

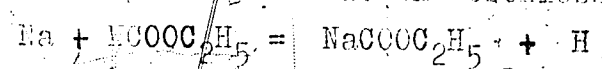
AB1

3371

Über die Einwirkung von CO auf Alkoholate bzw. Alkohol.

Literatur: Stähler, Ber. S. 580, 1914.

Verfasser untersucht die Einwirkung von CO auf Natriumäthylat und stellt fest, dass bei 500 atm Druck und 100° die gewünschten Salze der nächst höheren Fettsäure nicht entstehen, ebenso wenig wie die freien Säuren bei der Einwirkung von CO auf die Alkohole. Dadurch bilden sich überraschenderweise die Ester der Ameisensäure, wenn man den Alkohol als Katalysator die stark alkalischen Natriumalkoholate zusetzt. Die katalytische Anwesenheit des Alkohols wird aus folgenden Reaktionen geschlossen



Der Natriumameisenester zerfällt in st. nasc. in $NaCOOC_2H_5 + CO$.

Man kann also schließen, dass diese Zerfallsreaktion bei hohem Druck von rechts nach links verläuft.

Dupont stellt heute grosstechnisch die Fettsäuren durch CO-Anlagerung an Alkohole dar. Angabe diesbezüglicher Patente in Brennstoffchemie 1942, H. FICHER über Darstellung von Ameisensäure aus $CO + H_2O$.

Eigene Versuche.

Versuch 1.

50 g Butal u. 50 g Äthylalkohol werden in unserem eisernen Laborautoklaven unter einem CO-Anfangsdruck von 10 atm während 9 Stunden bei 100° belassen. Der Eisenautoklav wurde in Gemengelage eines Kupferautoklaven genommen. Das Reagenzglas war CO-fest. Der Druckverlauf wurde verfolgt und nach Abkühlen des Autoklaven wurde durch Bestimmung der Säurezahl und Verseifungszahl das Reaktionsprodukt analysiert. Bei diesem ersten Versuch wurde keine Einwirkung festgestellt.

Versuch 2.

Zusatz 50 g Butal, 50 g Äthanol, 10 g CuCl

Anfangsdruck 73 atm

Höchstendruck bei 100° 96 atm.

Das CuCl wurde reduziert zu farblosem weissen Pulver, das mit dem Stehen wieder grünlichrot. Im übrigen keine Einwirkung.

3372

Versuch 3.

Einsatz: 50 g Butal, 50% alkoholische Phosphorsäure ($44,6 \text{ g H}_3\text{PO}_4$ in 100 g n-Butylalkohol), Druckverhältnisse wie im Vorversuch.
 Ergebnis negativ. *Heftige Reaktion bei Zugabe von 1 Mol Butal. Bildung von Butylphosphat.*

Versuch 4.

50 g Butal, 50% Alkohol, in CO reduziertes Nickel aufgeschlämmt (dargestellt aus Nickeloxid durch Reduktion in Wasserstoffstrom bei 320°), Atmosphärendruck 75 atm CO bei 20° , Höchstdruck bei 100° 103 atm (Kritischer Druck des Nickelcarbonyls Ni(CO)_4 , Siedepunkt 46°).

Der Druck fiel nur sehr langsam ab über 6 Stunden auf 84 atm .
 $\text{VZ} = 11,9$, $\text{BZ} = 7,4$, $\text{SZ} = 4,5$.

Ergebnis: Durch Nickelcarbonyl als Überträger für CO wird eine schwache Einwirkung festgestellt, in Übereinstimmung mit unseren Versuchsergebnissen und es keine besonderen Effekte zu erwarten.

Versuch 5.

1 Mol Butal + 1,5 Mol CS_2 und 50 atm CO . *Reinmischungen*
Minimale Einwirkung