- druck A. u.	Druck Atm.	And. Val.
1	1543	20.2.	3 g J 7 cc Ni(CO) <sub>4</sub>	50	12,5	250	6	50	90	113	43
2	1549	23.2.	2 g J 0,5 " "	50	12,5	250	6	50	200	65	4,6
3	1549a	25.2.	" " "	50	12,5	270	7	50	200	ndicht	"
4	1549b	26.2.	" " "	50	12,5	270	6	50	200	17	"
				Butandiol-1,4							
5	1564	28.2.	" " "	70	-	270	7	50	195	159	28
6	1567	2.3.	2 g J 0,1 cc "	70	-	270	7	50	200	3	14
7	1571	3.3.	" " "	70	-	290	7	50	200	5	st
8	1680	12.3.	2 g J 5 g Pd schwarz	50	12,5	270-280	11	70	200	37	etwa deutl
9	1600a	13.3.	" " "	50	12,5	270	8	70	200	47	deutl n. an



Tab. II

Tab. C

V. d. Versuch	Zeit	Kalt aufgest. A. m. CO	Hochst-Druck	Druck	Ausbeute an Val. an- Säure 200 mm	Ausbeute an Säure-anhydriden + Val. Lakt. 2	Ausbeute an Acipin-säure in % u. Th.	Bomben-art	Gasanalyse			Bemerkungen: Versuche in Platin-Schüttelboobe
									CO <sub>2</sub> %	CO %	H <sub>2</sub> %	
6	30	90	113	43 %	5 %	30	Pt-Bombe Nr. 85	35	54	0,5	Nur Spuren Fe nachweisbar	
6	50	200	85	wenig	wenig	wenig	"	12,4	82	0,5	Mit wenig Ni(CO) <sub>4</sub> in Pt-Bombe	
7	200	undicht	"	"	"	"	"	-	-	-		
	200	177	"	"	"	"	"	12	82	0,5	gering. Ums. CO <sub>2</sub> -Bildung	
	195	159	28	0,5	9	"	"	40	46	0,5		
	200	3	14	1	6,5	"	"	18	71	0,5		
7	50	200	5	starke	Zeretz.		"	70	50	0,5	Bei 290° ist starke Verkehlung des Versuches eingetreten	
1	70	200	37	stark deutl.	-	nachweisbar	"				Statt Nickel Palladium	
8	70	200	47	deutl. nachweisbar	-	wenig Fe = 140°	"	31	66	1,2	" " "	



Tabelle II

Tabelle C

Temp. Grad	V. S. Zeit	kalt aufge- preest A. m. CO	Hochst- druck A. m.	Druck e. n. m. A. m.	Ausbeute an Val. rian- ure 200 mm	Ausbeute an Saure- anhydriden + Val. L. kton	Ausbeute an Acipin- säure in % u. Th.	Bomben- art	Gasanalyse			Bemerkungen: Versuche in Platin-Schüttelbombe
									CO <sub>2</sub> %	CO %	H <sub>2</sub> %	
50	6	50	90	113	43 %	5 %	30	Pl-Bombe Nr. 85	35	54	0,5	Nur Spuren Fe nachweisbar
50	6	50	200	65	s. wenig	s. wenig	s. wenig	"	12,4	62	0,5	Mit wenig Ni(CO) <sub>4</sub> in Pt-Bombe
70	7	50	200	indicht	"	"	"	"	-	-	-	
70	7	50	200	17	"	"	"	"	12	82	0,5	
70	7	50	195	159	29	0,5	9	"	40	46	0,5	
70	7	50	200	3	14	1	6,5	"	18	71	0,5	
90	7	50	200	5	starke	Zerretz.		"	70	50	0,5	Bei 290° ist starke Verkohlung des Versuches eingetreten
270- 280	1	70	200	37	etwas deutl.	-	nachweisbar	"				Statt Nickel Palladium
270	8	70	200	47	deutl. nachweisbar	-	s. wenig Fe = 140°	"	31	66	1,2	" " "



Tabelle IIIa

Vers. Nr.	Datum: 1943	Katalysatoren:	Einges.	Einges.	Temp. Bereich °C	V-ro. Zeit Std.	Kalt aufgepresst atm. 60	Höchst- druck Alm.	Druck- abnahme atm.	Ausbeute Au. pinsel %
			Tetrahydrofuran g	Wasser g						
1885	9.9.42	5 g Cu Cl, 5 g NH <sub>4</sub> Cl	50	12,5	160	8	80	200	34	0
1886	"	5 g Cu Cl, 5 g NH <sub>4</sub> Cl	50	12,5	250	0	80	200	17	0
2169	15.2.	45 ccm Nacwlandlösung	50	-	80-100	18	120	200	37	0
2170	15.2.	10 g Al-Cl <sub>3</sub> , 5 g Cu Cl	50	15 ccm HCl konz.	80	18	80	200	26	0
2171	15.2.	10 g Al-Cl <sub>3</sub> , 5 g Cu Cl	50	"	140	12	80	200	5	0
2172	15.2.	10 g Al-Cl <sub>3</sub> , 5 g Cu Cl	50	"	200	18	80	200	9	Verharzu
2179	18.2.	10 g Zn Cl <sub>2</sub> , 5 g Cu Cl	60	-	100	8	80	200	0	0
2180	18.2.	10 g Zn Cl <sub>2</sub> , 5 g Cu Cl	60	-	200	16	80	200	0	Verharzu
2181	18.2.	10 g NH <sub>4</sub> F, 5 g B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	-	150	12	80	200	0	0
2186	24.2.	16 g BIJ <sub>3</sub>	60	-	150	12	80	200	0	0
2187					220					
2188					250					
2189	24.2.	15 g Sn Cl <sub>2</sub>	60	-	180	12	80	200	17	0
2190	24.2.	15 g Sn Cl <sub>2</sub>	60	-	250	12	80	200	20	0
2202	4.3.	8 g Al-Pulver, 3 g Hg	60	-	150	12	80	200	16	0
2203	4.3.	8 g Al-Pulver, 3 g Hg	60	-	220	12	80	200	13	0
2204	4.3.	8 g Al-Pulver, 3 g Hg	60	-	280	12	80	200	0	0
2205	4.3.	10 g SnO <sub>2</sub>	60	-	150	12	80	200	0	0
2206	4.3.	10 g SnO <sub>2</sub>	60	-	280	12	80	200	9	0
2213	4.3.	Methanolkontakt Leuna 10 g (Bezeichnung Leuna 1)	60	10	150	12	80	200	25	0
2214	4.3.	"	60	10	200	12	80	200	5	0
2215	4.3.	"	60	10	200	12	80	200	5	0



Tabelle IIIa

Tabelle D

Vers. Zeit	Walt aufgesetzt Atm. CO	Höchst- druck Atm.	Druck- abnahme Atm.	Ausbeute an Au.pinsäure in % Th.	Bombenart	Bemerkungen: Nickelfreie Versuche
8	80	200	34	0	V4A Schüttelbombe 250 ccm	kein Umsatz
0	80	200	17	0	"	"
18	180	200	37	0	"	"
18	80	200	26	0	"	"
12	80	200	5	0	"	"
18	80	200	8	Verharzung	"	"
9	80	200	0	0		"
18	80	200	0	Verharzung		"
12	80	200	0	0		"
12	80	200	8	0		"
12	80	200	17	0	Polymerisation	"
12	80	200	20	0	starke Polymerisation	"
12	80	200	16	0		"
12	80	200	13	0		"
12	80	200	0	0		"
12	80	200	0	0		"
12	80	200	9	0		"
12	80	200	25	0		"
12	80	200	5	0		"
12	80	200	5	0		"



Tabelle III

Vers. Nr.	Datum 1942/43	Katalysatoren:	Einges.	Einges.	Temp. Bereich	Vers. Zeit Std.	kalt aufgeschüttelt Atm. CO	Höchst. druck Atm.	Druckabnahme Atm.	Ausbeute an V.l.S. + V.l.Laktat
			Tetrahydrofuran g	Wasser g						
1566	2.3.	40 ccm Ni(CO) <sub>4</sub>	200	50	320	8	40	287	3	0
1568	3.3.	"	250	-	320-330	7	80	312	30 Zun.	0
				Butandiol-1,4						
1575	4.3.	2 g BI-Pulver	250	-	330	10	80	300	60 Zun.	0
1580	7.3.	30 g Ni-Grieß 2 g BI-Pulver	250	-	330	8	60	238	78 Zun.	0
1584	7.3.	40 ccm Ni(CO) <sub>4</sub>	250	-	330	9	80	318	2 Zun.	0
1588	9.3.	30 g Ni-Grieß 50 g Kont. Drahtmüller	250	-	330	10	60	268	68 Zun.	0
1570	3.3.	50 g Molybdänkontakt (S. Wuber)	250	-	320	7	60	225	60 Zun.	0
1591	10.3.	40 ccm Ni(CO) <sub>4</sub> 10 g Zn-Staub	200	-	330	7	60	310	100 Zun.	0
1597	11.3.	40 ccm Ni(CO) <sub>4</sub> 10 g Cu CN	200	-	330	7	60	275	3 Zun.	0
1602	13.3.	40 ccm Ni(CO) <sub>4</sub> 10 g Ni CN	200	-	330	8	60	275	30 Zun.	0
1604	16.3.	40 ccm Ni(CO) <sub>4</sub> 20 g NiCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	200	-	330	8	60	205	20 Atm.	sehr wenig
2050	3.12.	20 g Ni aus Ni(CO) <sub>4</sub> 5 g Tellur (met)	200	-	280-300	16	80	250	-	0
1941	30.9.	20 g Ni-Acetat	200	50	160-280	16	80 1:1	325	-	0
1832	24.9.	220 g Ni-Carbonat 20 g $\gamma$ -Valerolacton	200	50	210-220	10	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> 80:50	230	-	0
1833	24.9.	20 g Ni-Carbonat 20 g $\gamma$ -Valerolacton	200	50	260-280	29	80:80	340	-	0
1936	28.9.	20 g Ni-Carbonat 20 g Acipinsäure	200	50	220-250	12	80:100	240	-	0
1937	28.9.	20 g Ni-Carbonat 20 g Acipinsäure	200	50	180-280	18	80	300	-	0



Tabelle III

Tabelle D


Vers. Zeit	Kalt aufgewärmt Atm. CO <sub>2</sub>	Höchst. Druck Atm.	Druckabnahme Atm.	Ausbeute an V.l.Sr. + V.l.Lakt.	Ausbeute an Säureanhydriden	Ausbeute an Essigsäure in % d.Th.	Bombenart	Bemerkungen
8	40	287	3	0	0	0	V2A-Bombe 1 Liter	Halogenfreie Versuche II
7	80	312	30 Zun.	0	0	0	"	Butandiol weitgehend in  übergegangen
10	80	300	60 Zun.	0	0	0	"	
8	60	238	78 Zun.	0	0	0	V4A-Roll 1 Liter	
9		318	2 Zun.	0	0	0	CU-Rollbombe 1 Liter	
10		268	68 Zun.	0	0	0	"	
7		225	60 Zun.	0	0	0	"	Bombe noch stark Ni-haltig
7		310	100 Zun.	0	0	0	"	
7	60	275	3 Zun.	0	0	0	"	vielleicht ganz geringer Umsatz
8	60	275	30 Zun.	0	0	0	"	S.s. V. 1665, 1666, 1667, 1668, 1669, 1673
8	60	305	20 Abn.	s.wenig	0	0	"	
16	80	250	-	0	0	0	"	
16	80 1:1	325	-	0	0	0	Fe Rollbombe 1 Liter	
	Co:H <sub>2</sub> 80:80	230	-	0	0	0	CU-Bombe 1 Liter	Ebenso Versuch 1932a
29	80:80	340	-	0	0	0	"	
12	80:80	240	-	0	0	0	"	
JB	80	300	-	0	0	0	"	



Tabelle IV

Vers. Nr.	Datum: 1948	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	kalt aufge- presst Atm.CO	Höchst- druck mm.	Druck- abnahme mm.	Ausbeute an Val. + Val.lakt.
1521	13.2.	25 g Ni-Phthalocyanin 11 g BiOJ	200	50	270- 275	6	50	207	8	-
1523	14.2.	50 g Ni-Phthalocyanin 11 g BiOJ	200	50	270	8	50	186	-	-
1524	14.2.	25 g Ni-Phosphat 11 g BiOJ	200	50	270	9	50	113	-	-
1557	25.2.	25 g Ni-Phosphat 11 g BiOJ 2 ccm Ni(CO) <sub>4</sub>	200	50	270	8	50	222	-	-
1527	15.2.	5 g Ni-Nitrat 2 g Jod	50	12,5	260	7	50	200	55	s.wenig
1528	16.2.	10 g Ni-Nitrat 2 g Jod	50	12,5	260	7	50	200	51	s.wenig
1520	12.2.	4 g Ni-Griese 2 g Jod 2 g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	12,5	260	7	50	200	115	recht gering
1529	16.2.	4 g Ni-Griese 2 g Jod 0,2 g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	12,5	260	6	50	200	30	" "
1576	14.3.	11 g BiOJ, 2 ccm Ni(CO) <sub>4</sub> 50 g Mo-Kontakt	200	50	270	7	50	200	32	11,7
1555	21.2.	11 g BiOJ 2 ccm Ni(CO) <sub>4</sub> 34,5 g W-Kontakt	200	50	270	7	50	200	40	1,2
1556	24.2.	11 g BiOJ 2 ccm Ni(CO) <sub>4</sub> 1 g H <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	200	50	270	8	50	220	33	5,7
1558	25.2.	11 g BiOJ 2 ccm Ni(CO) <sub>4</sub> 1 g Pd Cl <sub>2</sub>	200	50	270	8	50	210	81	19,2
1563	27.2.	11 g BiOJ 2 ccm Ni(CO) <sub>4</sub> 1 g Pd Cl <sub>2</sub>	200	50	270	8	50	178	30	4,8
1581	5.3.	11 g BiOJ 2 ccm Ni(CO) <sub>4</sub> 4 g Pd schwarz	200	50	270	8	50	196	66	16,4
1542	20.2.	11 g BiOJ, 2 ccm Ni(CO) <sub>4</sub> 2 g Pd schwarz	200	50	270	6	50	197	-	-



Tabell IV

Tabell E

Kalt- aufge- presst A m. CO	Höchst- druck A m.	Druck- abnahme A m.	Ausbeute an Val. Sp. + Val. Lakt.	Ausbeute an S. ure- anhydriden	Ausbeute an A. pinsäure in % d. Th.	Bombenart	Bemerkungen
50	207	8	-	-	-	VIA Schüttelbombe 250 ccm.	
50	186	-	-	-	-	"	
50	113	-	-	-	-	"	
50	222	-	-	-	-	"	
50	200	55	s.wenig	Umsatz	-	Schüttelbombe V-A 250 ccm	
50	200	51	s.wenig	Umsatz	-	"	
50	115	-	recht	geringer Umsatz	-	"	<u>Andere Aktivatoren</u>
50	30	-	"	"	-	"	Arsen keine Aktivierung
50	32	-	11 %	-	9,5	Ro. Sp. 12 V4A	Mo-Kont. + Mo + Mo O <sub>3</sub> auf K-stränge; aus ammon. Arsenat bei 600°
50	40	-	7 %	-	11	"	Mo-Kont. + Mo auf K-strängen aus Sulfowolframat bei 600-700° red.
50	33	-	5,7 %	-	15,1	"	
50	81	-	19 %	-	22	"	
50	178	30	4 %	-	11,2	"	
50	196	66	16 %	-	11,6	"	
50	197	-	-	-	-	"	



Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum 1945	Katalysator:	Eingeh. Tetrahydrofuran g	Eingeh. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	Kalt aufg. pro Std. Atm. 50	Höchste Druck Atm.	Druckabnahme Atm.	Ausbeute an Val. + Valat
1	1595	11.3.	20 g Brombenzol 16 ccm Ni(CO) <sub>4</sub>	200	50	230-235	9	80	225	150	
2	1595a	12.3.	20 g Brombenzol 16 ccm Ni(CO) <sub>4</sub>	200	50	230	11	80	220	62	
3	1601	13.3.	20 g Brombenzol 40 ccm Ni(CO) <sub>4</sub>	200	50	230	9	100	180	0	
4	1601a	16.3.	20 g Brombenzol 40 ccm Ni(CO) <sub>4</sub>	200	50	280	7	80	227	20	
5	1605 1605a	17.3.	20 g Brombenzol 16 ccm Ni(CO) <sub>4</sub>	200	50	280	7	80	20	0	
6	1610 1614a	20.3.	20 g Brombenzol 16 ccm Ni(CO) <sub>4</sub>	200	50	280	7	80	228	81	
7	1608	19.3.	20 g Brombenzol 16 ccm Ni(CO) <sub>4</sub> 0,5 g βl. Pulver	200	50	280	7	80	210	56	
8	1613	20.3.	20 g Brombenzol 10 ccm Ni(CO) <sub>4</sub> 0,2 g Hg(CN) <sub>2</sub>	200	50	280	7	80	235	40	
9	1603	18.3.	30 g Ni-Griess 20 g Brombenzol	200	50	280	12	80	200	90	
10	1596	11.3.	10 g Ni-Griess 20 g Brombenzol 0,2 g Hg(CN) <sub>2</sub>	200	50	280	10	80	200	57	
11	1612	20.3.	5 g Brombenzol 4 ccm Ni(CO) <sub>4</sub>	50	12,5	280	7	50	200	38	
12	1611	20.3.	5 g Brombenzol 4 ccm Ni(CO) <sub>4</sub> 0,1 g Hg(CN) <sub>2</sub>	50	12,5	280	7	50	220	16	
13	1606	17.3.	20 g Brombenzol 20 g NiCl <sub>2</sub> 1 ccm Ni(CO) <sub>4</sub>	200	50	280	7	80	114	14	
14	1606a	18.3.	20 g Brombenzol 20 g NiCl <sub>2</sub> 16 ccm Ni(CO) <sub>4</sub>	200	50	280	7	80	200	12	



Tabelle V

Tabelle F

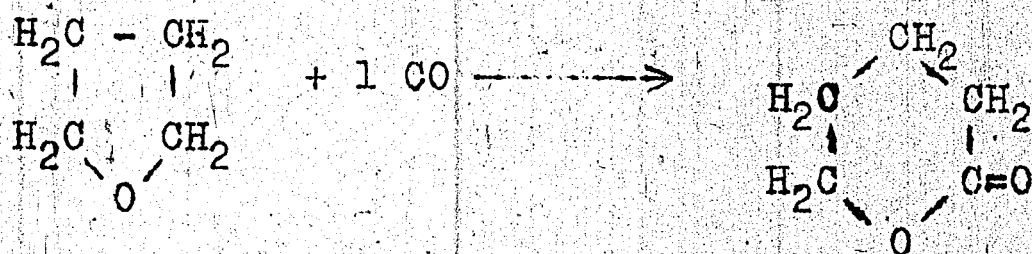
Kalt- Kupfer- Prüfung Ni <sub>2</sub> CO <sub>4</sub>	Hochs- druck A. m.	Druck- abnahme Atm.	Ausbeute an Val.Sr. + Val.L.	Ausbeute an Säure- anhydriden	Ausbeute an Adipin- säure in % o.Th.	Bomben- art	Bemerkungen Versuch mit: Broe + Hg(CN) <sub>2</sub> -Zusatz ; Bi-Zusatz
80	225	150	42 %		25	V4A 1 Ltr. Rollbomben	
80	220	62	35 %		24	"	
100	190	0	25 %		19	"	) Rückstand stark verschmiert )
80	227	2	23 %		16	"	
80	200	0	17 %		15,5		auch bei 260° nicht anders
80		81	21 %		19		
80		56	29 %		16		Wismut praktisch keine Aktivierung
80		40	44 %		16		+ Hg(CN) <sub>2</sub>
80	200	90	31 %		10		
80	200	57	24 %		15		+ Hg(CN) <sub>2</sub>
80	200	96	30 %		13		
50	220	18	23 %		10		+ Hg(CN) <sub>2</sub>
80	114	14	17 %		17		
80	200	2	13 %		14		



Bericht über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Tetrahydrofuran  
-----  
in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren.  
-----

Auf der Suche nach Beschleunigern, welche ohne Halogenzusatz den Eintritt von Kohlenoxyd in das Tetrahydrofuranmolekül katalysieren, wurde gefunden, dass bei Temperaturen von 140-200° Kobaltkontakte diese Reaktion auch ohne Zusatz von Halogen ermöglichen.

Diese Reaktion verläuft aber insofern anders als die bekannte Reppe'sche Adipinsäuresynthese, indem in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren nur 1 Mol Kohlenoxyd mit dem Tetrahydrofuran in Reaktion tritt und  $\delta$ -Valerolacton gebildet wird.



Dieser Bericht fasst die Ergebnisse des Studiums dieser Reaktion zusammen.

Inhaltsangabe:

- 1.) Beschreibung und Durchführung der Reaktion
- 2.) Katalysatoren, Aktivatoren und Katalysatormenge
- 3.) Rolle des Wassers und Wasserstoffs
- 4.) Nebenprodukte
- 5.) Zusätze von Fremdgasen, Gasdrucke
- 6.) Kontinuierliche Versuche in Rieselöfen
- 7.) Entkobaltung und geplante vollkontinuierliche Apparatur
- 8.) Weiterreaktion des  $\delta$ -Valerolactons zu Adipinsäure
- 9.) Butandiol
- 10.) Butadien
- 11.) Zusammenfassung.



1.) Beschreibung und Durchführung der Reaktion.

In Weiterverfolgung der Arbeiten über die Bimwirkung von

Wassergas auf Tetrahydrofuran (siehe Bericht) in Gegen-

wart von Kobaltverbindungen wurde die Bimwirkung von Tet-

rahydrofuran auf Tetrahydrofuran in Anwesenheit von

Kobaltkatalysatoren untersucht. Es bestand so die Hoffnung,

nachdem schon bei der Wassergasreaktion in einer Ausbeute

von etwa 40%  $\delta$ -Valerolacton erhalten wurde, diesen Körper

mit höheren Ausbeuten zu erhalten, nachdem 1 Mol Tetrahydro-

furan der Bruttoformel nach zusammen mit 1 Mol Kohlenoxyd

$\delta$ -Valerolacton ergibt, ohne dass hierzu Wasserstoff not-

wendig wäre. Diese Vermutung wurde nun durch die Versuche

insoweit bestätigt, als sich die Ausbeuten an  $\delta$ -Valerolacton

bis auf 80% der Theorie herausheben lassen. Anderer-

seits aber ist bei dieser Reaktion der Umsatz sehr langsam

und liess sich trotz einer grossen Anzahl von Versuchen mit

Aktivatoren nicht wesentlich verbessern.

Dass die Umsetzung an sich langsam von statten geht und

nicht dadurch zu Stande kommt, dass der Katalysator verbraucht

oder eine sonstige Hemmung eintritt wurde dadurch nachge-

wiesen (Tabelle 3), dass ein und derselbe Versuch nach einer

bestimmten Laufzeit abgebrochen wurde und ein Teil des Aus-

trags entnommen und aufgearbeitet wurde. Nach 18 Stunden waren

16% des Tetrahydrofurans umgesetzt, nach 36 Stunden waren

34% des Tetrahydrofurans umgesetzt.

Aufarbeitung:

Werden beispielsweise in einem 1-Liter-Eisensäurekochen-

50 Teile eines Trägerkatalysators (Eisensplitt) mit 17,2%

Kobalt (aus Kobaltnitrat) und 0,1% Zinnoxyd zusammen mit

200 Teilen Tetrahydrofuran und 50 Teilen Wasser unter einem

Kohlenoxyddruck von 200 Atmosphären während 18 Stunden bei

160° zur Reaktion gebracht, so wird eine langsame Kohlen-

oxydaufnahme von 66 Atm beobachtet. Das Reaktionsprodukt

ist eine durch Kobaltoarconyl-tetraam gefärbte Flüssigkeit.



Die weitere Aufarbeitung geschieht so, dass der Austrag mit starker Kalilauge alkalisch gemacht wird und während 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt wird. Hierbei tritt Zersetzung des Carbonyls ein unter Bildung von Kobalhydroxyd, welches abgesaugt wird. Das klare Filtrat wird nun mit Schwefelsäure angesäuert (wobei letzte Mengen Co-carbonylwasserstoff zu  $\text{CoSO}_4$  ersetzt werden) und während 24 Stunden mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wird eingedampft und in Vakuum destilliert. Hierbei wurden 51 g 76%iges  $\delta$ -Valerolacton erhalten. Also wurden in diesem speziellen Beispiel aus 200 g Tetrahydrofuran 39 g  $\delta$ -Valerolacton erhalten und 12 g Nebenprodukte.

Eine Verunreinigung des erhaltenen  $\delta$ -Valerolactons durch andere isomere Lactone konnte nie festgestellt werden, sodass die merkwürdige Tatsache feststeht, dass Kobalt als Katalysator das Kohlenoxyd rein unter Bildung des  $\delta$ -Valerolactons einschiebt, während bekanntlich mit Nickel und Jod in der Hauptsache isomere Valerolactone entstehen, wie z.B. Methyl- $\gamma$ -butyrolacton neben wenig  $\delta$ -Valerolacton.

## 2.) Katalysatoren, Aktivatoren und Katalysatormenge.

Als Katalysatoren eignen sich Salze des Kobalts von schwachen Säuren, sowie Kobaltmetall, welches in sehr feiner Verteilung (z.B. durch Reaktion aus Kobaltcarbonat erhalten oder auf Trägern niedergeschlagen ist), vorliegt. Der eigentliche Katalysator der Reaktion wird aber nicht in den aufgeführten Salzen resp. dem metallischem Kobalt zu suchen sein, sondern in dem aus diesen ganzen Verbindungen entstehenden Kobaltcarbonyl oder dem Kobaltcarbonylwasserstoff (siehe später).

Da die Umsetzungen mit reinen Kobaltkontakten nur recht langsam von statten geht, wurde in zahlreichen Versuchen Aktivatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt (siehe Tabellen 1-9).



-/-

tion verbraucht wird.  
und Wasserstoff stattfindet und der Wasserstoff während der Reak-  
tion mit Wasser eine Konvertierung des Kohlenoxids zu Kohlendioxid  
Das bedeutet, dass auch mit Kobalt als Katalysator zusammen  
anzutreten war (Tabelle 2, 3).

Während im allgemeinen kein oder nur sehr wenig Wasserstoff  
Versuche immer relativ hohen Mengen von Kohlenwasserstoffen  
Ebenso wie bei der Aldehydreaktion wurden im Abgas der

2.) Die Rolle des Wassers resp. Wasserstoffs bei der Umsetzung.

Zusätze von Halogenen hatten keinen Einfluss (Tabelle 2, 10).

(bei kleinen Umsetzungen) erhalten wird. (Tabelle 5).  
Reaktionen sehr gering sind und sehr reines  $\delta$ -Valerolacton  
Tabelle 2). Die für die Reaktion benötigten Katalysator-  
ab. Es würde aber bei Anwendung sehr kleiner Kobaltkonzent-  
Konzentration sinkt die Geschwindigkeit der Reaktion stark  
gesetzte Tetrahydrofuran. Bei einer Erhaltung dieser

mengen betragen etwa 5 Gew.-% Co-Metall bezogen auf das ein-  
(Tabelle 2). Die für die Reaktion benötigten Katalysator-  
relativ viel Adipinsäure isoliert wurde (bis zu 34%).

Weise bei an sich geringen Umsetzungen, im umgesetzten Anteil  
z.B. Galiumhydroxyd, Quecksilberhydroxyd merkwürdiger-  
Zusatz von geringen Mengen von basischen Hydroxyden wie  
Alkalien stoppen ebenfalls die Reaktion ab, während bei

Zentralen angewandt vollkommen. Zusätze von starken  
Zusätze und Ausbeuten stark, resp. können in höheren Kon-  
nicht merklich. Zusätze von Mineralsäuren verschlechtern  
säure oder höhere Weisungen, bedingungslos die Reaktion

Zusätze von schwachen Säuren, wie z.B. Kohlensäure, Essig-  
zu keiner Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit.

(Tabelle 7) festzustellen. Auch Veränderung des  $pH$  führte  
allen möglichen Beispielen, noch gegen Oxide oder Sulfide  
Eine deutliche Beschleunigung war weder bei Zusätzen von







-/-

Die bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukte sind kom-  
 plizierter und schwer definierbarer Art. Als einziges  
 wohl definiertes Nebenprodukt konnte Adipinsäure in sehr  
 geringen Mengen regelmäßig festgestellt werden. Die übri-  
 gen Nebenprodukte sind ähnlicher Art wie die, welche bei  
 der Bildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit Kobalt-  
 katalysatoren als Hauptprodukte erhalten werden, allerdings  
 in wesentlich geringeren Mengen. (Diele wechselnder Zusammen-  
 setzung, Oxymethyltetrahydrocyan). Ausserdem aber auch sehr  
 hochsiedende Substanzen, welche als Polyester und polymere  
 c-Valerolactone angesprochen werden müssen. (Diese hoch-  
 siedenden Substanzen haben factisartige Eigenschaften und  
 rechte gute Prüfungsergebnisse als Facticersatzmittel).

5.) Zusatz von Fremdgasen, Gasdrucke.

In der Vorgang der im letzten Abschnitt erwähnten Tatsachen  
 wurde versucht, durch einen geringfügigen Zusatz von Was-  
 serstoff (siehe auch Kurven der Rieselgasversuche) die  
 Reaktion zu aktivieren. Diese Versuche misslangten voll-  
 kommen. Ebenso liess sich die Reaktion nicht beschleunigen,  
 wenn als Katalysator Kobaltcarboxylwasserstoff eingesetzt  
 wurde (Tabelle 2). Es scheint, dass der intermediär durch  
 Konvertierung entstehende Wasserstoff sofort im "statu nascenti"  
 verbraucht wird, während der Partialdruck eines in geringen  
 Mengen mit aufgegebenen "Wend"-Wasserstoffs nicht genügt,  
 um mitzureagieren.

Zu Zusatz von Kohlensäure war ohne Einfluss (Tabelle 4).  
 Die diskontinuierlichen Versuche wurden im allgemeinen bei  
 200 Atm Kohlenoxyddruck ausgeführt. Orientierungsversuche,  
 bei 300 Atm Kohlenoxyddruck ausgeführt, zeigten bessere Um-  
 sätze, sodass vielleicht bei weiterer Drucksteigerung noch  
 bessere Umsätze erzielt werden können (Tabelle 2).



5.) Kontinuierliche Versuche in Rieselöfen.

Die Versuche wurden in zwei 5-Liter V<sub>2</sub>A resp. V4A-Rieselöfen ausgeführt. Die Anordnung war eine sehr einfache: es wurde über einen feststehenden Träger, welcher mit Kobalt beladen war, eine Tetrahydrofuran-Wasserlösung gepumpt, zu welcher in den meisten Fällen ein lösliches Kobaltsalz (meistens das Kobaltsalz der Vorlauffettsäure 2 Oppau gelöst war).

Die Ergebnisse sind graphisch im Versuchsteil aufgezeichnet.

Kurve 1.

Sie zeigt einen Versuch, in welchem als feststehender Kontakt Kieselsplit + 4,1 % Kobalt und 6,8 % Wismut aufgetragen war. Hierüber wurde unter einem Kohlenoxyddruck von 200 Atmosphären 200 ccm/Stunde einer Lösung von 700 g Kobaltvorlauffettsäure in 14 Liter Tetrahydrofuran und 3 Liter Wasser gerieselert.

Die Rückstände der Ofenausträge betragen während der zwei Wochen betragenden Versuchszeit 20 - 30 % (d.h. 70 - 80 % Tetrahydrofuran waren nicht umgesetzt).

Der Lactongehalt dieser Rückstände schwankte zwischen 50 und 80 %.

Man sieht also, dass die im Autoklaven erzielten Ergebnisse im Rieselverfahren durchaus reproduzierbar sind.

Die Abgasmenge wurde variiert und festgestellt, dass ohne Abgas schlechtere Umsätze erhalten werden.

Nach diesen Ergebnissen lässt sich in einem 5 Liter-Ofen pro Tag 1 kg  $\delta$ -Valerolacton herstellen. Also Raum-Zeit-Ausbeute = 1 : 0,2.

Bei einer Belastung von 400 ccm pro Stunde sank der Umsatz auf mehr als die Hälfte herab.

Kurve 2 (Träger Aluminiumoxyd) und



Die Austräge der kontinuierlichen Apparaturen enthalten Kobaltsäuren, Kobaltcarbonyl und Kobaltcarbonylwasserstoff. Es gelangt durch zwei Methoden leicht diese (kontinuierlich) zu entkoben.

7.) Entkoben und geplante vollkontinuierliche Versuchsweise.

Wetterhin wurde der Einfluss von geheltem Kreisgas stufenweise und festgestellt, dass weder Ausbeute noch Umsätze durch dieses Umpumpen des Tetrahydrofurans und Kohlenoxyds beeinflusst werden.  
Geprüften Seiten als die herausgewählt worden, welche evtl. einen geringen Effekt zeigen könnten.  
Seiten waren unter vielen anderen in Rollautoklaven durch Blei-, Aluminium-, Lithiumseite war ohne Einfluss. (Diese zeigt unter wesentlich gleichen Versuchsbedingungen den Einfluss von verschiedenen Metalleiten. Zusätze von Zink-,

Kurve 2  
längerer Beanspruchung eher besser als schlechter wurden. In Gegenteil, es wurde beobachtet, dass die Kontakte bei

Kobalt genügt zur Aufrechterhaltung der Reaktion. stellt wurde, d.h. die geringe Menge des eingeschleusten ohne dass irgendwelche Ermüdung des Kontaktes festge- Die Versuchszeit betrug in diesem Rieselversuch 55 Tage,

gen.  
merklich, während größere Dosen die Reaktion total stop- Geringe Mengen Alkali beeinflussen die Reaktion nicht Temperatur.

zeigt ebenfalls den Einfluss von mit aufgereisstem Wasserstoff, sowie Abhängigkeit von der Zulaufmenge und

Kurve 4

merklich beeinflusst wird.  
5% des Kohlenoxyds) mit aufgereisstem Wasserstoff nicht zeigen, dass die Reaktion durch geringe Mengen (bis zu Kurve 3



- 1.) durch Hydrierung mit Wasserstoff bei etwa 180-220°
- 2.) durch Erhitzen der Austräge auf 200-240° werden alle Kobaltseifen und Kobaltcarbonyle zu metallischem Kobalt zersetzt, insbesondere wenn dies unter Kohlenoxyddruck geschieht.

Nach einer dieser beiden Methoden kann nach dem "Pendelverfahren" der Reaktionsaustrag leicht entkobaltet werden. Ein nach diesem System arbeitendes Rieselofenpaar ist aufgebaut und soll demnächst in Betrieb genommen werden (siehe Skizze).

8.) Weiterreaktion des  $\delta$ -Valerolactons zu Adipinsäure.

Unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen und mit den verschiedensten Katalysatoren wurden Versuche über die Weiterreaktion des  $\delta$ -Valerolactons zu Adipinsäure in Anwesenheit von Kobaltkatalysatoren ausgeführt.

Diese Reaktion ist mit Kobalt nur mit äusserst mässigen Ausbeuten durchführbar. (Tabelle 9). Im besten Fall wurden 44 % des eingesetzten  $\delta$ -Valerolactons in Adipinsäure übergeführt. Auch Halogen, insbesondere Jod, hat keinen Einfluss auf diese Reaktion.

9.) Butandiol.

Auch wenn statt Tetrahydrofuran Butandiol-1,4 eingesetzt wird, wird  $\delta$ -Valerolacton erhalten. Allerdings sind die Umsätze schlechter als bei Anwendung von Tetrahydrofuran (Tabelle 10).

10.) Butadien.

Butadien verharzt mit Kobalt und Kohlenoxyd weitgehend, sodass hier nur wenige Versuche angestellt wurden (Tabelle 10).

-/-

-/-



11.) Zusammenfassung.

Es wurde gefunden, dass in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren Kohlenoxyd mit Tetrahydrofuran unter Bildung von  $\delta$ -Valerolacton reagiert in Gegensatz zur Kohlenoxydreaktion des Tetrahydrofurans in Anwesenheit von Nickelkatalysatoren und Halogen, bei welcher bekanntlich Adipinsäure entsteht.  
Die Reaktion verläuft mit  $\delta$ -Valerolacton ausbeuten von 60 - 80 % und kann im Rieselverfahren mit Raumzeitausbeuten von 1:0,2 ausgeführt werden.







Kurve 5

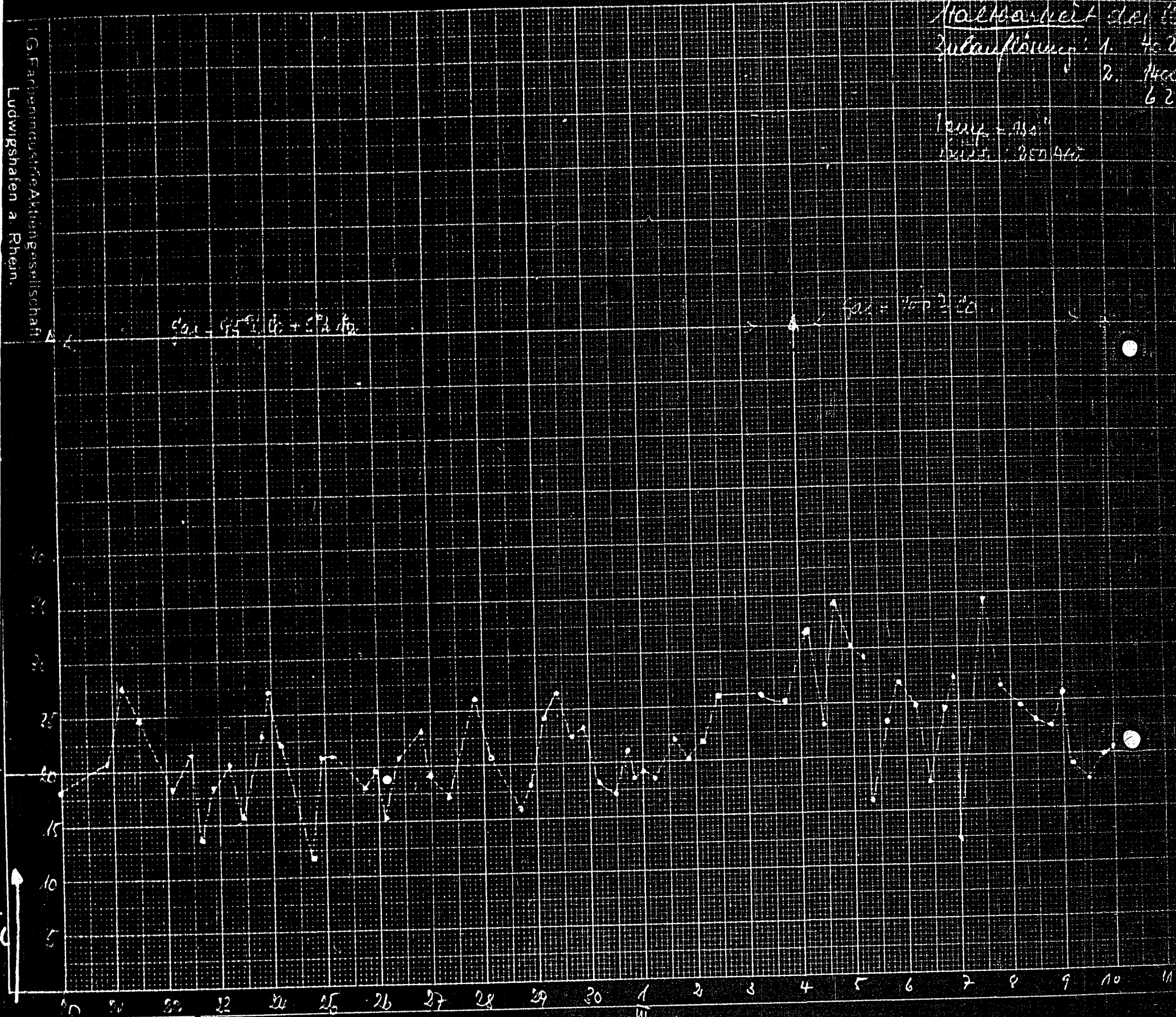
16.11.42. Kontaktführung K117. = Coalt + Ksplit

Verfahren - (a + b) -> 1

Haltbarkeit der ...  
 Zulaufleistung: 1. 40 t/h  
 2. 100 t/h  
 62 t/h

Temp. 130°  
 Luft 350 t/h

IG Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
 Ludwigshafen a. Rhein.



→ Tage  
 - Tage

18	2077b	30.12.
19	2077c	31.12.



Kurve ③

AD, vom 16. II. 43. Kontaktführung K117. =  $C_{\text{Ost}} + K_{\text{SCHLIT}}$  7.10%

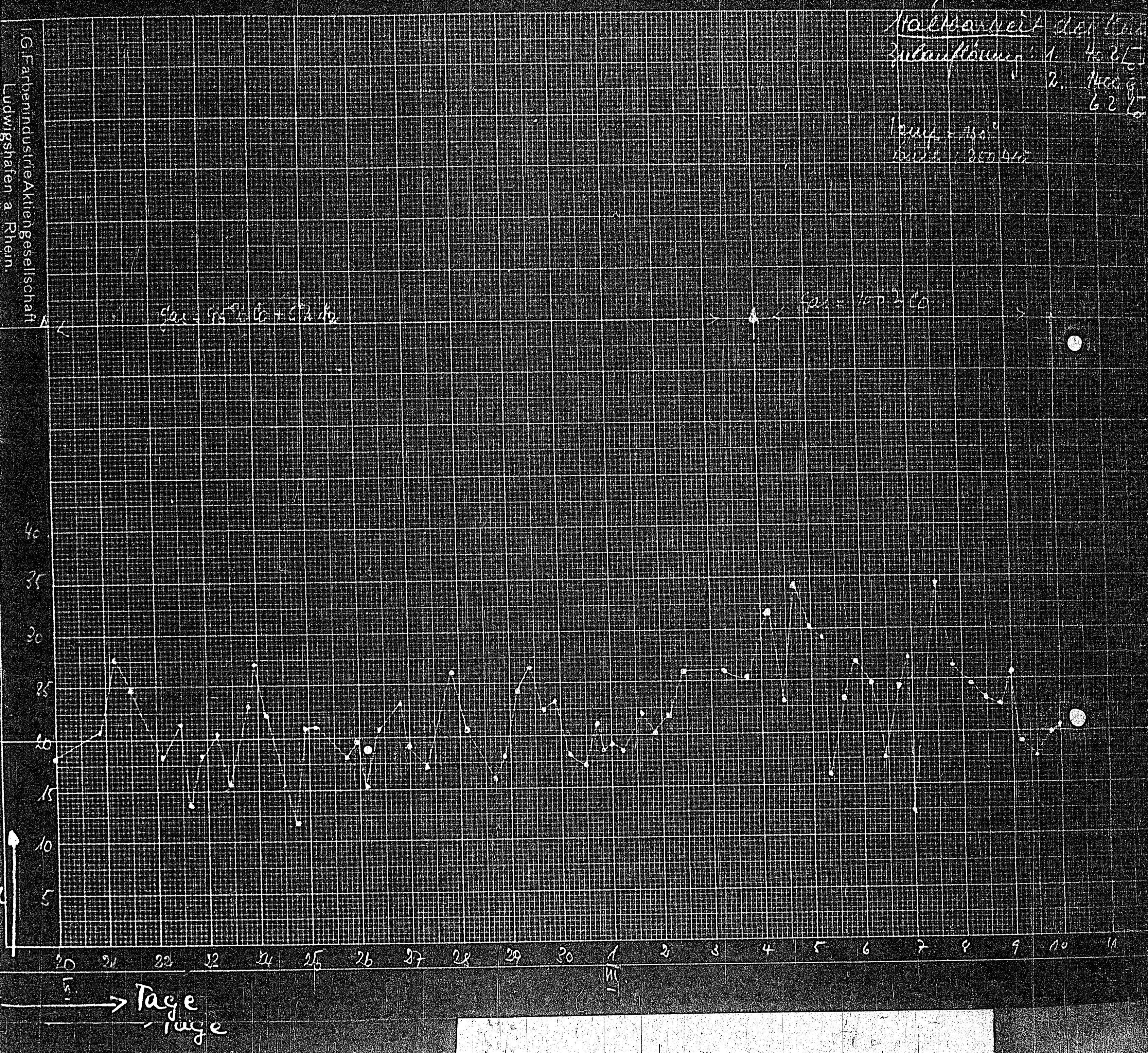
Vergleiche  $C_1 + C_2 \rightarrow 1$

Halbwertszeit der Kontaktführung:

- 1. 4.25
- 2. 6.25

Temp. = 150°  
 Luftdruck = 750 mm Hg

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
 Ludwigshafen a. Rhein.



18	2077b	30.12.
19	2077c	31.12.



Coact + KSPkt

Vergleiche Co + Kz → Coallemie

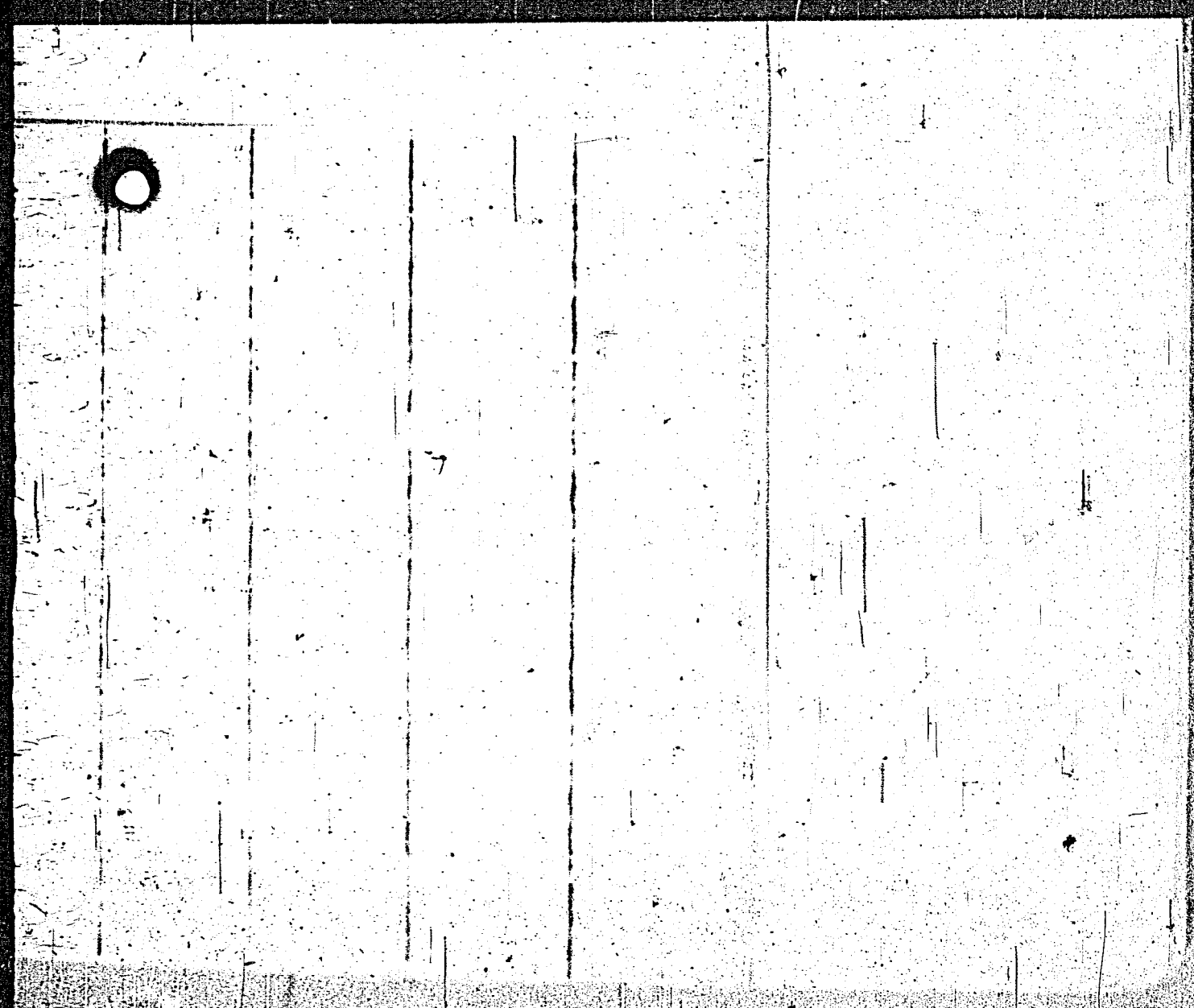
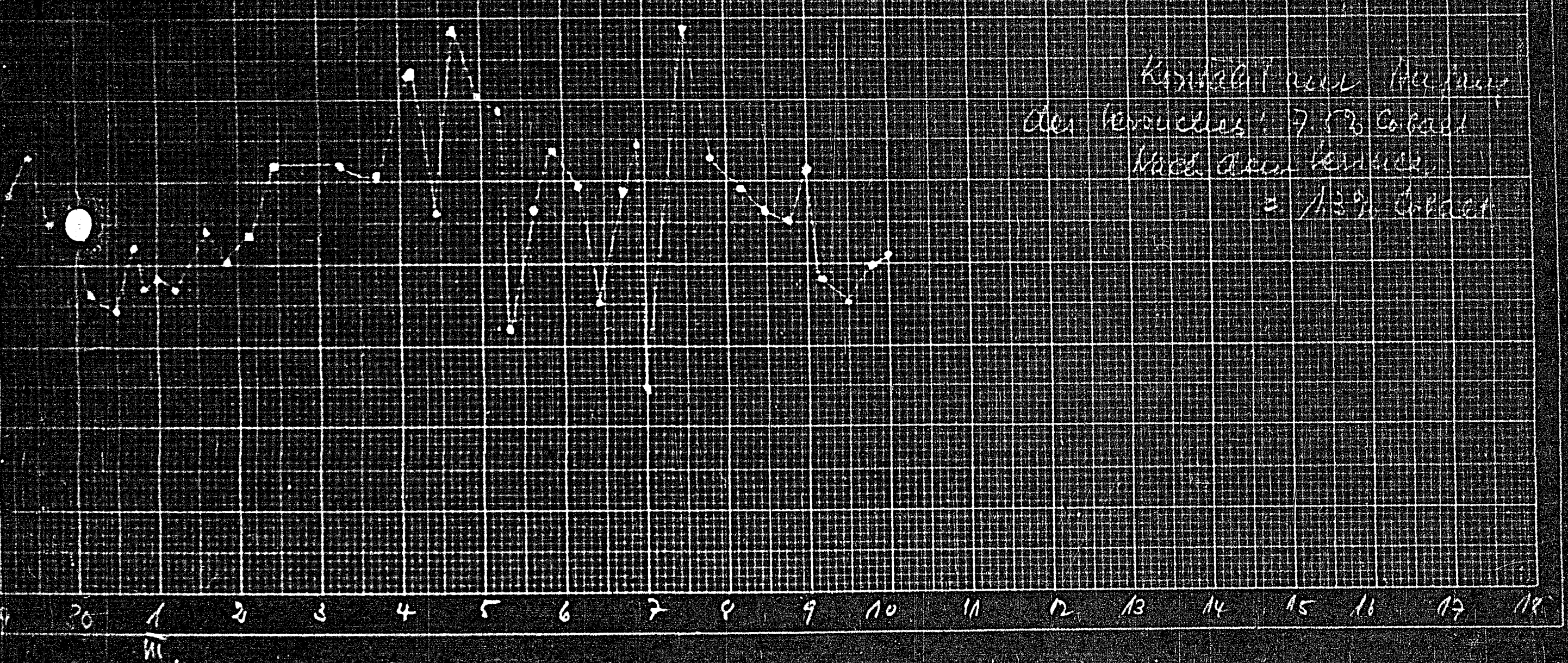
Notwendigkeit der Umstände

Zubehörungen: 1. 402/71 8.521100  
 2. 1400 g Öl-Laufschraube  
 62/71

Relaufpro  
 Lt = 100 1-200 cm  
 Lt = 2-30 cm

Temp. = 140°  
 Druck = 250 Atm

Zeit = 10-15 min

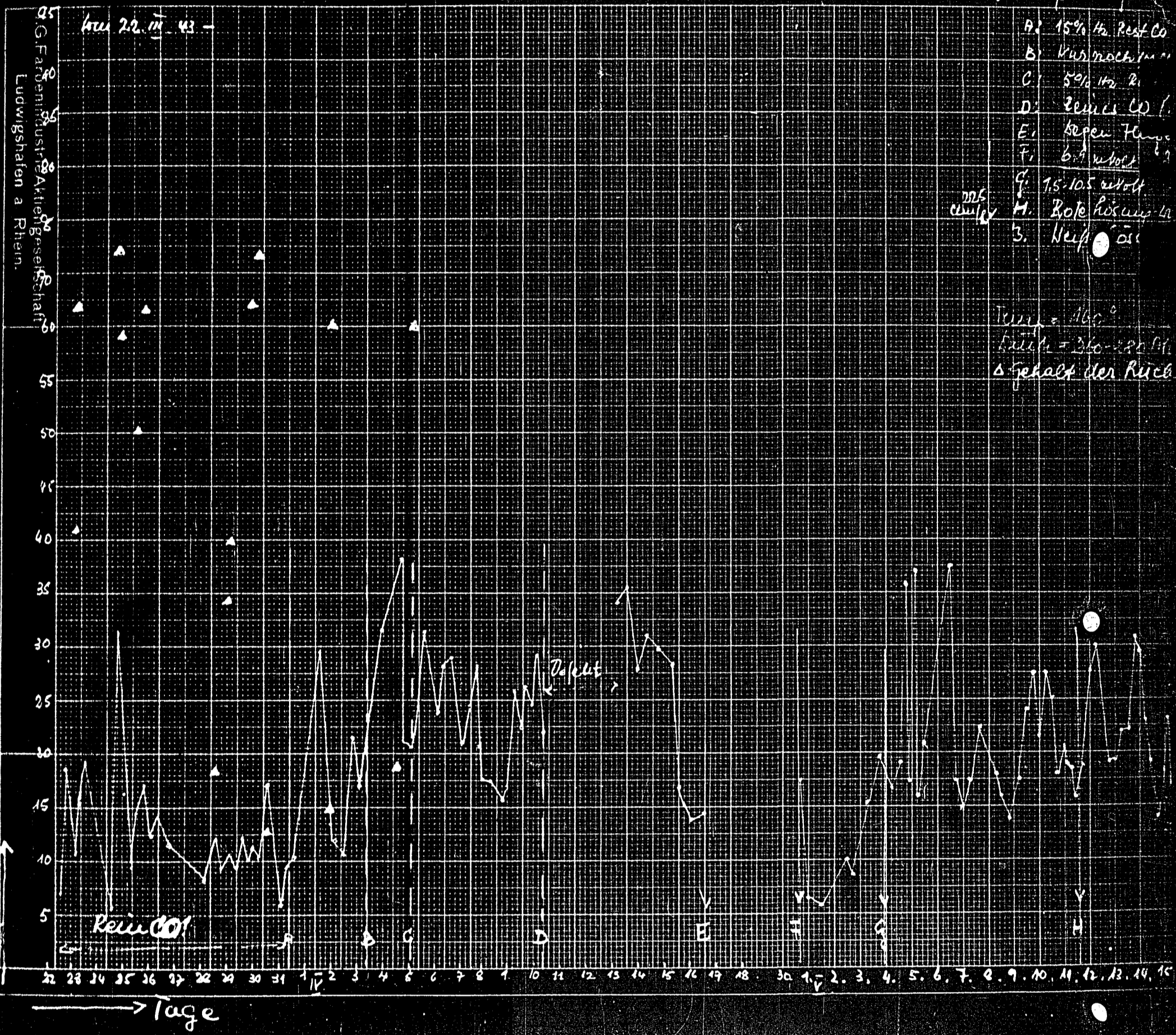




# Kurve IV

12 7te Periode. Kontakt = K5115  $\text{Co } 6\%$   $\text{ThO}_2 2\%$  auf Kspät

Zulaufplötz =



18 2077b 30.12.  
19 2077c 31.12.

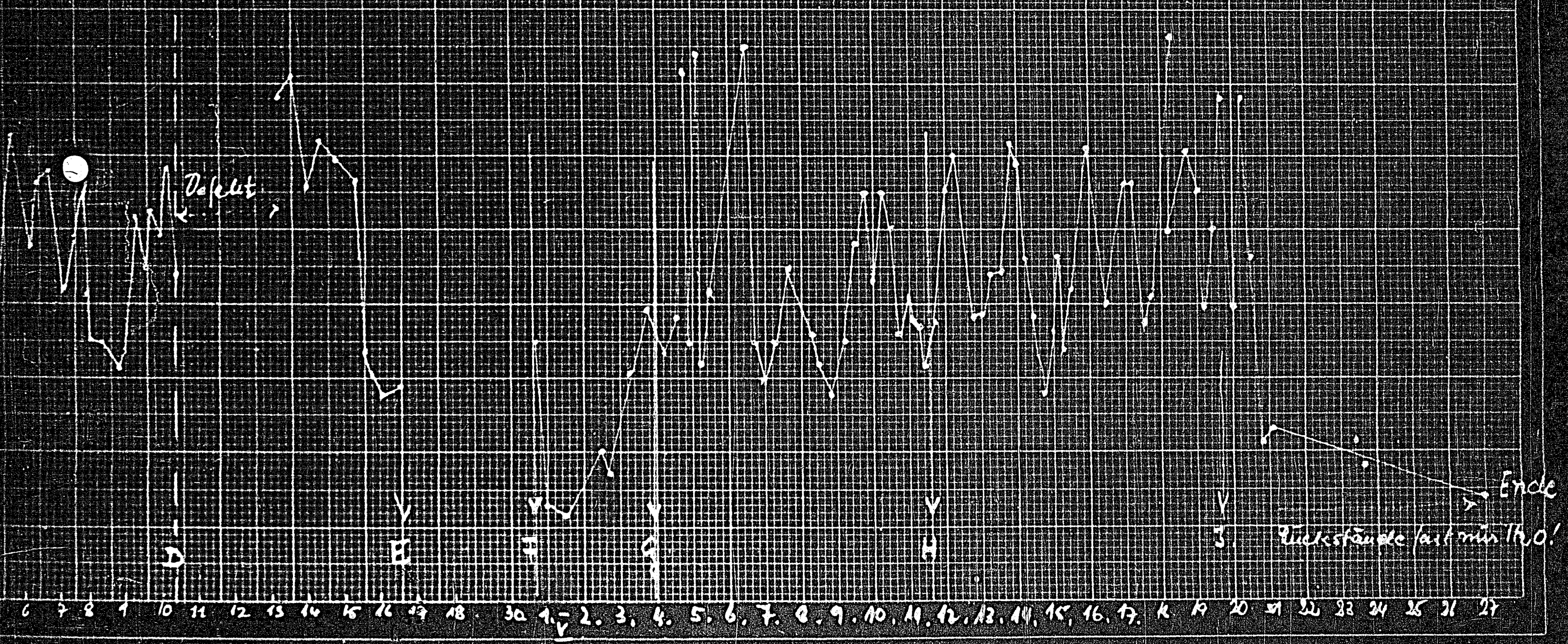


CO 6% } auf Kspalt  
 + H<sub>2</sub>O 29%

Zulaufleistung = 700g C Inlaufgeschwindigkeit 10.526, 3.82/100

- A: 15% in Rest CO zur Lösung ① 24.726g ② 1400g CO in 1h
- B: Kurzwachstumempfh. Zulauf
- C: 50% in Rest CO
- D: Reines CO (100% 1.50) wie hier ab bei Sacke
- E: gegen Puffer ausgeht Mittelstand bei 30.4
- F: 6.4 w/m 200 sec (1.2 → 2.0) + 1.5 → 2.0 + 20 sec K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- G: 1.5 10.5 w/m
- H: Rote Lösung wie Gerke, Neife Lösung = auf 100 = 300 K<sub>2</sub>O
- I: Neife Lösung = 1400g CO vorlaufzeit 1.2 → 1.80 sec empfh. 40% CO

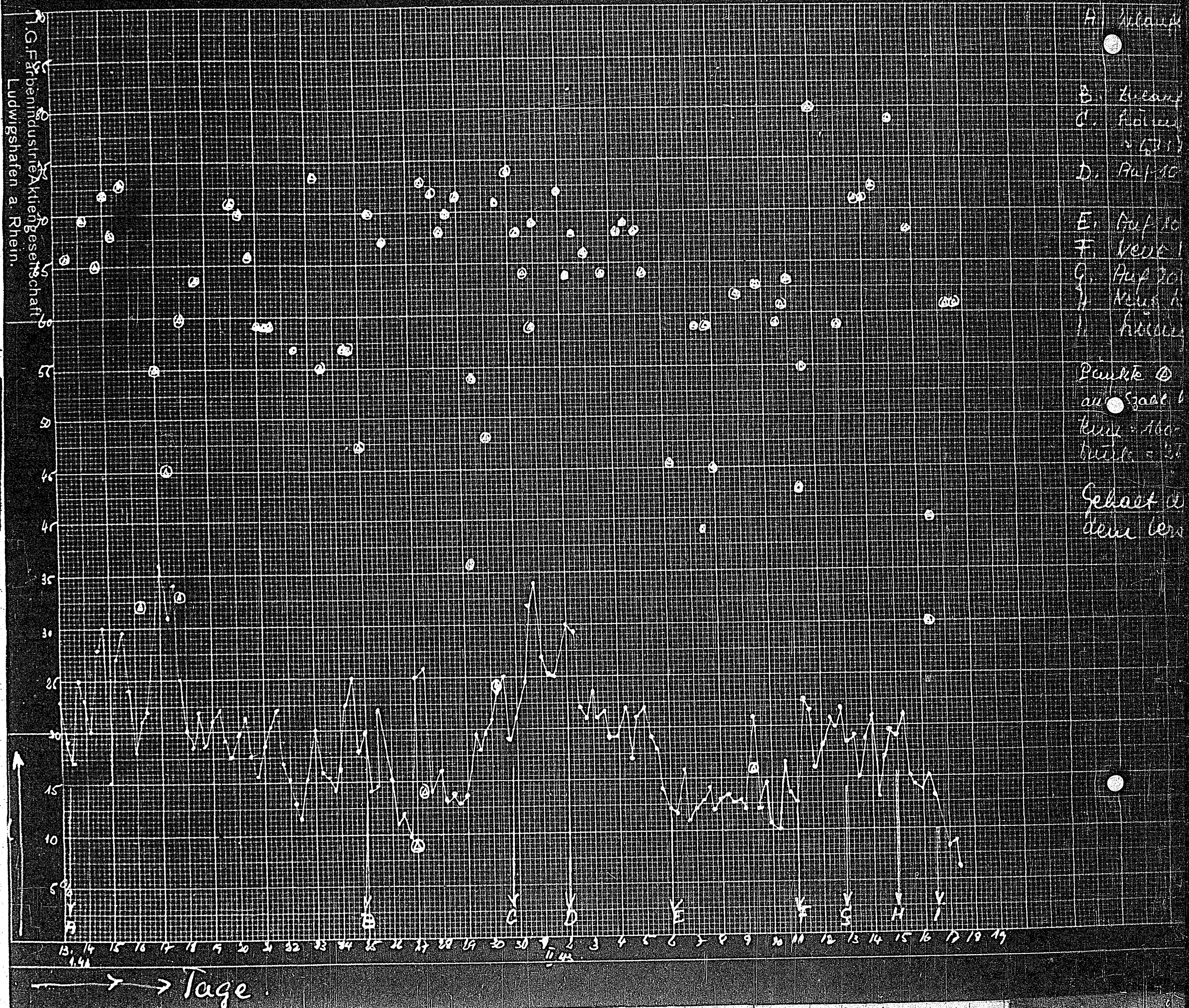
Temp = 1160°  
 Druck = 260-280 mm Hg  
 Δ Gehalt der Rückstände an O<sub>2</sub> Interaktion





Kurve (5)

15. 12. 43 - 14. 11. 43. Material: Kieselplut + 6% Cobalt



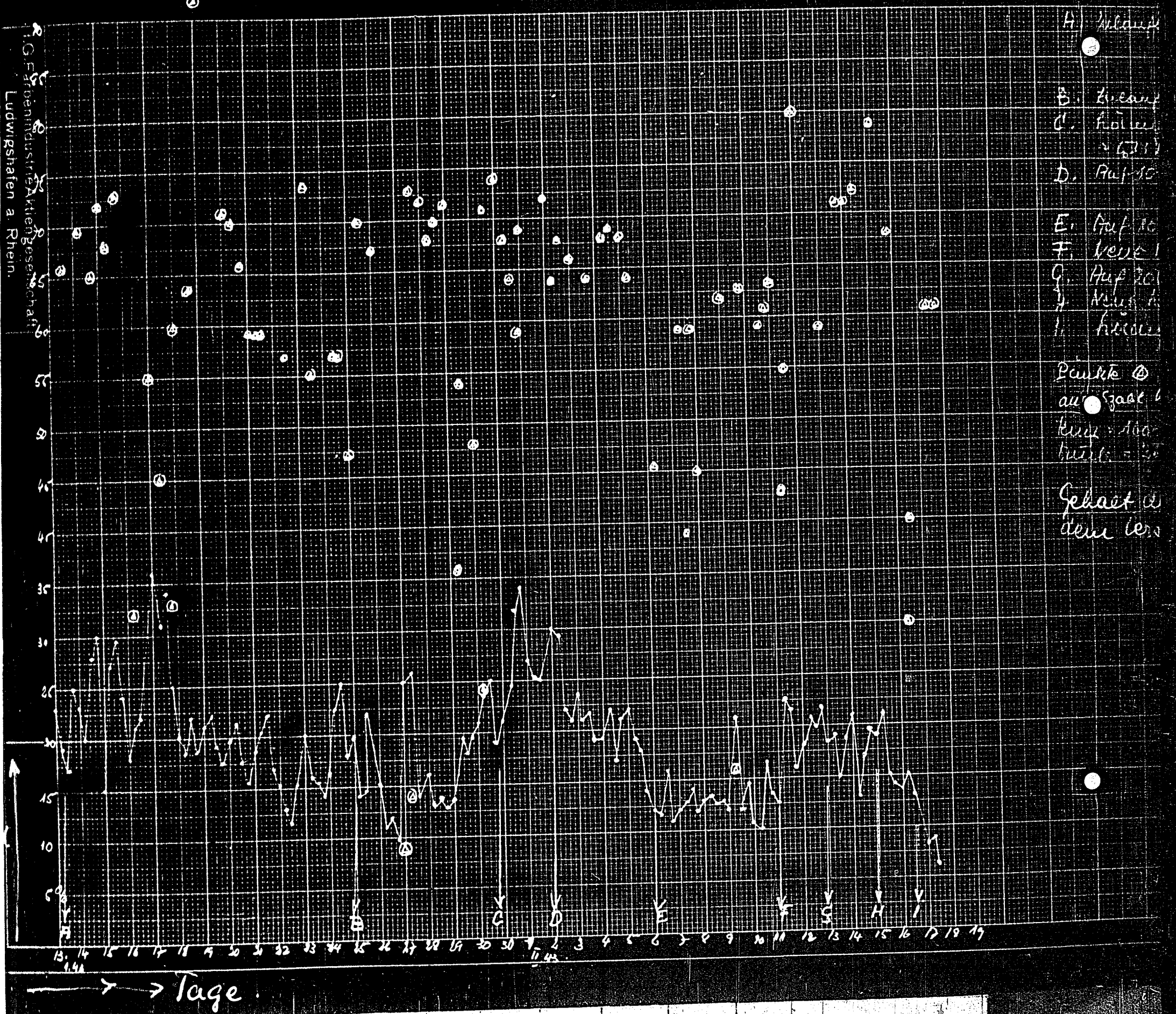
18 20770 30.12.

19 20770 31.12.



Kurve 5

15.11.43 - 14.12.43. Katalysator: Kieselsplitt + 6% Cocalt



18 2077b 30.12.

19 2077c 31.12.



Tabelle 1

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum 1942	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	V. ns. Zeit Std.	kalt aufgepresst Atm. CO	Höchst- druck Atm.	Druck- abnahme Atm.	Al R
1	2012	13.11.	25 g KS 99 = CoO, ZnO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Adkinartig)	200	50	160	18	80	200		
2	2015	17.11.	25 g KS 69 = 20 g $\gamma$ -Val. Lakton	200	50	160	18	80	200	40	
3	2018	17.11.	25 g KS 98 = CoO, HgO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Adkinartig)	200	50	160	18	80	200	10	
4	2016 2059	17.11.	60 g KS 88 Ksplit Co+SnO <sub>2</sub> 13,2%, 0,7%	200 300	50 50	160 160	18 18	80 80	200 200	66 36	
5	2019	18.11.	50 g KS 88, 20 g $\gamma$ -Valerolakton	200	50	160	18	80	200	67	
6	2025	18.11.	50 g KS 97 Ksplit unred. CoO, MnO Spur	200	50	160	18	80	200	20	
7	2028	23.11.	50 g KS 97 Ksplit 420 red. Co, MnO Spur	200	50	160	18	80	200		
8	2027	21.11.	50 g K 86 Kgur Co (25%)+Ag (Spur)	200	50	160	18	80	200	15	
9	2031	24.11.	50 g K 82 Kgur Co (25%)+Cu wenig	200	50	160	18	80	200	35	
10	2032	24.11.	50 g K 83 Ksplit Co ~25% + Mn wenig	200	50	160	18	80	200	34	
11	2032 2032a	7.12.	50 g KS 100 Ksplit Co 7,9% Sn 4,7%	200	50	160	18	80	200	13 10	
12	2065	15.12.	50 g KS 93 Ksplit Co 13,2% + Zn 5,3%	200	50	160	18	80	200	23	
13	2029	23.11.	50 g KS 93 Ksplit Co 4,1% Bi 6,8%	200	50	160	18	80	200	a	
14	2030	23.11.	50 g KS 85 Ksplit Co 14,4% Sb 3,7%	200	50	160	18	80	200	28	
15	2062 2034	12.12. 26.11.	50 g KS 105 Co 14% Sn (Spur) 50 g KS 87 Kgur Co 15,6% Cd 0,4%	200 200	50 50	160 160	18 18	80 80	200 200	89	
16	207	24.12.	50 g KS 103 Kgspllit Co 12,4% Thoriumoxyd 10%	200	50	160	18	80	200	28	
17	2077a	24.12.	50 g KS 103 Kgspllit Co 12,4% Thorium 10%	200	50	160	18	80	200	45	
18	2077b	30.12.	"	200	150	160	18	80	200	14	
19	2077c	31.12.	"	200	150	160	18	80	200	19	



Tabelle 1

Vorgang	Kalt- auf- press	Höchst- druck	Druck- abnahme	As. Extr. R = 120	Ausbeute an Val.L. % u. As.E.	Ausbeute an Ac-pin- säure in % d. Tr. d. Ac.E.	Bomben- art	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	KW	Bemerkungen: Ruine Co-Kontakte
Stk.	Atm. CO	Atm.	Atm.	g								
	80	200	52	= 22			V. A. 1.200.80.					
18	30	200	40	= 31			"					
18	80	200	10	= 5			"					
18	80	200	66	= 51	= 76%	4,6%	"	2,4	90	0	1,2	See V.2019, AsAcE R = 120 = 45 g
18	80	200	36	= 49	wie 2016		"					
18	80	200	67	= 73	= 66%	12%	"					
		200	20	wenig			"					
		200	14	wenig			"					
		200	15				"					
18	80	200	35	16			"					
18	80	200	34	19,5			"					
18	80	200	13	19			"					
			10	13			"					
18	80	200	23	30	wenig		"					
18	80	200	8	3			"					
18	80	200	28	52	49%	5,6%	"					
18	80	200	4	22	s.gut		"					
18	80	200	89	01,5	53%	8,0%	"					
18	80	200	28	63	63%	5,0%	"					
18	80	200	45	59	70%	4,0%	"					
18	80	200	14	18	s.gut		"					
18	80	200	19	18,5	s.gut		"					



Tabelle 2

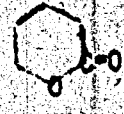
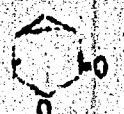
Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum 1942	Katalysatoren	Eingee. Tetrahydrofuran g	Eingee. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vord. Zeit Std.	kalt aufgest. Atm. CO	Höchst- druck Atm.	Druck- abnahme Atm.	R - 12
1	1984	29.9.	20 g Co-carbonat; 5 g Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 20 g Valerolaktone	200	50	160	18	30	200	30	85
2	1996	5.11.	20 g Co CO <sub>3</sub> , 20 g  + 5 g Cd CO <sub>3</sub>	200	50	160	11	80	200	0	50
3	1999	6.11.	" " + 2 g Cd CO <sub>3</sub>	200	50	160	18	80	200	0	50
4	2006	11.11.	" " + 1 g Pt CO <sub>3</sub>	200	50	160	18	80	220	7	50
5	2008	12.11.	" " + 5 g SnO <sub>2</sub>	200	50	160	18	80	200	45	25
6	2009	17.11.	" " + 5 g Cu CN	200	50	160	18	80	200	42	80
7	2010		" " + 5 g CuI	200	50	160	18	80	15	97	56
8	2011		" " + 5 g P rot	200	50	160	18	80	220	30	90
9	2011a	19.11.	" " + 5 g P rot	200	50	160	18	210	40	33	94
10	2013	17.11.	" " + 5 g AgI	200	50	160	18	80	200	5	61
11	2014	17.11.	" " + 10 ucm + Cu r. in	200	50	160	18	80	200	15	50
12	2017	17.11.	" " + 5 g NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub>	200	50	160	18	80	200	17	50
13	2020	18.11.	" " + 10 g MnO <sub>2</sub>	200	50	160	18	80	200	99	80
14	1939	28.9.	20 g Co CO <sub>3</sub> , 20 g Adipinsäure	200	50	160	18	80	200	15	100
15	2007		10 g Cobaltcarbonyl H <sub>2</sub>	100	25	160	18	80	200	47	50
16	1952	5.10.	20 g Co CO <sub>3</sub> , 20 g  + 10 g Ca(OH) <sub>2</sub>	200	50	160	18	80	200	47	50
17	1955	5.10.	" " + 10 g Mg(OH) <sub>2</sub>	200	50	160	18	90	200	128	50
18	2003	10.11.	" " + 0,5 g Mg(OH) <sub>2</sub>	200	50	160	18	80	200	128	50



Tabelle 2

Temp. Bereich °C	Vorb. Zeit Std.	Kalt aufj. presat Atm. CO	Höchst- druck Atm.	Druck- abnahme Atm.	R - 120 des Ac. Extr.	Ausbeute an Val. L.	Ausbeute an Acipin- säure in % G.Te.	Bomben- art	CO	Abgas H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Bemerkungen Standardansatz = Co-carbonat + Valerolacton + versch. Zusätze als Aktivatoren
160	18	30	200	30	85	48	3,8					
	11	60	200	0	s.wenig							
160	18	80	200	0	s.wenig							
160	18	80	220	7	s.wenig							
160	18	80	200	45	25	50	s.wenig					
160		80	200	42	85	74	4					
160		80	175	97	56	59	7					
160		80	220	30	90	9,5	7,5					
160		210	140	83	94	67	4,6					
160	18	80	200	67	61	57	12					
160	18	80	200	5	wenig							
160	18	80	200	15	wenig							
160	18	80	200	17	wenig							
160	18	80	200	99	84	43	18 + einges. Acipins.	68	0,5	26		
160	18	80	200	15	16	65	9					Cobaltcarbonyl-Wasserstoff
160	18	80	200	47	35	43	30					Adipinsäure rel. hoch
160	18	80	200	48	24	43	35					
160	18	80	200	128	67	55	8	73	2,6	19,6		



Tabelle 3

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum 1942	Katalysatoren:	Einges. T. tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Sto.	kalt aufgest. atm. CO	Hochst- druck atm.	Druck- abn. atm.	Ather R-120 g
1	2055	7.12.	50 g KS 95a Ksplit + Ccb 4,1 % Bi 6,8%	200	50	160	18	80	200	22	45,6
2	2055a	7.12.	50 g KS " "	200	50	160	18	80	200	22	28,5
3	2058	10.12.	50 g KS 107 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Gel. + 10% Co.	200	50	160	18	80	200	18	29
4	2073	22.12.	25 g KS 60 = Co-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Aus Co-Carboed. Reduktion	200	50	160	18	80	200	25	101
5	2073a	23.12.	"	200	50	160	18	80	200	34	91
6	2087	4. 1. 43	" nachreduz. 420° 48 h	200	50	180	18	80	200	65	49
7	2087a	6.1.	"	200	50	180	18	80	200	36	59
8	2088	4.1.	"	200	150	180	18	80	200	64	14
9	2088a	6.1.	"	200	150	180	18	80	200	65	15
10	2088	12.1.	"	200	100	160	18	80	200	82	57
11	2010	20.1.	"	200	100	160	18	80	200	82	115
12	2113	22.1.	"	200	200	160	18	80	200	40	20
13	2113a	25.1.	"	200	200	160	18	80	200	50	50
14	2080	29.12.42	25 g KS 113 = Co 67,4% Pb 11,6% aus Co + Pb = Carbonat	200	50	160	18	80	200	83	62
15	2080a	30.12.42	"	200	150	160	18	80	200	50	20
16	2080b	31.12.42	"	200	150	160	18	80	200	28	36
17	2022a	2. 2. 43	"	300	150	160	18	80	200	155	12*
18	2022a		Ansatz 2122a z.T. entleert nach 18 h auf Temp. + CO	300	150	160	36	80	200	123	69*



Tabelle 3

Temp. Bereich	Verz. Zeit	kalt aufgeschüttelt Atm. CO	Hochdruck Atm.	Druckabnahme Atm.	Ather Extr. R-120 g	Ausbeute an U-Val.L. %	Ausbeute an Adipinsäure in % d.Th.	Bombenart	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	KW	Bemerkungen
160	18	80	200	22	45,6	69	5,8	VAA 1 Ltr.					
160	18	80	200	22	28,5	74	-	"					
160	18	80	200	18	29	80	-	"					
160	18	80	200	25	101	50	3						
160	18	80	200	34	91	53	4						versch. H <sub>2</sub> -Mengen
160	18	80	200	65	49	51	7						
160	18	80	200	36	59	52	6,7						
160	18	80	200	64	14								
160	18	80	200	65	53	74	1						
160	18	80	200	82	67	51	-						
160	18	80	200	82	115	49	-						
160	18	80	200	40	20	70	-		13	70	11	1,0	kein Verbr. von H <sub>2</sub> mehr s. sauberes F-Valerolaktol
160	18	80	200	50	50	30	2						
160	18	80	200	83	82	59	3,6						
160	18	80	200	50	20	80	1						
160	18	80	200	28	36	75	s. wenig						
160	18	80	200	155	32 <sup>x)</sup>	e.gut							x) auf gesamte Menge umgerechnet
160	36	80	200	123	69 <sup>x)</sup>	e.gut							x) Also mehr als doppelt so viel bei doppelt. Reaktionsdauer.



Tabelle 4

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum 1943	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	Kalt aufgest. atm. CO	Höchst- druck atm.	Druck- abnahme atm.	Ac. F.
1	2165	16. 1.	25 g KS 114 (s. vorher)	200	50	160	18	80	200	171	12
2	2105a	18. 1.	"	200	50	160	18	80	200	36	13
3	2103	13. 1.	"	200	100	160	18	80	200	6	10
4	2103a	15. 1.	"	200	100	160	18	80	200	196	8
5	2063		25 g KS 79 Co 78 % Zn 5,8%	200	50	160	18	80	200	35	5
6	2063	17. 12. 42	25 g KS. 79 Cr 1,7%	200	0	160	18	80	200	62	1
7	2069a	19. 12.	" Aus dem Carbonat durch Redukt.	200	0	160	18	80	200	50	3
8	2070	17. 12.	25 g KS 80 Co 85,2% Cd 2,3%	200	50	160	18	80	200	79	11
9	2071	19. 12.	" (KS 76a = Cu, viel) Ni, Ca, Cr) Spuren aus den Carbonaten Mn, Mg )	200	0	160	18	80	200	29	1
		1943									
10	2212	8. 3.	20 g KS 76a 0,1 g Co-Sulfid	200	100	160	18	80	200	40	3
11	2219	10. 3.	" 1,0 g "	200	100	160	18	80	200	26	7
12	2208	6. 3.	20 g KS 76a, 10 cem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%ig	200	100	160	18	80	200	32	4
13	2209	6. 3.	20 g KS 76a	200	100	160	18	80	200	29	6
14	2223	23. 3.	"	200	100	160	26	80 +	200	52	7
15	2226	24. 3.	"	200	100	160	18	80 + 1 x 20 H <sub>2</sub> 1 x 30 H <sub>2</sub>	200	55	3
16	2254	1. 4.	"	200	100	160	18	80 + 1 x 15 CO <sub>2</sub>	200		3



Tabellu 4

Temp. Versuch	Vorra. Zeit	Kalt auf-gepresst	Höchst-druck	Druck-abnahme	Ausf. R. an -Lacton 760 mm	Ausbeute an Adipin-säure in % u. Tr. im R.	Ausbeute an -Valero-lakton im R.	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Bomben-art	Bemerkungen
°C	Std.	Atm. CO	Atm.	Atm.	in g							
160	18	80	200	171	121	5	47				V-A 1 Liter	
160	18	80	200	300	116	2	45	24	68	2,6	"	
160	18	80	200	46	105	5	53				"	
160	18	80	200	196	84	2	61,2	26	60	8,4	"	
160		80	200	35	86	wenig	45				"	
160		80	200	62	13		wenig				"	ohne Wasser prakt. kein Umsatz
160		80	200	50	14		wenig				"	
160		80	200	79	113	3	51				"	
160		80	200	29	12		s. wenig Umsatz				"	
160	18	80	200	40	39	keine	72				"	Zusatz von Cobaltsulfid
160	18	80	200	26	72,5	"	67				"	
160	18	80	200	32	45	Spur	57				"	Zusatz von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (s.s. 2211, 2208a)
160	18	80	200	29	67	"	66				"	(Parallelversuch)
160	26	80 +	200	52	70,5	2	53				"	Versuche z. Aktivierung durch wenig Wasserstoff
160	18	80 +	200	55	38,5	s. wenig	44				"	(Bei Beginn des Versuches kalt aufgespritzt)
160	18	80 +	200	46	31,8	s. wenig	60				"	CO <sub>2</sub> -Zusatz



Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	Kalt aufgesat A. CO	Höchst-Druck Atm.	Druckabnahme Atm.
1	1942	30.9.	20 g <chem>CoCO3</chem> 20 g	200	50	160	18	80	200	56
2	1947	17.10.	20 g Co-Carbonat Valerolaktone	200	50	160	36	80	200	64
3	1948	18.9.	" 20 g "	200	50	160	16	80	200	123
4	1927	23.9.	" "	200	50	160	18	80	200	103
5	1928	23.9.	" " 0,5 g Bi-Pulver	200	50	160	18	80	200	93
6	1929a	29.9.	wie 1927	200	50	160	22	80	200	99
7	1930 (1944)	23.9.	wie 1927	200	50	220	18	80	200	18
8	1938	28.9.	2,5 g Co-Carbonat 2,5 g Valerolaktone	200	50	160	36	80	200	81
9	1930b	28.9.	20 g " 20 g "	200	50	120	36	80	200	22
10	1946	1.10.	" " " "	200	50	190	18	80	200	40
11	1948	3.10.	20 g <chem>CoCO3</chem> , 20 g <chem>C6H10O</chem> 100 g Co (10%) auf Kspilit	200	50	220	18	80	200	0
12	1949	3.10.	20 g <chem>C6H10O</chem> 100 g Co auf Kspilit	200	50	220	18	80	200	20
13	1953	5.10.	18 g <chem>CoCO3</chem> , 20 g <chem>C6H10O</chem> , 2 g <chem>NaCO3</chem>	200	50	160	18	80	200	55
14	1954	5.10.	18 g <chem>CoCO3</chem> , 20 g <chem>C6H10O</chem> , 2 g <chem>FeCO3</chem>	200	50	160	18	80	200	80
15	1956		5 g <chem>CoCO3</chem> , 20 g <chem>C6H10O</chem> , 15 g <chem>FeCO3</chem>	200	50	160	18	80	200	15
16	1957	7.10.	20 g <chem>CoCO3</chem> , 40 g <chem>C18</chem> Fettsä.	200	50	160	18	80	200	19
17	1938	8.10.	10 g <chem>CoCO3</chem> , 20 g <chem>C6H10O</chem> 10 g Pd schw.	200	50	160	18	80	200	72
18	1961	10.10.	20 g <chem>C6H10O</chem> , 20 g Pd schw.	200	50	160	18	80	200	34
19	1960	8.10.	20 g <chem>CoCO3</chem> , 20 g Pullargonsä.	200	50	160	18	80	200	87
20	1959	7.10.	20 g <chem>Co(CO)3</chem> , 5 g NaOH	200	50	160	18	80	200	



Tab. 11.5

Vers. Nr.	Nalt aufgesetzt	Hochst-Druck	Druck-Abnahme	Ac.E.R. - 120°	Sz. Vz.	Ausbeute an Adipins. - Val. d. Rückstandes	Bombenart	Bemerkungen
Nr.	Art. CO	Atm.	Atm.	g				Co-Carbonat + CO allein versch. Temp. Standorten. + versch. Zusätze
18	80	200	56	49		14	V2A 1 Liter	
58	80	200	64		a.wenig		Cu Ro.Bo. 1 Liter	In Cu-Rollbomben geht Reaktionsgang besl. schlechter
18	80	200	123	95	Sz 51	= 50 Lacton	V2A Ro.Bo. 1 Liter	
					Vz 336			
18	80	200	103	130	Sz 82	= 46,5 "	"	
					Vz 336			
	80	200	93	132	Sz 85	= 41 "	"	
					Vz 312			<u>Gasanalysen</u> CO H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ges. K.W.
22		200	99	143 g		60 "		44 0,8 51 0,8
24		200	18	55 (24)	Sz 188	= 21,5 "		(nur sehr wenig Lacton)
					Vz 300			
24		200	81	81		= 70,0 "		mit wenig Katalysator sehr feines $\delta$ -Valerolacton
36	80	200	22	38		a.wenig		
18	80	200	60	100		= 40,0 "		bei 190° viele Säuren, viele Alkohole
18	80	200	0	11				bei 220° nur sehr geringer Umsatz
18	80	200	20	18				
18	80	200	95					
					Ausbeuten wie Versuch 1927			keine Acipinsäurebildung
18	80	200	80					
18	80	200	15	40	wenig			% L. und % Ac. abh. des Rückst.
					Ac.E.R.	% L.	% Ac. Sre.	
18	80	200	79		97 g	29 %	10	
18	80	200	72		82 g	71 %	8	
18	80	200	34		54 g	74 %	4	
18	80	200	67		89 g	38 %	10,7	
18	80	200	53		27 g	30 %	10	



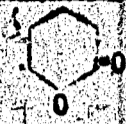
Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum 1942	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp. Ber. ich °C	Vers. Zeit Std.	kalt aufgepresst Atm. CO	Hochdruck Atm.	Druckabnahme
1	1976	26.10.	20 g. $\text{CoCO}_3$ , 20 g  , 40 g Mg-Phosphat	200	50	160	18	80	200	10
2	1977	26.10.	" " 20 g $\text{MgCO}_3$	200	50	160	18	80	200	31
3	1983	29.10.	" " 20 g $\text{BaO}$	200	50	160	18	80	200	30
4	1985	31.10.	" " 10 g "	200	50	160	18	80	200	24
5	1985		" " 2 g "	200	50	160	18	80	200	42
6	1947	4.10.	20 g Fe-carbonat 20 g $\gamma$ -Valerolacton	200	50	160-280	18	80	262	keine Angabe
7	1951	5.10.	" " "	200	50	160-280	18	60	245	"
8	2238	29. 3. 43	50 g Palladium schwarz "	200	50	160-280	24	80	306	keine Angabe
9	2245	30. 3. 43	" " "	200	-	160-280	20	80 $\text{CO}$ 80 $\text{H}_2$	270	keine Angabe



Tabelle 6

Verd. Zeit	Kalt- aufge- presst Atm. CO	Hochst- druck Atm.	Druck- abnahme	As. bis + 120° g	Ausbeute an Valerolakt	Ausbeute an Acipin- säure in % u.Th.	Bombenart	Bemerkungen Alkalische Zusätze
18	80	200	36	wenig				
16	80	200	31	10				
8	80	200	30	35	67	4		
10	80	200	24	20	70	wenig		
10	80	200	42	11	gut	wenig		
10	80	262	keine Annahme	kein Umsatz				Fe-carbonat statt Cobalt-carbonat
18	80	245		kein Umsatz				
24	80	306	kältm.	kein Umsatz				mit Pd kein Umsatz
20	80 Co 80 H <sub>2</sub>	270	kältm.	kein Umsatz				



Tabelle 7

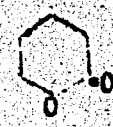
Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum 1942	Katalysatoren	Einge.	Einge.	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	kalt aufgepresst Alm.CO	Hochst- druck Alm.	Dru-ck- abnahme	Aus- R = 1 g		
				Tetrahydrofuran g	Wasser g								
1	1992	10.10.	20 g $\text{CoCO}_3$ , 20 g Valerolakton	5 g Cu-Carb.	200	50	160	18	80	200	31	99	
2	1963	"	20 g 	+ 250 mg $\text{H}_2\text{S}$	200	50	160	18	80	200	12	99	
3	1965	"	"	2 g S	200	50	160	18	80	200	109	92	
4	1968	19.10.	"	"	2 g $\text{CoS}$	200	50	160	18	80	200	62	99
5	1964	12.10.	"	"	2,5 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	200	50	160	18	80	200	72	90
6	1965	15.10.	"	"	5 g $\text{MnCO}_3$	200	50	160	18	80	200	131	99
7	1969	19.10.	"	"	5/8 Cas Bi-Carbonat	200	50	160	18	80	200	62	98
8	1970	21.10.	"	"	50 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ n-Brockmann	200	50	160	18	80	200	62	102
9	1971	20.10.	"	"	40 g KS 89 Bi (10%) auf Kupf.	200	50	160	18	80	200	8	25
10	1978	26.10.	"	"	40 g Kontakt 10 % Bi auf Kspl.	200	50	160	18	80	200	68	36
11	1973a	23.10.	"	"	40 g Kontakt Bi (10%) auf Kspl.	200	50	160	18	80	200	81	47
12	1974	22.10.	"	"	40 g pH 86	200	50	160	18	80	200	37	99
13	1979	26.10.	"	"	5 g Zn-carbonat	200	50	160	18	80	200	117	120
14	1981	28.10.	"	"	5 g $\text{As}_2\text{O}_3$	200	50	160	18	80	200	2	35
15	1982	29.10.	"	"	5 g Nz-Oxyd	200	50	160	18	80	200	67	43



Tabelle 7

Stk.	kalt aufge- presst Atm.CO	Höchst- druck Atm.	Druck- abnahme	Ap.Extr. R-120 g	Ausbeute an % V.l.l. d. Rückst.	Ausbeute an Auspinsre. in % d.Tll. des R	Bombenart	Bemerkungen Co-Carbonat, $\delta$ -Valerolaktone + Zusätze
18	80	200	31	sehr wenig				
18	80	200	12	98	52	12	V4A • 1 Liter	
18	80	200	109	82	70	11	"	
18	80	200	62	99	69	7	"	
18	80	200	72	90,7	74	8	"	
18	80	200	131	99	63	8	"	
18	80	200	62	98	60	4,8	"	
18	80	200	62	102	70	6,5	"	
18	80	200	8	25	75	10,0	"	schlechter Umsatz
18	80	200	68	36	72	5	"	
18	80	200	91	47	56	11	"	
18	80	200	37	sehr wenig				
18	80	200	117	120	42	9	"	
18	80	200	2	35	55	8	"	
18	80	200	67	43	44	15,5	"	



Vfd. Nr.	V. rs. Nr.	Datum	Katalysatoren	Einges.	Einges.	Temp. Bereich	Verz. Zeit	Kalt auf-gepresst Aim. CO allein	Hchst. druck	Druck- stärke
				Tetrahydrofuran	Wasser					
1	1808		20 g Co-acetat 10 ccm Eisessig	200	-	100	14	120	200	17
2	1809		"	200	-	160	13	120	200	15
3	1818		"	200	-	200 280	20	120	290	0
4	1879		" 2 g Bi-Pulver	200	50	160	10	80	190	55
5	1880		"	200	50	280	7	80	280	0
6	1881		20 g Co-carbon, 25 g Propionsäure	200	50	160	10	80	200	2
7	1889		20 g Co-acetat, 20 g Propargylalkohol	200	50	160	10	80	200	3
8	1897		" 20 g Butindiol	200	50	160	11	80	200	33
9	1904		" 10 g rot. Phosphor	200	50	160	11	80	200	14
10	1888		" 2 g Hg-acetat	200	50	160	10	80	200	70
11	1898		" 20 g Hgacetat	200	50	160	10	80	192	24
12	1920		"	200	50	160	12	80	200	53
13	1921		" 2 g Wismutpulver	200	50	160	15	80	200	22
14	1899		40 g Röhrent., 4 g Hg	200	50	160	12	80	192	30
15	1893		"	200	50	220	24	100	220	24
16	1702		"	200	50	220	24	100 CO 20 H <sub>2</sub>	200	24
17	1919		20 g Co-oxalat	200	50	160	12	80	180	12
18	1906		30 g Cobaltadipinat	200	50	160	18	80	200	18
19	1992		40 g Co-isovalerianat	200	50	160	18	80	200	18



Tabelle 8

Nr.	Kalt aufge- presst As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> allein	Hochst- druck Atm.	Druck- abnahme Atm.	Sz. Vz. As-E-Ro g	Ausbeute an % G-Val.Lok.	Bombenart	Bemerkungen: versch. Kobaltsalze + Zusätze
4	120	200	17	21	288 523	-	V4A 1 Liter
5	120	200	15	23	104 467	63	"
6	120	290	0	10	104 305	36	"
7	190	35	55	77 402	59	"	"
8	200	0	-	-	-	-	"
9	200	42	89	136 352	39	"	"
10	200	59	-	-	-	-	"
11	80	200	38	-	-	-	"
12	90	200	14	-	-	-	"
13	80	200	70	131 222	16	"	"
14	60	192	24	-	-	-	"
15	60	200	53	60	111 402	70	"
16	80	200	22	50	83 423	62	"
17	80	192	30	n.wonig	-	-	"
18	100	220	24	5	-	-	"
19	100 20 H <sub>2</sub>	200	24	15	wenig	-	" Wasserstoff am Anfang des Versuches kalt einmalig aufgesprast
20	80	160	12	42	183 262	14,3	"
21	80	200	18	30	wenig	-	"
22	80	200	18	93	100 360	50	" (Zusätze von Mo-Kontakt, W-Iframkontakt, SnO <sub>2</sub> , Zinnstaub ohne Einfluss) 199Ba 2004, 2001, 2022, 2038



Tabelle 9

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum 1945	Katalysatoren	Einges. Valerolakt. g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	kalt auf-ge-press. Atm. CO	Höchst- druck Atm.	Druck- abnahme mm.
1	2099	13.1.	5 g Co Vorlauffettse, 10 g MgO	100	-	160	18	80	200	7
2	2116	22.1.	5 g Co-Carbonat, 2,5 g MgO	50	12,5	160	18	80	200	2
3	2118	23.1.	" 10,0 g MgO	50	-	160	18	80	200	0
4	2026	1.2.	5 g CoCO <sub>3</sub> , 2,5 g ThO <sub>2</sub>	50	12,5	160	18	80	200	7
5	2232	2.2.	5 g " 2 g Thoxyd, 0,5 g Bi-Pulv.	50	12,5	160	18	80	200	65
6	2232a	8.2.	" "	50	12,5	200-240	30	50	200	2
7	2233	4.2.	" 2 g Thoxyd, 0,5 g Sn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50	12,5	160	18	80	200	17
8	2058	10.2.	5 g NB 78a	50	12,5	100	18	80	200	12
9	2082	18.2.	6 g CoCO <sub>3</sub> , 2 g Thoxyd, 10-ccm H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> conc.	60	10	160	18	80	200	0
10	2210	6.3.	5 g " 1 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.	60	10	165	18	80	200	20
11	2220	10.3.	5 g " 1 ccm HCl conc.	60	10	165	18	80	200	20
12	2142	6.2.	5 g " 2 g Thoxyd, 5 g BiI <sub>3</sub>	50	12,5	160	18	80	200	46
13	2274	16.2.	6 g " 2 g Thoxyd, 5 g BiI <sub>3</sub>	60	14	165	18	80	200	38
14	2192	26.2.	6 g " 5 g Jod	60	10	165	18	80	230	30
15	2192 a	1.3.	6 g "	60	10	250	18	80	210	14
16	2192 b	3.3.	6 g "	60	10	185	18	80	236	36
17	2185	22.2.	6 g " 2 g Thoxyd, 5 g SbI <sub>3</sub>	60	10	185	18	80	233	30
18	2191	24.2.	6 g " 4 g SbCl <sub>3</sub>	60	10	185	18	80	230	0
19	2165	13.2.	6 g " 5 g BiOBr	60	10	160	18	80	232	27
20	2167	15.2.	6 g " 5 g BiCl <sub>3</sub>	60	14	160	18	80	218	0



Tabelle 9

Verf. Zeit	Kalt aufw. in CO	Höchst- druck in Atm.	Druck- abnahme in Atm.	Au. Extr. R - 120 g	Ausbeute an Acipinsäure in % d. Au. E	Bombenart	Bemerkungen β-Valerolaktone + CO + Cobalt
16	80	200	7	80	10,6 g = 13,2%	VZA 250 cem Ro. So.	3 x wiederholt auch mit H <sub>2</sub> O
15	80	200	32	37	2,1 g = 5,7	"	
17	80	200	0	-	wenig	"	
18	80	200	37	42	4,7 g = 11,2	"	
19	80	200	65	35	4,0 g = 11,3	"	
20	80	200	2	35,2	6,8 g = 19,3	"	
15	80	200	17		wenig Umsatz	"	
18	80	200	12		keine Acipinsäure	"	
18	80	200	0	30,5	1,6 g = 5	"	
18	80	200	20	33,5	9,6 g = 25	"	
18	80	200	20	37	7,1 g = 19,2	"	
18	80	200	46	38,5	12,0 g = 44	"	
18	80	200	38	51	15,7 g = 31	"	
18	80	230	30	52	11,7 g = 22,5	"	Bombe wismutfrei
18	80	210	14	33	7,0 g = 21	"	
18	80	236	36	43	10,5 g = 24	"	
18	80	233	30	25,2	9,0 g = 35	"	
18	80	230	0	44	4,2 g = 10	"	
18	80	232	27	42	6,2 g = 14,3	"	
18	80	218	0	46,5	keine	"	



Tabelle 10

Lfd. Nr.	Vura. Nr.	Datum 1943	Katalysatoren	Einges. Butadien g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	Verz. Zeit Std.	kalt auf-gepresst Atm. O <sub>2</sub>	Hoch-druck Atm.	Druck-abnahme Atm.	A-E. Tr. R = 120 g
1	2194	1. 3.	20 g KS 76a	108	72	160	12	80	180	45	25,3
2	21195	3. 3.	"	108	36	160	12	80	200	48	42
3	2196	1. 3.	10 g CoCO <sub>3</sub> , 10 g BiJ <sub>3</sub>	108	72	160	12	80	200	29	2
4	2091	8. 1.	20 g Co-acetat	250	-	160-220	22	80 50 H <sub>2</sub>	230	18	kein U
5	1762	24. 6. 42	20 g KS 76a	200	-	180	11	80 80 H <sub>2</sub>	238	14	kein U
6	1832	21. 8. 42	40 g RBV	200	-	160	11	80 80 H <sub>2</sub>	210	77	geringe
7	2134	5. 2.	20 g CoCO <sub>3</sub>	250	-	160	18	80 50 H <sub>2</sub>	200	251	viel O <sub>2</sub> J. Val.
8	2140	6. 2.	20 g CoCO <sub>3</sub>	250	75	150	18	80	200	28	50 g
9	1945	1. 10.	" 20 g Val. Lak.	200	-	160-180	34	80	200	61	AE E. B. = 55 g
10	2144	8. 2.	20 g KS 76a, 1 g Bi-Pulv.	200	50	170-200	25	80	200	16	Lakt.
11	2157	10. 2.	20 g "	200	50	200-300	10	100	300	0	in U
12	2166	13. 2.	20 g CoCO <sub>3</sub> , 10 g BiJ <sub>3</sub> , 10 g ThO <sub>2</sub>	200	25	160	18	80	200	23	a. w. h. t.
13	2175	16. 2.	20 g " 10 g " , 8 g ThO <sub>2</sub>	200	25	180	18	80	200	160	50 % U Valeria
14	2175ab	20. 2.	20 g " "	200	25	210	18	80	200	91	w.
15	1903	14. 9. 42	20 g " 5 g Jod 10 g Propargylalk.	200	50	160	18	80	195	132	Umsatz
16	2184a	24. 2.	20 g " 20 g BiJ <sub>3</sub> , 8 g Th-Oxyd	200	75	140	18	100	200	9	kein U
17	2084	22. 2.	20 g " "	200	75	165	18	100	200	71	wie V.
18	2184b	36. 2.	20 g " "	200	75	230	18	100	200	10	s.



Tabelle 10

Verf. Nr.	Kalt- aufge- presst Atm. CO	Hoch- druck Atm.	Druck- abnahme Atm.	Ans. Extr. R = 120 g	Ausbeute an Acetyl- säure in % d.Th.	Bombenart	Bemerkungen Butadien + Cobalt
12	80	180	45	25,5 Sz 11 Vz 83	viel Polymerisation		
12	80	200	48	42 Sz 20 Vz 62	gummiartig		
12	80	200	29	2			
22		230	18	kein Umsatz	Ebenso V. 2135, 1823 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + 1:1 nachgepresst)		Bulandföhl-Versuche
11		230	14	kein Umsatz			
12		210	77	geringer Umsatz			
12		200	51	viel Oxalalkohol d-Val.L. = 16 %, Acro. = 6%			
12	60 H <sub>2</sub>	200	28	5% d-Valerolakton		+ CO alleine	
34	80	200	61	AE E.R. = 120, Sz. 14, Vz = 120 = 65 g (= 22 %) Lakt. d. A. E. R.			
22	80	200	16	d-Lakt. = 12 %, Acro. = 3 %			
10	100	300	0	kein Umsatz			
18	80	200	23	wenig Acro. + Lakt.			
18	80	200	180	50 % Umsatz Valeriansäure, d-Val.Lakt. + wenig Acro.			
18	80	200	91	wie V. 2175			
18	80	195	132	Umsatz und Ausbeute wie 2175			Tetrahydrofuran + Co + Jod + Bi
18	100	200	9	kein Umsatz			
18	100	200	71	wie V. 2175			
18	100	200	10	w. geringer Umsatz			



B e r i c h t

=====

über die Einwirkung von Wassergas auf Tetrahydrofuran.

=====

I n h a l t :

-----

- 1.) Halogenfreie Versuche mit Nickel als Katalysator
- 2.) Halogenfreie Versuche mit Cobalt
- 3.) Katalysatoren
- 4.) Die Reaktionsprodukte
- 5.) Geschwindigkeit der Reaktion
- 6.) Aktivatoren und  $p_H$
- 7.) Menge des Katalysators
- 8.) Reaktionstemperatur und Gasdruck
- 9.) Einfluss des Wassers
- 10.) Versuche in Rieselöfen
- 11.) Die Wassergasreaktion mit weiteren Äthern und anderen Verbindungen
- 12.) Zusammenfassung
- 13.) Versuchsteil
- 14.) Tabellen.

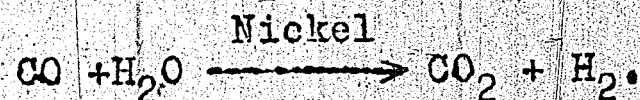


Bericht über die Einwirkung von Wassergas auf Tetrahydrofuran.  
=====

1.) Halogenfreie Versuche mit Nickel als Katalysator.

Da als Ziel eine Adipinsäuresynthese aus Tetrahydrofuran ohne Zusatz von Halogen gesucht wurde, wurde versucht, diese Synthese unter den verschiedensten Bedingungen halogenfrei durchzuführen. Diese Versuche blieben ohne Ergebnis. Ohne Halogenzusatz mit Nickel als Katalysator gelang es nicht, Tetrahydrofuran mit Kohlenoxyd umzusetzen (Versuche a.a.O.).

Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Tetrahydrofuran in Gegenwart von Wasser und Metallkatalysatoren entsteht immer Wasserstoff + CO<sub>2</sub> nach folgender Gleichung:



Es wurde schon in früheren Berichten darauf hingewiesen, dass der durch die Konvertierungsreaktion entstehende Wasserstoff für die Reaktion hydrierend verbraucht wird. Diese Beobachtung legte nahe, die Produkte zu untersuchen, welche bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Tetrahydrofuran entstehen.

Es wurden unter den Bedingungen der Reppe'schen Adipin- und Halogen-säurereaktion also mit Nickel als Katalysatoren (siehe Bericht<sup>x)</sup>) statt reinen Kohlenoxydes Gemische gleichen Teiles von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Tetrahydrofuran zur Einwirkung gebracht. Wie zu erwarten war, stieg unter diesen Bedingungen der Anteil der Valeriansäure stark an, wobei aber gleichzeitig auch festgestellt werden konnte, dass eine Hydrierung von Valeriansäure zu Amylalkoholen stattfindet.

Es gelang aber nicht, Tetrahydrofuran halogenfrei mit Nickelkatalysatoren und Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen zur Umsetzung zu bringen.

x) z.B. Hauptlabor.f.u.: 26.2.1942 Betr.: Synthese der Adipinsäure  
Teil Dr. Pistor Seite 12-13.



-/-

chemie hergestellte BV-Kontakt (Cobalt + Thoriumpyrid auf  
acetat und Cobaltcarbonat und auch der von der Firma Ruhr-  
Als besonders geeignet erwiesen sich wie schon erwähnt, Cobalt-  
Eisen, Ni, Kupferkatalysator.

Die Versuche wurden, wie oben beschrieben, in 1-Liter-Roll-  
Cobaltkatalysatoren wurden gute Ergebnisse erzielt.  
setzen Tetrahydrofuran erzielt. Auch mit reinen metallischen  
Schwindigkeit (siehe später) bis zu 70%ige Umsätze des ein-  
Cobaltacetat, Cobaltcarbonat) werden bei hohen Reaktionsge-  
Co-sulfat). Die Cobaltsalze schwacher Säuren, hingegen (z.B.  
eine starke Säure enthalten (z.B. Co-phosphat, Co-chlorid,  
welche schwerlöslich sind und solche, welche als Säurerest,  
Als unbrauchbar als Katalysatoren erwiesen sich Cobaltsalze,

### 3.) Katalysatoren.

ausgedrückt.  
Nach diesen Ansatzpunkten wurde die Untersuchung auf die  
rest als noch bestehender Rückstand zurückzuführen.  
des eingesetzten Tetrahydrofurans wiedergewinnen, während der  
bei der Amalgamation der Versuchsausrüstung nur ca. 80 %  
nahmen waren hier recht gering, aber trotzdem lassen sich  
Wasserstoff bei 200 Atm. zur Bildung gebracht. Die Gasaus-  
als Katalysator ein gleichwertiges Gemisch von Kohlenoxyd und  
eines Tetrahydrofurans (2 % H<sub>2</sub>O-Gehalt) mit 10 % Raneycobalt  
In einem 1 Liter Aluminiumautoklaven wurde bei 140-180° auf  
Die anfänglichen Versuchsbedingungen waren folgende:

teilweise auch auf Cobaltkatalysatoren.  
großen Geschwindigkeit, erweiterten wir unsere Versuchs-  
Katalysator nicht von statten geht, hingegen mit Cobalt mit  
+ CO + H<sub>2</sub> + Cobaltkontakt -> Aldehyd) mit Nickel als Ka-  
Da auch die sogenannte "Oxidation" der Ruhrchemie (Olefine

### 2.) Halogenierte Versuche mit Cobalt.



#### 4.) Die Reaktionsprodukte.

Das Einwirkungsprodukt des Wassergases auf Tetrahydrofuran ist nicht einheitlich, sondern ein Gemisch bestehend aus je nach den Versuchsbedingungen und den Katalysatoren in ihrer Menge wechselnden Komponenten.

Es erwies sich als unzweckmässig, die Reaktionsprodukte ohne vorherige Hydrierung aufzuarbeiten, denn das bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Cobalt entstehende Cobaltcarbonyl ist äusserst schwierig aus den Reaktionsausträgen zu entfernen und wird bei jeder Destillation mitgeschleppt. Es wurde daher nach Beendigung der Wassergaseinwirkung jeweils das Reaktionsprodukt mit Wasserstoff bei 200° nachhydriert. Es wird hierbei das Cobalt in Cobaltcarbonyl und auch in den Cobaltseifen zu metallischem Cobalt reduziert, welches seinerseits wieder als Katalysator für die Hydrierung von evtl. entstandenen Carbonylverbindungen zu den entsprechenden Alkoholen dient. Die so erhaltenen Austräge sind farblos bis hellgelb. Hieraus wurden bei Anwendung von folgenden Katalysatoren die aufgeführten Produkte erhalten und zwar je nach den verschiedenen Kontakttypen in wechselnden Mengen:

##### a) Bei Anwendung von RBV-Kontakttypus.

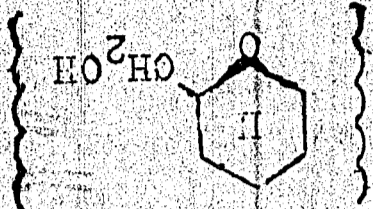
- a) Diole geradkettiger und verzweigter Art vom Typus des Pentandiols und Hexandiols (35-45 % des umgesetzten)
- b) Oxymethyltetrahydropyran  $Kp. 17 = 83-84^{\circ}$  (35-45 %) (A und B Hauptmenge)
- c)  $\delta$ -Valerolacton (10 %)
- d) Butanol (kleine Mengen) (10 %)

##### b) Bei Anwendung von Cobaltcarbonat als Katalysator:

- a) Oxymethyltetrahydropyran (35-45 %)
- b)  $\delta$ -Valerolacton (25-35 %)
- c) Diole wie unter 1 a) (15-25 %) (a, b, c in etwa gleicher Menge)
- d) Butanol (kleine Menge) (10 %)



- a) Destillation
- b) Veresterungszahlen, Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoffbestimmungen, Molekulargewicht
- c) Herabsetzung des Hydrats (Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt), Polymerisationsfähigkeit



- Hieraus geht eindeutig hervor, dass es sich bei den isolierten Körpern um  $\alpha$ -Oxyethylteträhydroxybutandiol, welches bisher noch nicht beschrieben war.
- a) Destillation
  - b) Hydrolyse unter Abspaltung von Methan zu Tetrahydroxybutan
  - c) Hydrolysen, Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoffbestimmungen, Molekulargewicht
  - d) Oxidation mit Kaliumperanganat zu Tetrahydroxycarbonsäure
  - e) Schmelze mit Äthyl zu Adipinsäure

b) Oxethylteträhydroxybutan

- a) Destillation
  - b) Hydrolysen, Molekulargewicht, Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoffbestimmung
- a) Diol
- Die Konstitution wurde auf folgenden Wegen aufgeführt:
- a) Oxidation (35 - 45%)
  - b) Oxethylteträhydroxybutan (35 - 45%)
  - c) Diol nach 1 a) in untergeordneter Masse
  - d) Butanol (10%)
- c) Bei Anwendung von Oxalat, Oxalat, Formiat als Katalysatoren



Neben diesen Produkten entstanden noch in 10-20%igen Ausbeuten äußerst hochsiedende oder nicht destillierbare Substanzen, deren Konstitution nicht eindeutig festzustellen war. Es handelt sich hier höchstwahrscheinlich um Polyester (entstanden aus primär entstehenden Aldehyden und polymeres  $\delta$ -Valerolacton). Weitere Einzelheiten sind aus dem Versuchsteil zu ersehen.

#### 5.) Geschwindigkeit der Reaktion

In einer absolut kobaltfreien Bombe erfolgt die Reaktion nur recht langsam und mit schlechten Umsätzen. In dem Masse, in welchem sich Kobalt an der Bombenwand im Laufe von mehreren Versuchen abscheidet, steigert sich die Geschwindigkeit der Gasaufnahme. Es gelang in solchen Bomben innerhalb von 4 Stunden etwa 60-70 % des eingesetzten Tetrahydrofurans (200 g) umzusetzen. Die Gewichtszunahmen betragen in diesen Versuchen bis zu 60 % des ursprünglich eingesetzten Tetrahydrofurans.

Weiterhin wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass niemals vollkommene Umsätze erzielt werden, sondern die Reaktionsgeschwindigkeit nach einem Umsatz von etwa 70 % äusserst langsam wird.

#### 6.) Aktivatoren und $p_H$

Elemente (oder deren Verbindungen) mit nennenswert aktivierenden Eigenschaften konnten nicht ermittelt werden (siehe Tabellen). Auch Wismut, welches bei der Synthese der Adipinsäure als Katalysator wirkt, ist ohne Einfluss. Ebenso wenig Jod oder sonstige Halogene.

Die Veränderung des  $p_H$  ist von grosser Bedeutung für die Art und Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, siehe Abschnitt "Die Reaktionsprodukte".

Eine Beschleunigung der Reaktion hingegen konnte durch Zusätze von Säuren nicht erreicht werden.

Durch Zusätze von Alkalien wird die Reaktion abgestoppt.

-/-



7.) Name des Katalysators.

Die für die Reaktion benötigten Katalysatormengen sind nicht gering. Im allgemeinen wurden etwa 5 Gewichtprozente Kobaltmetall, auf Tetrahydrofuran bezogen, eingesetzt. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass sich im Lauf der Versuche an den Bombenwänden ganz erhebliche Mengen von metallischem Cobalt niederschlagen, welche offenbar für die Katalyse benötigt werden.

8.) Die Reaktionstemperatur und der Gasdruck.

Die Wassergasreaktion des Tetrahydrofurans hat etwa den gleichen Temperaturbereich wie die der Olefine. Also die Reaktion beginnt bei ca. 130°, erreicht ihre maximale Geschwindigkeit zwischen 160° und 170°. Bei Temperaturerhöhung auf 190° ist die Reaktionsgeschwindigkeit recht mässig, über 200° findet keine Reaktion mehr statt und es wird alles eingesetzte Tetrahydrofuran unverändert zurückgehalten. Diese Temperaturabhängigkeit geht Hand in Hand mit der Carboxylybildung unter den bei den Versuchen angewandten Druckbedingungen, welche bei 200-250 Atm liegen.

Der relative Gasverbrauch der Gasbestandteile wurde durch Gasanalyse bestimmt und gefunden, dass etwa gleiche Teile Kohlenoxyd und Wasserstoff verbraucht werden.

9.) Der Einfluss des Wassers.

Die Reaktion benötigt kein Wasser, da ja wie a.a.O. ausgedrückt, genügend Wasserstoff vorhanden ist und somit nicht erst Wasserstoff durch Konvertierung erzeugt werden muss. Mit Zusatz von 25% Wasser zum Tetrahydrofuran geht die Reaktion etwas langsamer, während sie bei Zusatz von über 50% H<sub>2</sub>O vollkommen abgestoppt wird, genau wie dies auch bei der Oxidation der Olefine der Fall ist (siehe Tabelle 2).



10.) Versuche in Rieselöfen.

Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Es lässt sich bisher lediglich sagen, dass beim Überrieseln von Tetrahydrofuran bei 160 - 180° über Cobalthe Kontakte die Wassergasreaktion des Tetrahydrofurans nur in ganz bescheidenem Masse erfolgt. Offenbar spielen hier ähnlich wie bei der Kohlenoxydreaktion der Olefine die Durchmischungsverhältnisse eine ausschlaggebende Rolle.

- 1.) Rieselversuch: Kontakt K-split + 6 - 7 % Cobalt  
Kohlenoxyd + Wasserstoff 1:1,  
250 Atü. Zulauf reines Tetrahydrofuran 300 cm pro Std. Umsatz des zu Oxoprodukten 10 - maximal 20 %.  
(Ergebnis das gleiche, wenn in Tetrahydrofuran 3-5 % Cobalt-Vorlauf-fettsäure gelöst sind).
- 2.) " : Kontakt K-split + 6 - 7 % Cobalt + 1 % Wismut, sonst alles wie bei 1)
- 3.) " : Kontakt Aluminiumoxyd + 6 - 7 % Cobalt sonst alles wie bei 1)
- 4.) " : Kontakt reines Rieselsplit  
Wird bei 220° mit Cobalt beladen (durch Überrieseln von Cobalt-Vorlauf-fettsäure in Tetrahydrofuran gelöst), sodass auf 5 Liter Kontakt 1 kg Cobalt aufgeschlagen ist. Sonst wie 1)
- 5.) " : Wie 1) nur wird Kreisgas heiss umgepumpt.

Alle diese Rieselversuche hatten negative Ergebnisse. Die Tetrahydrofuranumsätze betragen weniger als 20 %. Da die Versuche in Rollbomben eher mit dem kontinuierlichen Verfahren im Sumpf ähneln, bleibt abzuwarten, ob im Sumpfverfahren bessere Ergebnisse als im Rieseln erzielt werden. Versuche in dieser Richtung sind in Bearbeitung.

-/-



11.) Die Wasserzersetzung mit weiteren Äthern und anderen Verbindungen.

Diisobutyläther:

Wenn Diisobutyläther unter genau den gleichen Bedingungen, wie für Tetrahydrofuran beschrieben, behandelt wird, so wird eine recht starke Gasaufnahme und auch Gewichtszunahme des Anstrages beobachtet.

Diisobutyläther kann aus dem hochviskosen, nicht destillierbaren Reaktionsprodukt nicht wiedergewonnen werden, dessen Säure- und Verseifungszahl = 0 ist, offenbar ist das Reaktionsprodukt eine Verbindung von hohem Molekulargewicht, d.h. das primär entstehende Reaktionsprodukt polymerisiert oder kondensiert unter den Reaktionsbedingungen weiter. Parallelversuche ohne Katalysator (ZnV-Kontakt) zeigten, dass unter sonst genau den gleichen Reaktionsbedingungen der Diisobutyläther unverändert bleibt und natürlich auch keine Gewichtszunahme eintritt.

Di-n-Butyläther:

zeigt unter den für Diisobutyläther beschriebenen Bedingungen keine Reaktion.

Diethyläther

Es wird spurenmäßig neben grössenteils unverändertem Ausgangsmaterial Propionaldehyd erhalten.

γ-Butyrolacton und ε-Valerolacton

Es wurde festgestellt, dass auch Lactone die Wasserzersetzung eingehen, allerdings mit nicht so guten Umsätzen wie Tetrahydrofuran.

Auch hier ist die Umsetzung tieferliegender komplizierterer Art und die Reaktionsprodukte nicht einheitlich.

In der Hauptsache wurden, sowohl beim Butyrolacton als auch beim Valerolacton, als Reaktionsprodukte Gemische

hochmolekularer Ester und Alkohole und beim Butyrolacton Glutarinsäure (etwa 10% des eingesetzten Butyrolactons) und bei dem Valerolacton (etwa 3% des eingesetzten Valerolactons) Adipinsäure isoliert.



12.) Zusammenfassung.

Wassergas reagiert mit Tetrahydrofuran bei Temperaturen von 140 - 180° unter 200 Atü unter Bildung von 3 hauptsächlichsten Reaktionsprodukten.

1.) Diöle (C<sub>5</sub> und C<sub>6</sub>)

2.) Oxymethyltetrahydrofuran O=C1OCCCO1

3.) δ-Valerolacton

Durch Variierung des Katalysators, welchen in allen Fällen etwa 5% Cobalt enthalten muss; (Nickel reagiert nicht!) lassen sich die relativen Ausbeuten der 3 Hauptprodukte zueinander verändern. Es werden in Rollautoklaven hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt und Umsätze an Tetrahydrofuran bis zu etwa 75%.

13.) Versuchssteil

1.) Diöle

500 Teile Tetrahydrofuran, 40 Teile R.D.V.Kontakt werden in einem 1 Liter Eisenrollautoklav während 8 Stunden bei 150° mit gleichen Teilen CO + H<sub>2</sub> bei 200 Atü Druck behandelt. Gasaufnahme im ganzen 516 Atü.

Nach Erhalten des Autoklaven wird das Wassergas abgeblasen mit Stickstoff gespült und 100 Atü Wasserstoff aufgepresst und während 4 Stunden bei 200° nachhydriert.

Der Reaktionsaustrag (470 Teile) ist eine vollkommen farblose öelige Flüssigkeit.

Nach Absaugen vom Kontakt wird destilliert.

760 mm	50 - 80°	=	50 Tle.	
	80 - 100°	=	97 Tle.	) hiervon 50 Tle. Wasser
	100 - 130°	=	7 Tle.	
	Rest	=	260 Tle.	) Rest Öl = A

-/-

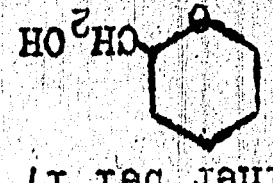


Hierauf Vakuum 15 mm

55 - 70° = 7,2 Mle.	} vereinigt zu Frakt. B.
70 - 90° = 30 Mle.	
90 - 120° = 38 Mle.	} vereinigt zu Frakt. C.
130 - 190° = 85 Mle.	
190 - 220° = 57 Mle.	} farblose hochviskose Masse
Rest = 50 Mle.	

Aus A werden nach Abtrennung des Wassers 50 Teile Butanol isoliert.

Aus B werden durch nochmalige Fraktionierung und anschließeln mit heisser gesättigter Kaliumcarbonatlösung zur Abtrennung von Laktone 60 Teile einer bei 17 mm bei



82-85° siedenden Substanz erhalten (= s. Spätere)

Aus C. Bei mehrmaliger Fraktionierung wobei starke Aufteilung eintritt werden Fraktionen erhalten, welche alle wasserlöslich sind und Hydroxylzahlen zwischen 800 und 1000 (Acetinnmethode) besitzen.

Die C.H.O. Bestimmungen stimmen in den niederen Fraktionen auf Pentandiol und die höheren auf Hexandiole, z.B. Fraktion bei 3 mm 125° siedend.

Hexandiol	H	O	gef.	ber.
	0	61,9	61,9	61,0
	11,49	11,49	26,6	11,08
	0	27,12	27,12	27,12

Nach diesen Ergebnissen ist mit Sicherheit anzunehmen, dass diese Fraktionen Gemische aus isomeren Hexan- und Pentandiolen sind. Die Stellung der Hydroxylgruppen im Molekül wurde nicht aufgeklärt.

2.) Oxymethylterahydroxyan.

Die oben unter Fraktion B (Bruttoformel  $C_6H_{12}O_2$ , OHZ = 4) erwähnte Substanz wird in Ausbeuten bis zu 50 % der Th. erhalten, wenn als Katalysator Cobaltcarbonat eingesetzt



wird. (Insbesondere hohe Ausbeuten werden erhalten, wenn weiterhin geringe Mengen einer Mineralsäure (z.B. Phosphorsäure oder  $H_2SO_4$  zugesetzt werden).

Die Isolierung des Körpers geschieht wie schon oben erwähnt.

Constitutionsaufklärung:

Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Es konnte isoliert werden

- a) Bernsteinsäure
- b) Glutarsäure
- c) eine wasserlösliche bei 10 mm bei 103-105° siedende Carbonsäure, deren Analyse und Säurezahl auf eine Tetrahydropyrancarbonsäure stimmt.

Hydrierung des Körpers zu Tetrahydropyran.

250 g des Körpers werden in einem V2A Autoklav mit 25 g Nickel-Hellkontakt während 10 Stunden bei 270° unter einem Druck von 220 Atü  $H_2$  hydriert. Das Abgas enthält 92 % Methan. Bombenausstrag = 225 g. Hieraus werden durch Fraktionierung 128 g reines Tetrahydropyran isoliert.

Ausserdem werden etwa 20 % nicht umgesetztes Ausgangsmaterial wiedergewonnen.

Überführung von Tetrahydropyran in Pinelinsäure (Konstitutionsbeweis)

Durch Umsatz des Tetrahydropyrans mit 48%iger  $HBr$  in Schiessrohr bei 90° wird das Dibrompentan gewonnen. Dieses wird durch Umsetzung mit  $H_2CN$  in das Dinitril übergeführt, welches seinerseits (ohne Isolierung) sofort durch Verseifen mit 30%iger Schwefelsäure in die entsprechende Dicarbonsäure übergeführt wird. Aus 23 g Tetrahydropyran wurden 15 g Pinelinsäure isoliert. (p. 104-105°, SZ. gef. = 691, ber. = 712

	C	H	O
gef.	52,19	7,81	40,0
ber.	52,5	7,5	40,0

art. B.  
 art. O.  
 kose Masse  
 die Butanol  
 aus  
 lösung  
 17 mm  
 OH  
 alle  
 300 und  
 Fraktio-  
 nie, z.B.  
 6  
 12  
 nehmen,  
 an- und  
 ppen im  
 OHZ = 48  
 der Th.  
 ngesetzt



106-108

ber.	45,61	9,12	23,9	24,3	21,2
gef.	45,61	9,12	23,9	24,3	21,2
	O	H	O		N

106-108

Die Schmelzpunkte mit dem Hydrat des 6-Valerolactons =  
 217 des 6-Valerolactons aus. (Bp. aus Alkohol = 106-108°)  
 Hieraus kristallisiert nach kurzem Stehen das Hydrat  
 werden.

über einem Destillat mit Hydrat nachgewiesen  
 nach durch Vorsetzen einer Probe des bei 120-140° bei 12 mm  
 wenn Cobaltacetat als Katalysator verwendet wird) sehr ein-  
 6-Valerolacton kann aus den Reaktionsausströgen (insbesondere

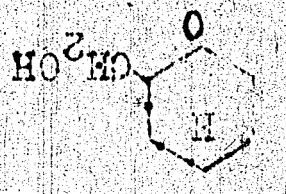
5.) 6-Valerolacton.

nicht weiter untersucht.  
 Gemische zwischen Adipin- und Glutarinsäure, diese Säuren wurden  
 Säuren (Szk. = 812). Es handelt sich hier wahrscheinlich um  
 Aus den unteren kristallisierten weitere lösliche

ber.	49,74	6,85	43,9
gef.	49,73	6,88	43,8
	O	H	O

Adipinsäure

Bp. 152° Sz. = 752.  
 Bodenextrakt mit 20 aus. Das H<sub>2</sub>O kristallisiert.  
 in Adipinsäure während 1 Stunde auf 520° erhitzt. Der Auszug  
 wird ansonst mit Extrakt mit ihrer Extrakt. und dem



75 g wurden aus dem mit 100 g NaOH und 150 g H<sub>2</sub>O  
 Adipinsäure von Oxymethylenoxyden zu Adipinsäure




Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum: 1942	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp.-Bereich °C	Vers. Z i Std.	kalt aufgepresst Atm. CO:H <sub>2</sub>	Hconst. Druck Atm.	Druckabnahme Atm.	Gewicht Jaa G samt-austrages	Rückst. -120° 750 m g
1)	1799	16.7.	40 g RBV Kontakt (400 <sup>o</sup> red.)	200	-	180	22	1:1	210	330	305	58
2)	1789	9.7.	20 g Co-ac. 1 g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	200	-	160	12	1:1	200	206	275	137
3)	1794	13.7.	20 g Co-ac. 5 g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	200	-	160	8	1:1	200	8	204	0
4)	1859	1.9.	20 g Co-phosphat	200	-	160	10	3:1	200	60	237	0
5)	1858	1.9.	20 g Co-formiat	200	-	160	11	3:1	220	195	275	145
6)	1875	7.9.	"	200	-	160	15	6:1	220	30	225	0
7)	1865	4.9.	20 g Co-formiat 10 ccm HCO <sub>2</sub> H	200	-	160	16	3:1	246	58	228	0
8)	1850	29.8.	20 g E 38 (= Co-naphtenat)	200	-	160	11	3:1	208	114	259	112
9)	1790	11.7.	20 g Co-acetat 5 ccm 	200	-	160	11	1:1	208	180	230	141
10)	1795	15.7.	20 g Co-acetat 2 g Schwefelblumen	200	-	160	11	1:1	200	120	259	99
11)	1793	13.7.	20 g Co-ac. 1 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Co-ac.	200	-	160	11	1:1	220	154	278	150
12)	1675	11.5.	20 g Co Cl <sub>2</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	200	-	160	8	1:1	230	25	235	0
13)	1669	9.5.	20 g Co CO <sub>3</sub>	200	-	160	15	1:1	243	345	300	117
14)	1798	16.7.	20 g Co-acetat 10 g KOH	200	10	160	10	1:1	250	16	250	0
15)	1734	8.6.	40 g Co aus Co-carbonat + H <sub>2</sub> 5 g ccm HCl conc.	200	-	160	8	1:1	200	30	255	0
16)	1735	8.6.	40 g Co aus Co-carbonat + H <sub>2</sub> 1 ccm HCl conc.	200	-	160	8	1:1	200	80	257	0
17)	1737	10.5.	60 g Co aus Co-carbonat 1 g Jod	200	-	170-180	21	1:1	208	137	285	120
18)	1709	25.5.	40 g RBV Kontakt 10 g Pu Schwarz	200	-	170	25	1:1	200	225	305	65
19)	1792	16.7.	40 g RBV Kontakt 1 g KOH Pulver	200	5	160	6	1:1	200	240	262	41
20)	1797	16.7.	40 g RBV Kontakt 10 g KOH Pulver	200	5	160	6	1:1	200	0	250	0



Tabelle 1


Heiz- Druck- abnahme	Druck- abnahme	G. wicht des G samt- austrages	Rückstand -120° 750 mm	Schz. von Rückstandes	Bomben- art:	Bemerkungen:
Atm.	Atm.		g			Co-Acetat + versch. Zusätze Co-Formiat + CO + H <sub>2</sub> Co-Salze anderer Säuren
210	330	305	58	$\frac{8}{64}$	V4A 1 Liter	viel Butanol 1 S <sub>3</sub> V <sub>3</sub> des R mit RBV nie über 100
200	205	275	137	$\frac{31}{153}$	"	viel <chem>C1CCC(CC1)CO</chem>
200	8	204	0		"	
200	60	237	0		"	
220	195	275	145	$\frac{142}{142}$	"	
220	30	225	0		"	
245		228	0		"	
208		259	112	$\frac{25}{159}$	"	
200		290	141	$\frac{30}{174}$	"	
210		259	99	$\frac{11}{171}$	"	
220	154	278	150	$\frac{5}{175}$	"	Hier besonders viel <chem>C1CCC(CC1)CO</chem>
230	25	235	0		"	
243	315	310	111	Sr 9 Vr 135 OHZ 293	"	
250	16	250	0		"	
200	30	255	0		"	
210	80	257	sehr wenig		"	
208	137	255	120	Sr 30 Vr 175	"	Keine Asipinsäure oder Valeriansäure isolierbar
200	225	305	65	Sr 20 Vr 80	"	
200	240	262	41	Sz 8 Vr 60	"	
200	0	200	0		kein Umsatz	



Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp. Bertsich °C	Vers. Zeit Std.	Kalt aufgesetzt Atm. CO:H <sub>2</sub>	Höchst-Druck Atm.	Druck-abnahme Atm.	7-Austrag-gewicht	Ansbeute Rückstan -120,7 destill. g
1)	178E	9.7.42.	20 g Co-acetat 10 ccm Eisessig	200	-	160	12	1:1	200	152	273	133
2)	1801	17.7.	20 g Co-acetat 10 ccm Eisessig	200	-	160	12	3:1	200	117	232	120
3)	1805	21.7.	20 g Co-acetat 10 ccm Eisessig	200	-	160	12	3:1	200	151	278	116
4)	1811	23.7.	5 g Co-acetat 2,5 ccm Eisessig	200	-	120	11	3:1	200	0	208	24
5)	1812	27.7.	5 g Co-acetat 2,5 ccm Eisessig	200	-	140	11	3:1	200	0	191	32
6)	1812	30.7.	5 g Co-acetat 2,5 ccm Eisessig	200	-	160	11	3:1	200	78	222	57
7)	1826	21.8.	20 g Co-Acetat	150	150	160 -200	20	1:1	240	44	330	39
8)	1831	21.8.	20 g CoAcetat	150	75	160	9	1:1	232	28	240	
9)	1850	29.8.	20 g Co-acetat 10 ccm Eisessig	200	50	160	11	3:1	200	136	320	22
10)	1843		20 g Co-acetat	200	60	160	11	3:1	200	120	305	125
11)	2111	20.1.43	20 g Co-acetat 20 g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	200	-	160	18	60:100	230	3	250	kein Umsatz
12)	2114	22.1.	20 g Co-acetat 20 g MgO	200	-	160	18	60:90	230	70	250	sehr geringer Umsatz
13)	2115	22.1.	20 g Co-acetat 10 g MgO	200	-	160	18	60:80	227	18	240	sehr geringer Umsatz
14)	1916	18.9.	20 g Co-acetat	200	50	160	15	60:30	207	16	230	Kein Umsatz



Tabelle 2

Reaktion	Rück- abnahme	R-Austrag- gewicht	Ausbeute an Rückstand -120°, 760 mm destillat g	S <sub>2</sub> V <sub>3</sub> des Rückstandes	Ausbeute an Valilacton im R <sub>2</sub> -120° aus S <sub>2</sub> V <sub>3</sub> des Rückstandes %	Bombenart:	Bemerkungen: Co-acetat + CO + H <sub>2</sub> " + CO alleine Co-acetat + versch. Zusätze
200	152	275	133	<u>47</u> 837	34	V <sub>4</sub> 1 Liter	Alle Vers. reduziert 200 4 Std.
200	117	262	120	<u>55</u> 277	39	"	
200	151	278	116	<u>39</u> 286	45	"	
200	0	208	24	<u>23</u> 268	32	"	
200	0	191	32	<u>11</u> 294	49	"	
200	70	222	57	<u>36</u> 264	41	"	
240		330	39	<u>33</u> 199	25	"	nur sehr geringer Umsatz
232		240				"	
200		320	22	<u>50</u> 294	43	"	
200	120	305	125	<u>70</u> 275	36	"	
250	3	250				V <sub>4</sub> 1 Liter	
		kein Umsatz				"	
250	70	250				"	V.1997, 2000, 200  + 50g H <sub>2</sub> O (benso wenig Umsatz)
		sehr geringer Umsatz				"	
227	18	240				"	
		sehr geringer Umsatz				"	
207	16	230				"	
		kein Umsatz				"	



Laboratoriumsmittteilung von Herrn Dr. W. Schultknecht vom 19.8.44.

Potentiometrische Titration von Kobaltcarbonylwasserstoff und Eisencarbonylwasserstoff zwecks Nachweis ihres Säurecharakters.

Von Herrn Dir. Dr. Reppe wurde der Wunsch geäußert, durch potentiometrische Titration die Säurenatur von Kobaltcarbonylwasserstoff  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$  und von Eisencarbonylwasserstoff  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ , die starke Korrosion in Metallapparaturen veranlaßt hatten, weiter zu belegen. Für den Kobaltcarbonylwasserstoff war der Säurecharakter bereits durch Titrationsversuche mit Laugen unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator sichergestellt, so daß die potentiometrische Titration außer der Feststellung der Stärke der Kobaltcarbonylwasserstoffsäure nichts Neues bringen konnte. Beim Eisencarbonylwasserstoff hingegen hatten sich visuelle Titrationsversuche infolge starker Zersetzungerscheinungen bedingter Verfärbung als undurchführbar erwiesen.

Begonnen wurde mit Titrationsversuchen an Kobaltcarbonylwasserstoff, der in Aceton-Wassergemisch 1:1 gelöst war und im Titriergefäß vorgelegt wurde. In dasselbe waren die als Indikator dienende, verspiegelte Glaselektrode, das mit KCl-Lösung beschickte Halbzylinderrohr der Kalomelektrode, der Rührer sowie ein Glasrohr zum Überleiten von reinem Stickstoff eingebracht und mittels des zum Abschluß des Gefäßes dienenden Korkstopfens befestigt. Im Korkstopfen war eine weitere Öffnung zum Einführen der Spitze der mit wässrig-acetonischer Natronlauge beschickten Bürette vorgesehen. Das Titriergefäß wurde in Eis bzw. Eiskochsalzgemisch gekühlt und die zu titrierende Lösung durch Überleiten von reinem Stickstoff vor Oxydation durch den Luftsauerstoff geschützt.

Trotz dieser Vorsichtsmaßnahmen mißlangen die Titrationsversuche, da der Kobaltcarbonylwasserstoff bei der durch die langsame Einstellung des Potentials bedingten langen Dauer der Titration sich bereits stark zersetzte; in manchen Fällen war die Zersetzung gar schon bei Anlieferung der Probe bzw. nach Einsetzen der Titrationseinrichtung eingetreten.

Im Einvernehmen mit den Herren Dr. Reindl und Dr. Vetter, welche die Carbonylwasserstoffe herstellten, wurde daher eine hahnlose Bürette mit Temperiermantel angefertigt und unter Umkehrung des bisherigen Verfahrens im Titrationsgefäß vorgelegt, gekühlte Natronlauge mit der Carbonylwasserstofflösung titriert. Diese konnte während der Titration unter Stickstoff auf  $-10$  bis  $-20^\circ\text{C}$  gehalten werden. Für die Titration des Kobaltcarbonylwasserstoffes wurde  $\text{Na}(\text{OH})$  in Aceton-Wassergemisch 1:1 vorgelegt und bei  $0^\circ\text{C}$  anstitriert. Die Titrationskurve (Kurvenblatt I) hat den Charakter der Titrationskurve einer sehr starken Säure; das wird besonders deutlich, wenn man die unter gleichen Bedingungen (Lösungsmittel und Temperatur) aufgenommenen Potentialkurven von Salzsäure und Essigsäure gleicher Normalität betrachtet. Der gleiche Überschuß an  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$  bewirkt einen stärkeren Potentialanstieg als Salzsäure; wiewohl diese Erscheinung durch das Lösungsmittel mitbedingt sein wird, so darf man doch die Kobaltcarbonylwasserstofflösung als sehr starke Säure ansprechen. Aus dem



I. G. Farbenindustrie A.G. Ludwigshafen a. Rh.  
 Untersuchungslaboratorium (Dr. Mürschmitt)  
 Empfänger: *Glaxo-Werke, G.m.b.H.*  
 Verwöhnung oder Weitergabe an nicht  
 IG-Stellen ist nur mit unserer Zustimmung  
 gestattet.

*W. Schulz*

*OM*

Kobaltgehalt von 66,4 g Kobalt pro Gramäquivalent statt des  
 theoretischen Wertes von 58,94 g ergibt sich, daß ca. 10 % des  
 Kobalts in anderer Bindung vorliegen müssen.  
 Die Titration der Eisencarbonylwasserstofflösung bereitete  
 wegen ihrer viel geringeren Beständigkeit größere Schwierig-  
 keiten. Da sich der Eisencarbonylwasserstoff bereits mit dem  
 Aceton umsetzte, lieferte Dr. Vetter schließlich eine Lösung  
 von Methanol-Wasser 1:1 an, mit welcher Na(OH) in Methanol-  
 Wasser 1:1 titriert wurde. Als Titrationstemperatur mußte in  
 diesem Fall -10°C gewählt werden. Kurvenblatt II zeigt, daß  
 die Eisencarbonylwasserstofflösung nur als schwache einbasische  
 Säure anzusprechen ist. Zum Vergleich sind die Titrations-  
 kurven von Essigsäure und Salzsäure gleicher Normalität, die  
 ebenfalls bei -10°C in Methanol-Wassergemisch 1:1 aufgenommen  
 wurden, in das Kurvenblatt eingezichnet. Die Eisencarbonyl-  
 wasserstofflösung enthält pro Gramäquivalent 75,2 g Eisen  
 statt des theoretischen Wertes von 55,89 g, d.h. über 20 %  
 des vorhandenen Eisens liegen nicht als  $Fe(CO)_4H_2$  vor. Es muß  
 hierbei unterschieden bleiben, ob das überschüssige Eisen als  
 Eisencarbonyl oder etwa als  $Fe(CO)_4^{2+}FeH_2$  vorliegt.  
 Zusammenfassung: Lösungen von Kobaltcarbonylwasserstoff und  
 Eisencarbonylwasserstoff in Aceton-Wassergemisch bzw. Methyl-  
 alkohol-Wassergemisch wurden potentiometrisch titriert. Hier-  
 bei erwies sich Kobaltcarbonylwasserstoff als starke und Eisen-  
 carbonylwasserstoff als schwache einbasische Säure.



240  
220  
200  
180  
160  
140  
120  
100  
80  
60  
40  
20  
0  
20  
40  
60  
80  
100  
120  
140  
160  
180  
200  
220  
240

Titration von 5,0 mm  $\frac{1}{2}$  NaOH in  
wässrig-acetonischer Lösung mit  
Kobaltcarbonylwasserstoff,  
Salzsäure und Essigsäure.

Titrationstemp.: 0°C

Kombination:

Glas- / Kalomel-  
elektrode.

$Co(CO)_4$

KCl

$CH_3COOH$

Untersuchungslabor.

0 2,00 4,00 8,00 10,00 12

att des  
% des  
eitete  
terig-  
it Ma  
ösung  
anol-  
ste in  
daß  
abasi-  
trations-  
t, die  
ommen  
nyl-  
nyl-  
isen  
20 %  
Es muß  
en als

f und  
Met  
Hier  
ad El

Luft



Titration von 5,0 cm<sup>3</sup> BaO<sup>2</sup> in wässriger  
methanolischer Lösung mit  
Eisenkarbonylwasserstoff, Salzsäure  
und Essigsäure.

Titrationstemp.: -10°C

Kombination: Glaselektrode/Kalomel-Elektrode.

