

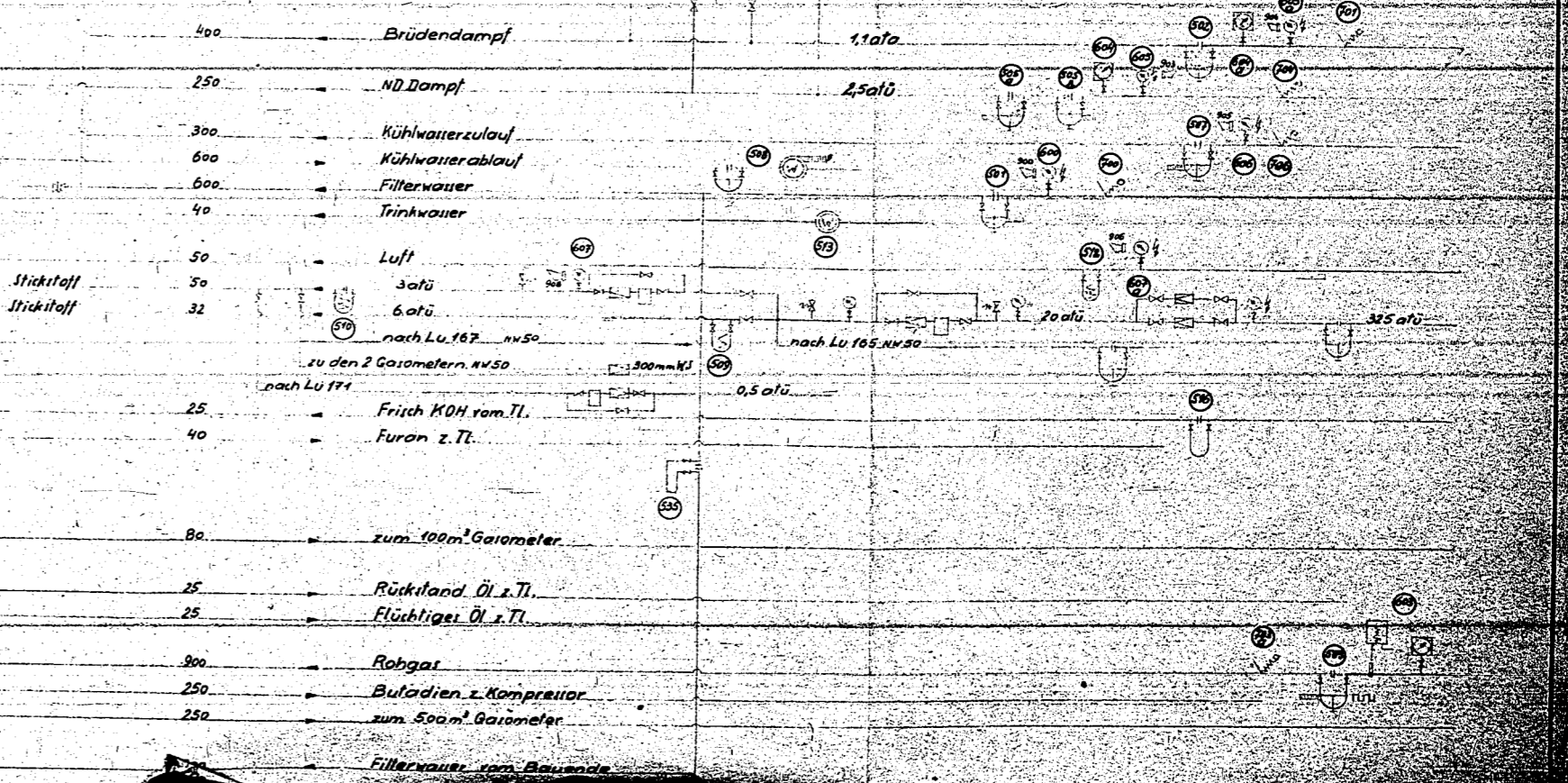
P 247 246
M 249 248

P 201 200
M 203 202

P 285
M 286

P 241 240
M 243 242

B



- 400 — Brühdampf 1,10 t/h
- 250 — ND Dampf 2,50 t/h
- 300 — Kühlwasserzulauf
- 600 — Kühlwasserablauf
- 600 — Filterwasser
- 40 — Trinkwasser
- 50 — Luft
- 50 — Stickstoff
- 32 — Stickstoff
- 30 t/h — nach Lu 167 NV 50
- 60 t/h — zu den 2 Gasometern NV 50
- 0,50 t/h — nach Lu 165 NV 50
- 25 — Frisch KOH vom TL
- 40 — Furan z. TL
- 80 — zum 100m³ Gasometer
- 25 — Rücklauf Öl z. TL
- 25 — Flüchtige Öl z. TL
- 300 — Rohgas
- 250 — Bufadien z. Kompressor
- 250 — zum 500m³ Gasometer
- Filterwasser vom Bauand

P 247 246
M 249 248

P 285
M 286

P 251 250
M 253 252

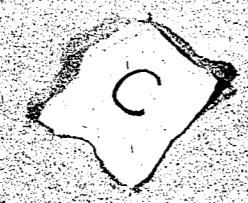
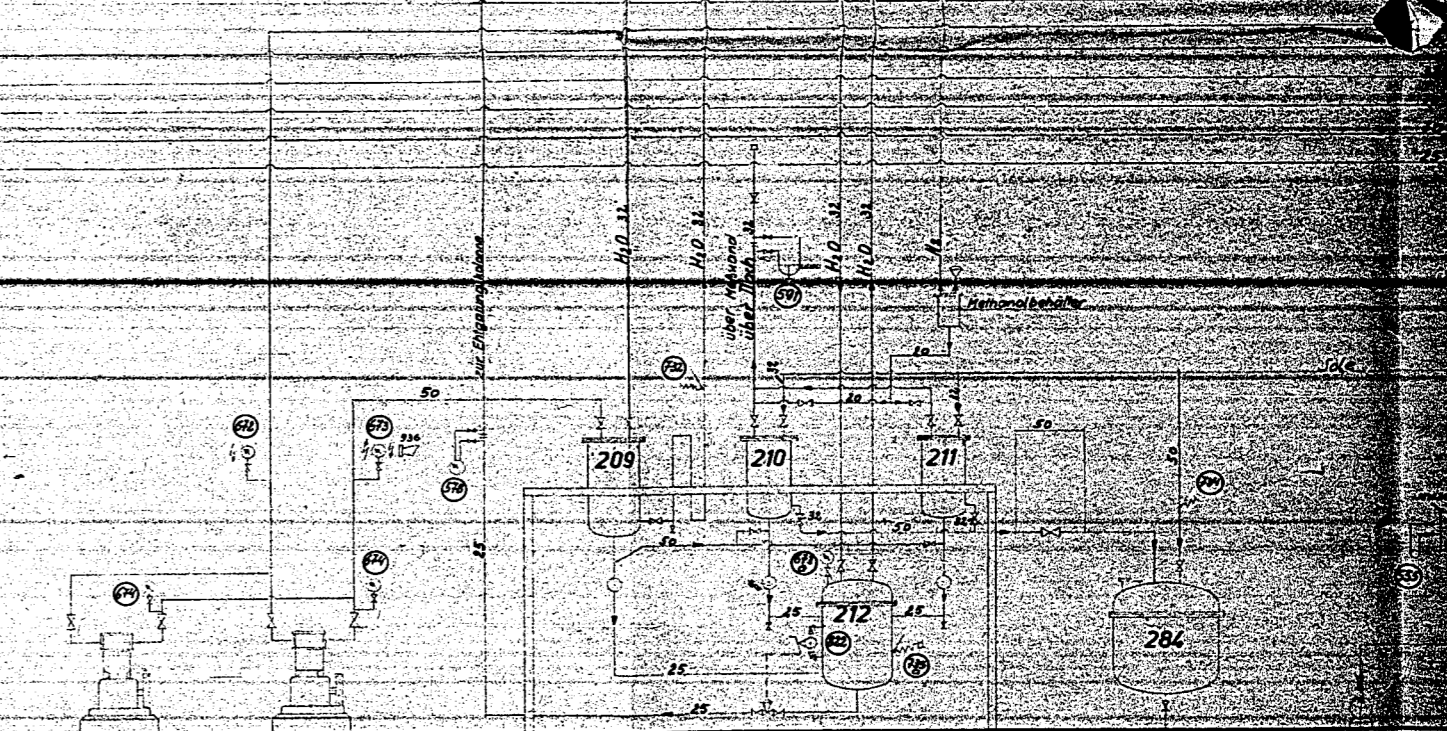
P 201 200
M 203 202

Brühdampf 11a

zum Kanal

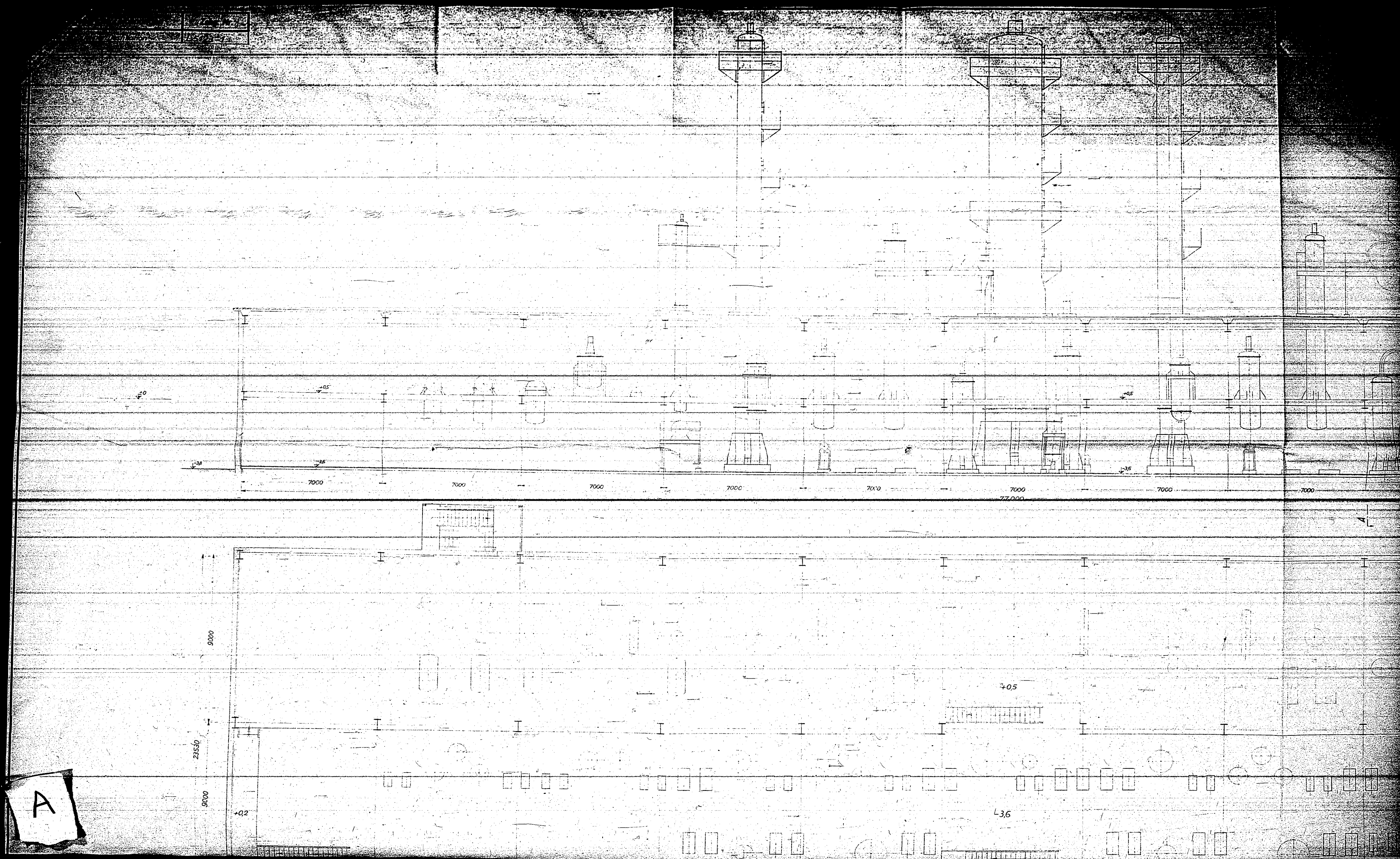
zum Kanal

Kühlmittel	250
Kühlmittel	300
Kühlmittel	600
Flüssigkeit (Kälteanlage)	600
Flüssigkeit	40
Flüssigkeit	50
Flüssigkeit	50
Flüssigkeit	32
Flüssigkeit	250
Flüssigkeit	25
Flüssigkeit	40
Flüssigkeit	80
Flüssigkeit	25
Flüssigkeit	25
Flüssigkeit	900
Flüssigkeit	250
Flüssigkeit	250
Flüssigkeit	25
Flüssigkeit	300
Flüssigkeit	200
Flüssigkeit	32
Flüssigkeit	70
Flüssigkeit	70
Flüssigkeit	25



P 206 205
M 208 207

P 220
M 220



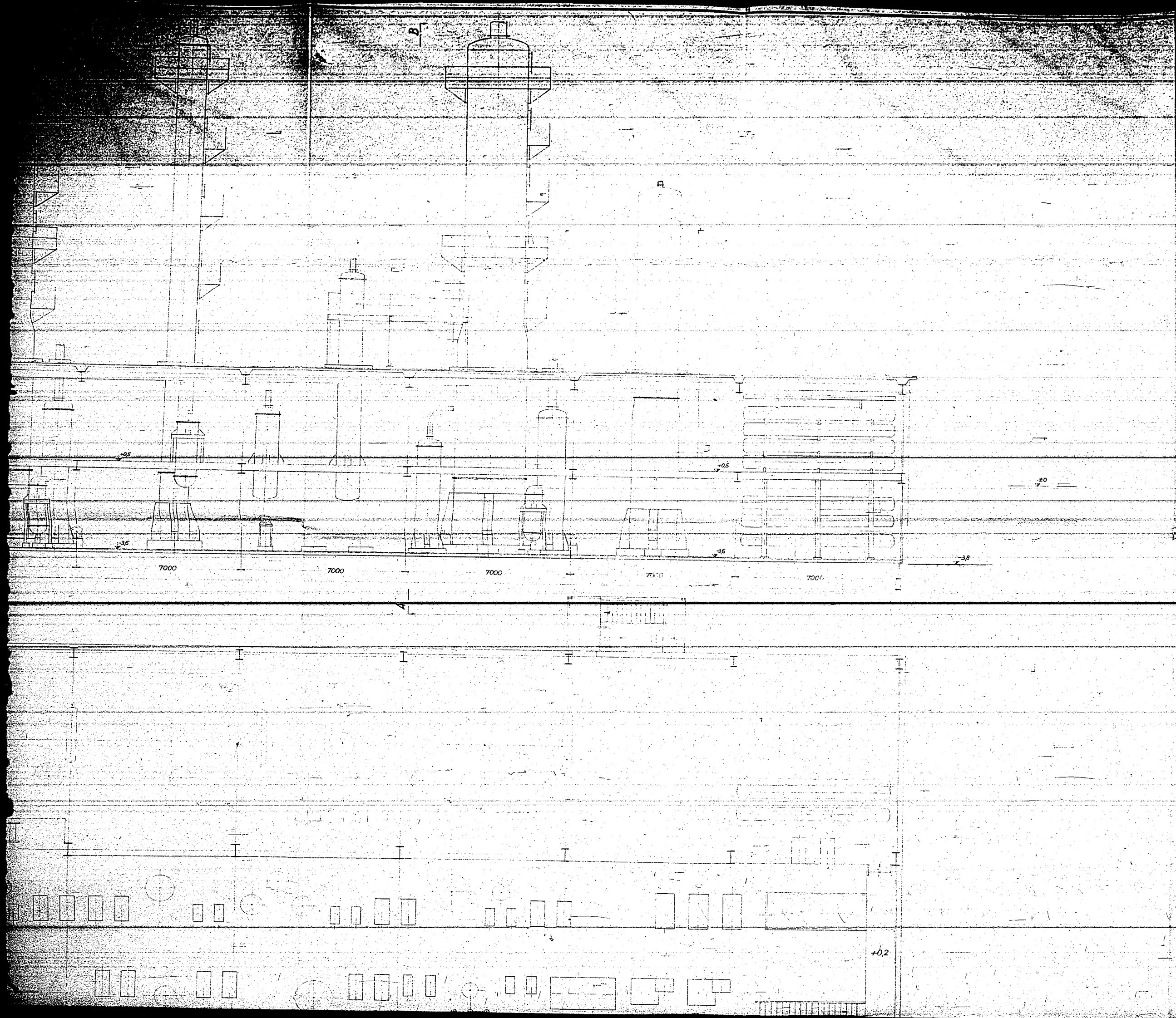
A

9000
23540
9000

7000 7000 7000 7000 7000 7000 7000 7000 7000

405

436

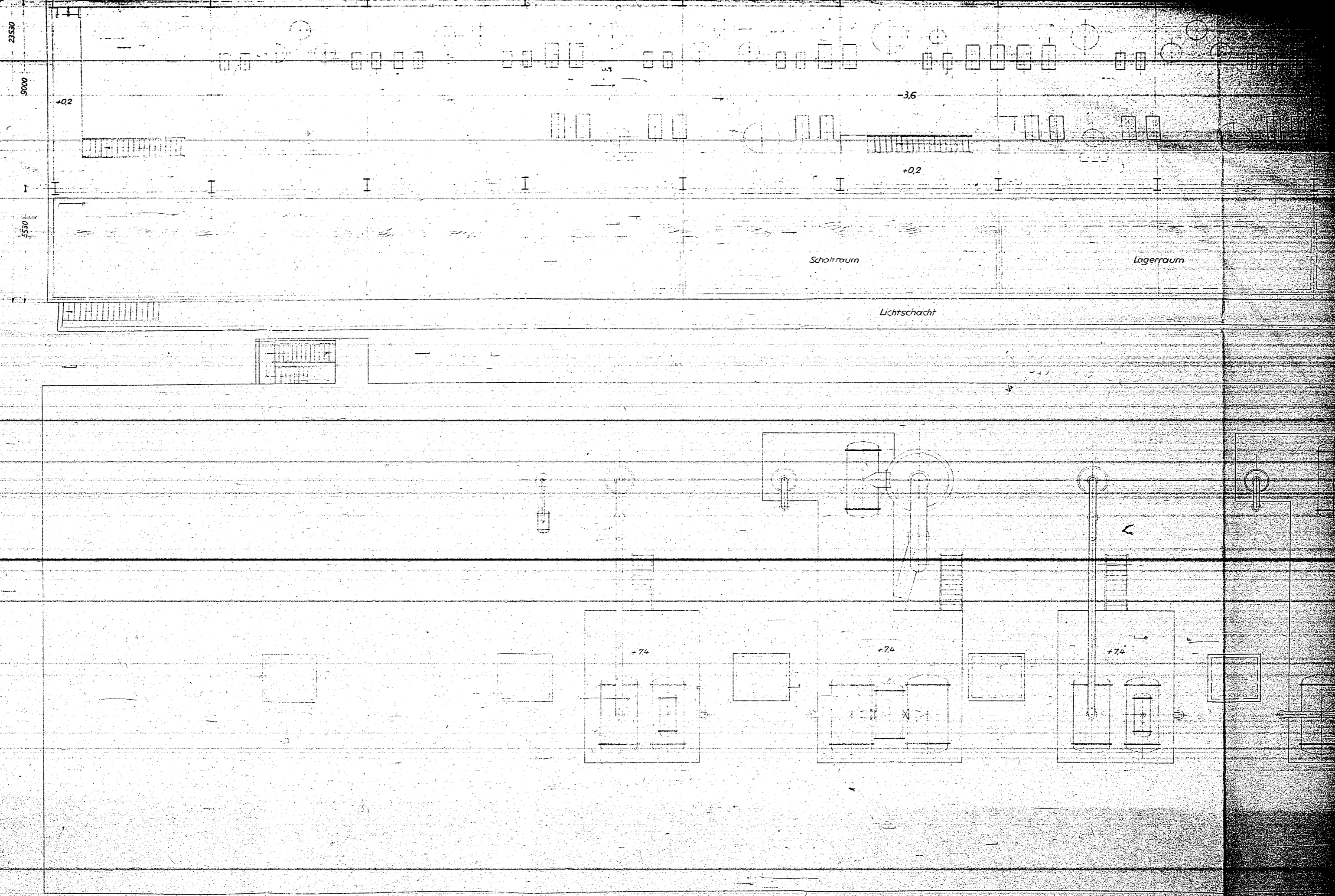


Schnitt A-B nach Zeichnung L5123-1

M. 1:2000.

Benzol-Str.

B



23530
9000
+0.2
5530

-3.6

+0.2

Schlafraum

Logerraum

Lichtschacht

+7.4

+7.4

+7.4

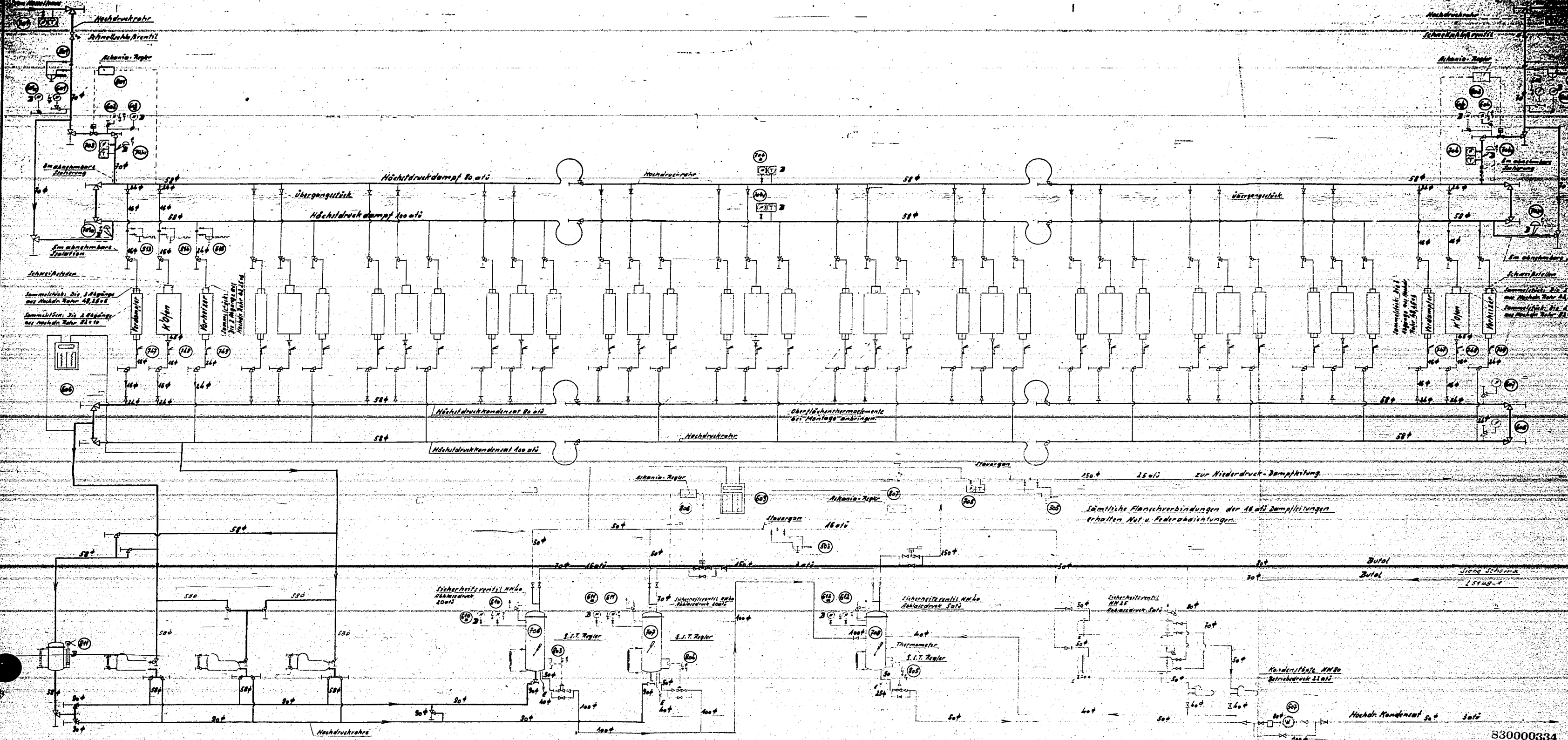
C

Anderungen

Lu 166

Betrieb Butadien-Destillation

Gegenstand Gesamtanordnung der Butadien-Destillation



- 1. Entsp. Behälter App. Nr. 136
Inhalt: ...
Zeichnung: F
- 3. Kondensatbehälter App. Nr. 105-107
Leistung: ...
Zeichnung: F
- 2. Hochdruck-Entspannungbehälter App. Nr. 137/138
Gesamtkapazität: ... m³
Zeichnung: F
- 1. Niederdruck-Entspannungbehälter App. Nr. 139
Gesamtkapazität: ... m³
Zeichnung: F
- 2. Zulieferwärmer App. Nr. 101/102
Zeichnung: F

830000334
 2078-83
 30/4.03

Sämtliche Hochdruckrohre nach Hochdrucklagerliste

NW 16	nach Lager Nr. 1 280 002
" 24	" " " 1 280 003
" 58	" " " 1 280 007
" 70	" " " 1 280 008
" 90	" " " 1 280 009

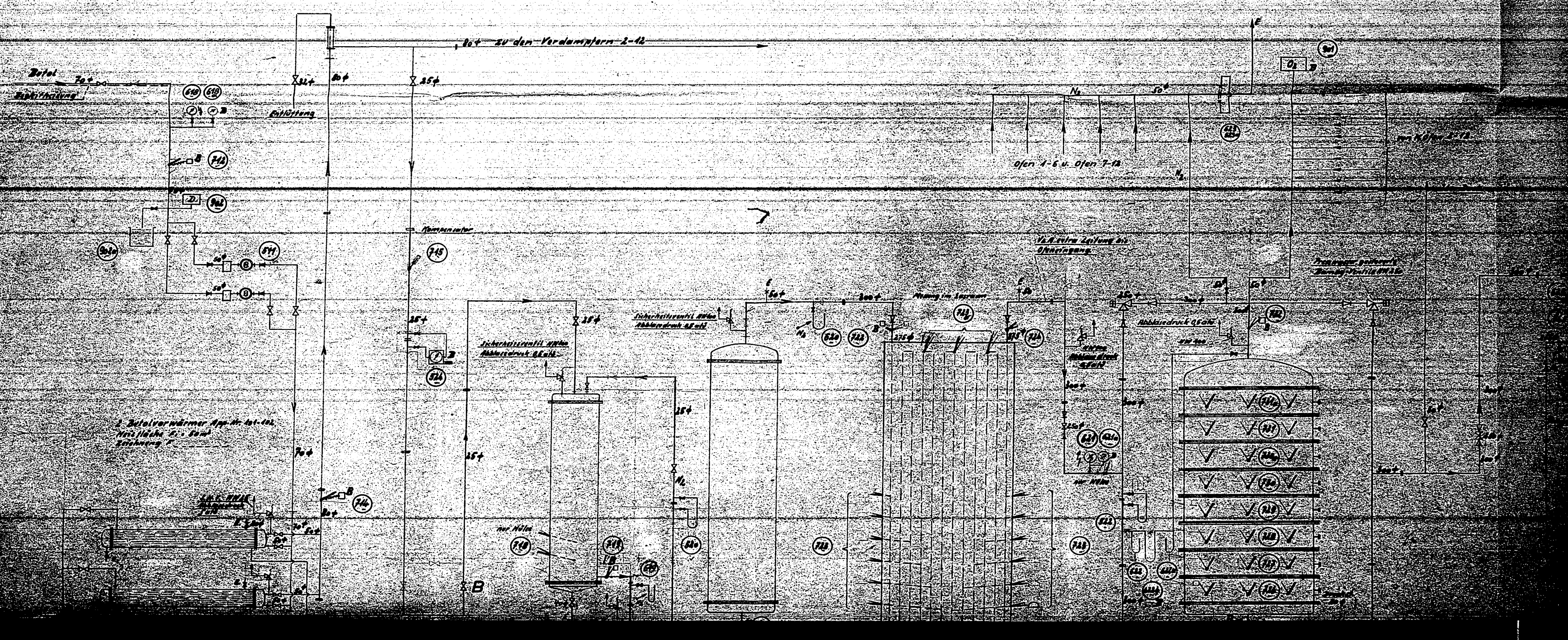
Bestell Nr.	Bestell Nr.	Bestellung	Besteller	Jahr
41 467				1941
Polysystem Einheitsbohrung		Druckdruck	mit	Probendruck
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein				
L 13414				2

11 Verdampfer App. Nr. 051-050 u. App. Nr. 228, 229
 Heizfläche Fa = 42 m²
 Zeichnung F

12 Elektr. Vorwärmer App. Nr. 051-050 u. App. Nr. 228, 229
 Heizfläche Fa = 260 m² (Aschw.)
 Zeichnung F 16799-2

13 Vorwärmer App. 051-60 u. App. Nr. 228, 229
 Heizfläche Fa = 150 m²
 Zeichnung

14 Kontaktsiem. App. Nr. 051-050 u. App. Nr. 228, 229
 Heizfläche Fa 200 m² Kontaktsiem. Kopf (20 m²)
 Zeichnung F

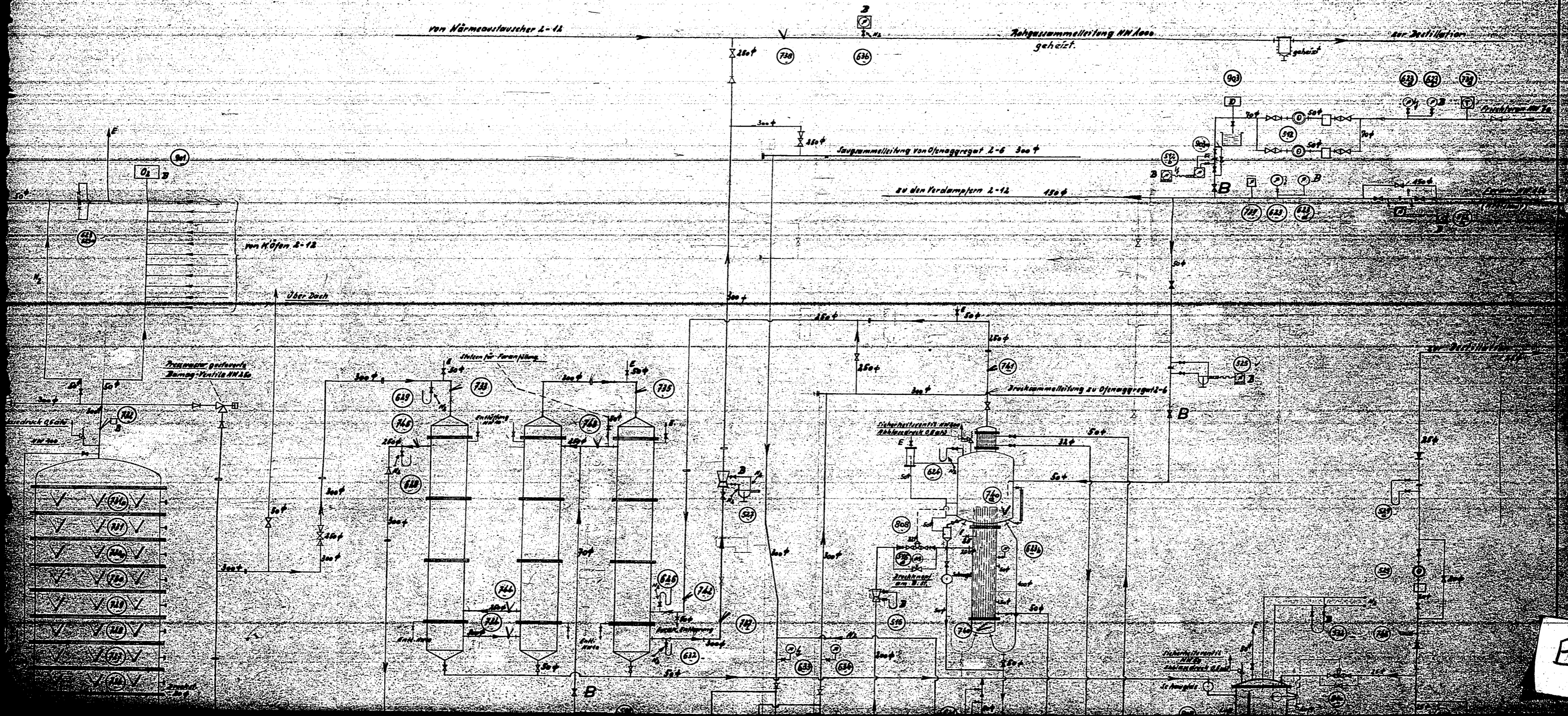


A

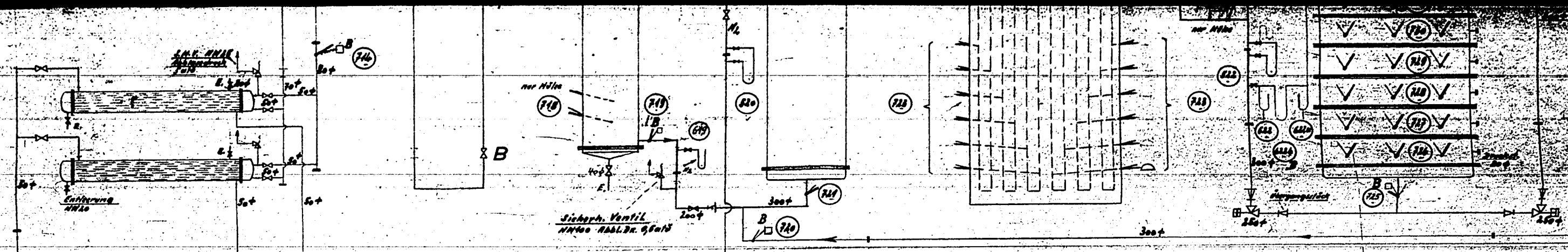
36 Wärmeaustauscher App. Nr. 071-080 u. App. Nr. 212-217
 Heizfläche Fa = 135 m²
 Zeichnung F 14752-1

12 Kontaktöfen App. Nr. 021-030 u. App. Nr. 222, 223
 Heizfläche Fa = 300 m² Kontaktvol. 2010 (22 m³)
 Zeichnung F

18 Furan-Verdampfer App. Nr. 041-050 u. App. Nr. 216, 217
 Heizfläche Fa = 25 m²
 Zeichnung F 14751-1



B



Kondensat zum Verdampferhalter
 Siehe Schema L 1344ka-2

Bei 4 Kontaktfolien App. Nr. 029 erhält jeder Schuß 3 Thermoelementenanschlüsse
 11 Kontaktfolien App. 0 22-025, die oberen u. unteren 3 Schüsse je 3 Thermo-
 elementenanschlüsse, und die mittleren Schüsse je 1 Thermoelement-
 anschluss

Von Verdampferanlage
 1. Schema L 1344ka-2

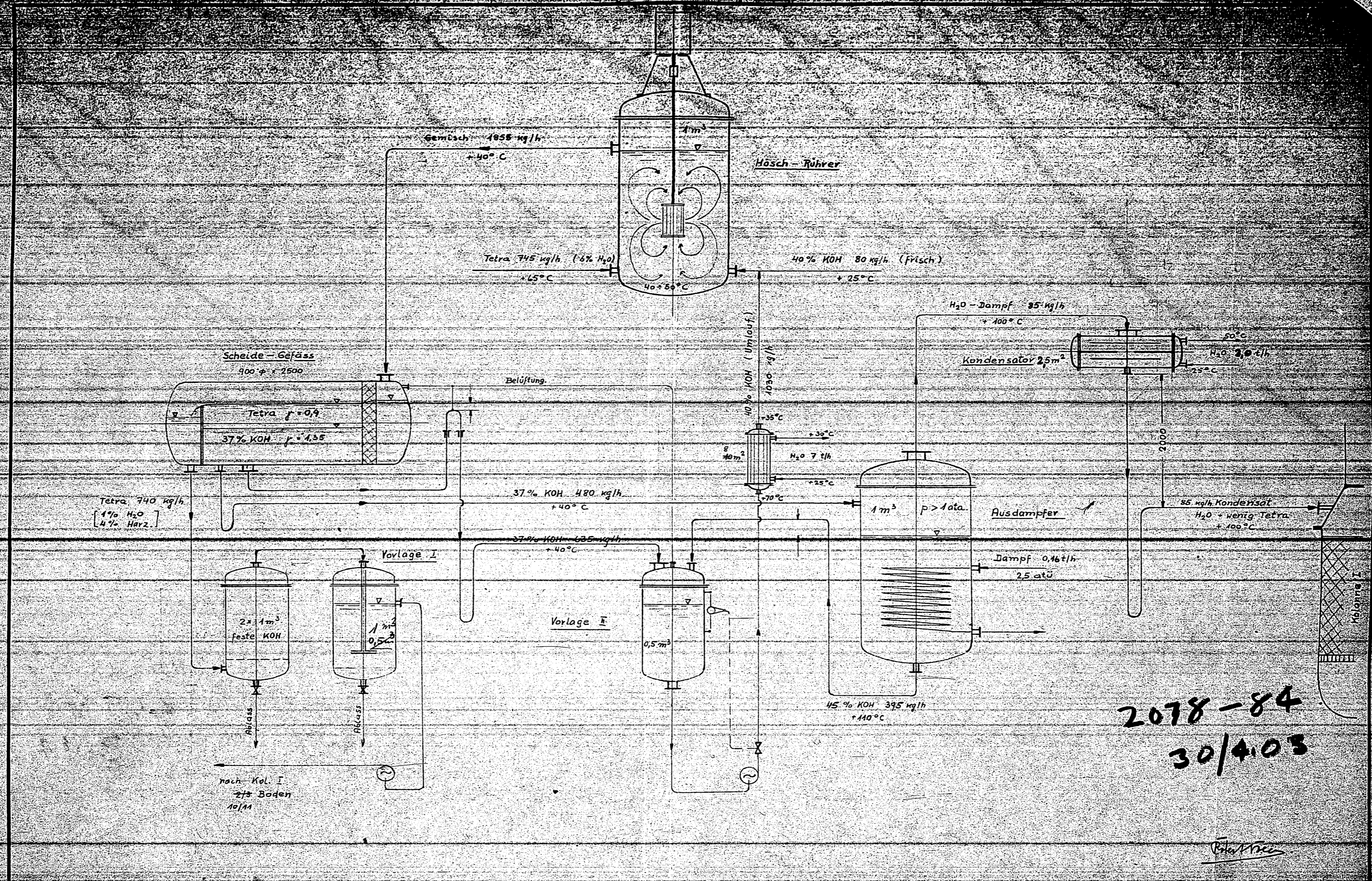
Dampf 18at5	
Dampf 2,8at5	150t
Kondensat	100t
Stickstoff	20t
Luft	22t
Wasser	100t
Abwasser	150t

B - Bedienungsstand

Fahrweise:

- I. Butol + Kreislauffuran (ohne Frischfuran)
- II. Frischfuran + Kreislauffuran (ohne Butol)

C



2078-84
30/4.03

Handwritten signature

200000336

(D.) Isobutylene Manufacture

2078

30/4.03

Ludwigshafen

Zur Darstellung des klopffesten Treibstoffes ET 100 (Iso-Oktan) soll in Oppau eine Anlage für eine Jahresleistung von 4000 Tonnen erstellt werden. Als Ausgangsprodukt dient der bei der Isobutyl-Destillation anfallende Isobutylalkohol. Die Arbeitsweise zerfällt in 4 Einzelstufen.

Einzelbeschreibung

1. Stufe: Isobutylendarstellung

Isobutylalkohol wird auf etwa 300°C überhitzt und dann in einem Kontaktofen in Isobutylene und Wasser gespalten; der Prozeß verläuft bei etwa 5 Atmosphären, sodaß das Isobutylene nach einer Wasserkühlung bereits flüssig anfällt.

Isobutylalkohol: Siedepunkt $106 - 108^{\circ}\text{C}$, spez. Gewicht 0,809

Isobutylene: " " $- 6^{\circ}\text{C}$, " " 0,600 (bei 0°)

2. Stufe: Polymerisation

Das flüssige Isobutylene wird bei 15-20 Atm. und $150-200^{\circ}\text{C}$ über einen Polymerisationskontakt geschickt; dabei entsteht ein Gemisch von etwa 80 % Diisobutylene und 20 % Triisobutylene, während ein Teil des Isobutylens unverändert bleibt. Das heiße Gemisch geht unmittelbar durch eine Druckkolonne, in der das Isobutylene abgetrieben wird und dann durch eine zweite Kolonne, in der Di- und Triisobutylene getrennt werden.

Diisobutylene: Siedepunkt $101-105^{\circ}\text{C}$, spez. Gewicht 0,725

Triisobutylene: " " $175-180^{\circ}\text{C}$, " " 0,780.

3. Stufe: Hydrierung

Das Diisobutylene wird bei 200 Atm. Wasserstoff über einen Hydrierungskontakt geschickt und bei etwa 180°C zu Iso-Oktan hydriert.

Iso-Oktan: Siedepunkt $99 - 100^{\circ}\text{C}$, spez. Gewicht 0,701

4. Stufe: Krackung

Das in der 2. Stufe anfallende Triisobutylene wird nochmals gekrackt in Isobutylene und Diisobutylene, ein Rest bleibt unverändert. Die Apparatur entspricht der in der 1. Stufe beschriebenen Alkoholapparatur.

15 2078-86
30/4103

000337

Betriebsbeschreibung der Isobutylöl - Destillation

Für die Aufarbeitung eines Gemisches von Alkoholen, das bei der katalytischen Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff in einer Menge von 150 cbm/Tag gewonnen wird, soll im Bereiche der I.G. Farbenindustrie AG., Werk Oppau, Bau Op. 700, eine Destillationsanlage sowie ein Tanklager erstellt werden.

Die Anlage gliedert sich in 7 kontinuierlich arbeitende Kolonnen, einer Blasendestillation bestehend aus 5 Blasen, 4 Zentrifugen und einem Tanklager zur Lagerung der Roh-, Zwischen- und Fertigprodukte. Der Flammpunkt der verschiedenen Produkte liegt unter 21° C. Sämtliche Produkte sind mit Wasser mischbar.

Einzelbeschreibung:

Kolonne Nr. 1 (Stabilisierung)

Das Rohöl, spez. Gewicht bei 15° C = 0,866, lagert in den beiden Tanks 1 und 2 (je 500 cbm). Durch eine Förderpumpe wird das Rohöl auf 10-15 Atm. gedrückt und in erwärmtem Zustande einer unter 10-15 Atm. arbeitenden Druckkolonne zugeführt. Das Kopfprodukt ist ein leichtsiedender Ather, der in den beiden Tanks Nr. 3a und 3b (je 50 cbm) gelagert wird. Das von dem Ather befreite Rohöl wird in entspanntem Zustand und ohne Vorwärmung der

Kolonne Nr. 2 (Methanolabtreibung)

zugeführt. Das Kopfprodukt der Kolonne ist rohes Methanol, spez. Gewicht bei 15° C = 0,789 - 0,800, und geht zu dem Behälter. Der Rückstand besteht aus wasserhaltigem Öl und ölhaltigem Wasser. Diese beiden Produkte werden in einem Abscheider getrennt. Das wasserhaltige Öl geht in den Tank 6 (200 cbm); das ölhaltige Wasser in den Tank 7 (200 cbm). Seitlich dieser Kolonne wird ein Produkt entnommen, das in einer besonderen Hilfskolonne Nr. 2a rektifiziert wird.

Kolonne Nr. 2a (Isobutyron-Kolonne)

Das anfallende Kopfprodukt geht zur Hauptkolonne zurück. Das Rückstandprodukt teilt sich wiederum in 2 Schichten: in Isobutyron das in Tank 5 (200cbm) und wasserhaltiges Öl das in Tank 6 (200cbm)

gelagert wird.

860000338

Kolonne Nr. 3 (Methanolentwässerung)

Das rohe Methanol in Tank 4 enthält benziniertige Kohlenwasserstoffe, die durch Zusatz von Wasser und nachfolgendem Zentrifugieren gewonnen werden. Das eine Separierungsprodukt - gelbes Öl - geht dann in Tank 14 (100 cbm). Das wasserhaltige Methanol wird aus den Behältern 15 und 16 (je 50 cbm) nach Vorwärmung der Kolonne Nr. 3 zugeführt und zerlegt in reines Methanol, das als Kopfprodukt anfällt und in Tank 12 (500 cbm) gesammelt wird, sowie in Wasser, das im Kreislauf - über den Behälter 17 (100 cbm) - weiterhin dem rohen Methanol (Kolonne 2) zugesetzt wird.

Kolonne Nr. 4 (Ölentwässerung)

Das in Tank 6 lagernde wasserhaltige Öl wird nach Vorwärmung der Kolonne Nr. 4 zugeführt. Das Kopfprodukt - Methanolnachlauf - geht in die Rohprodukt-Tanks 1 und 2 zurück.

Durch eine seitlich der Kolonne angebrachte Hilfsapparatur, bestehend aus Wärmeaustauscher, Kühler und Abscheider, wird eine Kreislaufentwässerung durchgeführt. In einem Abscheider trennt sich das Produkt in 2 Schichten: einer oberen Schicht, die in die Kolonne zugeführt wird; einer unteren Schicht, die als ölhaltiges Wasser dem Tank 7 zugeleitet wird.

Der Rückstand (1) dieser Kolonne ist wasserfreies Öl und kommt in den Tank 8 (200 cbm).

Kolonne Nr. 5 (Wasserentölung)

Das Rohprodukt für diese Kolonne wird aus Tank 7 nach Vorwärmung der Kolonne 5 zugeführt. Das Kopfprodukt ist wiederum Methanolnachlauf und wird in die Rohprodukt-Tanks 1 und 2 zurückgeleitet. Der Rückstand ist Wasser und geht in die Kanalisation.

Als Seitenprodukt der Kolonne wird eine Propylfraktion entnommen, welche dem Behälter 13 (100 cbm) zugeführt wird.

Durch eine Zwischenentwässerung und nachfolgenden Abscheider werden zwei Produkte erhalten, von denen das eine - ölwasserhaltig - nach Tank 6 und das andere - wasserölhaltig - in die Kolonne zurückgeführt wird.

Kolonne Nr. 6 (Isobutylabtreibung)

Aus dem Tank 8 wird der Rückstand 1 entnommen und nach Vorwärmung

in der Kolonne Nr. 6 fraktioniert. Das Kopfprodukt ist ein Vorlauf der nach dem Tank 6 zurückgeht. Der Rückstand (2) wird nach Behälter 9 befördert und in einer Blasendestillation auf höhere Alkohole destilliert.

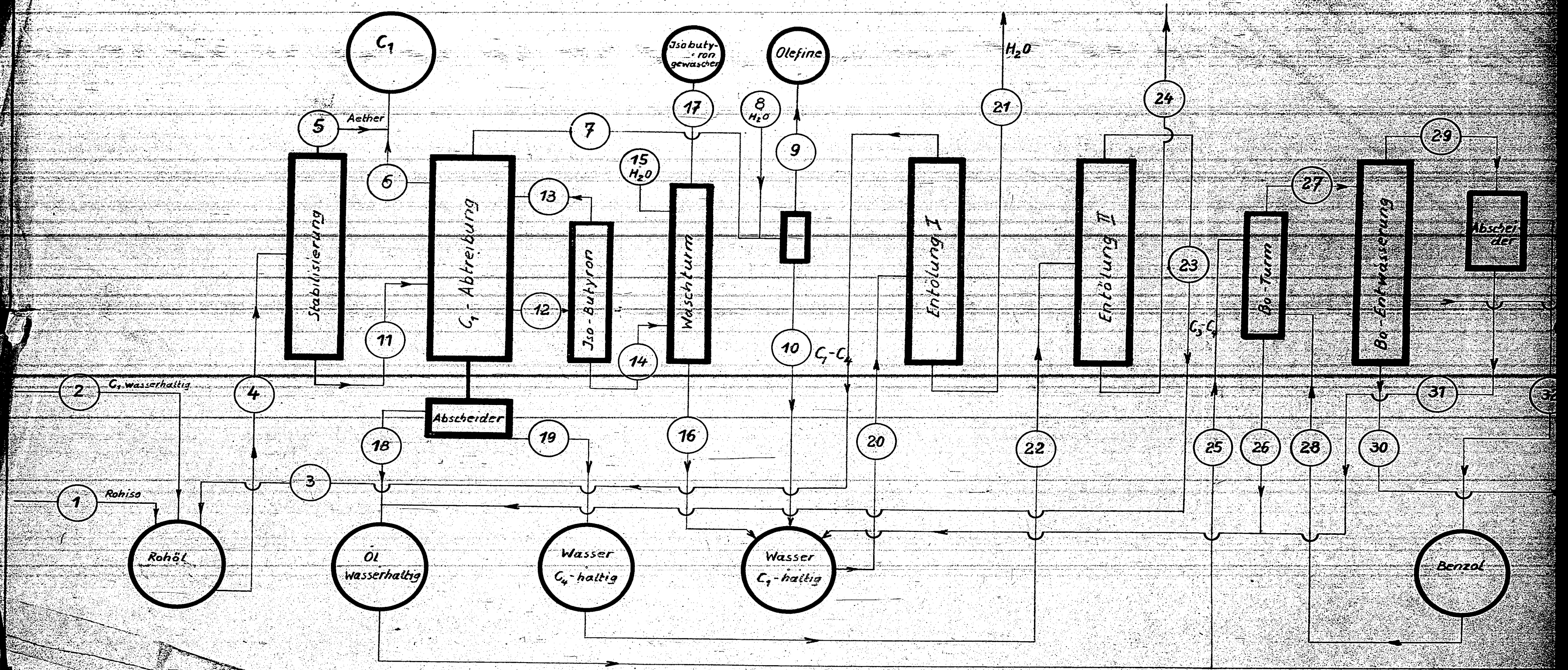
Als Seitenprodukt der Kolonne fällt der Isobutylalkohol rein an der in Tank 10 (200 cbm) gelagert wird.

Blasendestillation

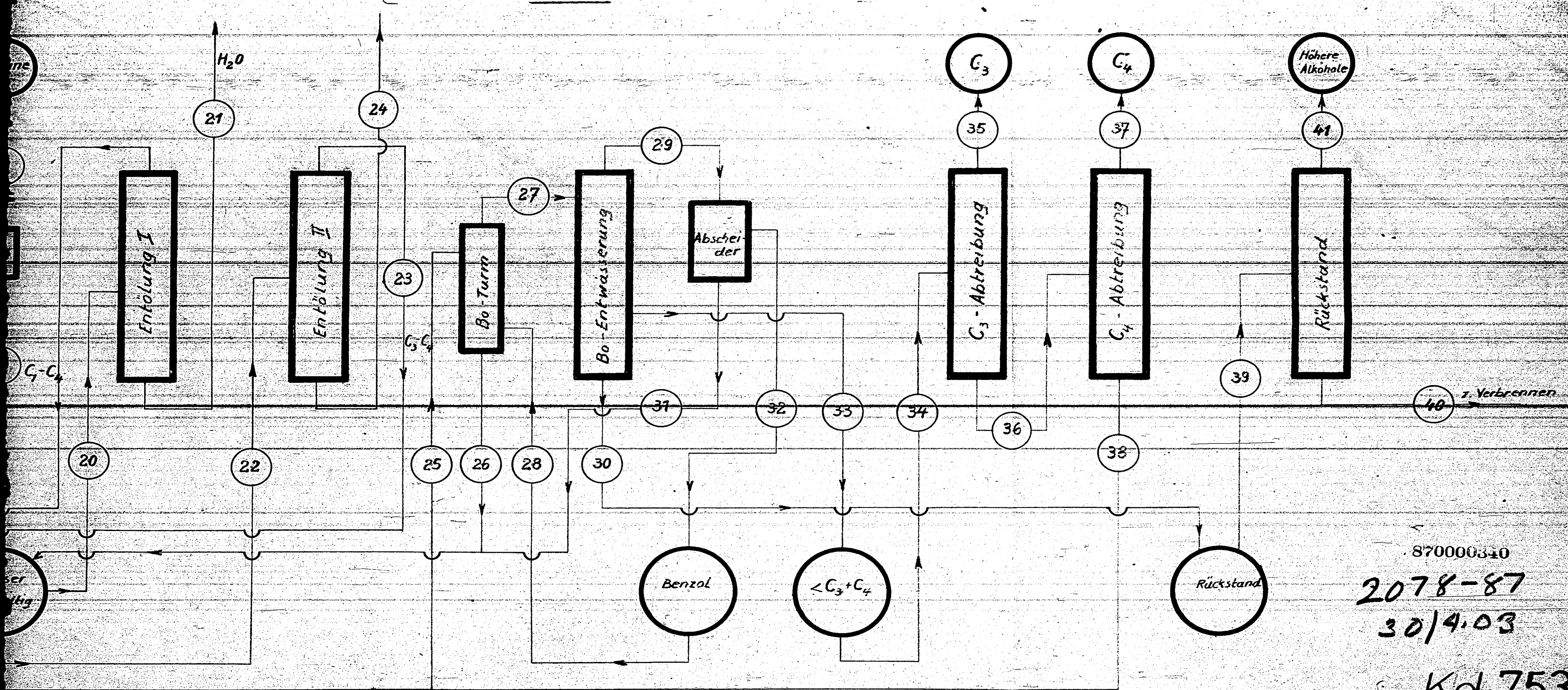
Zur Aufstellung gelangen 2 Blasen zu 30 cbm und 3 Blasen zu 10 cbm Inhalt. In den Blasen 1 und 2 wird die wasserhaltige Isobutyronfraktion unter Zusatz von Benzin entwässert und auf reines Isobutyron destilliert.

In der Blase 3 wird analog der Propylalkohol destilliert und in der Blase 4 werden aus dem Rückstand 2 die höher siedenden Alkohole (Amyl-, Hexyl- und Heptyl) destilliert.

Isobutyldestillation
Werk Ost



Isobutyldestillation
Werk Ost



870000310

2078-87

30/4.03

ie Kd 753

24 5 39

1	N 8844-1
2	N 8844-2
3	N 8844-3
4	N 8844-4
5	N 8844-5
6	N 8844-6
7	N 8844-7
8	N 8844-8
9	N 8844-9
10	N 8844-10
11	N 8844-11
12	N 8844-12
13	N 8844-13
14	N 8844-14
15	N 8844-15
16	N 8844-16
17	N 8844-17
18	N 8844-18
19	N 8844-19
20	N 8844-20
21	N 8844-21
22	N 8844-22
23	N 8844-23
24	N 8844-24
25	N 8844-25
26	N 8844-26
27	N 8844-27
28	N 8844-28
29	N 8844-29
30	N 8844-30
31	N 8844-31
32	N 8844-32
33	N 8844-33
34	N 8844-34
35	N 8844-35
36	N 8844-36
37	N 8844-37
38	N 8844-38
39	N 8844-39
40	N 8844-40
41	N 8844-41
42	N 8844-42
43	N 8844-43
44	N 8844-44
45	N 8844-45
46	N 8844-46
47	N 8844-47
48	N 8844-48
49	N 8844-49
50	N 8844-50
51	N 8844-51
52	N 8844-52
53	N 8844-53
54	N 8844-54
55	N 8844-55
56	N 8844-56
57	N 8844-57
58	N 8844-58
59	N 8844-59
60	N 8844-60
61	N 8844-61
62	N 8844-62
63	N 8844-63
64	N 8844-64
65	N 8844-65
66	N 8844-66
67	N 8844-67
68	N 8844-68
69	N 8844-69
70	N 8844-70
71	N 8844-71
72	N 8844-72
73	N 8844-73
74	N 8844-74
75	N 8844-75
76	N 8844-76
77	N 8844-77
78	N 8844-78
79	N 8844-79
80	N 8844-80
81	N 8844-81
82	N 8844-82
83	N 8844-83
84	N 8844-84
85	N 8844-85
86	N 8844-86
87	N 8844-87
88	N 8844-88
89	N 8844-89
90	N 8844-90
91	N 8844-91
92	N 8844-92
93	N 8844-93
94	N 8844-94
95	N 8844-95
96	N 8844-96
97	N 8844-97
98	N 8844-98
99	N 8844-99
100	N 8844-100

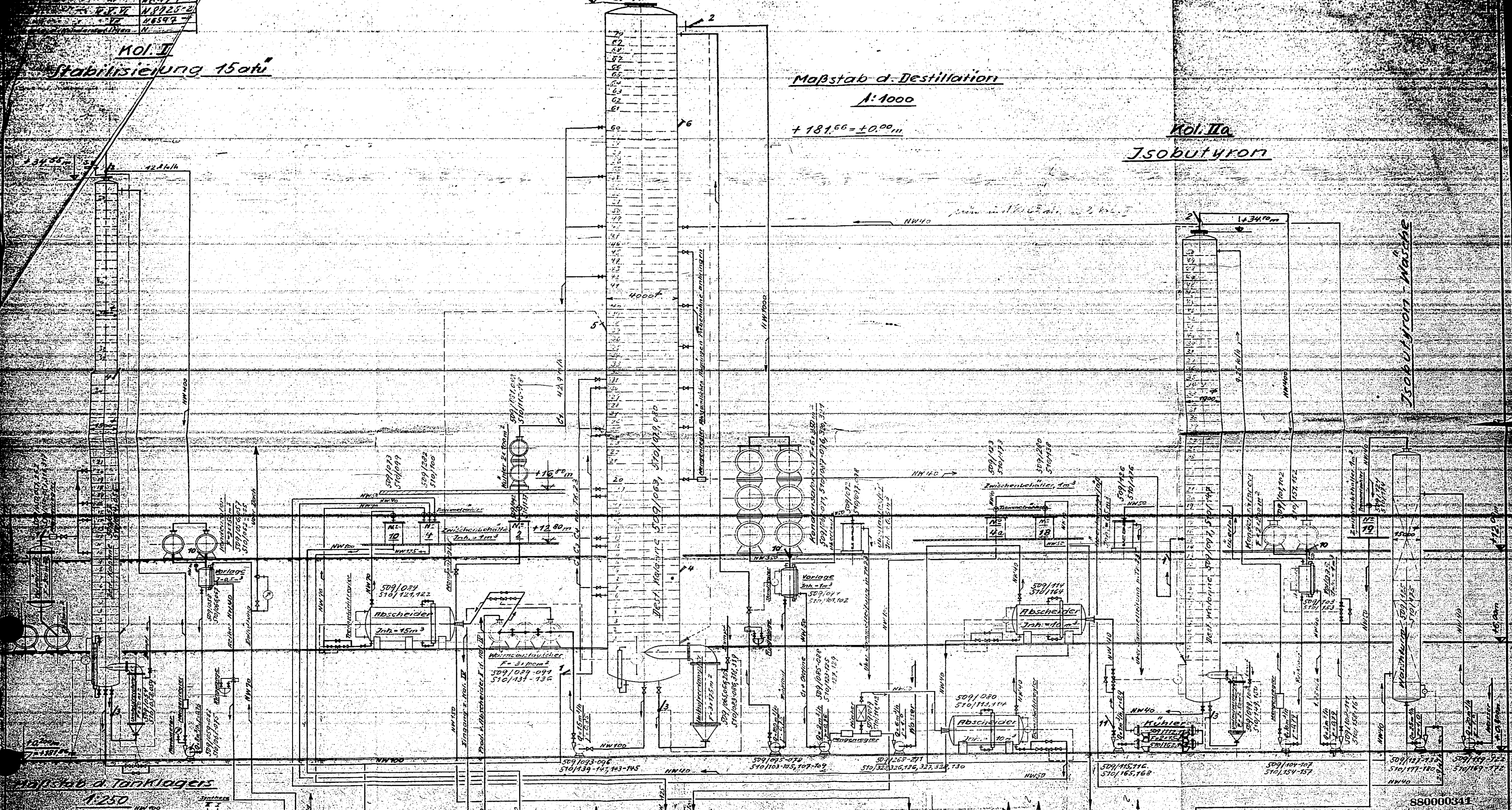
Kol. I
Stabilisierung 15atü

Kol. II
Methanol-Abtreibung
+ 45,29m

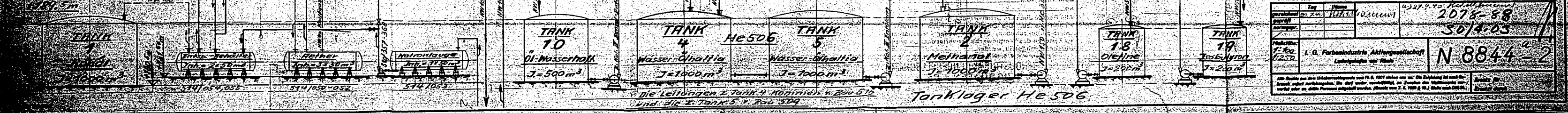
Maßstab d. Distillation
N: 1000
+ 181,66 ± 0,00m

Kol. III
Isobutyron

Isobutyron-Wäsche



Maßstab d. Tanklagers
1:250



Die Leitungen z. Tank 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 sind die z. Tank 15 v. Bau 354

880000341	
2078-88	
30/4-03	
N 8844-2	
I. & O. Fortbestandliche Abfertigung	
Lagerung und Tank	
Alle Rechte an den Zeichnungen sind dem I. & O. Fortbestandliche vorbehalten. Die Zeichnung ist nur für den Zweck und unter der Bedingung der Verwendung im Rahmen der Abfertigung gültig. Nachdruck ist ohne schriftliche Genehmigung des I. & O. Fortbestandliche verboten. (Stand vom 1.1.1988)	

890000342

(E) Oxo Process and Related
Process

2078

30/4103

Ludwigshafen

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne
des § 1 des Gesetzes über den Schutz des
Geheimnisses vom 11. April 1939.
2. Weitergabe an Dritte ist ohne Erlaubnis
des Absenders untersagt.
3. Die Weitergabe an den Empfänger
des Empfängers unter geheimerem Verbleib.

2078-89

30/403

890000343

Aktennotiz

Über Telefongespräch mit Herrn Direktor Dr. Schneider, Leuna Werke
vom 19.11.43, betr. mein Schreiben vom 16.11.43.

Die Oxo-Anlage Leuna wird in den nächsten Tagen angefahren.
In ihr können niedere Aldehyde nicht hergestellt werden, weil
sie als Rohstoffe das gelbe Öl aus der Isobutyl-Synthese und
neutrales Öl von der Carbonäure-Synthese benutzt. Aber selbst
wenn Rohstoffe für die Herstellung niederer Aldehyde zur Verfü-
gung ständen, können diese nach den Leunaer Erfahrungen nicht
isoliert werden, weil sie wohl unter Einwirkung von Kobalt-Car-
bonyl sofort polymerisieren. Die in der Oxo-Synthese zu gewinnen-
den Aldehyde sind nach Leunaer Erfahrungen größten Teils ver-
zweigt, so dass auch aus diesem Grunde nicht von vorn herein
feststeht, ob sie brauchbar sind. Aus allen diesen Gründen schei-
det die Verwendung der Leunaer Anlage für den in meinem Schreiben
vom 16.11.43 genannten Zweck aus. Herr Dr. Schneider möchte des-
halb auch nicht, dass sie gegenüber dem Munitionministerium
erwähnt wird.

Die oben erwähnten Gründe machen es auch wahrscheinlich, dass die
Ruhrechemie uns die gewünschte Aldehyde nicht liefern kann. Um
uns aber nicht mit dem Odium einer Ablehnung ohne nähere Prüfung
zu belasten, hält es Herr Dr. Schneider für richtig, wenn wir uns
von der Ruhrechemie Proben der Aldehyde geben lassen und unsere
Stellungnahme von deren Beurteilung abhängig machen.

Dr. Krei/op. 51/H, den 22.11.43

Ø Herrn Direktor Dr. Müller-Gunredt
" Dr. Gg. Pfeleiderer u. Herrn Dr. Sachse,
" " Plerch u. Herrn Dr. Lorenz.

2078-90 B 466

30/4.03

900000344

Betr.: Synthese der Adipinsäure durch Einwirkung von Kohlenoxyd
auf cyclische Äther, Lactone und Diöle.

(Zeit von Januar 1941 - Januar 1942)

Bericht der Herren Dr. KRÖPER
Dr. PISTOR
Dr. GELBERT
Dr. WEISSBARTH

vom 28. Februar 1942.

2078
Dr. Pistor
z. Verbleib

900000345

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN AM RHEIN.

Synthese der Adipinsäure durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf
cyclische Äther, Lactone und Diöle.

Bericht Dr. KRÖPER, Dr. PISTOR, Dr. GELBERT und Dr. WEISSGARTH
(Januar 1941 - Januar 1942)

28.2.1942.

Synthese der Adipinsäure durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf cyclische Äther, Lactone und Diole.

(Zusammenfassender Bericht)

Bei der Weiterverfolgung der Arbeiten über die Einwirkung von Metallcarbonylen bzw. der carbonylbildenden Metalle sowie ihrer Verbindungen und Kohlenmonoxyd auf organische Verbindungen war von Dr. REPPE gefunden worden, dass bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Tetrahydrofuran in Gegenwart von Nickeljodid und Wismutjodid Adipinsäure in einer Ausbeute bis zu 65% entsteht, neben Valeriansäure, deren Entstehung man der Decarboxylierung zuschrieb und Valerolacton durch partielle Umsetzung von Tetrahydrofuran mit Kohlenoxyd. Eine grosse Anzahl Versuche mit anderen Aktivatoren erreichte diesen Umsatz bei weitem nicht. Die Arbeiten wurden bei diesem Stand von Dr. PISTOR und später von Dr. WEISSBARTH und Dr. GELBERT fortgeführt und erstreckten sich auf folgende Versuchsreihen:

A) Diskontinuierliche Versuche.

I. Untersuchungen über die Katalysatoren.

1.) Versuche mit Ni und Ni-Verbindungen als Katalysator.

- a) Jodmenge
- b) Nickelmenge
- c) Art des Nickelzusatzes
- d) Klärung der wechselnden Reproduzierbarkeit.

2.) Aktivierung der Reaktion durch Wismut-Verbindungen.

3.) Aktivierung der katalytischen Wirkung des Nickels durch andere Elemente und deren Verbindungen

- a) Nickelverbindungen $Ni(CN)_2$, $Ni(OH)_2$, NiS , Ni -vanadat, organ. Ni -verbindungen.
- b) Elemente der 5. Gruppe des period. Systems.
- c) Se , Mn -Oxyd auf Träger
 Hg -Salze, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CaO , MgO , Palladium
 Cu , Sn , NH_4 , Be
- d) Jodverbindungen (JCl_3 , JCN), organisch gebundenes Jod (Phenyljodidchlorid, Jodosobenzol).

4.) Ersatz des Nickels durch andere carbonylbildende Metalle

- a) Kobalt
- b) Eisen, Mo , W .

5.) Ersatz des Jods durch andere Halogene

- a) Brom (als Brombenzol, $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5$)
- b) Chlor (Chlorbenzol, NiCl_2)

II. Varyierung der Reaktionsbedingungen.

900000347

- 1.) Wassermenge
- 2.) Wasserfreies Arbeiten
- 3.) Versuche mit Butadien
- 4.) Einfluss der Temperatur
- 5.) Einfluss des Druckes
- 6.) Änderung des pH
- 7.) Zusatz von Fremdgasen.

III. Aufklärung der Nebenreaktionen.

- 1.) Die Konversion $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$
- 2.) Die Valeriansäurebildung
 - a) Decarboxylierung
 - b) Hydrierung der Lactone (Vergiftungsversuche)
- 3.) Die "Lacton"-fraktion
 - a) δ - und γ -Valerolacton
 - b) Anhydride der Äthylbernsteinsäure und Methylglutarsäure
- 4.) Umsetzung von δ -Valerolacton und 1,4- sowie 1,3-Butandiol mit CO.

B) Kontinuierliche Versuche im Rieselfverfahren. Katalysatoren und Reaktionsbedingungen.

C) Regenerierung des Jods

- 1.) durch Rückführung des Nickeljodids.
- 2.) durch Bindung des Jods an Kupfer, Wiederaustreiben des Jods und Rückführung in die Reaktion.

A) Katalysatoren.

Von allen Bearbeitern wurde erneut Ni und Ni-Verbindungen bei Gegenwart von Jod als bester Katalysator für die Adipinsäuresynthese bestätigt¹⁾. Die unterste Grenze der Jodkonzentration beträgt etwa 1,5%²⁾. Darunter sinken die Ausbeuten rapid ab. Es genügt die dem Jod äquivalente Menge Nickel, doch scheinen Spuren von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ oder Ni die Reaktion wesentlich zu begünstigen²⁾. Die Ergebnisse sind jedoch äusserst schwer zu reproduzieren und die erzielten Umsätze schwanken bis zu 80%. Wichtig bei dem Verlauf der Reaktion ist der Zustand des metallischen Nickels oder die Art der Nickelverbindung. Mit Nickelchlorid als Zusatz kann bei einer Nickelkonzentration von 2% ber. auf Tetrahydrofuran die Reaktion besser reproduziert werden. Die schlechte Reproduzierbarkeit der Versuche kann durch Einstellung einer bestimmten Lage des Gleichgewichts $\text{Ni} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4$ beseitigt werden³⁾. Der Zusatz von Wismut als Metall oder in Form von Wismutjodid oder Oxyjodid beseitigt die schlechte Reproduzierbarkeit weitgehend⁴⁾.

Versuche durch andere Nickelverbindungen in Verbindung mit Jod höhere Umsätze zu erreichen, führten nicht zum Ziel⁵⁾.

Der Zusatz von Elementen der 5. Gruppe und deren Verbindungen ausser Wismut, wie Phosphor, Arsen, Vanadium, brachte keine Aktivierung⁶⁾.

Auch die Prüfung einer Reihe von Verbindungen anderer Elemente, wie Selen, Mn, U, Pd, Wo, V_2O_3 , Cr, Pb, Cu, Cr bes. ^{deren} Oxyde, brachte kein positives Ergebnis⁷⁾.

Auch Jodverbindungen, wie JCl_3 und JCN sowie organisch gebundenes Jod, Phenyljodidchlorid, Jodosobenzol, zeigten keine verbessernde Wirkung auf den Katalysator⁸⁾.

Andere carbonylbildende Metalle, wie Kobalt und Eisen, zeigten wesentlich niedrigere Ausbeuten als Ni⁹⁾.

Verwendet man anstelle von Jod oder dessen Verbindungen Brom, Bromide oder Chloride, so ist der Umsatz niedriger als mit Jod

-/-

1) Ber. Dr. PISTOR, S. 4, Tab. 1-3; Ber. Dr. WEISSBARTH S. 3; Ber. Dr. GELBERT S. 1.

2) Ber. Dr. WEISSBARTH S. 3.

3) Ber. Dr. WEISSBARTH S. 4; Ber. Dr. PISTOR S. 4.

4) Ber. Dr. PISTOR S. 3, Tab. 2, 5, 6 u. 10-15; Ber. Dr. WEISSBARTH; Ber. Dr. GELBERT

5) Ber. Dr. PISTOR S. 5, Tab. 4; Ber. Dr. GELBERT S. 1, Tab. 1.

6) Ber. Dr. GELBERT S. 1; Ber. Dr. PISTOR S. 3, Tab. 1.

7) Ber. Dr. GELBERT S. 1, Tab. 1 u. 2; Ber. Dr. PISTOR S. 3.

8) Ber. Dr. GELBERT S. 2, Tab. 1.

9) Ber. Dr. GELBERT S. 2, Tab. 1; Ber. Dr. PISTOR S. 15, Tab. 23 u. 24.

bzw. Jodiden¹⁰⁾ nur in einem Falle gelang es, einen Umsatz von 60% zu erreichen¹¹⁾ bei Verwendung von Brombenzol und $HgCl_2$ ¹²⁾.

B) Reaktionsbedingungen

Das Ziel der Variierung der Reaktionsbedingungen war die Erhöhung der Ausbeute an Adipinsäure durch Zurückdrängung der Valeriansäurebildung und die Reproduzierbarkeit der Versuche.

Die Wassermenge kann ohne Änderung der Ausbeute bis zur 4fachen molaren Menge erhöht werden ohne Verringerung der Ausbeute. Bei weiterem Wasserzusatz vermehrten sich im Umsetzungsprodukt die Anteile mit einer Esterzahl, die als Laktone angesehen wurden¹²⁾.

Ohne Wasserzusatz erhält man gleichfalls Adipinsäure¹³⁾, sodass man intermediär Butadienbildung annehmen müsste. Vergleichsversuche¹⁴⁾ mit Butadien ergaben jedoch keine Adipinsäure. Durch direkte Isolierung ohne Wasserzusatz wurde bewiesen, dass die erhaltene Adipinsäure nicht als Anhydrid vorlag¹⁵⁾.

Die genaue Einhaltung der Reaktionstemperatur ist infolge der grossen Wärmetönung sehr wichtig. Es zeigte sich, dass die einmal in Gang gebrachte Reaktion soviel Wärme liefert, dass man die Wärmezufuhr abstoppen kann¹⁶⁾.

Durch Variierung des Druckes ändert sich das Gleichgewicht $Ni + 4CO \rightleftharpoons Ni(CO)_4$. Man hat damit die Möglichkeit, die Menge Nickelcarbonyl im Reaktionsraum zu bestimmen.¹⁷⁾ Die Herabsetzung der $Ni(CO)_4$ Menge erbrachte eine Verbesserung der Adipinsäureausbeute^{17a)}.

Die Änderung des PH nach der sauren Seite, ergibt Steigerung der Ausbeuten der Fraktion mit hohen Esterzahlen. Alkali bringt die Reaktion zum Stillstand¹⁸⁾.

Fremdgase hatten ausser Wasserstoff, der eine Vermehrung der Valeriansäure verursachte, praktisch keinen Einfluss auf die Reaktion¹⁹⁾.

-/-

10) Ber., Dr. PISTOR S. 16, Tab. 19-22; Ber., Dr. WEISSBARTH S. 5, Tab. 7

11) Ber., Dr. GELBERT, S. 2, Tab. 2.

12) Ber., Dr. PISTOR S. 6

13) Ber., Dr. PISTOR S. 7, Tab. 6

14) Ber., Dr. PISTOR S. 8, Tab. 7

15) Ber., Dr. PISTOR S. 8

16) Ber., Dr. WEISSBARTH S. 3

17) Ber., Dr. WEISSBARTH S. 4

17a) Ber., Dr. PISTOR S. 14, Tab. 13

18) Ber., Dr. PISTOR S. 9-11.

19) Ber., Dr. PISTOR S. 9, Tab. 11

C) Nebenreaktionen.

Nickel ergibt mit Wasser und Kohlenoxyd unter den Reaktionsbedingungen eine bedeutende Konversion zu Wasserstoff und Kohlen-säure²⁰⁾.

In den Restgasen der Versuche wurden neben geringen Mengen Was-serstoff bedeutende Mengen CO₂ gefunden, deren Vorhandensein man sich zuerst durch Decarboxylierung der Adipinsäure unter Entste-hung von Valeriansäure erklärte. Modellversuche²¹⁾ zeigten je-doch, dass nur geringe Decarboxylierung unter den Reaktionsbe-dingungen eintrat. Dr. PISTOR zeigte durch Modellversuche am Valerolakton, dass dieses unter den Reaktionsbedingungen zu Valeriansäure hydriert wird²¹⁾. Jod bzw. Jodwasserstoffsäure be-günstigen die Reaktion.

Versuche, diese Hydrierung durch Zusätze zu hemmen und die Vale-riansäurebildung aus Lakton zu hindern, brachten keinen Erfolg²²⁾, bis auf einen Versuch mit Hg(CN)₂ bei Anwendung von Bromben-zol²³⁾. Die Fraktionen mit hoher Esterzahl zeigten bei der weite-ren Aufarbeitung ausser δ -Valerolakton²⁴⁾ noch γ -Valerolakton²⁵⁾ und Anhydride der Methylglutarsäure²⁴⁾ und Äthylbernsteinsäure²⁴⁾. Über die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile liegen nur annähernde Werte vor. Versuche von Dr. WEISSBARTH zeigten, dass man monomeres und polymeres δ -Valerolakton mit CO und H₂O in Adipinsäure überführen kann^{21a)}.

Die Verwendung von Butandiol anstelle von Tetrahydrofuran ergab praktisch die gleichen Ergebnisse^{21b)}. Butandiol-1,3 ergibt mit CO überraschenderweise neben α -Methylglutarsäure ^{auch} Adipinsäure^{21c)}.

D) Kontinuierliche Arbeitsweise im Rieselfverfahren.

Für die kontinuierlichen Versuche wurden wie in den vorbeschr-ie-benen Versuchen Nickel mit Wismutzusätzen und Jod als Katalysa-tor, gelöst im Tetrahydrofuran-Wassergemisch, angewandt und bei Drucken von 400-500 Atm. CO über Ni-Wismut haltige Trägerkataly-satoren gerieselte. Es zeigte sich, dass Wismut und Ni in kurzer

-/-

20) Ber. Dr. PISTOR S. 11, Tab. 16

21) Ber. Dr. WEISSBARTH S. 5 ; Ber. Dr. GELBERT S. ; Ber. Dr. PISTOR S. 12-14, Tab. 17 und 19.

21a) Ber. Dr. WEISSBARTH S. 6

21b) Ber. Dr. WEISSBARTH S. 6

21c) Ber. Dr. PISTOR S. 9

22) Ber. Dr. PISTOR S. 14, Tab. 13, 14 und 15.

23) Ber. Dr. GELBERT S. 2, Tab. 2

24) Ber. Dr. PISTOR S. 28, 30 und 31; Ber. Dr. WEISSBARTH S. 7

25) Ber. Dr. WEISSBARTH S. 7

Zeit vom Träger heruntergelöst werden, was eine kontinuierliche Zufuhr von Bi neben Ni erfordern würde²⁶⁾. Auch NiJ_2 mit geringen Mengen $Ni(CO)_4$ zur Aufrechterhaltung der Nickelkonzentration am Katalysator ergibt gute Umsätze (Höchstausbeute an Röh-adipinsäure 63-69%)^{26a)}.

Auch bei den kontinuierlichen Versuchen bestätigte sich die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom CO-Druck²⁷⁾. Bei niedrigeren CO-Drucken entstand mehr Valeriansäure als bei hohen Drucken. Grosse Schwierigkeiten bereitet die Werkstofffrage wegen der Korrosion²⁸⁾.

E) Regenerierung des Jods.

Da es bisher noch nicht gelungen ist, die Reaktion ohne Jod durchzuführen, sollte das eingesetzte Jod nach 2 Wegen zurückgewonnen werden:

- 1.) Durch Rückführung des NiJ_2 nach Abtrennung der Adipinsäure und der Nebenprodukte. Diese Methode setzt voraus, dass nur geringe Mengen Nebenprodukte entstehen, die sich leicht entfernen lassen. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen²⁹⁾.
- 2.) Die Bindung des Jods aus NiJ_2 an metallischem Kupfer unter CO-Druck. Austreibung des Jods durch Sauerstoff wurde am Modellversuch geprüft³⁰⁾. Mit den Umsetzungsprodukten sind die Ergebnisse noch nicht befriedigend.

Weitere Arbeitsrichtung.

Inbetriebnahme einer 7 Ltr.-Apparatur mit beheizter Kreisgasleitung zur Mitführung von $Ni(CO)_4$ und Tetrahydrofuran im Kreisgas.

Regenerierung des Jods.

Ersatz des Jods durch Brom.

Versuche in Apparaturen aus verschiedenen Werkstoffen.

Vermeidung der Valeriansäurebildung.

Wagner

26) Ber.Dr.PISTOR S.17-21, Tab.25-27.

26a) Tab. 28-29.

27) Ber.Dr.PISTOR S.22

28) Ber.Dr.PISTOR Tab.

29) Ber.Dr.WEISSBARTH S.8

30) Ber.Dr.GELBERT, S.3.

LUDWIGSHAFEN A/RH.
HAUPTLABORATORIUM

Ludwigshafen a/Rh., den 5. Februar 1942
Dr. Pi/Ri.

"Die Synthese der Adipinsäure aus Tetrahydrofuran, Kohlenoxyd
und Wasser".

Durch Arbeiten von Dr. REPPE auf dem Kohlenoxydgebiet wurde im Jahre 1940 festgestellt, dass es gelingt, durch Einwirkung von Kohlenoxyd unter Druck auf Tetrahydrofuran und Wasser Adipinsäure herzustellen. Die besten Ausbeuten wurden erhalten, wenn als Katalysatoren ein Gemisch von Nickeljodid und Wismutjodid angewandt wurde. Auf diese Weise konnte ¹⁾ bis zu 65 % des eingesetzten Tetrahydrofurans in Adipinsäure übergeführt werden.

In diesem Stadium wurde im Januar 1941 der weitere Ausbau dieser wichtigen Kohlenoxydreaktion, besonders auch deren Überführung in den technischen Maßstab aufgenommen.

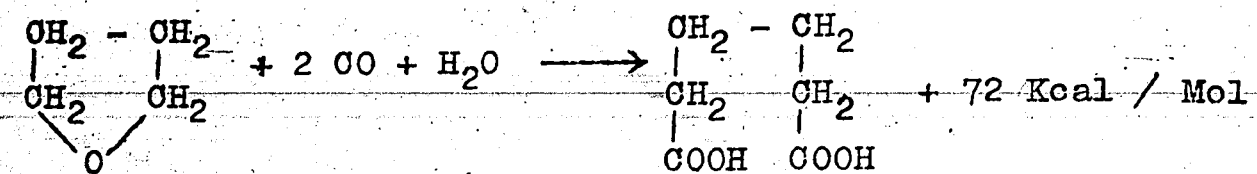
Dieser Bericht umfasst die Beschreibung von Untersuchungen über die günstigsten Katalysatoren und die besten Reaktionsbedingungen in diskontinuierlichen und kontinuierlichen Versuchen. Ausserdem wurden die bei dieser Reaktion auftretenden Nebenprodukte und deren Entstehungsweise untersucht und auch Versuche über die Korrosionswirkung der Adipinsäure unter den Versuchsbedingungen angestellt.

Es zeigte sich, dass Nickeljodid trotz zahlreicher Katalysatorvariationen nach wie vor der günstigste Katalysator für diese Reaktion ist ²⁾. Jedoch gelang die Katalyse auch ohne das als Katalysator zuerst als unerlässlich erachtete Wismut (siehe kontinuierliche Versuche). Es wurde auch untersucht, ob die Reaktion mit Nickel allein als Katalysator ohne jede Aktivierung durch ein Halogen vonstatten geht. Diese Untersuchungen zeigten, dass unter den angewandten Versuchsbedingungen ein Zusatz von Halogen nicht zu umgehen ist.

1.) in Schüttelautoklaven zu 250 cm³.

2.) Die diskontinuierlichen Versuche wurden in Rollbomben aus V₂A- und V₄A-Material zu 1 Ltr. Inhalt und in Schüttelautoklaven zu 250 cm³ Inhalt ausgeführt.

Die Reaktion:



ist sehr stark exotherm und geht bei 240-270° unter einem Kohlenoxyddruck von 200 Atm. mit ausserordentlicher Geschwindigkeit von-statten¹⁾.

Die Aufarbeitung der Versuchsausträge ist im Versuchsteil dieses Berichtes näher beschrieben.

Nebenreaktionen.

Als Nebenprodukt wurde schon von Dr. REPPE Valeriansäure festgestellt, deren Entstehung durch Decarboxylierung von primär entstandener Adipinsäure erklärt wurde. Auch die Anwesenheit eines Lactons war wahrscheinlich gemacht worden.

Es gelang durch fraktionierte Destillation und Ausschütteln mit Bicarbonat aus der Valeriansäurefraktion der Reaktionsprodukte β -Valerolacton nachzuweisen und als Hydrazid zur Kristallisation zu bringen (Näheres siehe Versuchsteil).

Ausserdem wurden 2 mit Adipinsäure isomere Dicarbonsäuren isoliert, deren eine sich als Äthylbernsteinsäure erwies, die andere α -Methylglutarsäure war. Diese Isomeren fallen in einer Menge von 5 - 15% der entstehenden Adipinsäure an und gestatten einen wertvollen Einblick in den Mechanismus dieser Reaktion.

In dem diesem Bericht beigefügten Versuchsteil sind die wichtigsten der ausgeführten Versuche tabellarisch zusammengestellt.

Aktivierung der Reaktion durch Wismut.

Zu Beginn der Versuche, die mit Nickelkatalysatoren in Gegenwart von Jod oder Jodiden ohne Wismutzusatz angesetzt wurden, zeigten diese bei scheinbar ganz gleichen Ansätzen sehr starke Ausbeute-

1) Zum Beispiel beträgt in einem Rollautoklaven zu 1 Ltr. Inhalt die Kohlenoxydaufnahme für 210-g Tetrahydrofuran (= 3 Mol) bis zu 90 Atm./Stunde und nach 3-4 Stunden ist das eingesetzte Tetrahydrofuran quantitativ umgesetzt. Bei diesen Versuchen ist die ausser gemessene Temperaturerhöhung beträchtlich; z.B. wurden nach dem Einsetzen der Reaktion Temperaturerhöhungen bis zu 40° gemessen.

schwankungen. Das Verhältnis Adipinsäure zur entstandenen Valeriansäure schwankte sehr stark und auch die Gasaufnahme war von Versuch zu Versuch sehr unterschiedlich. Dies trat sowohl bei gleichen Ansätzen in verschiedenen Bomben, als auch in aufeinanderfolgenden gleichen Ansätzen in gleichen Bomben ein (s. Tabelle 1). Es zeigten sich Schwankungen bis zu 80% des Umsatzes. Die Umsätze in Schüttelbomben waren merkwürdigerweise stets wesentlich besser als in Rollbomben.

Diese zu Anfang unerklärlichen Schwierigkeiten hörten sofort auf, wenn dem Ansatz Spuren von Wismut, sei es in elementarer oder in Salzform, zugeführt wurde (s. Tabelle 2).

Eine Aktivierung durch Wismut, welches in Spuren von vorhergegangenen Versuchen noch in den Bomben haftete, kam bei diesen schlecht reproduzierbaren Versuchen nicht in Frage, da in vollkommen neuen V₄A-Schüttelbomben auch ohne Wismut dieselben oben erwähnten Verhältnisse angetroffen und hierbei sehr gute Ausbeuten erzielt wurden (s. Tabelle 2).

Da für ein kontinuierliches Verfahren ein Zusatz von Wismut eine zusätzliche Schwierigkeit bedeutet (Wismut fest auf einem Träger angeordnet, wird in Kürze heruntergelöst), wurde systematisch der Grund dieser merkwürdigen Erscheinungen untersucht.

Aktivierungsversuche ohne Wismut.

Durch eine Erhöhung oder Erniedrigung der Jod- oder Nickelkonzentration konnte keine Änderung der Verhältnisse erreicht werden (s. Tabelle 1). Auch durch Zusätze, seien es verschiedene Metalle, wie Vanadium, Eisen, Kobalt, Blei, Chrom, Antimon, Arsen und andere, oder Änderung des pH, Zusatz von Fremdgasen (CO₂, H₂, O₂; siehe Tabelle 11), Änderung des Wasserzusatzes (s. Tabelle 6), hatten keinen Einfluss auf diese merkwürdige Erscheinung.

Form des Nickels.

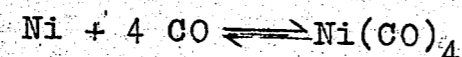
Eine Verbesserung der Reaktionsfreudigkeit wurde erst erzielt, als der Verteilungsgrad des zugeführten Nickels verändert wurde. Es zeigten sich grosse Unterschiede darin, ob Raney-Nickel, Carbonylnickel, Nickelgriess oder Nickelcarbonyl jeweils zusammen

mit Jod als Katalysator zugesetzt wurde, während dies bei Zusatz von Wismut als Aktivator vollkommen gleichgültig war. Bei Zugabe von Nickel in Form von Nickelgriess setzte die Reaktion bei weitem am häufigsten ein. Aber auch hier traten bei den Versuchsergebnissen noch Schwankungen ein. Doch lag es nach diesen Beobachtungen nahe, versuchsweise Nickel in Salzform oder als Legierung anzuwenden. Hierbei zeigte es sich, dass ^{mit} Nickelchlorid und Nickelcarbonyl oder Nickelchlorid allein zusammen mit elementarem Jod als Katalysator auch ohne Wismutzusatz die Reaktion reproduzierbar einsetzt und zu guten Umsätzen führt (s. Tabelle 3).

Da Nickelchlorid (siehe HIEBER "Die Chemie" 5/6 (1942)) sich wesentlich schwerer mit Kohlenoxyd zu Nickelcarbonyl umsetzt als elementares Nickel oder Nickeljodid, so ist es wahrscheinlich, dass es für den raschen Ablauf der Reaktion notwendig ist, dass Nickelcarbonyl während der Reaktion nachgeliefert wird.

Während die Reaktion bei Zusätzen von Nickelcarbonyl oder mit metallisch zugeführtem Nickel sehr grosse Nickelmengen (mindestens 6 Gewichtsprozent auf Tetrahydrofuran) erfordert, nur bei sehr hohen Temperaturen einsetzt und schlecht reproduzierbar ist, gelang es nun, mit Zusätzen von Nickelchlorid bei ständiger Reproduzierbarkeit der Versuche auf sehr geringe Nickelkonzentrationen (bis zu 2 Gew. % auf Tetrahydrofuran berechnet) herunterzugehen.

Nach dieser Feststellung und auch nach weiteren Versuchen, die Herr Dr. WEISSBARTH ausführte, kann man mit Wahrscheinlichkeit sagen, dass für ^x) Reaktion des Kohlenoxyds mit Tetrahydrofuran ein ^{ganz} bestimmtes Gleichgewicht des Systems



vorhanden sein muss. (Auch die später angeführten Rieserversuche geben für diese Auffassung weitere Anhaltspunkte).

Nach diesen Ergebnissen kann man sich die wechselnden Umsätze der Versuche mit Jod und Nickel ohne Zusatz von Wismut oder Nickelchlorid erklären:

Durch die wechselnden Aufheizzeiten der Autoklaven und auch durch die hierin wechselnden Durchmischungsverhältnisse hat sich beim

x) den raschen Ablauf der

Einsetzen der Reaktion das im Autoklaven befindliche Nickel mehr oder weniger stark mit Kohlenoxyd zu Nickelcarbonyl umgesetzt. Bei raschem Aufheizen und schlechter Durchmischung hat sich das Gleichgewicht Nickel - Nickelcarbonyl noch nicht eingestellt, bei langsamem Aufheizen oder guter Durchmischung hat das Gleichgewicht Zeit sich vollkommen einzustellen. Das Verhältnis Nickel - Nickelcarbonyl hängt von unkontrollierbaren Faktoren ab und es gelingt nicht, jederzeit reproduzierbare Verhältnisse zu erzielen. Da festgestellt wurde, wie empfindlich diese Reaktion auf eine Änderung der physikalischen Beschaffenheit des als Katalysator verwendeten Nickels und auf das Verhältnis Nickel-Nickelcarbonyl anspricht, ist es verständlich, dass unter diesen Umständen bei Autoklavenversuchen keine reproduzierbare Versuchsergebnisse erzielt werden können.

Auch spielt das Nickel, welches von vorhergehenden Versuchen an der Bombenwandung haftet und dessen Form und Verteilungsgrad, besonders bei durch Korrosion aufgerauhter Bombenwandung vollkommen vom Zufall und von der Art des vorhergegangenen Versuches abhängt, für das Einsetzen und den Verlauf der Reaktion eine ausschlaggebende Rolle, wie Versuche von Dr. WEISSBARTH in neuen V₄A-Rollautoklaven zeigen.

Nach diesen Ergebnissen ist anzunehmen, dass die beschleunigende Wirkung des Wismuts nicht darauf beruht, dass das Wismut (evtl. durch Oxoniumsalzbildung) das Tetrahydrofuran aktiviert, sondern auf einer Beeinflussung der Nickelcarbonylbildung; evtl. durch Legierungsbildung. Hierfür spricht auch, dass in den später näher beschriebenen Rieserversuchen nachgewiesen werden konnte, dass bei Einhaltung bestimmter Druck- und Temperaturbedingungen auch ohne Wismut ebenso gute Ausbeuten an Adipinsäure wie mit Wismut erzielt werden, während diese in Rollautoklavenversuchen stets etwas hinter Ausbeuten der Versuche mit Wismutzusatz zurückblieben.

Andere Nickelsalze (Tabelle 4).

Ausser Nickelchlorid wurden noch verschiedene andere Nickelverbindungen auf ihre katalytische Eignung mit und ohne Zusatz von Jod oder Jodiden untersucht. So sind in Tabelle 4 Nickelhydroxyd, Nickelcyanid, Nickelsulfid und organische Nickelsalze, wie Nickel-o-aminophenolat und Nickel-β-aminonaphtholat, aufgeführt. Diese

Salze erwiesen sich als schlechte Katalysatoren. Nur Nickelsulfid ergab recht gute Ausbeuten an Adipinsäure, allerdings auch nur in Versuchen ohne Wasserzusatz, auf welche später näher eingegangen wird.

Variation der Reaktionsbedingungen.

Da, wie schon erwähnt, als hauptsächliche Nebenprodukte der Reaktion Valeriansäure und δ -Valerolacton auftreten, wurden die verschiedensten Variationen der Reaktionsbedingungen untersucht und festgestellt, wieweit sich hierdurch die Entstehung dieser unerwünschten Nebenprodukte beeinflussen lässt.

a) Die Beeinflussung der Reaktion durch Zusätze verschiedener Wassermengen.

Bei einer Darstellung der Adipinsäure in grossem Maßstab muss dar Sorge getragen werden, dass die bei der Synthese freiwerdende grosse Wärmemenge rasch abgeführt wird. Das Arbeiten mit einem grossen Wasserüberschuss hat sich hierr in vielen Fällen als das beste Mittel bewährt und es war daher wichtig, festzustellen, wieweit ein berschuss von Wasser die Durchführung der Synthese beeinflusste, nicht zuletzt auch, weil hierdurch auch eine Beeinflussung der auftretenden Valeriansäure zu erhoffen war.

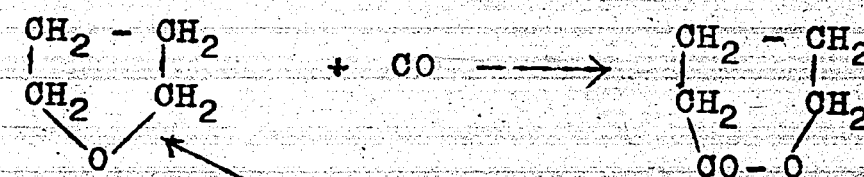
Aus der Tabelle Nr. 6 ist zu ersehen, dass man ohne grosse Änderung der Ausbeute an Adipinsäure auf 1 Mol Tetrahydrofuran bis zu 4 Mol Wasser zusetzen kann ¹⁾. Bei einem Wasserüberschuss von 7 Mol auf 1 Mol Tetrahydrofuran setzte die Kohlenoxydaufnahme erst bei 300° ein und die Ausbeute an Adipinsäure fiel (während diese bis zu 4 Mol Wasser 30-40% war) auf 8% Adipinsäure ab. Hingegen zeigt die Aufarbeitung der Versuche mit extrem hohen Wasserzustzen, dass ein ziemlich grosser Prozentsatz einer Fraktion entsteht, welche neben Valeriansäure viel lactonartige Körper enthält. Es ist noch nicht sicher festgestellt, ob diese Fraktion nur aus Valeriansäure und δ -Valerolacton besteht oder ob ihr auch noch andere lacton- oder esterartige Produkte beigemischt

1) Als Katalysatoren wurden für diese Versuche 12,5 Vol.% Nickelcarbonyl, 2 Gew.% Jod, 1 Gew.% Wismut-Metall, auf Tetrahydrofuran berechnet, angewandt.

sind. Untersuchungen hierüber sind im Gange. Auf alle Fälle konnte aus diesen Fraktionen δ -Valerolacton isoliert werden und es ist sicher, dass zum mindesten ein Teil der hier sehr hohen Esterzahl auf δ -Valerolacton zurückzuführen ist (reines δ -Valerolacton: Säurezahl 0, Esterzahl 560).

b) Wasserfreies Arbeiten (s. Tabelle 6).

Es wurde weiterhin beobachtet, dass auch Kohlenoxyd auf Tetrahydrofuran ohne jeden Zusatz von Wasser zur Reaktion gebracht werden kann. Diese Versuche wurden angesetzt, in der Hoffnung, das etwa nach folgender Gleichung primär entstehende Reaktionsprodukt von Kohlenoxyd mit Tetrahydrofuran in Reinheit fassen zu können:



Es war nun erstaunlich, als sich aus diesen Versuchen ohne Wasser bis zu 30% Adipinsäure, wie auch in recht grossen Mengen Valeriansäure und δ -Valerolacton isolieren liess, also qualitativ die gleichen Produkte wie mit Zusatz von Wasser.

Diese Versuche liessen sich sogar ausführen, wenn dem Tetrahydrofuran bis zu 10% an stark wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphorperoxyd oder Calciumcarbid, zugesetzt wurde (s. Tabelle 6).

Es liess sich aus diesen Austrägen kein monomeres Butadien isolieren, auch nicht nach Zusatz eines Katalysators, wie er für die technische Wasserabspaltung aus Tetrahydrofuran benutzt wird, welcher im übrigen die Kohlenoxydreaktion in keiner Weise beeinflusst. Trotzdem muss aber angenommen werden, dass hier intermediär durch eine Wasserabspaltung aus Tetrahydrofuran Butadien gebildet wird und das hierbei freiwerdende Wasser mit überschüssigem Tetrahydrofuran weiter zu Adipinsäure reagiert.

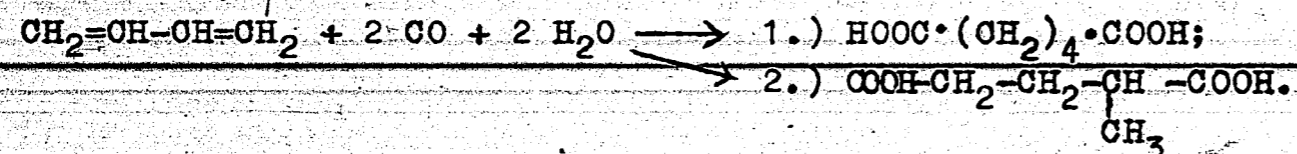
Es ergeben sich auch keinerlei Anhaltspunkte dafür, dass das Anhydrid der Adipinsäure bei Einsatz des Tetrahydrofurans ohne Wasser in grösseren Mengen gebildet wird und Adipinsäure hieraus durch eine bei der Aufarbeitung eintretende Hydrolyse sekundär entsteht. Dass direkt freie Adipinsäure entsteht, kann dadurch

festgestellt werden, dass die aus einem wasserfreien Versuchsaus-
trag unmittelbar nach der Entnahme aus dem Autoklaven abgesaugten-
Kristalle nach einmaliger Umkristallisation aus Äther den Schmelz-
punkt und die Säurezahl der Adipinsäure zeigen.

Es ist verständlich, dass bei diesen Versuchen kein monomeres Bu-
tadien nachgewiesen werden kann, denn dieser Körper polymerisiert
quantitativ unter den angewandten Reaktionsbedingungen. Auch aus den
im folgenden beschriebenen Versuchen, in denen Butadien primär
eingesetzt wurde, kann in keinem Falle mehr freies Butadien zurück-
gewonnen werden.

c) Versuche mit Butadien (s. Tabelle 7).

Nach der Feststellung, dass sich auch Tetrahydrofuran ohne jeden
Wasserzusatz glatt mit Kohlenoxyd umsetzen lässt und auch nach dem
im vorhergehenden Abschnitt Gesagten, erschien es möglich, dass
Butadien als Zwischenprodukt der Reaktion auftreten würde. Auch
die Entstehung der α -Methylglutarsäure und der Äthylbernsteinsäure
schien hierfür Anhaltspunkte zu liefern, wenn man sich vorstellt,
dass intermediär entstehendes Butadien nach Art der REPPEschen
Fettsäure-Synthese 2-mal Kohlenoxyd + 2-mal Wasser anlagert.

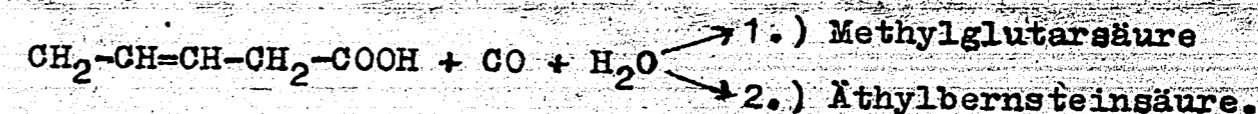
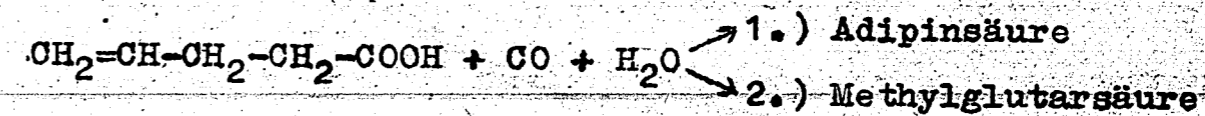


Doch wie die Versuche der Tabelle 7 zeigen, setzt sich Butadien
nur ausserordentlich träge mit Kohlenoxyd um und unter den ange-
wandten Versuchsbedingungen polymerisiert der grösste Teil dieses
Stoffes. Aus den Reaktionsprodukten konnte nur in einem Fall eine
Spur einer Säure vom Siedepunkt der Valeriansäure isoliert werden
und es ergaben sich auch keinerlei Anhaltspunkte dafür, dass Adi-
pinsäure oder eine ihr isomere Dicarbonsäure in nennenswerter Men-
ge entstanden war.

Es erscheint also höchst unwahrscheinlich, dass die Tetrahydrofuran
Kohlenoxyd-Reaktion über die Butadienstufe geht.

Die Entstehung der eingangs erwähnten Isomeren der Adipinsäure,
Methylglutarsäure und Äthylbernsteinsäure lässt sich zwanglos so

erklären, dass primär entstehende Jodvaleriansäure oder eine
Oxyvaleriansäure (siehe später) durch Abspaltung von Jodwasser-
stoff bzw. Wasser in eine γ - δ - oder γ - β - ungesättigte C_5 -Mono-
carbonsäure übergeht, welche mit Kohlenoxyd weiter zu den Iso-
meren der Adipinsäure reagieren kann:



Diese Hypothese stimmt mit der Tatsache gut überein, dass neben
sehr viel Adipinsäure regelmässig wenig α -Methylglutarsäure und
nur ausserordentlich wenig Äthylbernsteinsäure entsteht. Ein
weiterer Hinweis hierfür ist, dass aus Butandiol-1.3 + Kohlen-
oxyd neben Isomeren der Adipinsäure auch in recht guter Ausbeute
Adipinsäure isoliert werden kann.

Anderung des p_H

a) Saures Bereich (s. Tabelle 9).

Die Reaktion ist gegen Änderung des p_H nach der sauren Seite
weitgehend unempfindlich. Sogar, wenn dem Tetrahydrofuran 15
Vol.-% an konz. Schwefelsäure zugefügt werden, tritt im Bombenver-
such noch Kohlenoxydaufnahme ein.

Bei der Aufarbeitung dieser mineralsauren Austräge zeigt es sich,
dass tatsächlich bei Zusätzen von geringen Mengen an Mineralsäure
oder auch Essig- und Propionsäure (im allgemeinen 0,5 - 5 % des
eingesetzten Tetrahydrofurans) die Ausbeute an Valeriansäure
stark zurückgedrängt wird. Aber es wird nicht entsprechend mehr
Adipinsäure gebildet, sondern die Ausbeute an Lacton war
stärker angestiegen! Es ist anzunehmen, dass diese Fraktion zu
etwa 40-60% aus Lactonen besteht.

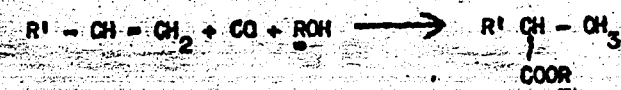
1) Während in früheren Versuchen die Säurezahlen der zwischen 70-100°
bei 20 mm übergehenden Fraktion stets bei 450 bis 500 lagen, fiel nun
die Säurezahl bei den entsprechenden Fraktionen der Versuche mit einem
Säurezusatz auf 200 bis 300 ab.

b) Zusatz von Monocarbonsäuren, welche aus Alkohol und Kohlenoxyd, während der Reaktion gebildet werden.

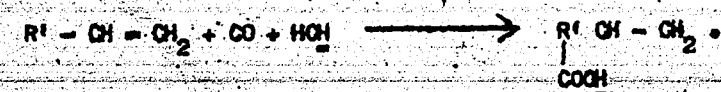
(s. Tabelle 9)

Ganz ähnliche Ergebnisse, wie die Versuche mit Säurezusätzen, lieferten Versuche, welchen statt Wasser Alkohol zugefügt wurde.

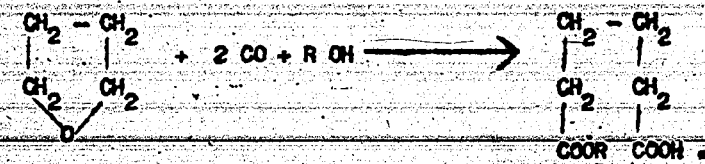
Bei der Reaktion von Olefinen mit Kohlenoxyd entsteht in Gegenwart von Alkohol der Fettsäureester:



bei Gegenwart von Wasser die freie Säure:



Analog hierzu wurde angenommen, dass mit Alkoholen, Kohlenoxyd und Tetrahydrofuran die Halbestere der Adipinsäure entstehen würden. Da es bekannt ist, dass diese wesentlich weniger zur Decarboxylierung neigen, bestand die Hoffnung, auf diese Weise die Bildung der Valeriansäure beseitigen zu können:



Es zeigte sich aber, dass die Reaktion:



mindestens ebenso leicht vonstatten geht, wie die Tetrahydrofuran-Kohlenoxyd-Reaktion.

Wie schon beschrieben, vermag Tetrahydrofuran auch ohne Wasser mit Kohlenoxyd sich zu Adipinsäure und Valeriansäure umzusetzen. Diese Reaktion und die in Gleichung a) ausgedrückte Reaktion laufen nun nebeneinander her und aus den Reaktionsprodukten wird einerseits die dem Alkohol entsprechende Monocarbonsäure in grossen Mengen isoliert, andererseits freie Adipinsäure, Valerolacton und Valeriansäure und kein Adipinsäurehalbestere.

Der Zusatz von Alkohol bewirkt also das gleiche, als wenn eine niedere organische Monocarbonsäure von Anfang an zugesetzt worden wäre. Es wurde auch hier ein sehr lactonreiches Produkt erhalten.

c) Alkalischer Bereich (s. Tabelle 10).

Bei Abpufferung der Versuche mit verschiedenen Alkalien, wie Calciumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumcarbonat, tert. Calciumphosphat, zeigte sich, dass jede auch noch so geringe Verschie-

bung des pH nach der alkalischen Seite die Aufnahme von Kohlenoxyd quantitativ aufhebt. Auch der Zusatz von schwach basischen Oxyden, wie Magnesium- oder Bleioxyd, hemmt die Reaktion vollkommen. Nur mit Nickelcarbonat, welches allerdings das pH der Reaktion nur minimal beeinflussen dürfte, ging die Reaktion glatt vonstatten, bei einer Ausbeute von 45% Adipinsäure und 23% Valeriansäure.

Zusatz von Fremdgasen (s. Tabelle 11).

Eingehend wurde untersucht, ob eine Vermischung des zur Reaktion verwendeten Kohlenoxyds mit Kohlendioxyd, Sauerstoff oder Wasserstoff einen günstigen Einfluss auf die Bildung der Adipinsäure nimmt. Zusatz von Kohlensäure zeigt, dass sogar eine Menge von 50 % Kohlensäure des kalt aufgespressten Kohlenoxyds auf den Verlauf der Reaktion praktisch keinen Einfluss ausübt.

Auch bei einem Zusatz von Luft (O₂) wurde Valeriansäure und Adipinsäure in dem gewohnten Verhältnis gebildet.

Bei einem Zusatz von 42 % Wasserstoff zum kalt aufgespressten Kohlenoxyd konnte eine deutliche Steigerung der Ausbeute an Valeriansäure beobachtet werden. Diese Beobachtung wird durch spätere Versuche geklärt werden.

Die Konversion von Kohlenoxyd mit Wasser zu Kohlendioxyd und Wasserstoff unter den Versuchsbedingungen und die Erklärung der Bildung der Valeriansäure (s. Tabelle 16, 17, 18).

Bei Versuchen, den cyclischen Aminoäther Morpholin mit Kohlenoxyd bei 250-280° umzusetzen, wurde beobachtet, dass regelmässig recht grosse Drucksteigerungen in den Autoklaven eintreten. Das darauf hin untersuchte Reaktionsgas zeigt neben Kohlenoxyd sehr grosse Mengen von CO₂ und H₂. Nach dieser Feststellung wurde Nickel und Wasser allein mit Kohlenoxyd bei 250° behandelt und festgestellt, dass in derartigen Versuchen, z.B. nach 12 Stunden, 33% CO₂ und 30% H₂ entstanden waren. Dasselbe trat ein, wenn einem solchen Ansatz ein Halogen zugesetzt wurde (Tabelle 16).

Die Analyse der Restgase der Adipinsäure-Versuche zeigte, dass diese regelmässig viel Kohlensäure (bis zu 40%), aber höchstens 1%

meistens aber überhaupt keinen Wasserstoff enthielten.

Der durch Konvertierung entstandene Wasserstoff musste also während der Reaktion verbraucht worden sein. Da, wie oben erwähnt, Zusatz von H_2 eine deutliche Ausbeute-Steigerung der Valeriansäure hervorruft, konnte es möglich sein, dass eine intermediär auftretende Verbindung von Tetrahydrofuran mit nur 1 Mol Kohlenoxyd, z.B. ein Lacton, direkt zu Valeriansäure weiterhydriert wurde und so die hartnäckige Entstehung von Valeriansäure zu erklären war. Auch schien es merkwürdig, dass mit Nickel und Jod eine so weitgehende Decarboxylierung der Adipinsäure schon bei 220° stattfinden sollte, während es bekannt ist, dass reine Adipinsäure erst bei wesentlich höheren Temperaturen CO_2 abspaltet.

Es wurden nun mit synthetisch hergestelltem δ -Valerolacton Modellversuche angesetzt, welche zeigen sollten, ob dieses Zwischenprodukt der Adipinsäure-Synthese mit Wasserstoff reduziert werden kann (s. Tabellen 17 u. 19).

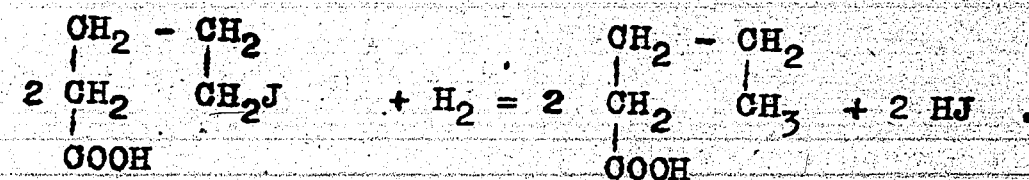
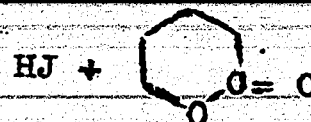
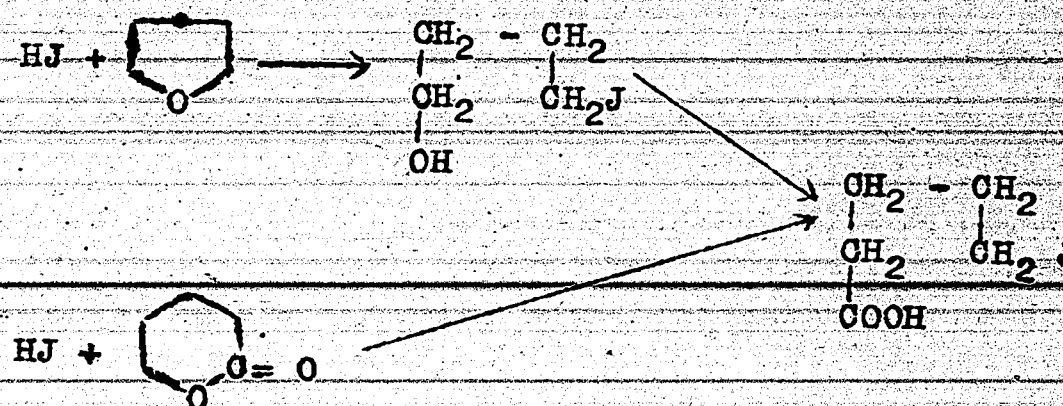
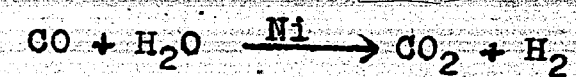
Tatsächlich gelingt es, diesen Körper mit aus Nickelcarbonyl hergestelltem Nickel und Wasserstoff unter 250 Atm. bei 280° zu 65 % Valeriansäure zu hydrieren.

Doch diese Hydrierung gelingt unter milderer Versuchsbedingungen nicht mehr, ausserdem wird sie durch Kohlenoxydzusatz vergiftet und lässt sich bei einer Erniedrigung des Wasserstoffdruckes nicht mehr ausführen.

Die Reduktion des Lactons liefert aber wieder sowohl bei niederen Temperaturen, als auch bei kleinen Wasserstoffdrücken gute Ausbeuten an Valeriansäure, wenn geringe Mengen Jod zugefügt werden. Es kann so mit 5 Gew.% Jod auf Lacton berechnet und einem Gemisch von Stickstoff zu Wasserstoff, wie 5 : 1, bei nur 200° noch 16,5 % des Lactons in Valeriansäure übergeführt werden. Bei 280° werden unter den sonst gleichen Versuchsbedingungen 57 % Valeriansäure erhalten. Auch ein Gemisch, wie es aus den Versuchen isoliert wird, und welches nach der Säurezahl 51% Valeriansäure und 49 % Lacton enthält, wird unter den oben erwähnten Bedingungen in ein Gemisch übergeführt, welches 70 % Valeriansäure enthält.

Butyrolacton wird ebenso glatt wie Valerolacton zu Buttersäure reduziert.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass wohl auch unter sehr scharfen Bedingungen ohne Halogenzusatz Lactone zu Säure hydriert werden können, aber unter den für die Adipinsäure-Synthese aus Tetrahydrofuran angewandten Versuchsbedingungen erst eine Reaktion eintritt, wenn ein Halogen, wie Jod oder Brom, anwesend ist. Man kann also annehmen, dass während dieser Reaktion und auch bei der Adipinsäure-Synthese Jodwasserstoff bzw. Bromwasserstoff gebildet wird, welcher seinerseits das Primärprodukt aus Tetrahydrofuran + Kohlenoxyd reduziert. Man kann folgendes Schema, welches die ständige Neubildung von Halogenwasserstoff, während der Reaktion erklärt, annehmen.



In dieses Reaktionsschema kann nicht nur der durch Konvertierung entstehende Wasserstoff, sondern auch Wasserstoff, welcher durch Auflösung von metallischem Nickel in Valerian- oder Adipinsäure entsteht, eingreifen.

Weitere Beweispunkte dafür, dass Valeriansäure nicht durch Decarboxylierung von Adipinsäure entstanden sein kann, sondern durch Reduktion eines Zwischenproduktes, liefern die später aufgeführten Versuche in einer Rieselapparatur.

Seit kurzem sind noch nicht abgeschlossene Versuche im Gang, welche den Zweck haben, obige Beobachtungen zur Vermeidung der Valeriansäure auszuwerfen. Es stehen hierzu 3 Wege offen:

- 1.) Die Vergiftung der Reduktion;
- 2.) die Entstehung von Wasserstoff durch starke Herabsetzung der Nickelkonzentration zu vermeiden (Vermeidung der Konvertierung);
- 3.) die Erniedrigung der Jodkonzentration bzw. die Erzielung von guten Umsätzen ohne jede Aktivierung durch ein Halogen.

1.) Versuche zur Vergiftung der Reduktion (Tabellen 13, 14 u. 15).

Es ist möglich, durch Zusätze die Entstehung der Valeriansäure zu beeinflussen. Es gelang zwar bisher noch nicht, die Valeriansäure hierdurch quantitativ zu vermeiden, doch war z.B. durch sehr geringe Zusätze von Natriumnitrit, Quecksilbercyanid und Kaliumcyanid eine Steigerung der Adipinsäure-Ausbeute zu beobachten; durch andere Zusätze, wie Pyridin, Hydroperoxyd, Äthylenoxyd, Na_2S , H_2S , S, HON , Methylenblau u. Hydrazinhydrat, wurde keine Steigerung der Ausbeute erhalten (s. Tabelle 15). Genauere Daten hierüber werden im Versuchsbericht aufgeführt.

2.) Steigerung der Adipinsäure-Ausbeute durch Herabsetzung der Nickelkonzentration.

Obwohl diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind, genügt das bisher vorliegende Versuchsmaterial um zu zeigen, dass durch eine Herabsetzung der Nickelkonzentration eine wesentliche Steigerung der Ausbeute an Adipinsäure im Verhältnis zur auftretenden Valeriansäure zu erreichen ist.

Bei einem Versuch ohne Nickelzusatz (das an der Bombenwandung von vorhergehenden Versuchen haftende Nickel genügt zur Katalyse) betrug das Verhältnis der flüssigen zu festen Anteilen 100 : 350,

woraus sich eine Adipinsäure-Ausbeute von ca. 78 % errechnet (s. Tabellen 12 u. 13).

Es ist anzunehmen, dass auch durch Zugabe von geeigneten Nickellegierungen oder durch Veränderung der Nickelkorngroße die Konvertierung beeinflusst werden kann.

3.) Die Erniedrigung der Jodkonzentration.

Die Verhältnisse, welche bei einer Erniedrigung der Jodkonzentration eintreten, lassen sich am besten im Rieselofen studieren und sind daher später näher beschrieben. Die dort aufgeführten Versuche zeigen deutlich, dass bei einer Erniedrigung der Jodkonzentration sich das Verhältnis Valeriansäure zu Adipinsäure stark zu Gunsten der Adipinsäure verändert (s. Tabelle 1), ohne Halogenaktivierung konnte keine Adipinsäure erhalten werden.

Versuche mit schwerlöslichen Jodiden.

Tabelle 8 zeigt Versuche, welche mit schwerlöslichen Jodiden, wie Kupferjodid, Silberjodid, Bleijodid als Jodquelle ausgeführt wurden.

Obwohl für die Olefin/Kohlenoxydsynthese und auch die Alkohol/Kohlenoxydsynthese diese schwerlöslichen Jodide genügen, um die Aktivierung des Nickels herbeizuführen, gelang es in keinem Falle die Synthese der Adipinsäure mit CuJ usw. als Jodquelle, auch bei Steigerungen der Reaktionstemperatur bis zu 350° durchzuführen. Es wurden wohl geringe Mengen von Valeriansäure isoliert aber praktisch keine Adipinsäure.

Auch mit Nickeljodid in Kupferbomben wird kein Umsatz erzielt, weil das Jod sofort von der Kupferbombenwandung als schwerlösliches Kupferjodid abgefangen wird. Aus diesem Grunde eignet sich Kupfer nicht als Auskleidungsmaterial für Öfen.

Versuche mit Kobalt und Eisen (s. Tabellen 23, 24).

Auch mit durch Jod oder Jodiden aktiviertem Kobalt und Eisen gelingt die Adipinsäuresynthese.

Mit Kobalt- und Wismutjodid als Katalysatoren werden Ausbeuten bis zu 40% an Adipinsäure erzielt. Hierbei ist bemerkenswert, dass mit Kobalt die Reaktion schon bei 220° einsetzt, während mit Nickel als Katalysator in Schüttelautoklaven mindestens 240° angewandt werden müssen. Doch qualitativ und quantitativ sind die Nebenprodukte der Reaktion die gleichen, wie sie bei der Nickelkatalyse auftreten.

Mit Eisencarbonyl oder Carbonyleisen als Katalysator müssen sehr hohe Temperaturen angewandt werden und dementsprechend wird in der Hauptsache Valeriansäure erhalten. Auch Versuche, welche mit Gemischen von Nickel- und Eisencarbonyl ausgeführt wurden, zeigten keinerlei Vorteile.

Da mit Nickel bei weitem bessere Ausbeuten erlangt werden und in den Versuchen mit Kobalt und Eisen mindestens ebenso viel Valeriansäure auftritt, ergeben sich gegenüber den Versuchen mit Nickel als Katalysator keinerlei Vorzüge.

Versuche mit Brom und Chlor als Halogenquelle (s. Tabellen 19, 20, 21 u. 22)

Die Aktivierung der Katalyse durch Halogen nimmt vom Jod über Brom nach Chlor stark ab.

Mit Nickelbromid als Katalysator wird Tetrahydrofuran ebenso wie mit NiJ_2 recht gut umgesetzt, doch bei der Aufarbeitung dieser Versätze wird hier noch in höherem Masse als mit Nickeljodid Valeriansäure erhalten. In den besten Versuchen entsteht neben etwa 15% Adipinsäure 30% Valeriansäure, der Rest des Umsetzungsgemisches besteht aus nicht umgesetztem Tetrahydrofuran. Dieses Verhältnis konnte durch die verschiedensten Zusätze nicht oder nur in sehr geringem Masse verändert werden. Auch gelingt es nicht, durch Zusatz von Spuren Jod oder Chlor Brom zu aktivieren. Wismut zeigt ebenso wie bei den Versuchen mit Jod eine Aktivierung, doch tritt auch hiermit starke Valeriansäurebildung ein¹⁾.

Das in dem Abschnitt über die Entstehungsursache der Valeriansäure Gesagte, hat sicher auch für die oben erwähnten Versuche

1) Siehe entsprechende Versuche von Dr. GELBERT.

mit Brom Gültigkeit. Es wird erhärtet durch Modellversuche mit δ -Valerolacton, welche unter den gleichen Bedingungen angesetzt wurden, wie die schon erwähnten Versuche mit Jod, nur dass statt Jod Brom zugesetzt wurde. Zum Beispiel wurde in einem Versuch mit 5% Brom auf δ -Valerolacton bei 245° 25% des Lactons in Valeriansäure übergeführt, während mit Jod 27% Valeriansäure entstanden (s. Tabelle 17).

Die Versuche mit verschiedenen Chloriden zeigten noch schlechtere Umsätze als die mit Brom. Auch hier werden relativ sehr grosse Mengen Valeriansäure gebildet. Die besten Ausbeuten bis zu 5% Adipinsäure und 25% Valeriansäure wurden in den Versuchen erhalten, in welchen als Katalysatoren neben Nickel-Griess, Kupferchlorür und Ammonchlorid angesetzt wurden. Allerdings musste hier die Temperatur auf 290-300° gesteigert werden, bis Kohlenoxydaufnahme eintrat.

Abschliessend lässt sich zu den Versuchen mit Brom und Chlor sagen, dass es wahrscheinlich ist, dass in Zukunft es möglich sein wird, sich von dem teureren und raren Jod auf Brom umzustellen. Denn zwischen den katalytischen Eigenschaften dieser beiden Halogene liegen nur quantitative Unterschiede. Wenn es durch irgend eine Methode beim Jod gelingt, die Nebenreaktionen, insbesondere die Bildung der Valeriansäure, zu vermeiden, wird es sehr wahrscheinlich mit der gleichen Methode gelingen, gute Ausbeuten an Adipinsäure mit Brom als Aktivator zu erhalten.

Versuche zur kontinuierlichen Darstellung der Adipinsäure.

Nachdem sich in den diskontinuierlichen Versuchen herausgestellt hatte, dass die besten Ausbeuten an Adipinsäure mit Nickel, einer Spur Wismut und Jod als Katalysatoren erzielt werden, schien die günstigste Lösung für eine kontinuierliche Ausarbeitung des Verfahrens, den Katalysator, in einem Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisch gelöst, durch einen Rieselofen zu pumpen, diesen nach beendeter Reaktion von der entstandenen Adipinsäure abzutrennen und erneut mit frischem Tetrahydrofuran und Wasser zur Reaktion zu bringen.

Vorversuche zeigten, dass es möglich ist, den Katalysator mehrmals hintereinander zu verwenden. Diese Vorversuche wurden in

Rollbomben so ausgeführt, dass Nickel-Griess, Spuren Wismut und Jod mit Tetrahydrofuran und Wasser unter Einwirkung von Kohlenoxyd zur Reaktion gebracht wurden. Nach Beendigung des Versuchs und Erkalten der Bombe, wurde ohne Erneuerung des Katalysators zu dem in dem Autoklaven befindlichen Reaktionsprodukt frisches Tetrahydrofuran/Wasser zugesetzt und erneut mit Kohlenoxyd zur Reaktion gebracht. Hierbei gelingt es ohne weiteres, die Reaktion mehrmals hintereinander mit dem gleichen Katalysator auszuführen und zwar so lange, bis die ursprünglich eingesetzte Jodkonzentration sich durch das Vermischen mit Frischtetrahydrofuran stark erniedrigt hat (s. Tabelle 5).

Wenn den Versuchen Nickel in irgendwelcher Form und elementares Jod zugesetzt waren, so fand sich nach Beendigung der Versuche das Jod als Nickeljodid wieder. Organische Jodverbindungen konnten nicht festgestellt werden. Wenn Wismut zugesetzt war, so wurde im Reaktionsprodukt neben Nickeljodid Wismutjodid gebildet.

Das eingesetzte Nickel findet sich nach dem Versuch zum Teil elementar, z.T. als Nickelcarbonyl, z.T. als Nickeljodid und zu einem kleinen Teil als valerian- und adipinsaures Nickel.

Für die Isolierung der gelöst zugeführten Katalysatoren aus den Rieselofenausträgen bestehen folgende Möglichkeiten:

- 1.) Wenn es gelingt, die Adipinsäure praktisch frei von Nebenprodukten zu erhalten oder die Nebenprodukte durch eine einfache Operation (z.B. Wasserdampfdestillation) abzutrennen, so besteht die Möglichkeit, die entstandene Adipinsäure mit wenig Wasser oder Tetrahydrofuran anzuteigen, hierauf abzusaugen und das Filtrat mit dem gelösten Kontakt mit Frischtetrahydrofuran und Wasser zu vermischen und so wieder zur Umsetzung zu bringen.
- 2.) Das zweite von Dr. Kröper vorgeschlagene Verfahren gelingt auch bei mit Nebenprodukten verunreinigter Adipinsäure. Es beruht im Prinzip darauf, dass über Kupfer bei etwa 200° Nickeljodid quantitativ in Kupferjodid übergeführt wird¹⁾, welches sich wiederum bei 200-250° mit Sauerstoff zersetzen lässt, wobei freies Jod wegsublimiert und Kupferoxyd hinterlässt.

¹⁾ Siehe die entsprechenden Arbeiten von HIEBER beim Kobalt. Ztschr. für anorgan. und allgem. Chemie 1939, 245 S. 147.

Über diese beiden Aufarbeitungsmethoden siehe Berichte von Dr. WEISSBARTH und Dr. GELBERT.

Für die Rieselversuche wurde eine Apparatur aus V₄A angefertigt, deren Kontakt Inhalt 750 cm³ betrug und welche bis zu 700 Atm. Druck belastet werden konnte. Die beigelegte Zeichnung zeigt das Schema der Apparatur.

In den beigelegten Versuchstabellen werden die näheren Versuchsbedingungen der in dieser Apparatur ausgeführten Versuche beschrieben.

Der erste Versuch in dieser Apparatur zeigte, dass im Rieselverfahren die Kohlenoxydsynthese der Adipinsäure zum mindesten ebenso gut vonstatten geht, wie in Roll- und Schüttelautoklaven (siehe Tabelle 25).

Der Katalysator, welcher zu dem ersten Versuch verwendet wurde, bestand aus Kieselsträngen, auf welche 7,6 % Wismut aufgebracht waren. Hierüber wurde bei den Versuchsbedingungen eine Lösung gepumpt, die ausser Tetrahydrofuran/Wasser Nickelcarbonyl und Nickeljodid gelöst enthielt.

Beim ersten Versuch zeigten die Austräge, dass 80-90% des zugeführten Tetrahydrofurans mit Kohlenoxyd reagiert hatten.¹⁾ Hierbei wurden auf 100 g flüssige Anteile 115 g feste Anteile isoliert.

In den ersten 5 Versuchstagen war die Zusammensetzung der Austräge ziemlich konstant, hierauf trat jedoch ein starker Abfall der Ausbeuten ein, sodass nach 7 Tagen nur noch etwa 10 % des eingesetzten Tetrahydrofurans sich mit Kohlenoxyd umsetzte. Nach 10 Tagen Versuchsdauer wurde der Ofen abgestellt. Die Analyse des gebrauchten Katalysators ergab einen Nickelgehalt von 6,6% und 0% Wismut (s. Tabelle 25).

Dieser Versuch zeigt, dass elementares Wismut vom Träger in sehr kurzer Zeit heruntergewaschen wird. Da bei den Reaktionstemperaturen mit grosser Wahrscheinlichkeit alle Wismutverbindungen durch Kohlenoxyd zu elementarem Wismut reduziert werden, erscheint die Möglichkeit für eine dauerhafte Fixierung von Wismut auf dem Träger sehr gering.

¹⁾ Dieser Anteil ist in den Tabellen unter "umgesetztes Tetrahydrofuran" angeführt.

Besonders beachtenswert ist die hohe Durchsatzgeschwindigkeit, welche erzielt werden kann und welche die Leichtigkeit dieser Reaktion veranschaulicht.

Im nächsten Versuch (Tabelle 25) wurde Bimsstein ohne jeden Zusatz als Flüssigkeitsverteiler in den Ofen gefüllt und eine Lösung von Wismutjodid und Ammonjodid in Tetrahydrofuran verwandt. Getrennt hiervon wurde gleichzeitig Tetrahydrofuran, Nickelcarbonyl-Lösung zugepumpt¹⁾,

Die entsprechenden Parallelversuche in Rollbomben zeigten, dass Wismutjodid, Ammonjodid zusammen mit Nickelcarbonyl ein vorzüglicher Katalysator sind (s. Tabelle 11).

Es setzten sich 80-95% des eingesetzten Tetrahydrofurans mit Kohlenoxyd um, aber auf 100 flüssige Bestandteile wurden im Austrag nur 54 feste Bestandteile isoliert. Dies entspricht einer Ausbeute von 35% Adipinsäure und 65% Valeriansäure, Lactonen und isomeren Adipinsäureanhydriden.

Die übermässig starke Bildung von Valeriansäure ist, wie spätere Versuche zeigen werden, auf zu hohe Ofentemperatur zurückzuführen. Dieser Versuch zeigt jedoch, dass auch sehr gute Kohlenoxydzusätze erzielt werden, wenn der gesamte Katalysator, auch Wismut, in gelöster Form über einen Flüssigkeitsverteiler gerieselt wird.

Der nächste Versuch (s. Tabelle 26), welcher unter ganz ähnlichen Bedingungen, wie der oben beschriebene, ausgeführt wurde, veranschaulicht, dass das Verhältnis Valeriansäure zu Adipinsäure in den Austrägen sich bei geringeren Jodkonzentrationen zu Gunsten der Adipinsäure verschiebt.

1) Diese sämtlichen Komponenten liessen sich nicht zu einer einzigen klaren homogenen Lösung zusammenfügen, den Nickelcarbonyl ist in 75%igem Tetrahydrofuran nur zu 7 Vol.% löslich, bei stärkeren Konzentrationen entsieht sich die Lösung. Ausserdem fällt aus stärkeren Nickelcarbonyl/Tetrahydrofuran/Wasser-Gemischen bei Luftzutritt Nickelhydroxyd aus. Auch Wismutjodid lässt sich nur in absolutem Tetrahydrofuran klar in Lösung bringen, während schon bei Zusatz von geringen Mengen von Wasser schwerlösliche Wismutoxyjodid ausfällt. Wenn dem Wismutjodid durch Zusatz von Ammonjodid zur Bildung des komplexen $(NH_4)_2 BiJ_4$ Gelegenheit gegeben wird, lässt sich Wismutjodid aber auch in wässrigem Medium in Lösung halten.

Der nächste Rieserversuch (s. Tabelle 27) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Reaktion (von diesem Versuch ab, wie auch in allen folgenden Versuchen, wurde die Temperatur automatisch mit Fallbügelreglern eingestellt, wodurch eine praktisch vollkommene Temperaturkonstanz erzielt werden konnte.

Die Zulaufung bestand aus Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisch, welchem Nickeljodid, Nickelchlorid und Wismutchlorid in beigemischt war, welches durch eine Spur Salzsäure in Lösung gehalten wurde. Getrennt hiervon wurde eine Lösung von Tetrahydrofuran/Nickelcarbonyl 1 : 1 zugefügt. Der eingesetzte Katalysator bestand aus Kieselsträngen als Träger mit 2% Wismut und 15% Nickel.

Begonnen wurde der Versuch mit einer Aussentemperatur von 300°. Die Messung der Innentemperatur konnte infolge der kleinen Abmessungen des Ofens nur ungenau erfolgen. Die wirklichen Innentemperaturen sind wahrscheinlich durchschnittlich 20° höher als die gemessenen und in den Tabellen angeführten.

Bei 300° Aussentemperatur war das Verhältnis von flüssig zu fest bei einem Tetrahydrofuranumsatz von 99% 100:21. Es wurde also 5-mal soviel Valeriansäure wie Adipinsäure gebildet.

Bei einer Aussentemperatur von 265° verschob sich das Verhältnis auf 100:62 und bei 250° auf 100:73, bei Tetrahydrofuranumsätzen von etwa 80%.

Bei 230° Aussentemperatur fiel der Umsatz auf 0 % ab.

Die Temperaturgrenze liegt also bei ca. 240°.

Katalysatoren ohne Wismut.

Im nächsten Versuch (s. Tabelle 28) wurde unter den im letzten Versuch ermittelten günstigen Temperaturbedingungen (260° aussen), jedoch ohne jeden Wismutzusatz gearbeitet. Die Reaktionslösung enthielt Nickeljodid und Nickelcarbonyl in Tetrahydrofuran/Wasser gelöst.

Unter diesen Versuchsbedingungen war das Verhältnis flüssig zu fest, während 8 Tagen weitgehend konstant und etwa 100:131 (= 56,8% Adipinsäure). Die Kohlenoxydumsätze schwankten zwischen 75-90%.

Der Versuch wurde nach 8 Tagen ohne jeden Nickelcarbonylüberschuss weitergeführt um festzustellen, ob Nickeljodid allein oder nur zusammen mit überschüssigem Nickelcarbonyl bzw. metallischem Ni katalytische Wirksamkeit besitzt.

Die Tabelle 28 zeigt, dass mit dieser reinen Nickeljodidlösung während 3 Tagen die Umsätze und Ausbeuten gleich bleiben, dann aber - offenbar war nach dieser Zeit kein Nickel mehr auf dem Träger - ein starker Abfall der CO-Umsätze bis zu 42 % eintritt, wobei auch ein Abfall der relativen Adipinsäure-Ausbeuten zu beobachten ist.

Dieser Versuch zeigt:

- 1.) dass sehr gute Ausbeuten an Adipinsäure auch ohne jede Aktivierung durch Wismut erhalten werden können;
- 2.) dass Nickeljodid in den angewandten Konzentrationen als Katalysator allein nicht genügt, um die Reaktion in Gang zu halten, sondern dass sich zuzüglich ständig auf dem Träger eine gewisse Menge metallisches Nickel befinden muss. Dieses kann durch ständige Zufuhr von geringen Mengen Nickelcarbonyl aufrechterhalten werden.

Die Druckabhängigkeit der Reaktion (s. Tabelle 29 u. 30).

Während alle Rieselversuche, mit Ausnahme des eben ausgeführten, bisher bei Drucken über 300 Atm. ausgeführt wurden, wurde der eben beschriebene Versuch bei einem Kohlenoxyddruck von nur 170 Atm. durchgeführt.

Es war nämlich durch Rollautoklaven-Versuche von Dr. WEISSBARTH eine Abhängigkeit des Versuchsverlaufs vom Druck festgestellt worden und zwar wurden bei 150 Atm. stets wesentlich stärkere Kohlenoxydaufnahmen festgestellt als bei Drucken über 200 Atm..

Daraufhin wurde nun die Druckabhängigkeit der Reaktion im Rieselverfahren untersucht, wobei sich eine interessante Abhängigkeit der Adipinsäurebildung im Verhältnis zur gebildeten Valeriansäure zeigte.

Es wurde mit den im letzten Rieselversuch angegebenen Bedingungen gearbeitet und nur der Druck variiert (s. Tabelle 29).

Bei 150 Atm. Kohlenoxyddruck wurde das Verhältnis flüssig zu fest (= 100:131) des letzten Versuchs reproduziert und hierauf der Druck auf 100 Atm. gesenkt. Die Kohlenoxydumsätze blieben auch bei diesem Druck etwa die gleichen, doch das Verhältnis flüssig zu fest war im Durchschnitt während 4 Tagen 100:117.

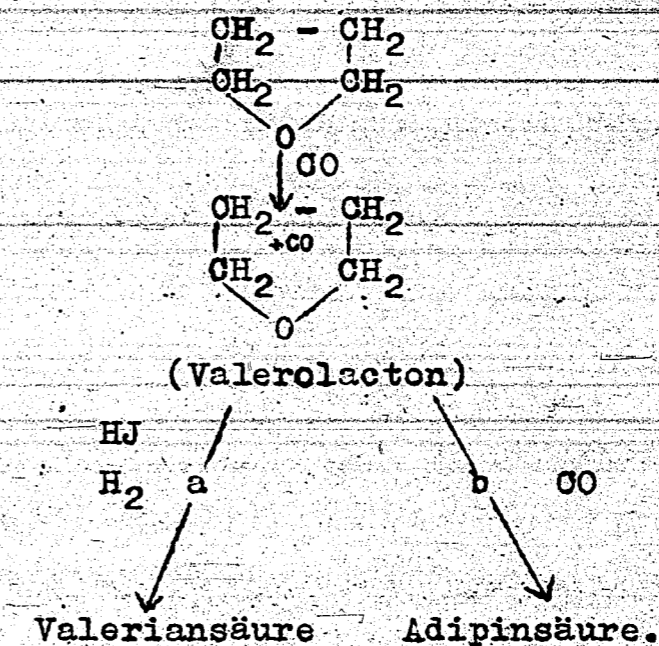
Bei einer weiteren Drucksenkung auf 80 Atm. Kohlenoxyd-Gesamtdruck war das Verhältnis bei gleichbleibenden Umsätzen im Durchschnitt während 4 Tagen nur 100:65.

Bei 60 Atm. Kohlenoxyd-Gesamtdruck fiel die relative Ausbeute an Adipinsäure auf 100:22 ab und auch die Kohlenoxyd-Umsätze sanken stark ab (siehe Tabelle 29).

Man sieht hieraus, dass bei relativ niedrigen Kohlenoxyddrucken die Umsätze wohl gut bleiben, aber wesentlich mehr Valeriansäure auftritt als bei höheren Kohlenoxyddrucken.

Dieser Befund lässt sich folgendermassen erklären:

Auf Seite 11 wurde wahrscheinlich gemacht, dass bei der Synthese der Adipinsäure aus Tetrahydrofuran mit Kohlenoxyd primär eine Tetrahydrofuran/Kohlenoxyd-Verbindung entsteht, welche einerseits durch HJ bzw. H₂ in Valeriansäure übergeführt wird, andererseits mit Kohlenoxyd zu Adipinsäure weiterreagiert. Dies wird durch das folgende Schema veranschaulicht:



Die Geschwindigkeit der Reaktion b, welche ^{zu} Adipinsäure führt, ist von der Kohlenoxydkonzentration (proportional Druck) abhängig. Die Reaktion a ist hingegen nicht vom CO-Druck abhängig und läuft daher bei kleinen Kohlenoxyddrücken der Reaktion b stärker den Rang ab als bei hohen Kohlenoxyddrücken. Folglich wird also unter den eben erwähnten Versuchsbedingungen eine günstigere Adipinsäure-Ausbeute erhalten werden, wenn der Kohlenoxyddruck gesteigert wird.

Versuche bei 300 Atm..

Die nächste Versuchsreihe wurde nun bei einem Kohlenoxyddruck von 300 Atm. unter sonst ähnlichen Bedingungen wie beim eben beschriebenen Rieselsversuch durchgeführt (Zulauflösung: Nickeljodid / Nickelcarbonyl in Tetrahydrofuran / Wasser gelöst (s. Tabelle 30).

Trotz einiger Schwankungen, welche aber auf apparative Störungen zurückzuführen waren, wurde unter diesen Versuchsbedingungen bei 300 Atm. Kohlenoxyddruck, das Verhältnis flüssig zu fest = 100:190 erzielt. In einzelnen Fällen sogar bis zu 100:220 = 69 % Festbestandteile und 31 % Nebenprodukte.

Bei diesen hohen Kohlenoxyddrücken macht sich ein Effekt bemerkbar, welcher wieder dafür spricht, dass nicht Nickelcarbonyl der eigentliche Katalysator ist, sondern elementares Nickel. Es muss nämlich bei 300 Atm. wesentlich mehr Nickelcarbonyl zugerieselt werden, um zu den gleichen Tetrahydrofuran-Umsätzen, wie sie bei niederen Drücken erhalten werden, zu gelangen.

Bei 300 Atm. und 260° liegt das Gleichgewicht

Ni : Ni(CO)₄ bei 50 % Ni : 50 % Ni(CO)₄,

bei 150 Atm. und 260° bei 78 % Ni : 22 % "

bei 80 Atm. und 260° bei 92 % Ni : 8 % "

Es liegt also bei 300 Atm. CO-Druck das Gleichgewicht Ni : Ni(CO)₄ stärker auf Seiten der Ni(CO)₄-Bildung als bei niederen Drücken.

Wenn nun Nickelcarbonyl der eigentliche Katalysator wäre, müsste die Reaktion bei hohen Drücken weniger Carbonyl beanspruchen als bei niedrigen Drücken, weil aber genau das Gegenteil der Fall ist,

ist offenbar metallisches Nickel der Katalysator. Es muss also um die notwendige Nickelbodensatzkonzentration aufrechtzuerhalten bei 300 Atm. mehr Carbonyl zugeführt werden, als z.B. bei 150 Atm. Hierdurch wird die auf Seite 22 erwähnte Beobachtung von Dr. WEISSBARTH bestätigt.

In einer neuen, noch im Bau befindlichen Apparatur zu 7 ltr. Inhalt wird Nickelcarbonyl zusammen mit dem Kreisgas umgepumpt. Hierdurch wird die Nickelkonzentration im Reaktionsraum konstant gehalten und es kann keine Verarmung des Katalysators an Nickel auftreten.

Es wird also möglich sein, eben beschriebene Verhältnisse ausführlicher zu untersuchen und durch bessere Konstanthaltung der Temperaturen, des Zulaufs und der Nickelkonzentration wahrscheinlich die Adipinsäure-Ausbeute noch weiter zu steigern.

Versuchsteil.

Die Aufarbeitung der Versuche.

Der Versuchsaustrag ist bei guten Versuchen z.T. kristallin, z.T. hellgrünlich bis ölig und von rotbrauner Farbe, welche von gelöstem Nickeljodid BiJ₃ herrührt. Für die Aufarbeitung und die Bestimmung der Ausbeuten wurden 2 verschiedene Methoden angewandt:

- 1.) Der gesamte Austrag wird auf einem siedenden Wasserbad erwärmt, wobei das nicht umgesetzte Tetrahydrofuran abdestilliert. (Hieraus wurde das umgesetzte Tetrahydrofuran berechnet). Die Versuchsausträge aus Schüttelbomben und Versuchen mit geringen Mengen Tetrahydrofuran werden nun mit 20%iger Kalilauge alkalisch gemacht, von ausfallenden Metallhydroxyden abgesaugt, das klare fast farblose Filtrat mit überschüssiger 20%iger Schwefelsäure angesäuert. Hierauf wird die Lösung, während 24 Stunden im Perforator mit Äther extrahiert, wobei die bei der Synthese entstandenen Säuren und Lactone quantitativ in Äther wieder gefunden werden. Nach Abdampfen des Äthers verbleibt ein mehr oder weniger stark mit Kristallen durchsetzter Rückstand. Von den Kristallen wird abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und das Filtrat, in welchem sich Valeriansäure, Lactone und gelöste Adipinsäure befindet, im Vakuum fraktioniert

2.) In grösseren Versuchsansätzen, z.B. in Rollbomben-Versuchen, wurde für die Ausbeute-Bestimmung der Bombenaustrag meistens ohne vorherige Extraktion direkt im Vakuum aufdestilliert, nachdem das nichtungesetzte Tetrahydrofuran, wie oben beschrieben, auf dem siedenden Wasserbad entfernt ist. Die im Vakuum flüchtigen Bestandteile bestehen aus Valeriansäure, Lactonen und Anhydriden von mit Adipinsäure isomeren Dicarbonsäuren. Im Destillationsrückstand befindet sich die Adipinsäure, welche noch mit dem zum Versuch verwendeten Katalysator verunreinigt ist. Sie kann hieraus durch einmaliges Umkristallisieren aus Wasser schmelzpunktsrein erhalten werden. Der Gehalt des Rückstandes an Adipinsäure ^{kann} durch eine Bestimmung der Säurezahl ermittelt werden. Aus der Menge des Rückstandes errechnet sich die Ausbeute an Adipinsäure, aus den im Vakuum übergegangenen Fraktionen die Ausbeute an Nebenprodukten.

Als Beispiel sei hier die Aufarbeitung eines Rollbombenversuchs aufgeführt:

In einem Rollautoklaven mit 1 Ltr. Inhalt aus V₄A-Material werden 200 g Tetrahydrofuran (= 2,86 Mol), 100 g Wasser (= 5,5 Mol), 6 g Jod, 12,5 ccm Nickelcarbonyl und 10 g Nickelchlorid = 6 H₂O eingefüllt und bei Raumtemperatur 100 Atm. CO aufgepresst.

Beim Aufheizen des Autoklaven setzt die Kohlenoxydaufnahme bei 260° stürmisch ein. Die Temperatur erhöht sich durch die Reaktionswärme um 15°. Der Druckabfall wird von Stunde zu Stunde durch Nachpressen von Kohlenoxyd auf 200 Atm. ausgeglichen. Nach 4 Stunden tritt keine Kohlenoxydaufnahme mehr ein und der gesamte Druckabfall beträgt 187 Atm.. Der erkaltete Autoklav wird über eine mit fester Kohlensäure gekühlte Falle entspannt, wobei sich in dieser etwa 3 cm³ Nickelcarbonyl kondensieren.

Der Versuchsaustrag ist von hellgrüner Farbe und besteht etwa zur Hälfte aus wohl ausgebildeten Adipinsäurekristallen, zur anderen Hälfte aus einem dickflüssigen Öl (Gesamtgewicht 388 g). Der gesamte Austrag wird im siedenden Wasserbad während 2 Stunden erhitzt um nichtungesetztes Tetrahydrofuran und Nickelcarbonyl abzutreiben. Hierbei geht in unserem Beispiel nichts über, nur in einer vorgelegten Kohlensäuregekühlten Falle kondensieren sich 4 cm³ Nickelcarbonyl (Restgewicht des Austrages = 380 g).

Ohne jede weitere Zwischenoperation wird nun der Destillationsrückstand mit einem Claisen-Aufsatz bei 20 mm abdestilliert. Hierbei werden erhalten:

1.)	50 - 70°	=	60 g	
2.)	70 - 85°	=	17 g	SZ= 380 VZ= 510 EZ= 130,
3.)	85 - 95°	=	50 g	SZ= 423 VZ= 529 EZ= 106,
4.)	95 - 105°	=	52 g	SZ= 424 VZ= 545 EZ= 121,
5.)	105 - 130°	=	10 g	
	Rückstand	=	164 g	SZ= 720 VZ= 730 EZ= 10.

In einer vorgeschalteten Kohlensäurefalle = 18 g.

Fraktion 1 und Kondensat der Kohlensäurefalle besteht zum grössten Teil aus Wasser (es wurde bei diesem Versuch 1 Mol Wasserüberschuss verwendet) mit einer sehr kleinen Schicht eines in Wasser unlöslichen, leichten Öles (5 g), welches sich als mitgerissene Valeriansäure erweist.

Fraktion 2-4: besteht zum grössten Teil aus Valeriansäure entsprechend den ermittelten Säurezahlen. Die Esterzahlen finden ihren Ursprung in acetrop mit überdestillierten Lactonen.

Fraktion 5: besteht aus Anhydriden der α -Methylglutarsäure und Äthylbernsteinsäure.

Der Rückstand ist braungrün, schön kristallisiert und besteht, wie aus der Säurezahl hervorgeht, aus nahezu reiner Adipinsäure.

Die in den Tabellen angegebenen Ausbeuten beziehen sich nun auf diese verschiedenen Fraktionen. Hierbei wurden die Fraktionen 2-4 zusammengenommen zu der "Valeriansäure-Fraktion" (= 119 g.)

aus 200 g Tetrahydrofuran 284 g Valeriansäure
entstehen theoretisch: 282 g Valerolacton.

Also Ausbeute an Valeriansäure + Lacton = 42,25 % (Die speziellen Ausbeuten an Lacton wurden, wenn notwendig, durch Säure- und Esterzahlbestimmung ermittelt).

Die Fraktion 5 gibt Aufschluss über die Menge an entstandenen Anhydriden und wird wie die Valeriansäureausbeute berechnet (= 2,8 %). Der Rest wird auf Adipinsäure umgerechnet (aus 200 g Tetrahydrofuran entstehen theoretisch 403 g Adipinsäure. 164 g gefunden, also Ausbeute = 40,7 %).

Als gut verwertbare Vergleichszahl lässt sich aus der Destillation das Verhältnis der flüssigen im Vakuum übergegangenen Bestandteile zum Destillationsrest berechnen. Diese Zahl beträgt in unserem Fall 100:127 (abdestillierte flüssige organische Bestandteile : Teile Rückstand).

Die Nebenprodukte der Reaktion.

a) δ -Valerolacton.

Die Austräge aus 3 Rollautoklaven-Versuchen werden vereinigt und hieraus durch Absaugen die Adipinsäure abgetrennt. Die vereinigten Filtrate werden bei 12 mm an einer hohen WIDMER-Kolonnen fraktioniert und hierbei folgende Fraktionen isoliert:

Einwaage = 902 g

Nr.:	Übergangstemperatur:	g	SZ	VZ	EZ	
1	60 - 72°	14,5	338	475	137	} = I
2	72 - 74°	87,0	319	529	210	
3	74 - 78°	103,5	294	527	283	
4	78 - 84°	14,0	244	534	290	} = II
5	84 - 85°	97,5	187	540	353	
6	85 - 87°	43,5	161	536	375	
7	87 - 110°	32	281	564	283	} = III
8	110 - 113°	41	404	643	239	
9	113 - 120°	42	433	598	165	
R		343	423	593	170	

Die vereinigten Fraktionen I, II und III werden nun mit Wasser und mit festem Natriumbicarbonat versetzt bis die Kohlensäureentwicklung aufhört. Hierauf werden I, II u. III einzeln mit Äther ausgeschüttelt. Da durch Natriumbicarbonat wohl Säuren, nicht aber Lactone neutralisiert werden, werden auf diese Weise von I, II u. III 3 Fraktionen erhalten, welche weitgehend das Lacton angereichert enthalten (Lacton-Fraktion). Die wässrigen Phasen werden hierauf mit Schwefelsäure angesäuert und ebenfalls mit Äther ausgeschüttelt (Säure-Fraktion).

Auf diese Weise werden folgende Fraktionen erhalten:

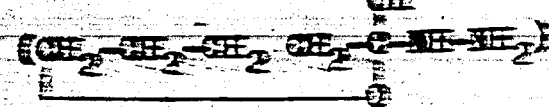
	SZ:	VZ:	EZ:
Lacton-Fraktion I = 80 g	161	544	383
Säure " I = 71 g	494	518	24
Lacton " II = 60 g	14	522	508
Säure " II = 73 g	384	534	150
Lacton " III = 44 g	202	461	259
Säure " III = 55 g	595	683	88

Lacton-Fraktion II fällt durch ihre niedrige Säurezahl auf und wird bei 5 mm weiterdestilliert. Hierbei werden folgende Fraktionen erhalten:

Nr.:	Temperatur:	g:	SZ:	VZ:	EZ:	O	H	O
1	65 - 72°	= 6,2	21	537	516			
2	72 - 75°	= 19,9	11	544	533	60,58%	7,98%	31,4%
3	75 - 81°	= 11,6	8	533	525	60,57%	8,23%	31,6%
4	81 - 82°	= 13,2	5,7	528	523	60,98%	8,36%	31,0%
R		= 4	-	-	-			
	berechnet:		0	560	560	60,0	8	32

Aus den Fraktionen 2, 3 und 4 fällt nach dem Versetzen mit Hydrazinhydrat beim Erwärmen auf dem Wasserbad ein kristallisiertes Hydrazid aus, welches nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Essig-

vorher den Schmelzpunkt von 105° zeigt, Mischschmelzpunkt mit dem Anhydrid aus synthetisch gewonnenem δ -Valerolacton = 100-101°. Die Verbrennung stimmt auf die Formel $C_{12}H_{22}O_4$



	C	H	O	N
gefunden	45,25	9,00	24,50	21,24
berechnet	45,5	9,1	24,5	21,2

Es ist anzunehmen, dass sich auch in den Lactonfraktionen von I und III δ -Valerolacton evtl. in polymerer Form befindet, wie über die Säurezahlen zeigen, weniger rein. Von der näheren Untersuchung dieser Fraktionen wurde abgesehen (es ist noch zu bemerken, dass aus der Lactonfraktion III kristallisierte Hydrate gewonnen werden konnten, welche bei weitem höhere Schmelzpunkte zeigten als das Hydrat des δ -Valerolactons. Diese wurden aber nicht näher untersucht. Es ergeben sich hieraus Anhaltspunkte, dass sich ausser δ -Valerolacton noch weitere lactonartige Körper vorfinden.

b) Äthylbernsteinsäure

Aus der oben aufgeführten Säurefraktion III kristallisierte beim längeren Stehen eine farblose Kristallmasse aus. Die angesaugten Kristalle zeigten den Schmelzpunkt 94-96° und die Säurezahl 721, die Ätersäure 770. Beim Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ stieg der Schmelzpunkt auf 100 bis 102°, worauf er sich auch nach mehrmaligen Umkristallisieren nicht weiter veränderte.

Die Verbrennung zeigt, dass es sich um einen der Äthylbernsteinsäure isomeren Körper handelt ($C_6H_{10}O_4$).

	C	H	O
gefunden	49,52	7,17	42,9
berechnet	49,5	7,58	42,7

Auch das im Wasser äusserst schwer lösliche Material zeigte auf diese Formel gut stimmende CHO-Werte.

Da also hier sehr wahrscheinlich Äthylbernsteinsäure vorlag (Smp. = 100°) wurde diese Substanz acetessigestersynthetisch hergestellt (Smp. synthetisch = 100-102°). Mischschmelzpunkt mit Produkt aus Säurefraktion III = 100-102°.

Hiermit ist die Substanz als Monoäthylbernsteinsäure identifiziert.

c) α -Methylglutarsäure

Aus verschiedenen Versuchen wurden die Fraktionen, welche bei 20 mm von 90-140° übergangen, gesammelt, vereinigt und an einer 40 cm hohen mit Raschigringen gefüllten Fraktionierkolonne destilliert.

Hieraus wurden nach einem grösseren Valeriansäure-Vorlauf, welcher nicht näher untersucht wurde, folgende Fraktionen isoliert

1	120-125°	20 mm =	130 g
2	125-130°	" =	210 g
3	115-120°	3 mm =	263 g
4 x)	120-130°	" =	380 g
5	130-148°	" =	38 g
6	148-175°	" =	113 g.

x) Die Fraktion 4 zeigte die Säurezahl 396, VZ = 733, EZ = 337.

	C	H	O
gefunden	57,67	7,4	34,6
berechnet ($C_6H_8O_3$)	56,2	6,25	37,5

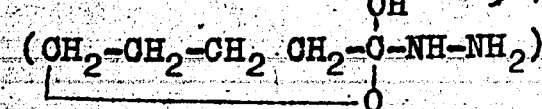
Es wurde nun festgestellt, dass die Fraktion IV weitgehend aus dem Anhydrid der α -Methylglutarsäure besteht. 200 g dieser Fraktion werden mit 20%iger Kalilauge alkalisch gemacht und 24 Stunden mit Äther perforiert. Äther-Rückstand = 6 g.

Hierauf wird die wässrige Phase angesäuert und ebenfalls 24 Std. mit Äther extrahiert. Ätherrückstand = 225 g, wovon 105 g beim Stehen auskristallisieren. Von diesen Kristallen wird abgesaugt und aus Chlorform/Ligroin umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der Kristalle war in allen Kristallisationsfraktionen 77-79° (SZ = 764, EZ = 772, VZ = 8).

	C	H	O
gefunden	49,55	6,83	43,7
berechnet	49,5	7,68	42,7

ester den Schmelzpunkt von 103° zeigt; Mischschmelzpunkt mit dem Hydrazid aus synthetisch gewonnenem δ -Valerolacton = $100-101^{\circ}$.

Die Verbrennung stimmt auf die Formel $C_5H_{12}O_2N_2$



	C	H	O	N
gefunden	45,29	9,00	24,80	21,24
berechnet	45,5	9,1	24,3	21,2

Es ist anzunehmen, dass sich auch in den Lactonfraktionen von I und III δ -Valerolacton evtl. in polymerer Form befindet, wie aber die Säurezahlen zeigen, weniger rein. Von der näheren Untersuchung dieser Fraktionen wurde abgesehen (es ist noch zu bemerken, dass aus der Lactonfraktion III kristallisierte Hydrazide gewonnen werden konnten, welche bei weitem höhere Schmelzpunkte zeigten als das Hydrazid des δ -Valerolactons. Diese wurden aber nicht näher untersucht. Es ergeben sich hieraus Anhaltspunkte, dass sich ausser δ -Valerolacton noch weitere lactonartige Körper vorfinden.

b) Äthylbernsteinsäure.

Aus der eben aufgeführten Säurefraktion III kristallisierte beim längeren Stehen eine farblose Kristallmasse aus. Die abgesaugten Kristalle zeigten den Schmelzpunkt $94-98^{\circ}$ und die Säurezahl 727, die Esterzahl 750. Beim Umkristallisieren aus CHCl_3 stieg der Schmelzpunkt auf 100 bis 102° , worauf er sich auch nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht weiter veränderte.

Die Verbrennung zeigt, dass es sich um einen der Adipinsäure isomeren Körper handelt ($C_6H_{10}O_4$).

	C	H	O
gefunden	49,62	7,17	42,9
berechnet	49,5	7,68	42,7

Auch das in Wasser äusserst schwer lösliche Bleisalz zeigte auf diese Formel gut stimmende CHO-Werte.

Da also hier sehr wahrscheinlich Äthylbernsteinsäure vorlag (Smp. = 100°) wurde diese Substanz acetessigestersynthetisch hergestellt (Smp. synthetisch = $100-102^{\circ}$). Mischschmelzpunkt mit Produkt aus Säurefraktion III = $100-102^{\circ}$.

Hiermit ist die Substanz als Monoäthylbernsteinsäure identifiziert.

c) α -Methylglutarsäure.

Aus verschiedenen Versuchen wurden die Fraktionen, welche bei 20 mm von $90-140^{\circ}$ übergangen, gesammelt, vereinigt und an einer 40 cm hohen mit Raschigringen gefüllten Fraktionierkolonne destilliert.

Hieraus wurden nach einem grösseren Valeriansäure-Vorlauf, welcher nicht näher untersucht wurde, folgende Fraktionen isoliert

1	$120-125^{\circ}$	20 mm	=	130 g
2	$125-130^{\circ}$	"	=	210 g
3	$115-120^{\circ}$	3 mm	=	263 g
4 x)	$120-130^{\circ}$	"	=	380 g
5	$130-148^{\circ}$	"	=	38 g
6	$148-175^{\circ}$	"	=	113 g

x) Die Fraktion 4 zeigte die Säurezahl 396, VZ = 733, EZ = 337.

	C	H	O
gefunden	57,67	7,4	34,6
berechnet ($C_6H_8O_3$)	56,2	6,25	37,5

Es wurde nun festgestellt, dass die Fraktion IV weitgehend aus dem Anhydrid der α -Methylglutarsäure besteht. 200 g dieser Fraktion werden mit 20% iger Kalilauge alkalisch gemacht und 24 Stunden mit Äther perforiert. Äther-Rückstand = 6 g.

Hierauf wird die wässrige Phase angesäuert und ebenfalls 24 Std. mit Äther extrahiert. Ätherrückstand = 225 g, wovon 105 g beim Stehen auskristallisieren. Von diesen Kristallen wird abgesaugt und aus Chlorform/Ligroin umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der Kristalle war in allen Kristallisationsfraktionen $77-79^{\circ}$ (SZ = 764 , EZ = 772 , VZ = 8).

	C	H	O
gefunden	49,55	6,83	43,7
berechnet	49,5	7,68	42,7

Also handelt es sich hier um ein weiteres Isomeres der Adipinsäure vom Schmelzpunkt 79°.

α-Methylglutarsäure schmilzt bei 80°, sodass die hier isolierte Säure mit ziemlicher Sicherheit α-Methylglutarsäure ist.

Es ist sehr wohl möglich, dass sich in den Anhydridfraktionen noch weitere Anhydride der Formel C₆H₈O₃ vorfinden. Doch wurde dies nicht näher untersucht.

Handwritten signature:
K. P. K. K.

Tabelle 1.

Lfd. Nrs.	Verf. Nrs.	Datum	Katalysatoren	Eingebr. Tetrahydrofuran	Eingebr. Wasser	Druckabnahme	Verstärkung	Verweilzeit	Kalt aufpressen	Höchst-druck	Ausbeute an Val.-säure + Val.-Lacton 20 mm 70-105 in % d. Th.	Ausbeute an Succinhydrid + Val.-Lacton 20 mm 105-140 in % d. Th.	Ausbeute an Adipinsäure in % d. Th.	Bemerkungen
1	1162	25.8.41	25 cm ³ Ni(CO) ₄ + 4 g J	200	50	242	Atm.	11	100 CO	250	5,1	5,1	39	V ₄ 1 Ltr. Nr. 34
2	1164	25. "	" + 6 "	"	"	168	"	10	"	232	17	17	10	"
3	1166	28. "	" + 8 "	"	"	239	"	5	"	228	10	10	39	"
4	1166a	29. "	" + 8 "	"	"	340	"	6	"	250	6,8	6,8	37	"
5	1166b	5.9.41	" + 8 "	"	"	25	"	7	"	238	2,5	2,5	7	"
6	1176	3.9.41	" + 8 "	"	"	238	"	5	"	248	5,4	5,4	27,5	"
7	1177	8. "	" + 8 "	"	"	100	"	7	"	230	11,7	11,7	21	V ₂ 1-Rollbocke Nr. 35
8	1163	23.8.41	11,5 g Ni aus Ni(CO) ₄ + 4 g J	"	"	87	"	13	"	230	16	2,6	20	mit Ni aus Nickelcarbyl
9	1165	25.8.41	" + 6 "	"	"	0	"	7	"	220	14,3	5,8	7,7	"
10	1167	28.8.41	" + 8 "	"	"	120	"	5	"	222	36	6,4	34	"
11	1241	26.9.41	12,5 cm ³ Ni(CO) ₄ + 0,25g J + 0,1 g Bi Plv.	100	25	35	320	6	70 CO	242	6	6	9,8	V ₄ 1 Ltr.
12	1245	26.9.41	12,5 cm ³ Ni(CO) ₄ + 0,25g J	100	25	12	320-330	14	70	230	2,5	2,5	11,0	"
13	1246	29.9.41	" + " + " + 0,1 g Bi Plv. + 0,1 cm ³ H ₂ O konz. 2/4	"	25	5	320-340	14	70	212	2,5	2,5	9,0	"

Versuche mit sehr geringen Mengen Jod, CO-Aufnahme setzt erst bei sehr hohen Temperaturen, starke Valensäure-Bildung.

Tabelle 2.

Laufende Nr.:	Vers.-Nr.:	Datum:	Katalysatoren:	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Druckabnahme Atm.	Vers.-Temperatur °C	Vers.-Zeit Std.	Wärmeaufges. Atm. CO	Höchstdruck Atm.	Ausbeute an Val. + Val. Lacton 2C ₁₀ H ₁₆ O ₂ in % d. Th.	Ausbeute an Säurehydrid + Val. Lacton 2C ₁₀ H ₁₆ O ₂ in % d. Th.	Ausbeute an Adipinsäure in % d. Th.	Bombenart	Bemerkungen:
1	726	29.3.41	4 g Ni-Griess + 2 g Jod	36	7	130	250	20	100	199	51	4	38	250 cm V ₄	Nickel + Jod
2	706	25.3.41	dto.	"	9	180	250	24	80	207	14	1	78	"	"
3	731	1.4.41	dto.	"	9	193	250	20	100	200	40	6	29	"	"
4	727	29.3.41	dto.	"	11	190	250	20	100	200	22	3	62	"	"
5	709	25.3.41	dto.	"	15	43	250	24	60	200	8	1	6,6	"	"
6	1140	14.6.41	2 g Ni aus Ni(CO) ₄ + 2 g Jod	50	12,5	232	260	12	100	165	30	7	46	"	Vers. in ganz neuer V ₄ -Bombe
7	1145	20.8.41	dto.	50	12,5	270	260	12	100	200	23	8	36	"	"
8	1169	28.8.41	dto.	50	12,5	233	260	6	100	200	42	3	34	"	Ni-carbonyl + Jod
9	1149	21.8.41	5 cm ³ Ni(CO) ₄ + 2 g J	50	12,5	51	260	12	100	200	10	2	10	"	Vers. in ganz neuer V ₄ -Schüttelbombe
10	1159	22.8.41	"	50	12,5	180	260	12	100	200	25	4	32	"	"
11	1447	9.1.41	"	50	12,5	338	260	8	60	200	45	0	24	"	"
12	519	16.1.41	7 g Ni J ₂	36	9	170	250	19	80	190	39	14	29	"	Ni J ₂
13	521	17.1.41	"	"	9	80	254	18	80	181	17,6	1	6,8	"	"
14	528	20.1.41	"	"	9	80	250	15	60	200	22	10	40	"	"
15	936	5.6.41	1 g Ni-Griess + 1,5 g J	50	12,5	26	250	12	100	200	0	0	0	"	Diese Versuche wurden hintereinander in derselben Schüttelbombe ausgeführt u. zeigen die starke Aktivierung durch Wismit
16	951	5.6.41	1 g " + 2,0 "	50	12,5	26	250	12	100	200	2,1	2,1	4	"	"
17	962	10.6.41	1 g " + 2,0 "	50	12,5	29	250	24	100	200	2,9	0,7	8	"	"
18	977	16.6.41	1 g " + 1,0 "	50	12,5	0	250	12	100	200	0	0	0	"	"
19	987	18.6.41	1 g " + 1,16 g SnJ ₂ + 1,5 g SbJ ₃	50	12,5	7	250	12	100	200	0	0	0	"	Gesamtmenge Jod = 2 g
20	1003	20.6.41	1 g Ni-Griess + 2 g J + 2 g Bi PIV	56	12,5	94	250	12	100	200	4,2	1,5	39	"	900000385

Tabelle 3

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	Datum	Katalysatoren:	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Druckabnahme Atm.	Vers.-Temp. °C	Vers.-Zeit Std.	kalt aufgest. Atm. CO	Höchst-druck Atm.	Ausbeute an Val.-ere + Val., Lacton 20 mm 70-105 in % d. Th.	Ausbeute an Säurehydrid + Val., Lacton 20 mm 105-140 in % d. Th.	Ausbeute an Adipinsäure in % d. Th.	Bombenart:	Bemerkungen:
1	1262	4.10.41	25 cm ³ Ni(CO) ₄ + 4 g J + 4 cm ³ HCl konz.	200	100	52 langsam	280-300	8	100	266	26	1,6	13	V ₂ A 35; 1 Ltr.	Ni(CO) ₄ + verschiedene Zusätze. Aktivierung der Reaktion mit NiCl ₂ . Zusatz: CO-Aufnahme bemessen.
2	1264	6.10.41	25 cm ³ Ni(CO) ₄ + 6 g J + 4 cm ³ HCl konz.	200	100	52 langsam	280-300	9	100	232	30	1,4	14	"	
3	1268	9.10.41	dto. + 100 g V ₂ A-Späne	200	100	23 langsam	270-306	16	100	272	22	2,1	8,2	"	
4	1276	10.10.41	25 cm ³ Ni(CO) ₄ + 6 g J + 4 cm ³ HCl konz + 20 g BaSO ₄	200	100	41 langsam	280-300	16	100	237	14	0,9	13,5	"	
5	1280	13.10.41	25 cm ³ Ni(CO) ₄ + 6 g J + 4 cm ³ HCl konz. + 20 g NiCl ₂ • 6 H ₂ O	200	100	156 s.rasch	275	5	100	222	40	1,1	31	"	
6	1284	14.10.41	12,5 cm ³ Ni-Carb. + 10 g NiCl ₂ + 6 g J	200	100	187 s.rasch	275	5	100	200	40	7,1	40	"	
7	1290	15.10.41	6 cm ³ Ni(CO) ₄ + 6 g J + 5 g NiCl ₂	200	100	132 rasch	275	5	100	185	40	4,5	32	"	
8	1294	16.10.41	3 cm ³ Ni(CO) ₄ + 6 g J + 2,5 g NiCl ₂	200	100	50 mittel	275-280	11	100	250	30	1,7	12,5	"	starke Lacton-Bildung
9	1304	20.10.41	23 g NiCl ₂ + 6 g J	200	100	139 s.rasch	275-280	7	100	200	42	2,3	43	"	

900000386

Tabelle 4.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	Datum	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Druckabnahme Atm.	Vers.-Temperatur °C	Vers.-zeit Std.	kalt auf-gepresst Atm. CO	Höchst-Druck Atm.	Ausbeute an Val.-säure + Val.-Lacton 20 mm 70-105° in % d. Th.	Ausbeute an Säureanhydrid + Val.-Lacton 20 mm 105-140° in % d. Th.	Ausbeute an Adipinsäure in % d. Th.	Bombenart	Bemerkungen
1	669	12.3.41	10 g Ni(OH) ₂	36	10	24	250	24	80	217	0	0	0	V _A 250 cm ³	
2	678	15.3.41	10 g Ni(OH) ₂ + 2 g J	36	10	67	250	24	80	216	Spur	0	Spur	"	
3	801	3.5.41	5 g Ni(CN) ₂ + 2 g J	36	0	28	250	24	100	198	2	2	4	"	
4	802	3.5.41	5 g Ni(CN) ₂ + 2 g J	36	9	0	250	24	100	200	0	0	1	"	
5	777	24.4.41	4 g Ni-Griess + 2 g NiS	36	0	12	250	24	100	200	0	0	0	"	
6	783	28.4.41	4 g Ni- " + 2 g NiS	36	10	17	250	24	100	200	0	0	Spur	"	
7	784	28.4.41	4 g NiS + 2 g J	36	9	23	250	24	100	200	6	0	1,5	"	
8	794	30.4.41	" + "	36	0	93	"	"	100	200	26	11	31,5	"	
9	809	6.5.41	6 g Ni o-Amino Phenolat	36	9	2	250	16	100	200	0	0	1,5	"	
10	810	"	6 g " + 2 g Jod	36	9	11	250	16	100	200	0	0	Spur	"	Ni-Phenolate, Naphtholate
11	811	"	6 g Ni o-Amino Phenolat	36	0	16	250	17	100	200	0	0	0	"	
12	813	"	6 g " + 2 g Jod	36	0	16	250	16	100	200	0	0	0	"	
13	825	9.5.41	6 g Ni β-Amino Naphtholat	36	9	0	250	24	100	202	0	0	0	"	
14	826	9.5.41	6 g Ni " + 2 g Jod	36	9	16	250	24	100	200	0	0	0	"	
15	827	"	6 g Ni β-Amino Naphtholat	36	0	0	250	24	100	200	0	0	0	"	
16	829	"	6 g " + 2 g Jod	36	0	106	250	24	100	200	30	4	13	"	

900000387

Table 5.

Lfd. Nr.:	Vers. Nr.:	Datum:	Katalysatoren:	Einges. Tetrahydrofuran	Einges. Wasser	Druckabnahme	Vers. Temperatur °C	Vers. Zeit Std.	Kalt aufgespr. Atm. CO	Höchst-Druck Atm.	Ausbeute an Val.lacton 20 mm 70-105 in % d.Th.	Ausbeute an Säurehydrid + Val.lacton 20 mm 105-140 in % d.Th.	Ausbeute an Adipinsäure in % d. Th.	Bombenart:	Bemerkungen:
1	772	23.4.41	12 g Ni-Griess + 6 g J	100	25	146	245	12	100	210				1 Ltr. Inhalt	Versuche in welchen derselbe Katalysator mehrmals mit frischem Tetrahydrofuran/Wasser umgesetzt wird.
2	772a	24.4.41	-	100	25	135	245	12	100	210				"	Bombe Bi-haltig
3	772b	25.4.41	-	100	25	170	245	12	100	220	15,7		70,7	"	"
4	792	29.4.41	8 g Ni-Griess + 5 g J	100	25	130	240	21	100	200				"	
5	" A	30.4.41	-	100	25	130	245	18	100	235				"	
6	" B	2.5.41	-	100	25	43	245	18	100	245				"	
7	" C	3.5.41	-	100	25	43	245	28	100	245	wenig		16,6	"	
8	817	7.5.41	12 g Ni-Griess + 6 g J	100	25	157	245	12	120	230				"	
9	" A	8.5.41	+ 0,5 g BiJ ₃	100	25	124	245	12	120	270	21		58	"	
10	821	9.5.41	12 g Ni-Griess + 6 g J + 0,5 g BiJ ₃	400	100	960	245	12	100	250	40		48	"	
11	832	10.5.41	5 g Ni-Griess + 2,5 g J	500	12 5	1326	245	24	120	260	22		32	"	

900000388

Tabelle 6.

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum	Katalysatoren:	Einges. Tetrahydrofuran	Einges. Wasser	Druck abnahme	Vers. Temperatur	Vers. Zeit	Kalt aufgespresst	Höchst-druck	Ausbeute an Val.-ere + Vol. Lacton 20 mm 70-105 in % d.Th.	Ausbeute an Säureanhydrid + Val.-Lacton 20 mm 105-140 in % d.Th.	Ausbeute an Adipinsäure in %	Bombenart:	Bemerkungen:
1	1233 a	24. 9. 41	$3 \text{ cm Ni(CO)}_4 + 4 \text{ g J} + 0,2 \text{ g BiPlv.}$	200	100	228	265	4	90	210	31	18	43	V ₄ A, 1 Ltr.	Die Beeinflussung der Reaktion durch Zusatz verschiedener Wassermengen, Versuche ohne Wasserzusatz.
2	" b	25. 9. 41	" + " + "	200	100	180	270-80	6	90	230	36	8	25	"	
3	1242	26. 9. 41	" + 4 g J + "	200	200	170	270-80	12	90	232	34	4	27	"	
4	1255	2. 10. 41	" + 4 g J + 4 cm HCl konz.	200	200	103	280-300	6	100	250	19	15,5	15,5	"	
5	1256	2. 10. 41	$3 \text{ cm Ni(CO)}_4 + 4 \text{ g J}$	200	200	95	300	7	100	300	22	2,5	16	"	
6	1247	29. 9. 41	$12,5 \text{ cm Na(CO)}_4 + 2 \text{ g J} + 0,1 \text{ g BiPlv.}$	100	200	30	280-300	19	100	273	37	15,5	8	"	viel Lactor
7	589	12. 2. 41	$3,5 \text{ g NiJ}_2 + 3,5 \text{ g BiOJ}$	36	0	102	250	24	80	202	21	1	33	V ₄ A, 250 cm ³	
8	604	17. 2. 41	$5 \text{ g NiJ}_2 + 5 \text{ g BiOJ}$	36	0	94	280	16	80	204	27	0	17	"	
9	611	19. 2. 41	$7 \text{ g RaNi} + 5 \text{ g BiOJ} + 5 \text{ g P}_2\text{O}_5$	50	0	95	250	22	80	210	21	1,5	24	"	
10	602	17. 2. 41	$7 \text{ g " } + 5 \text{ g " } + 5 \text{ g Ca-carbid}$	50	0	34	250	20	80	200	17	2	7	"	
11	1250	3. 10. 41	$37 \text{ cm Ni(CO)}_4 + 0,3 \text{ g BiPlv.} + 6 \text{ g J}$	300	0	207	280	5	90	210	35,4	2,9	7,8	V ₄ A, 1 Ltr.	hierzu siehe Vers.-Beschreibung; kein Butadien kein Adipinsäure - Anhydrid
12	1381	20. 11. 41	$10 \text{ cm " } + 2 \text{ g J} + 4 \text{ cm H}_2\text{SO}_4 \text{ konz.}$	200	0	145	270-75	8	40	200	12,5	1,4	14,5	"	
13	1388	25. 11. 41	$25 \text{ cm " } + 4 \text{ g J} + 0,2 \text{ g BiPlv.}$	200	0	127	275-80	9	40	200	32	2	18	"	
14	1390	27. 11. 41	" + " + " + 50 g Kont.-Dr.-Daumiller	200	0	118	"	8	40	200	34	5	11	"	
15	1391 a	28. 11. 41	$25 \text{ cm Ni(CO)}_4 + 0,2 \text{ g BiPlv.} + 50 \text{ g Kont.-Dr.-Daumiller}$	200	0	0	"	9	40	160	0	0	0	"	

900000389

Tabelle 7c

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum	Katalysatoren	Einges. Butadien	Einges. Wasser	Druck- abnahme	Verf.- Temp.	Verf.- Zeit	Kalt- aufge- presst	Höchst- druck	Ausbeute an Val.-Säure + Val.Lacton 20 mm 70-105 in % d.Th.	Ausbeute an Säurehy- drid + Val.- Lacton 20 mm 105-140 in % d.Th.	Ausbeute an Adipinsäure in % d.Th.	wieder- gelöstes Buta- dien	Bomben- ort:	Bemerkungen:
1	1402	4.12.41	10 cm ³ Ni(CO) ₄ + 50 g Kont.Nr.39 Dr.Daumiller + 4 g Jod	200	9	16	270-80	8	0	200	0	0	0	0	V4 1 Ltr.	Säurezahl des Rohausstrages= 22 VZ= 56
2	1403	5.12.41	20 g Ni + 6 g Jod + 50 g Kont.39 Dr.Daumiller	200	0	0	265-70	7	0	210	0	0	0	0	"	SZ = 13,6 VZ = 60,5
3	1458	11.1.42	25 cm ³ Ni(CO) ₄ + 11 g BiOJ	200	135	72	270	8	40	190	Spur	0	0	0	"	Neben Polymeri- sation, Bildung komplizierter Säuregemische von hohem Mol- gewicht
4	1458a	15.1.42	25 cm ³ Ni(CO) ₄ + 11 g BiOJ + 50 g Kont.39 Dr.Daumiller	200	135	12	270	7	40	190	0	0	0	0	"	
5	1458 b	16.1.42	dto.	200	135	23	260	6	0	186	0	0	0	0	"	

900000390

Tabelle 6

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum	Katalysator	Einges. Tetrahydrofuran	Einges. Messer	Druck atm	Verweiltemp. °C	Verweilzeit Std.	Wohldruck atm	Ausbeute an Val. + Val. Lacton 20 mm 70-105 in % d. Th.	Ausbeute an Säurehydrid + Val. Lacton 20 mm 105-140 in % d. Th.	Ausbeute an Adipinsäure in %	Bemerkungen
1	547	29.1.41	5 g Ni-Grüss + 10 g AgJ	36	10	0	290	24	200	3,9	0	0	Versuchs mit schwerlöslichen Jodiden. Cu Bombe mit 20 g J vor dem Versuch verjodet Versuch ohne Reinigung der Bombe - als Fortsetzung zu 703
2	562	1.2.41	5 g RNI + 10 g CuJ	36	10	0	290	24	200	2	2	0,6	
3	570	6.2.41	8 cm ³ Ni(CO) ₄ + 10 g CuJ	36	10	0	290	24	210	1	0	1,5	
4	703	22.3.41	4 g Ni-Grüss + 3 g J	36	10	26	250	24	200	0	0	0	
5	703	23.3.41	4 g Ni-Grüss + 3 g J	36	10	0	270	24	200	0	0	Spur	
6	568	5.2.41	8 cm ³ Ni(CO) ₄ + 10 g AgJ	36	0	37	280-90	41	200	Spur	0	0	V ₄ A 250 cm ³ "
7	569	5.2.41	" " + 10 g CuJ	36	0	33	280-90	44	207	0	0	0	
8	565	13.2.41	5 g RNI + 10 g Cu J	36	0	40	280	24	200	3	0	2,7	
9	596	13.2.41	8 cm ³ Ni(CO) ₄ + 10 g CuJ	36	10	29	280	24	200	1	0	1	
10	598	31.1.41	" " + 10 g AgJ	36	10	23	285-90	18	210	1	0	0,5	
11	575	6.2.41	" " + 10 g AgJ	36	10	20	316-28	34	228	3	0	Spur	
12	599	31.1.41	5 g RNI + 10 g CuJ	36	10	90	285-90	18	210	3	0	0	
13	574	6.2.41	" " + "	36	10	3	316-25	34	200	2	0	0	

900000391

Tabelle 9.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	Datum:	Katalysatoren:	Einges. Tetrahydrofuran	Einges. Wasser	Druckabnahme	Vers.-Temperatur	Vers.-Zeit	kalt aufgesetzt	Höchst-druck	Ausbeute an Val. + Val. Lacton	Ausbeute an Säureanhydrid + Val. Lacton	Ausbeute an Adipinsäure	Bemerkungen:
				g	g	Atm.	°	Std.	Atm. CO	Atm.	in % d.Th. 20 mm 70-105°	in % d.Th. 20 mm 105-140°	in % d.Th.	Zusatz von Säure.
1	1184	11.9.41	25 cm ³ Ni(CO) ₄ + 2 g J + 1 cm ³ HCl konz.	200	50	68	265-280	7	100	248	12,5	3,1	13	Hier überall starke Lactonbildung
2	1218	19.9.41	" + " + 2 g J + 0,5 cm ³ HNO ₃ konz.	200	50	68	265-85	11	100	260	13,5	1,2	12,5	
3	1188	12.9.41	" + " + 0,25 cm ³ HNO ₃ konz.	200	50	20	"	8	100	276	3,5	1	5	
4	1212	17.9.41	" + " + 15 cm ³ H ₂ SO ₄ konz.	200	50	80	"	18	100	275	26	0,5	10	
5	1217	19.9.41	" + " + 2 cm ³ H ₂ SO ₄ konz.	200	50	94	"	12	100	260	18	3,5	22	
6	1222	22.9.41	" + 4 g J + 2 " "	200	50	120	265-90	19	100	252	46	6	29	
7	1227	22.9.41	" + 2 g J + 5 cm ³ H ₂ SO ₃ 20%ig	200	50	60	"	15	100	275	16,3	2,3	14	
8	1223	20.9.41	" + 2 g J + 4 cm ³ CH ₃ COOH	200	50	45	280-90	13	100	263	18,4	4,5	18,3	
9	1351	6.11.41	10 cm ³ Ni(CO) ₄ + 6 g J	200	220 Propionsäure	188	270	5	40	190				Alkohol statt H ₂ O
10	1342	3.11.41	" + 6 g J	200	30 Methanol	257	275-80	9	40	203	viel Essigsäure			Absolute Ausbeute hier schwer bestimmbar.
11	1342 a	8.11.41	" + 2 g J	200	90 "	159	265-80	13	40	200	"			
12	1345	4.11.41	4 g Ni-Griess + 4 g Bi J ₃	50	33 Athanol	356	270	8	100	200	viel Propionsäure			CO-Aufnahme beachten.
13	1358	1.11.41	10 cm ³ Ni(CO) ₄ + 6 g J	200	400 Adipinsäure	211	270	5	40	202	viel			Überall starke Bildung v. Valeriansäure neben viel Lacton
14	1354	8.11.41	" + 6 g J	200	270 Phenol	282	270	7	40	205	viel			

900000392

Tabelle 30

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	Datum	Katalysatoren:	Einges. Tetrahydrofuran	Einges. Wasser	Druckabnahme	Vers. temp.	Vers. Zeit	kalt aufpresst	Höchstdruck	Ausbeute an Val.-re + Val.-Lacton	Ausbeute an Säureethydrid + Val.-Lacton	Ausbeute an Adipin	Bemerkungen:
				g	g	Atm.	° C	Std.	Atm.	Atm.	in % d.Th. 20 mm 70-105°	in % d.Th. 20 mm 105-140°	in % d.Th.	Zusatz von Carbonaten und Oxiden.
1	1094	25. 7.41	1,5 g BiI ₃ + 10 g Ni-carbonat	50	12,5	56	260	12	100	204	1,5	0	1	V ₄ , 250 cm ³
2	1106	26. 7.41	" + 7,5 cm ³ Ni(CO) ₄ + 5 g Ni-carbonat	50	12,5	195	260	12	100	205	25	4,3	45,5	"
3	1095	25. "	" + " + 10 g CaCO ₃	50	12,5	0	260	12	100	200	0	0	0	"
4	1105	28. "	" + " + 2 "	50	12,5	0	260	12	100	200	0	0	0	"
5	1112	30. "	" + " + 2 g NaHCO ₃	50	12,5	0	260	12	100	200	0	0	0	"
6	1113	30. "	" + " + 2 g Na ₂ CO ₃	50	12,5	0	260	12	100	200	0	0	0	"
7	1233a	24. 9.41	0,2 g BiPIV ₄ + 4 g J + 25 cm ³ Ni(CO) ₄	200	100	228	265-70	4	90	290	31	18	45	V ₄ , 1 Ltr. Nr. 34
8	1303	20. 10.41	" + " + "	200	100	191 s.r. nach	280	6	100	242	ähnlich wie V. 1233 a			"
9	1253	1. 10.41	" + " + " + 20 g CaSO ₄	200	100	152 s.r. nach	280	5	100	212	53	6	36	"
10	1269	9. 10.41	0,2 g BiPIV ₄ + 4 g J + 25 cm ³ Ni(CO) ₄ + 20 g BaSO ₄	200	100	176 s.r. nach	266-85	4	100	210	40	5	43	"
11	1275	10. 10.41	0,2 g BiPIV ₄ + 4 g J + 25 cm ³ Ni(CO) ₄ + 20 g MgO	200	100	20	280-300	15	100	310	0	0	0	"
12	1281	13. 10.41	0,2 g BiPIV ₄ + 4 g J + 25 cm ³ Ni(CO) ₄ + 20 g PbO	200	100	0	278-84	11	100	309	0	0	0	"
13	1289	15. 10.41	0,2 g BiPIV ₄ + 4 g J + 25 cm ³ Ni(CO) ₄ + 20 g Ca-Phosphat tert.	200	100	0	280-85	15	100	300	0	0	0	"

900000393

Tabelle 11.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	Datum	Katalysatoren:	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Druckabnahme Atm.	Vers.-Temperatur °C	Vers.-Zeit Std.	kalt aufgesesst Atm. CO	Höchst-druck Atm.	Ausbeute an Val.-Lacton 20 mm 70-105° in % d.Th.	Ausbeute an Säureanhydrid + Val.-Lacton 20 mm 105-140° in % d.Th.	Ausbeute an Adipinsäure in % d.Th.	Bombenart:	Bemerkungen:
1	1103	28.7.41	12,5 cm ³ Ni(CO) ₄ + 3 g BiI ₃ + 1,5 g NH ₄	100	25	77	260	12	0	250 CO	32	0	43	V ₄ 1 Ltr.	Zusatz von CO ₂ , Luft (O ₂) , H ₂ .
2	1108	29.7.41	dto.	100	25	111	260	15	0	238	28	0	57	"	
3	1124, 1127	4/5.8.41	dto.	100	25	121 144	270 260	7 10	80 CO 20 CO ₂	230 235	34 51	1,8 -5,7	49 43	"	
4	1109	29.7.41	dto.	100	25	131	260	17	70 CO +30 CO ₂	236	20,8	3,8	65	"	
5	1102	28.7.41	dto.	100	25	129	260	12	70 CO + 30 CO ₂	230	26	11	52	"	
6	1107	29.7.41	dto.	100	25	50	260	8	50 CO 50 CO ₂	260	20,6	2,5	24,5	"	
7	1414	25.6.41	8 g Ni-Grüss + 5,5 g BiI ₃	200	50	230	250 280	19	100 CO 17 Luft	260	20,3	15,7	19,0	"	
8	1013 911	27.6.41	8gNi aus Ni(CO) ₄ + 5,5 g BiI ₃	200	50	208	270	12	70 CO 50 H ₂	255	47	10	26,5	"	

900000394

Tabelle 12.

Lauf- nr.	Vers.- Nr.:	Datum:	Katalysatoren:	Einge- Tetrahy- drofuran g	Einge- wasser g	Druck- abnahme Atm.	Vers.- Tempe- ratur C	Vers.- Zeit Std.	kalt aufge- presst Atm. CO	Richt- druck Atm.	Ausbeute an Val. an +Val., Lacton 20 mm 70-105 in % d. Th.	Ausbeute an Säurethy- rid + Val.- Lacton 20 mm 105-140 in % d. Th.	Ausbeute an Adipin- säure in % d. Th.	Bodenart	Bemerkungen: Zusatz von Vanadium- pulver
1	1128	6.8.41	3 cm ³ Ni(CO) ₄ + 5 g BiJ ₃ + 1,5 g NH ₄ J	100	25	5	265	6	100	223	4,6	0,8	15,5	V ₄ 1 Ltr.	
2	1129	7.8.41	dto.	100	25	25	270°	6	100	270	wenig	0	5	"	
3	1132	8.8.41	3 cm ³ Ni(CO) ₄ + 5 g BiJ ₃ , 1,5 g NH ₄ J + 10 g Vanad- ium Plv.	100	25	0	265	7	100	234	0	0	0	"	
4	1131	7.8.41	6 cm ³ Ni(CO) ₄ + 3 g BiJ ₃ + 1,5 g NH ₄ J	100	25	134	265	6	100	235	18	0	53	"	
5	1135	9.8.41	1,36 g Ni aus Ni(CO) ₄ , 2 g BiJ ₃ , 1,5 g NH ₄ J, 10 g Vanadium Plv.	100	25	8	265	8	100	238	0	0	Spur	"	
6	1137	12.8.41	1,36 g aus Ni(CO) ₄ 3 g BiJ ₃ , 1,5 g NH ₄ J	100	25	0	265	6	100	214	0	0	0	"	
7	1139	18.8.41	1,5 g BiJ ₃ + 5 g Vanad. Plv.	50	12,5	77	260	12	100	180	6,6	5	20	V ₄ 250 cm ³	
8	1145	18.8.41	" " " "	50	12,5	48	260	12	100	200	3	1	8,3	"	
9	1158	21.8.41	" " " "	50	12,5	53	260	12	100	200	wenig	0	11	"	
10	1168	28.8.41	1,5 g BiJ ₃	50	12,5	0	260	12	100	200	4	1,5	9	"	
11	1171	2.9.41	1,5 g BiJ ₃	50	12,5	55	260	12	100	200	4,6	0,8	15,5	"	

900000395

Tabelle 13

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran	Einges. Wasser	Druckabnahme	Vers. Temperatur	Vers. Zeit	Kalt aufgespresst	Höchstdruck	Ausbeute an Val.-ere + Val. Lacton 20 mm 70-105 in % d. Th.	Ausbeute an Säureanhydrid + Val. Lacton 20 mm 105-140 in % d. Th.	Ausbeute an Adipinsäure in % d. Th.	Bombenart	Flüssig	Bemerkungen:
Nr.				g	g	Atm.	°C	Std.	Atm.	Atm.						
1	1443	7.1.42	11 g BiOJ + 25 cm ³ Ni(CO) ₄ + 2g NaNO ₂	200	50	0	275-300	7	40	245	0	0	0	V ₄ , 1 Ltr	-	
2	1445	8.1.42	" + " + 0,2 g "	200	50	85	270	8	40	190	17	2	25	"	100:140	
3	1450	9.1.42	" + " + 0,05 g "	200	50	201	270	8	40	180	26	6,8	46,5	"	100:204	
4	1452	12.1.42	" + " + 0,1 g "	200	50	234	270	9	40	180	35	3,6	50	"	100:186	
5	1457	13.1.42	" + " + 0,5 g "	200	50	203	270	7	40	180	31	2	42,5	"	100:183	
6	1459	14.1.42	11 g BiOJ + 25 cm ³ Ni(CO) ₄	200	50	202	270	9	40	200	35	5,5	36	"	100:144	Vergleichsversuche
7	1459a	15.1.42	" "	200	50	235	270	8	40	200	39	3	43	"	100:153	"
8	1459b	16.1.42	" "	200	50	267	270	10	40	193	35	7	42	"	100:142	"
9	1464	17.1.42	11 g BiOJ	200	50	131	270	10	40	200	5,7	1,2	17	"	100:350	Versuche mit Spuren Nickel
10	1478	22.1.42	11 g " + 0,1 g Hg(CN) ₂	200	50	10	270	6	40	193	4	2,1	15	"	100:352	

900000396

Tabelle 14.

Lfd. Nr.:	Vers. Nr.:	Datum:	Katalysatoren:	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Druckabnahme Atm.	Vers. Temperatur °C	Vers. Zeit Std.	Kalt aufgest. Atm. CO	Höchstdruck Atm.	Ausbeute an Val., Lacton + Val. Lacton in % d. Th.	Ausbeute an Säurehydrid + Val. Lacton 20 mm 105-140° d. Th.	Ausbeute an Adipinsäure in %	Bombenart:	Verh. flüssig : fest	Bemerkungen:
1	1426		6 g J + 10 g NiCl ₂ + 12,5 cm ³ Ni(CO) ₄ + 10g Hg(CN) ₂	200	50	41	270	7	40	160	Spur	0	0	V ₄ , Nr. 35		Beimflussung des Valeriansäure & Adipinsäure durch Hg(CN) ₂ Zusatz.
2	1427		6 g J + 10 g NiCl ₂ + 12,5 cm ³ Ni(CO) ₄ + 1 g Hg(CN) ₂	200	50	135	260-70	7	40	160	35	1,6	27	"	100:104	
3	1430		6 g J + 10 g NiCl ₂ + 12,5 cm ³ Ni(CO) ₄ + 5 g Hg(CN) ₂	200	50		270-75	8	40	180	sehr wenig		10	"		
4	1432		6 g J + 10g NiCl ₂ + 12,5 cm ³ Ni(CO) ₄	200	50	139	270	8	40	160	48	8,5	25	"	100:60	Parallelversuche ohne Hg(CN) ₂
5	1434		" + " + "	200	50	147	270	10	40	180	58		18,5	"	100:50	
6	1428a		11 g BiOJ + 25 cm ³ Ni(CO) ₄ + 1 g Hg(CN) ₂	200	50	180	270	13	40	180	32	3	35	V ₄ , Nr. 34	100:144	
7	1429		11 g BiOJ + 25 cm ³ Ni(CO) ₄ + 5 g Hg(CN) ₂	200	50	0	270-80	8	40	195	sehr geringer Umsatz			"		
8	1431		11 g BiOJ + 25 cm ³ Ni(CO) ₄ + 0,1 g Hg(CN) ₂	200	50	146	270	7	40	180	29	0	35	"	100:172	
9	1433		11 g BiOJ + 25 cm ³ Ni(CO) ₄	200	50	91	270	7	40	180	35	5,5	32	"	100:108	
10	1467	20.1.42	" + " + " + 5 g KCN	200	50	0	270	9	40	220	0	0	0	V ₄ , 1 Ltr.	-	Zusatz von KCN, Vers. in gleicher Bombe hintereinander ausgeführt
11	1473	21.1.42	" + " + " + 1 g "	200	50	0	270	9	40	170	0	0	0	"	-	
12	1486	28.1.42	" + " + " + 0,89 "	200	50	63	270	8	40	180	12,5	1,4	19,5	"	100:200	
13	1477	22.1.42	" + " + " + 0,29 "	200	50	285	270	8	40	180	31	4,3	51	"	100:207	
14	1482	26.1.42	" + " + " + "	200	50	236	270	8	40	180	30	2,9	48	"	100:206	
15	1480	23.1.42	" + " + " + 0,05 g "	200	50	182	270	9	40	180	31	6,5	32,5	"	100:121	
16	1480a	24.1.42	" + " + " + "	200	50	134	270	7	40	180	26	8,6	38	"		

900000897

Tabelle 16.

Lfd. Ver- Nr.: Nr.:	Datum:	Katalysatoren:	Einge- wasser	Ver- Zeit: Std.	Ver- tempe- ratur: °C	Druckdif- ferenz während des Versuch Zunahme in atü	Gase	Anfangs- druck Atm.	Hochst- druck Atm.	G e s a m t a n a l y s e			Bemerkun- gen:	
										CO ₂	H ₂ in %	CO		
1	6.10.41	5 g Ni aus Ni(CO) ₄ + 2 g Jod	40	12	280	40	CO	80	200	24	25	51	V A 3 250cm	Die Konvertierung von CO mit und ohne H ₂ ogenzusatz
2	9. "	5 g "	40	12	280	30	CO	80	205	33	30	34,6	"	
3	9. "	5 g " + 6,28 g Br	40	12	280	36	CO	80	213	33	32,6	34,4	"	
4	9. "	5 g " + 3 g Cl ₂	40	12	280	25	CO	80	180	24	24	50	"	
5	15. "	5 g " + 6 g BiJ ₃	40	12	250	27	CO	80	192	18	24	56	"	
6	15. "	5 g "	40	12	250	25	CO	80	192	21,4	27,6	22,8	"	
7	4.11.41	5 g "	40	12	260	6	N ₂	80	120	0	0	6 (?)	"	

900000399

Tabelle 17.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	Datum:	Katalysatoren:	Einges. -Val.-Lacton g	Einges. Wasser g	Druckveränderung Atm.	Vers.-Temperatur °C	Vers.-Zeit Std.	Anfangsdruck Atm.	Höchst- druck Atm.	entstehende Val.-säure in %	Bemerkungen:	
1	1348	4.11.41	10 g Ni aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$	200	0	45 Abn.	280	12	80 H_2	210	65	Die Hydrierung und die Reduktion von O ₂ -Valerolacton unter verschiedenen Bedingungen.	
2	1355	8.11.41	"	200	0	0	280	12	100 CO 20 H_2	210	3,1		
3	1357	11.11.41	"	200	50	65 Zun.	280	12	100 CO 20 H_2	300	4,4		
4	1382	20.11.41	"	200	50	0	245	12	100 CO 20 H_2	190	4,3		
5	1378a	23.11.41	"	200	50	0	280	12	80 N_2 20 H_2	280	4,8		
6	1378	19.11.41	20 g " + 10 g J	200	50	25 Zun.	280	12	100 N_2 20 H_2	300	57 %		
7	1386	24.11.41	20 g Ni + 10 g J + 10 g NiS	200	50	30 Zun.	280	12	80 N_2 20 H_2	280	57 %		
8	1395	2.12.41	20 g Ni + 10 g J	200	50	8 Abn.	245	12	100 N_2 20 H_2	208	27 %		
9	1395a	3.12.41	" + "	200	50	18 Zun.	245	12	120 N_2	270	19,3		
10	1401	4.12.41	" + 2 g J	200	50	10 Abn.	245	12	100 N_2 20 H_2	260	17,3		
11	1404	5.12.41	" + 10 g Bron	200	50	10 Abn.	245	12	100 N_2 20 H_2	259	25		Bron
12	1414	12.12.41	" + 10 g J	200	50	0	225	12	100 N_2 20 H_2	230	21		
13	1415	13.12.41	" + 10 g J	200	50	0	200	12	100 N_2 20 H_2	219	16,5		900000:100
14	1423	17.12.41	" + 10 g J + 10 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$	200	50	30 Abn.	245	12	100 N_2 20 H_2	247	46		
15	1425	18.12.41	" + 2 g J + 10 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$	200	50	0	245	12	100 N_2 20 H_2	242	28		

Tabelle 18.

Lfd. Nr.:	Vers. Nr.:	Datum:	Katalysatoren:	Einges. -Val. Laeten g	Einges. Wasser g	Druckveränderung Atm.	Vers. Temperatur °C	Vers. Zeit Std.	Anfangsdruck Atm.	Höchstdruck Atm.	entstandene Valensäure in % d. Th.	Bombenart:	Bemerkungen:
16	1411	11.12.41	30 g Ni + 15 g J	300 Gemisch 72 %ig	50	17. Abn.	245	12	100 N ₂ 20 H ₂	240	von 72% Val. auf 86%.	V ₄ , 1 Ltr.	Hier wurde ein Gemisch aus Versuchen eingesetzt
17	1422	16.12.41	20 g Ni + 10 g J	200 Gemisch 51%ig	50	12 Abn.	245	12	100 N ₂ 20 H ₂	242	von 51 auf 70 %	"	

900000401

Tabelle 19.

Lfd. Vers.-Nr.:	Datum:	Katalysatoren:	Einges. Tetrahydrofuran	Einges. Wasser	Druckabnahme	Vers.-Temperatur	Vers.-Zeit	kalt aufpressen	Höchstdruck	Ausbeute an Val.-Lacton	Ausbeute an Säurehydrid + Val.-Lacton	Ausbeute an Adipinsäure	Bemerkungen:
Nr.:			g	g	Atm.	° C	Std.	Atm. CO	Atm.	20 mm 70-105° in % d. Th.	20 mm 105-140° in % d. Th.	% d. Th.	Bombentart:
1	30.10.41	8 g NiBr ₂ + 6 g J + 2 g Ni-Gr.	200	50	71	265-70	5	60	192	16,5	2,1	19	V ₄ , 1 Ltr.
2	31. "	8 g " + 2 g J + 2 g "	200	50	82	265-85	9	40	208	7,5	3,2	5	"
3	23. 5.41	5 g " + 0,25g Jod	36	7	25	250	24	100	200	11	2	4,8	"Schüttel-3 bombe 250cm
4	27.3. 41	5 g " + 1 g Cu J	36	5	53	250	24	80	205	22	2	5,5	V ₄ Schüttel-3 bombe 250cm
5	23. "	" + 1 g PbJ ₂	36	5	32	250	24	80	200	23	3	7	"
6	23. "	" + 1 g Ag J	36	5	20	250	24	80	200	10	5	7	"
7	13.5. 41	4 g Ni-Gr + 0,75 g Br + 0,5g HgJ ₂	36	9	34	245	19	100	200	wenig	0	0	"
8	27.5. 41	5 g NiBr ₂ + 0,25 g HgJ ₂	36	7	26	250	24	100	200	7	1	2,7	"
9	15.5. 41	4 g Ni-Gr. + 0,75 g Br + 0,25g BrJ ₂	36	9	47	250	24	100	198	4	0	1	"
10	27.5. 41	5 g NiBr ₂ + 0,25 g BrJ ₂	26	7	33	250	24	100	190	12	2	2,7	"
11	29.5. 41	" + 0,25 g MoJ ₂	36	7	20	250	24	100	200	3	0	1,5	"
12	29. "	" + 0,25 g SbJ ₃	36	7	10	250	24	100	200	2	1,6	2,8	"
13	3.6. 41	2 g NiGr + 5 g NH ₄ Br + 1 g CuPIV.	36	7	9	250	24	100	200	0	0	0	"
14	23.5. 41	5 g NiBr ₂ + 0,25 g SnJ ₂	36	7	85	250	24	100	200	45	2	14	"
15	23.5.41	5 g " + 0,25 g NH ₄ J	36	7	25	250	24	100	200	11	2	4	"
16	18.10. "	5 g " + 5 cm ³ Ni(CO) ₄ + 2 g NiCl ₂	50	12,5	80	270	8	80	210	27	3	15	"
17	6.11. "	dto.	50	12,5	80	260	8	80	200	25	2	12	"
18	31.10. "	5 g NiBr ₂ + 1 g Ni-Gr + 5 g NiCl ₂	50	12,5	25	260	8	20	195	10	1	6	"
19	24.10. "	" + " + "	50	12,5	100	260	8	100	200	8,5	1	10	"
20	22.10. "	1 g " + 5 g NiCl ₂	50	12,5	8	260	8	100	209	0	0	0	"
21	22.10. "	5 g " + 5 g "	50	12,5	8	250	8	100	200	wenig	0	0	"

900000402

Tabelle 20

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	Datum	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran	Einges. Wasser	Druckabnahme	Ver.-Temp. ratur	Ver.-Zeit	kalt- aufge- presst	Höchst- druck	Ausbeute an Val.-ere + Val.-Lacton 20 mm 90-100° in % d.Th.	Ausbeute an Säurehydrid + Val.-Lacton 20 mm 105-140° in % d.Th.	Ausbeute an Adipinsäure in %	Bombenart:	Bemerkungen:
				g	g	Atm.	° C	Std.	Atm. CO	Atm.					
1	632	26.2.41	5 g Ni-Gr. + 15,7 g Br	36	5	44	250	24	80	200	10	3	9	V A Schüt- talbombe 250 ccm	
2	633	26.2.41	" + 6,2 g Br	36	5	172	250	24	80	200	30	5	7	"	
3	641	1.3.41	" + 6,2 g Br	36	10	73	250	24	80	200	23	3	7,1	"	
4	640	"	" + 1,7 g Br	36	5	20	250	24	80	200	3	1	4	"	
5	670	12.3.41	7 g NiBr	36	10	60	250	24	80	200	21	3	14	"	
6	651	6.3.41	5 g Ni-Gr. + 5 g BiOBr	36	5	52	260	24	80	205	5	2	4	"	
7	664	10.3.41	5 g R.Ni + 5 g "	36	5	40	270	24	80	210	10	2	4	"	
8	654	6.3.41	5 g Ni-Gr. + 5 cm ³ C ₂ H ₅ Br	36	5	72	250	24	80	202	34	2	4	"	
9	676	15.3.41	" "	36	5	85	270	24	80	210	33	4	4	"	
10	1361	14.11.41	20 g NiBr ₂	200	50	14	260	8	40	150	14	0	5	Rollbombe 1 Liter	
11	1362	"	"	200	0	21	260	8	40	150	125	0	3,5	"	
12	1370	16.11.41	20 g NiBr ₂ + 10 g Ni aus Ni(CO) ₄	200	50	48	265-80	16	40	160	20	1,5	3,0	"	
13	1371	"	20 g " + "	200	0	60	265-80	16	40	155	17,3	0,7	4,3	"	
14	1377	18.11.41	20 g " + 20 g NiCl ₂ · 6 H ₂ O + 20 ccm Ni(CO) ₄	200	50	22	270	8	40	170	7,9	1,7	1,5	"	
15	1376	"	20 g NiBr ₂ + 70 g Kieselsäure + 2 % Bi + 15 g Ni	200	50	90	260-65	12	40	155	33	1,3	12,0	"	

900000403

Tabelle 21.

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum:	Katalysatoren:	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Druckabnahme Atm.	Vers. Temperatur °C	Vers. Zeit Std.	kalt aufpresst Atm. CO	Höchstdruck Atm.	Ausbeute an Val.-sre + Val.-Lacton ^o 20 mm 70-105 in % d.Th.	Ausbeute an Säurehydrid + Val.-Lacton 20 mm 105-140 ^o in % d.Th.	Ausbeute an Adipinsäure in % d. Th.	Bombenart	Bemerkungen:
19	1062	7.7.41	20 g CuCl + 10 g Ni-Griess + 10 g NH ₄ Cl	200	50	92	290	24	100	240	25	5	7	V ₄ , 1 Ltr.	
20	"	8.7.41	"	200	50	63	295	8	80	240	16	5,4	4,5	"	
21	1070	10.7.41	20 g CuCl + 10 g Ni-Griess + 2 g Bi-PIV	200	50	40	290	8	80	232	10	5,4	1,3	"	
22	1075	12.2.41	20 g CuCl + 10 g Ni-Griess + 10 g NH ₄ Cl	200	50	35	280	8	80	230	3	12	2	"	
23	1078	14.7.41	20 g CuCl + 10 g Ni-Griess + 2 g Bi-PIV	200	50	65	280	7	80	228	8	8	6	"	

507000006

Tabelle 22.

Lfd. Nr.:	Vers. Nr.:	Datum:	Katalysatoren:	Einge- Tetrahy- drafuran	Einge- Wasser	Druckab- name	Vers.- Temperatur	Vers.- Zeit	Kalt- aufge- presst- Atm.	Höchst- druck	Ausbeute an Val.-ere +Val.-Lacten 20 mm 70-105 in % d.Th.	Ausbeute an Säurehy- drid + Val.- Lacten 20 mm 105-140 in % d.Th.	Ausbeute an Adipin- säure in % d.Th.	Bemerkungen:
1	950	3.6.41	5 g Ni Cl ₂	36	9	20	250°	24	100	208	Spur	0	0	V.A-Schüttel- scheibe, 250 ccm
2	959	6.6.41	2 g Ni-Griess + 4 g BiCl ₃	36	9	12	250	24	100	200	Spur	0	0	"
3	961	11.6.41	2 g " + 4 g NiCl ₄	36	9	31	270	24	100	202	Spur	0	0	"
4	969	13.6.41	2 g " + 4 g " + 1 g Bi PIV.	36	9	0	270	24	100	200	0	0	0	"
5	970	13.6.41	2 g " + 4 g NiCl ₄ + 1 g Cu Ullmann	36	9	12	270	24	100	200	0	0	0	"
6	985	17.6.41	4 g Ni-Griess + 2 g PCl ₅	36	9	9	270	24	100	200	0	0	0	"
7	986	17.6.41	4 g Ni-Griess + 3 g CH ₃ COCl	36	9	31	270	24	100	200	0	0	0	"
8	1008	20.6.41	4 g " + 4 g (CuCl) ₂	36	9	5	270	24	100	200	0	0	0	"
9	1009	20.6.41	4 g " + 3 g CuCl + 3 g CuJ	36	9	27	270	24	100	200	2	1	1,5	"
10	1021	24.6.41	2 g Ni-Griess + 5 g CuCl	36	9	15	280	24	100	200	3	2	3	"
11	1035	27.6.41	2 g Ni-Griess + 5 g CuCl + 5 g NiCl ₄	36	9	68	280	24	100	200	8	1	3	"
12	1048	1.7.41	" " " "	36	9	38	290	30	100	200	20	2	5,5	"
13	1049	1.7.41	2 g Ni-Griess + 3 g Bi-PIV. + 5 g CuCl	36	9	10	290	30	100	200	5	2	6,9	"
14	1050	1.7.41	2 g Ni-Griess + 5 g NiBr ₄ + 5 g CuCl	36	9	45	290	30	100	200	23	12	4	"
15	1301	18.10.41	5 g NiCl ₂ + 5 cm ³ Ni(CO) ₄	50	12,5	37	270	8	100	200	3	0	3	"
16	1309	22.10.41	5 g NiCl ₂ + 5 g Ni aus Ni(CO) ₄	50	12,5	30	260	8	100	205	0	0	0	"
17	1318	24.10.41	5 g NiCl ₂ + 1 g Ni-Griess	50	12,5	6	260	8	100	200	0	0	0	"
18	1328	29.10.41	9 g NiCl ₂ + 2 g "	50	12,5	0	270-300	7	100	200	wenig	0	wenig	"

900000405

Tabelle 23.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	Datum:	Katalysatoren:	Einges. Tetrahydrofuran	Einges. Wasser	Druckabnahme	Vers.-Temperatur	Vers.-Zeit	kalt aufgespreist	Höchstdruck	Ausbeute an Val.-Lacton + Val.-Lacton	Ausbeute an Säureanhydrid + Val.-Lacton	Ausbeute an Adipinsäure	Bemerkungen:
				g	g	Atm.	° C	Std.	Atm. CO	Atm.	in % d.Th. 20 mm 105-140°	in % d.Th. 20 mm 105-140°	% d.Th.	
1	644	2. 3.41	5 g R ₂ Co + 3,5 g BiOJ ₃ + 1 g J	36	5	26	250	24	80	210	5	1	5,5	RM 1,250 cm ³
2	659	8. "	6 g Co(CO) ₄ + 3,5 g BiOJ	36	5	23	270	24	80	212	6	1	2,7	"
3	672	12. "	7 g CoJ ₂	36	5	70	250	24	80	212	34	3	16,5	"
4	799	3. 5.41	3,5 " + 3,5 g BiOJ	36	5	56	220	24	100	198	16	5	16	"
5	710	25. 3.41	" + "	36	10	44	250	24	80	204	15	0	9,6	"
6	798	3. 5.41	" + 3,5 g Co Piv.	36	5	29	220	24	100	192	9	3	5,5	"
7	800	3. "	" + "	36	5	29	200	24	100	192	11	3	2,7	"
8	652	6. 3.41	20 g R ₂ Co + 10 g BiOJ	100	15	25	280-300	40	80	222	12	0,3	3	Fe Bombe, 1 Ltr.
9	673	13. 3.41	" + 10 g J	100	30	35	280	31	80	235	22	1	1,5	"
10	683	17. 3.41	20 g CoJ ₂	100	30	38	280	35	80	222	25,2	2	1,5	"
11	700	21. 3.41	"	100	30	16	250	36	100	250	4	0	2	"
12	721	27. "	10 g " + 10 g BiJ ₃	100	30	30	255	80	100	250	11,2	1	3,5	"
13	713	25. "	20 g CoBr ₂	100	30	0	230	36	100	270	2	1	1	"
14	720	27. "	3,5 g CoJ ₂ + 3,5 g BiJ ₃	36	10	13	250	24	80	210	5	1	5,5	RM 1,250 cm ³
15	774	24. 4.41	" + "	36	10	23	220	24	100	200	9	2	6,8	"
16.	733	1. "	" + "	36	5	102	250	24	80	210	21	1	20,5	"
17	749	17. "	" + "	36	0	84	250	24	80	195	23	2	15	"
18	762	21. "	" + "	36	5	22	260	21	80	198	27	1	9,6	"
19	763	22. "	" + "	36	5	89	240	21	80	200	28	2	12,7	"
20	764	"	" + "	36	5	83	220	24	100	202	17	4	39	"
21	773	24. "	" + "	36	5	26	200	24	100	200	18	2	9,6	"

900000006

Tabelle 24

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran	Einges. Wasser	Druckabnahme	Vers. Temp.	Vers. Zeit	kalt aufgesetzt	Höchst-druck	Ausbeute an Val.-ere + Val. Lacton 20 mm 70-105° in % d. Th.	Ausbeute an Skureanhydrid + Val.-Lacton 20 mm 105-140° in % d. Th.	Ausbeute an Adipinsäure in % d. Th.	Bombenart	Bemerkungen
				g	g	Atm.	o C	Std.	Atm. CO	Atm.					
22	808	5.5.41	5 g Co-amino-Phenolat	36	5	25	225	24	100	200	1	2	3	FM 1, 250 cm	
23	824	9. "	5 g " -Naphtholat	36	5	0	"	24	100	200	1	0	3	"	
24	840	13. "	5 g " " + 2 g J	36	5	28	"	24	100	207	10	2	11	"	
25	627	26. 2.41	10 g BiOJ + 20 g Carb.-Eisen + 20 cm ³ Fe(CO) ₅	100	0	15	280-300	36	100	290	8	0	1,5	FeBombe, 1 Ltr.	
26	635	1. 3.41	dto.	100	15	20	"	36	100	280	17	1,7	8,5	"	
27	1488	29. 1.42	25 ccm Fe(CO) ₅ + 11 g BiOJ	200	50	0	270	6	40	220	0	0	0	V ₄ , 1 Ltr.	
28	1490	30. 1.42	12,5 ccm Fe(CO) ₅ + 12,5 cm ³ Ni(CO) ₄ + 11 g BiOJ	200	50	170	270	6	40	220	28	2,8	33	V ₄ , 1 Ltr.	

900000407

1.) Rieselversuch:

Katalysator: Kieselstränge mit 7,6% Wismut + 0,3% Nickel

Zulauflösung: 1000 g Tetrahydrofuran,
250 g Wasser,50 cm³ Nickelcarbonyl (=5 Vol.% auf Tetra-
hydrofuran),31,2 g Nickeljodid (=3,1 Gew.% auf Tetra-
hydrofuran.
Ni J₂=2,5 % Jod),Zulauf / Std.: 100 cm³,

CO-Druck: 500 Atm.,

Temperatur: aussen 280-290°,
innen 270-280°.Während der ersten 5 Tage werden etwa 80 % des eingesetzten
Tetrahydrofurans mit Kohlenoxyd umgesetzt.

Verhältnis: flüssig zu fest = 100 : 115.

Nach 5 Tagen lässt der Kohlenoxydumsatz stark nach, sodass
nach 7 Tagen nur noch 10 % des eingesetzten Tetrahydrofurans
umgesetzt werden.

Versuchsdauer: 10 Tage.

Analyse des Katalysators nach dem Versuch: 6,6 % Ni,
0,0 % Bi.2.) Rieselversuch:

Katalysator: Bimsstein ohne Zusatz,

Zulauflösung 1: 1000 g Tetrahydrofuran,

50 g BiJ₃25 g NH₄J) = 5,3 % J,

475 g Wasser,

Zulauflösung 2: 1000 g Tetrahydrofuran,

250 cm³ Nickelcarbonyl,Zulauf / Std.: von Lösung 1 = 70 cm³" " 2 = 60 cm³,

T a b e l l e 26.

CO-Druck: 400 Atm.,
 Temperatur: aussen 290-300°,
 innen 280-290°.

900000409

Der Umsatz betrug während einer Versuchsdauer von ... Tagen
 im Durchschnitt 80 - 100 %.

Aus den Austrägen wurden auf 100 flüssige Bestandteile
 54 Festbestandteile isoliert.

3.) Rieselversuch:

Katalysator: Kieselstränge + 7% Wismut + 7% Nickel,

Zulauflösung 1 (1 bis 9 Tag): 1000 g Tetrahydrofuran,
 (pro Std. 50 cm³) 500 g Wasser,
 25 g BiJ₃) 2,65 % J
 12 g NH₄J

Zulauflösung 2 (1 bis 9 Tag): 1000 g Tetrahydrofuran,
 (pro Std. 50 cm³) 80 cm³ Nickelcarbonyl,

Zulauflösung 1 (9 b. 18 Tag): 1000 g Tetrahydrofuran,
 (pro Std. 50 cm³) 500 g Wasser,
 12,5 g BiJ₃) = 1,3% J,
 6,7 g NH₄J

Zulauflösung 2 (9 b. 18 Tag): 1000 g Tetrahydrofuran,
 (pro Std. 50-60 cm³) 240 cm³ Nickelcarbonyl,

Versuchsdauer im ganzen 18 Tage.

Temperatur: aussen 280-290°,
 innen 270-275°,

CO - Druck: 400 Atm..

Tage:	Umsätze:	flüssige Bestandteile	feste Bestandteile	Verhältnis flüssig : fest
1 - 5.	71	61	39	100 : 64
5 - 9.	57	59	41	100 : 69
9 -13.	58	54	46	100 : 85
13 -16.	35	41	59	100 : 144
16 -18.	58	48	52	100 : 108

Tab. 119 27
7. Rieselversuch

Katalysator: Kieselstränge + 2 % Wismut + 15 % Nickel.

Datum:	zugeführte Lösungen	1. Lösung pro Std.	2. Lösung pro Std.	Temperatur außen	Temperatur innen	Zulaufzeit pro Tag in Std.	CO Druck in Atm.	Umgesetztes Tetrahydrofuran in %	Verhältnis flüssig : fest	Bemerkungen:
20.10.41	1000 g Tetrahydrofuran	35	15	300	265	24	300	99	100 : 21	
21.10.41	350 g Wasser	"	"	300	250	24	"	97,4	100 : 15,5	
22.10.41	25 g Jod	"	"	270	242	20	"	99	100 : 18,5	
23.10.41	25 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	"	"	265	238	24	"	89	100 : 62	
24.10.41	1 g BiCl_3	"	"	250	224	22	"	85	100 : 73	
25.10.41	1 ocm HCl konz. 13 ocm $\text{Ni}(\text{CO})_4$	"	"	230	214	24	300	0	0	I

Katalysator nach dem Versuch:

Fe = 3,9 %
Ni = 9,7 %
Bi = 0,2 %
C = 17,55%

900000410

Tabelle 29
Rieselversuch.

Katalysator: Kieselstränge + 16 % Nickel, Abgas pro Stunde 1-2 Ltr.

Datum:	Zulaufleitung:	ccm pro Std.	Temperatur		Zulaufzeit pro Tag in Std.	CO Druck in Atm.	ungesetztes Tetrahydrofuran in %	Verhältnis flüssig : fest	Gasproben		Bemerkungen:
			aussen °C	innen					CO ₂	H ₂ in %	
4.12.41	1000 g Tetrahydrofuran	50	254	195	24	150	89	100 : 173			
5. "	25 g Jod = 2,5 %	"	"	"	"	100	58,5	" : 165			
6. "	250 ccm Wasser 43 ccm Ni(CO) ₄	"	"	"	"	100	84	" : 137			
7. "	1000 g Tetrahydrofuran	"	"	"	"	100	84	" : 94			
8. "	25 g Jod = 2,5 %	"	"	"	"	100	81	" : 104	87	1	0
9. "	250 g Wasser	"	"	"	"	60	56	" : 22	82	0	0
10. "	20 ccm Ni(CO) ₄	"	"	218	"	80	95	" : 82			
11. "		"	"	"	"	80	96	" : 52	85	10	0
12. "		"	"	"	"	80	92	" : 58	84	9	4
13. "	1000 g Tetrahydrofuran	"	"	"	"	80	87	" : 67			
14. "	10 g Jod = 1 %	"	"	"	"	80	90,5	" : 102			
15. "	250 g Wasser	"	"	"	"	80	60,5	" : 128			
16. "	30 ccm Ni(CO) ₄	"	"	"	"	80	53	" : 107			
17. "		"	"	"	"	150	56	" : 105	90,6	7,4	0
18. "		"	"	"	"	150	84	" : 140			
19. "		"	"	"	"	150	65	" : 142	92,6	4,4	0

900000412

Tabelle 30

9. Reaktionsversuch

Katalysator: Kieselstränge + 16 % Nickel, Abgas pro Stunde 1 - 2 Ltr.

Datum:	Zulauflösung:	ccm pro Std.	Temperatur außen	Temperatur innen	Zulaufzeit pro Tag in Std.	CO Druck in Atm.	umgesetztes Tetrahydrofuran in %	Verhältnis flüssig : fest	Bemerkungen:
22.1.42	1000 g Tetrahydrofuran	50	254	214	24	300	93	100 : 191	
23.1.42	250 g Wasser	50	254	214	24	300	6,2	100 : 176	
24.1.42	50 g Jod	50	254	220	24	300	97	100 : 128	
25.1.42	26 ccm Ni(CO) ₄	50	266	240	24	300	100	100 : 157	
26.1.42		50	266	240	24	300	76	100 : 167	
27.1.42	1000 g Tetrahydrofuran	50	260	237	22	300	30	-	
28.1.42	250 g Wasser	50	260	235	24	300	40	-	
29.1.42	22,5 g Jod	50	254	224	24	"	36	-	
30.1.42	47 ccm Ni(CO) ₄	50	"	"	24	"	35	-	sehr schlechte Umsetz. Reaktion geht bei 300 Atm. CO mit 2,2 % Jod schlechts
31.1.42	1000 g Tetrahydrofuran	50	"	"	24	"	33	-	
1.2.42	250 g Wasser	50	"	"	24	"	30	-	
2.2.42	30 g Jod	50	"	"	24	"	56	100 : 157	
3.2.42	51 ccm Ni(CO) ₄	50	"	220	24	"	76	100 : 162	
4.2.42	1000 g Tetrahydrofuran	50	"	225	24	"	58	100 : 194	
5.2.42	250 g Wasser								apparativer Störung
6.2.42	30 g Jod	50	256	225	24	300	43	100 : 166	
7.2.42	110 ccm Ni(CO) ₄	50	263	240	24	500	67	100 : 220	
8.2.42		50	263	240	24	300	72,5	100 : 173	

900000413

Reaktion: Ni(CO)₄ + C₄H₈O → Ni + C₄H₈O

900000414

Untersuchung der Korrosionsfestigkeit verschiedener
Legierungen gegen Adipinsäure u. Valeriansäure in
Gegenwart jodhaltiger Katalysatoren und Kohlenoxyd
bei 260-280° C und 200 Atm.

Versuchsbedingungen:

Die Korrosionsversuche wurden in V₄A-Schüttelautoklaven, Inhalt 250 ccm, ausgeführt. Die Korrosionsproben wurden zusammen mit 70 g Adipinsäure, 10 g n-Valeriansäure, 4 g Nickelgriess, 2 g Jod und 180-200 Atm. Kohlenoxyddruck behandelt. Die Form der Korrosionsproben war zylinderisch, Durchmesser etwa 2 cm, Höhe 0,2 bis 0,4 cm. Die Versuchstemperatur ist bei den einzelnen Versuchen angegeben.

Die Erosion ist unter den Schüttelbedingungen, wie sie angewendet wurden, minimal. Allerdings wurde sie nicht von den angegebenen Korrosionswerten abgezogen und kann bei dem sehr korrosionsfesten V₄A extra usw. zu einer geringen Verschlechterung des Wertes beitragen haben.

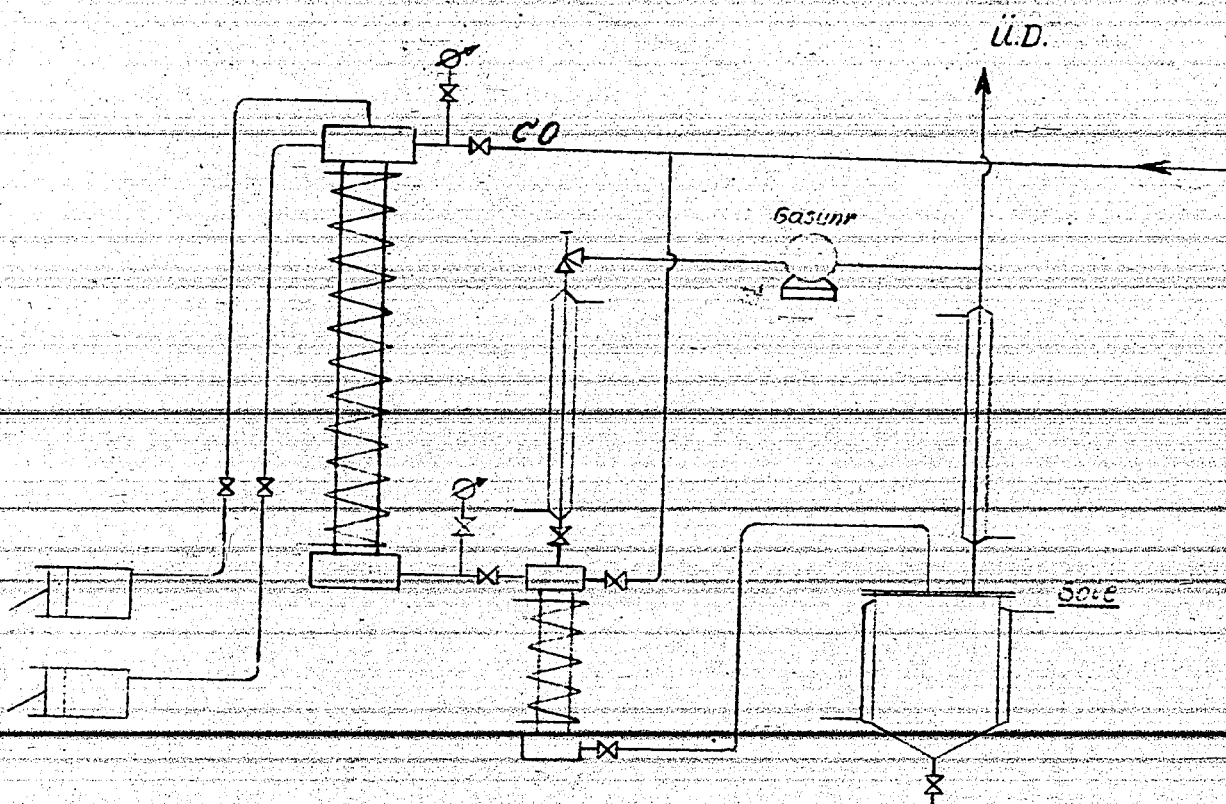
Die Charge wurde maximal 96 Stunden geschüttelt, hierauf wurde die Probe herausgenommen, gereinigt und gewogen und mit frischer Adipinsäure usw. versetzt.

Als durchschnittliches spez. Gewicht wurde bei den Eisenlegierungen der Wert 7 eingesetzt.

Untersuchung der Korrosionsfestigkeit verschiedener
Legierungen gegen Adipinsäure.

Legierung	Messzeit Std.	Oberfläche in cm ²	Absol. Gewichts- abnahme in mg	Umgerechnet auf 1 qdm pro Tag in mg	Tage bis zur Auf- lösung einer Schicht von 1 mm	Vers.-Temp. C	Bemerkungen!
Tantal	130	3,76	0	0		270	
Platin	192	13	2,9	2,8	25 000 Tage	260	
V ₄ A extra	610	3,14	83,6	104	673	260-280°	gleichmäßige Ab- nahme der Oberfläche
" "	288	3,14	5,2	13,8	5070		
" "	288	3,14	8	21,2	3300		
RE 1880 SS	96		0		gleiche Größen- ordnung, eher noch besser als V ₄ A extra	260	Mittel 3010
V 14 AP	801	7,46	53,2	21,35	3290	260	sehr gleichmäßige Abtragung
Stellit	801	7,44	76,2	30,7	2280	260	Lochfrei
V 16 AP	801	8,085	96,2	35,6	1965	260	sehr gleichmäßige Abtragung
S 436	288	6,67	108,5	135,5	516	260	
S 435	288	6,67	125,1	156	449	260	
RE 2810	432	8,08	382,1	263	266	260-270°	
RE 1710 S	432	8,08	397,4	273	256	260-270°	
V ₄ A	418	7,533	775	591	118,3	260-270°	
V ₄ A	96	7,533	261	863	82,1	260°	Mittel: 875
V ₄ A	288	7,533	1025,6	1135	61,9	260°	
V ₂ A extra	192	8	746,6	1170	59,8	260-270°	Mittel: 757
" "	96	8	244	764	91,7	260-270°	
V ₂ A	192	7,21	652,4	1130	61,9	260-270°	
FF 128	82	8	426	1560	44,8	270°	
FF 30	72	8,08	958,3	3950	17,7	270°	
V 17 FE	72	8,08	1330	5500	12,7	260°	
RE 1610	72	8,75	3139	11960	5,85	260°	
RM 2	21	8,08	2502,7	35500	1,97	250°	
RM 1	21	8,08	2844,0	40200	1,74	250°	

900000416



Benannt Dr. Galspert

Benannt Dr. Weisbarth

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein

Meßst.

Urheberrechtsschutz nach DIN 34

Tag

Name

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Tetrahydrofuran.
(Bericht von Herrn Dr. GELBERT von August 1941 - Januar 1942)Einleitung.

Es sollte in Zusammenarbeit mit Dr. PISTOR und Dr. WEISSBARTH das Studium der Katalysatoren insbesondere die Herabsetzung des Jodgehaltes durch Anwendung von Aktivatoren und der Ersatz des Jods bearbeitet werden. Als weitere Aufgabe war, die Möglichkeit der Regenerierung des Jods zu untersuchen sowie die Decarboxylierung der Adipinsäure unter den Reaktionsbedingungen. Ferner sollten die verschiedenartig substituierten Tetrahydrofurane der gleichen Reaktion unterworfen werden.

A) Studium der Katalysatoren.

Es wurden zunächst Versuche ausgeführt, mit dem Ziel, den Einfluss des Wismuts bei der Darstellung der Adipinsäure aus Tetrahydrofuran und Kohlenmonoxyd festzustellen. Wie schon von Dr. REPPE, Dr. PISTOR und später Dr. WEISSBARTH gezeigt, wurde erneut bestätigt, dass prinzipiell bei genügend hoher Jodkonzentration ohne Wismut auszukommen ist. Die unterste Grenze der Jodkonzentration für tragbare Umsätze beträgt 1,5 %, bezogen auf eingesetztes Tetrahydrofuran.

Es wurden nun Versuche unternommen, das Wismut durch andere Elemente oder Verbindungen zu ersetzen, die entweder in Substanz oder auf Träger aufgebracht, zugesetzt wurden. Es lag nahe, die Elemente heranzuziehen, die dem Wismut im periodischen System nahestehen. So wurden versucht, die Elemente der 5. Gruppe: Vanadin, Phosphor (weiss und rot), Arsen und Antimon, sämtliche als freie Elemente; ferner SbJ_3 , AsJ_3 , Vanadinoxyde (V_2O_3 und V_2O_5) auf Kieselstränge als Trägersubstanz aufgebracht. Von anderen Elementen: Selen, Mangan, verschiedene Nickelsalze (wie Ni-vanadat, Ni-isochinolinbromid), Uranoxyd (UO_3 auf Kieselsträngen), Wolfram, Quecksilbersalze, Palladiumnitrat und Pd auf Kieselsträngen; ferner verschiedene Oxydgemische, $CaO + MgO$; $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$. Sie zeigen jedoch, dass auf diese Weise bei einer Jodkonzentration unter 1,5 % ein tragbarer Umsatz nicht zu erzielen ist.

Versuche, das Nickel mit der sonst üblichen Jodkonzentration durch Kobalt zu ersetzen, waren ebenso ohne Erfolg. Auch wurde die Art des Jodzusatzes bei den Ni- und Co-Versuchen variiert und das Jod als freies Jod, Nickeljodid, Jodtrichlorid, Jodoyan, Phenyljodidchlorid, Jodosobenzol zugesetzt, wobei aber keine wesentliche Verbesserung des Umsatzes festgestellt werden konnte.

In Tabelle 1 sind die verschiedenen Versuche aufgeführt. Die Versuche wurden meistens bei der unteren Grenze der Jodkonzentration ausgeführt, um einen aktivierenden Einfluss festzustellen.

B) Versuche mit Brom und Bromiden als Katalysator.

Im Verlauf der Bemühungen, das Jod durch andere Halogene zu ersetzen, wurde auf Grund von Vorversuchen von Dr. PISTOR zunächst das Brom herangezogen. Auf Grund des periodischen Systems war anzunehmen, dass die Wirksamkeit der Halogene bei der Adipinsäurebildung in Richtung Jod \rightarrow Brom \rightarrow Chlor \rightarrow Fluor sich ändert. Tatsächlich zeigt sich beim Brom, das zunächst als $NiBr_2$ zugeführt wurde, zwar ein 100%iger Umsatz mit einer praktischen Ausbeute an Gesamtumsatzprodukten (Adipinsäure + Valeriansäure + Valerolakton) von 50-60 %, während die Ausbeute an Adipinsäure selbst bestenfalls 5 % erreichte. Es wurde hauptsächlich Valeriansäure gebildet. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass eine Gesamtausbeuteverbesserung eintrat, wenn das Brom als Brombenzol zugeführt wurde. Da nach Versuchen von Dr. PISTOR angenommen wird, dass die Bildung der Valeriansäure einerseits auf einer Hydrierung des Valerolaktons, andererseits auf einer Decarboxylierung von schon gebildeter Adipinsäure beruht, wurde versucht, diese Hydrierung durch Zusatz der als Hydriergifte bekannten Stoffe zu vergiften. Es zeigte sich nun beim Zusatz von Quecksilber(II)-cyanid eine schlagartige Verbesserung der Adipinsäureausbeute von 5 % auf 60 %. (Siehe Tabelle 2). Versuche mit anderen Hg-salzen sind noch im Gange. Bestätigt wurde die Hydrierungs- bzw. Vergiftungstheorie durch die Tatsache, dass sich bei Zusatz von $Hg(CN)_2$ bis zu 4 % H_2 im Restgas befanden, was sonst nicht der Fall war, wenn der Wasserstoff zur Hydrierung verbraucht wurde.

Bericht Dr. Weisbach

C) Die Regenerierung des Jods.

Ein wichtiges Problem beim heutigen Stand der Adipinsäuresynthese ist die Regenerierung des eingesetzten Jods. Es wurde dabei der eingangs in der Übersicht erwähnte, von Dr. KRÖPER vorgeschlagene Weg beschrrieben.

Aus den Arbeiten HIEBERS⁺⁾ ist bekannt, dass sich CoJ_2 bei Gegenwart von Kupfer einer Kohlenmonoxyddruck leicht zu CuJ und $\text{Co}(\text{CO})_4$ umsetzen lässt. Auch organisch gebundenes Jod gibt seinen Jodgehalt leicht an Kupfer ab. Bei der Herstellung der Kupferjodidkatalysatoren auf Träger bei der Fettsäuresynthese wurde das Jod auf Kupferkatalysatoren auf Träger aufgebracht. Das als Kupferjodid gebundene Jod gibt im Luftstrom bei 300° quantitativ alles Jod ab. (Siehe Tabelle 1 und 2). Apparativ dachte man sich den Rückgewinnungsprozess so, dass der Austrag aus dem Reaktions-turm zunächst unter Druck über ein mit Kupfer gefülltes Gefäss geleitet wurde. Nach einer gewissen Zeit sollte der Ofenaustrag über ein zweites mit Cu gefülltes Gefäss geleitet werden. Inzwi-schen sollte nach Verdrängen des Tetrahydrofurans und CO aus dem ersten Gefäss im Luftstrom das Jod ausgetrieben werden und das gebildete Kupferoxyd nach Entfernung der Luft mit CO reduziert werden. Das ausgetriebene Jod sollte in Tetrahydrofuran gelöst und erneut dem Reaktionsturm zugeführt werden. Durch abwechseln-den Gebrauch der beiden Gefässe sollte der Prozess kontinuierlich gestaltet werden.

Die bisherigen Versuche der Jodrückgewinnung wurden in einem kleinen Druck-Rieselofen von 750 ocm mit ca. 200-300 ocm Kataly-sator bei 250° und 200 Atm. CO durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Jodgehalt sofort von 1,8 % auf unter 0,01 % sank, aber nach 20 Stunden bereits wieder auf 0,2 - 0,3 % anstieg und auch weiter auf dieser Höhe blieb. (Siehe Tabelle 3). Natürlich ist das Ausmass der Entjodung von der Cu-oberflächengrösse und der Zulaufgeschwindigkeit abhängig, worüber die Untersuchungen noch im Gange sind.

+) Ztschr.f.energ.u.allg.Chemie 1939, B.243, S.147 u.ff.

D) Die Decarboxylierung der Adipinsäure.

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass Adipinsäure unter den Reaktionsbedingungen eine Decarboxylierung erleiden kann, dass diese jedoch in keinem Verhältnis zu der bei den Versuchen gefundenen Valeriansäuremenge steht. Auch ist die in den Restgasen bei der Adipinsäuresynthese gefundene CO_2 -Menge bedeutend höher als bei den Decarboxylierungsversuchen, sodass deren Entstehung nur durch Konversion erklärt werden kann.⁺⁾ Auch der in geringen Mengen vorhandene Wasserstoff spricht dafür. Da der Wasserstoff, wie aus Versuchen von Dr. PISTOR hervorgeht,⁺⁾ zur Hydrierung des intermediär entstehenden Valerolaktone oder anderer Zwischenprodukte verbraucht wurde, erklärt sich der stets auftretende Überschuss an CO_2 .

E) Einwirkung von Kohlenoxyd auf substituierte Tetrahydrofurane.

Ausgehend vom α -Methyltetrahydrofuran gelang es, die α -Methyladipinsäure darzustellen. Fp. 93° . Allerdings war die Ausbeute sehr schlecht, wenn Bedingungen wie für die Adipinsäure angewandt wurden. Ähnliches gilt für die auf analogem Wege dargestellte α, α' -Dimethyladipinsäure. Die Versuche mit β - und β, β' -Dimethyltetrahydrofuran sind noch nicht abgeschlossen.

Zusammenfassung.

Es wurde nochmals übereinstimmend mit Dr. PISTOR und Dr. WEISSBARTH festgestellt, dass die Synthese von Adipinsäure mit Nickeljodid allein zu sehr guten Ausbeuten führt. Eine Aktivierung der Reaktion durch andere Elemente oder deren Verbindungen gelang nicht. Kobaltjodid erwies sich als schlechterer Katalysator als Nickeljodid. Bei Verwendung von Brom anstelle von Jod konnte bei Mitverwendung von Quecksilbercyanid eine Ausbeutesteigerung von 5 auf 60 % erzielt werden. Es wurde ferner festgestellt, dass die in den Restgasen der Reaktion auftretende Kohlensäure nur z.T. von der Decarboxylierung der Adipinsäure stammt.

Die Möglichkeit der Regenerierung des Jods aus den Reaktionsprodukten über die Stufe des CuJ wurde an reinem CuJ mit quantita-

-/-

^{+) Siehe Bericht Dr. PISTOR, S. 11-14.}

Bericht Dr. Weissbarth


tivem Ergebnis bewiesen. Die Versuche mit den jodhaltigen Reaktionsprodukten verliefen bezüglich der Jodaufnahme gleichartig, sind jedoch in Bezug auf Wirkungsdauer und Jodabgabe noch nicht befriedigend.


Von den substituierten Tetrahydrofuranen ausgehend, wurde die α -Methyl- und die α,α -Dimethyladipinsäure dargestellt. Dr. GELBERT musste seine Arbeiten infolge Einberufung zur Wehrmacht unterbrechen.

Dieser Bericht wurde nach Aufzeichnungen von Dr. GELBERT zusammengestellt.


Krüger

Adipinsäure.

Vers. Nr.	Versuchs- dauer Std.	Destillat Ni(CO) ₄ + 	Ausbeute in % Adi- pinsäure	Druck in atü CO	Temp. in °C	Jod in %	Jod zuge- führt als	Kontakt	CO- Gew.% Auf- Ni(CO) ₄ reine	Datum
Organisch gebundenes Jod / Phenyljodidchlorid + Ni(CO) ₄										
30	6	2	26	200	270	2	C ₆ H ₅ JCl ₂	-	+ 13	12. 9.41
33	4	48	-	200	270	1	"	V ₂ O ₃ K'istr.	- 13	15. 9.41
36	3	10	12	200	270	1	"	-	+ 13	18. 9.41
41	3	58	-	200	270	1	"	0,2 g roter Phosphor	- 5	22. 9.41
47	5	65	-	200	260	1	"	0,2 g weisser Phosphor	- 13	23. 9.41
48	3	30	-	200	275	1,4	C ₆ H ₅ JCl ₂ AsJ ₃	-	- 13	25. 9.41
40	3	62	-	200	270	1	C ₆ H ₅ J=O	-	- 13	18. 9.41
Kaliumbromat + Ni(CO) ₄										
31	4	18	-	200	270	10 Brom	KBrO ₃	V ₂ O ₃ K'istr.	- 13	12. 9.41
32	4	55	-	200	270	10 Brom	"	-	- 13	15. 9.41
38	3	52	-	200	270	10 Brom	"	-	- 13	18. 9.41
39	3	58	-	200	270	10 Brom	"	-	- 13	18. 9.41
Jod mit Aktivatoren + Ni(CO) ₄										
46	6	66	2	200	260	1	Jod	0,2 g weisser Phosphor	+ 13	23. 9.41
51	4	46	-	200	275	1	"	Ni-vanadat	- 13	25. 9.41
52	2	40	-	200	275	1	"	Uranoxyd auf K'istr.	- 13	26. 9.41
54	bis Druck konstant	24	-	200	240	8	"	Co-pulver	- -	N ₂ -Bombe
55	"	25	-	200	260	8	"	"	- -	N ₂ -Bombe
57	"	49	-	200	280	1	"	Wolfram	- 18	
60	"	50	-	200	280	1	"	Selen	- 18	7.10.41
61	"	30	-	200	280	1	"	"	- 18	7.10.41
45	2	56	-	200	270	1	JCN	-	- 5	23. 9.41
49	3	39	-	200	275	1,4	Sb J ₃	-	- 18	25. 9.41
68	bis Druck konstant	55	Spuren	200	280	1	Jod	Hg(CN) ₂	+ 18	10.10.41 V ₄ A-Bombe
76	"	5	4	200	280	1	"	Pb(NO ₃) ₂	+ 18	15.10.41 V ₄ A-Bombe
77	"	50	-	200	280	1	"	CaO MgO	- 18	15.10.41 V ₄ A-Bombe
78	"	24	≤ 1	200	280	1	"	Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	- 18	15.10.41 V ₄ A-Bombe
96	"	42	Spuren	200	280	2	"	NiBr ₂ isochin.	- -	23.10.41 V ₄ A-Bombe

Vers. Nr.	Versuchsdauer Std.	Destillat Ni(CO) ₄ +  g	Ausbeute in % Adipinsäure	Druck in atü CO	Temp. in °C	Jod in %	Jod zugeführt als	Kontakt	CO-Aufnahme	Gew. % Ni(CO) ₄	Datum
97	bis Druck konstant	52	Spuren	200	280	2	Jod	NiBr ₂ isoohin.	-	-	24.10.41 RM ₂ -Bombe
101	"	3	20	200	270	3	"	NiBr ₂	+ 142 atü	-	29.10.41 V ₄ A-Bombe
102	"	25	-	200	270	3	"	Ni(BF ₄) ₂	wenig	-	28.10.41 V ₄ A-Bombe
107	"	55	-	200	270	0,2	"	NH ₄ F, Bcr, Ni	-	-	30.10.41 V ₄ A-Bombe
Kobalt-Katalysatoren											
62	bis Druck konstant	28	< 1	200	250	10	CoJ ₂	-	+	-	8.10.41 RM ₂ -Bombe
63	"	28	< 1	200	260	10	"	-	+	-	8.10.41 RM ₂ -Bombe
65	"	40	-	200	250		CoJ ₂ -Kontakt 56 III+CoJ ₂	-	-	-	10.10.41 RM ₂ -Bombe
66	"	15	< 1	200	240		"	-	-	-	10.10.41 RM ₂ -Bombe
70	"	60	-	200	280	-	-	R-Kobalt	-	18	10.10.41 RM ₂ -Bombe
71	"	36	-	200	250		CoJ ₂ -Kontakt 56 IV	Kontakt 56 IV	-	-	14.10.41 RM ₂ -Bombe
72	"	25	-	200	240	10	Kontakt Br, P, (CoJ ₂)	Kontakt Dr, P.	+	-	14.10.41 RM ₂ -Bombe
73	"	50	-	200	230	7	CoJ ₂ Kont. 56 V	Kontakt 56 V	-	-	14.10.41 RM ₂ -Bombe
90	"	30	-	200	280	5,3	freies Jod CoJ ₂ -Kontakt	CoJ ₂ Kont. 56 V	-	-	20.10.41 RM ₂ -Bombe
91	"	25	-	200	280	5,3	freies Jod CoJ ₂ ; Kent.	CoJ ₂ -Kont. CoCl ₂ 56 V	-	-	20.10.41
80	"	55	Spuren	200	240	4,5	Jod-Kent.	Co-Kent. 56 V	+	-	16.10.41 V ₄ A-Bombe Bombe und.
81	"	26	-	200	240	4,5	"	"	-	-	Rennit- auskl.
82	"	45	-	200	240	4,5	"	"	-	-	16.10.41 Rennit- auskl.
69	"	55	< 1	200	260	1	HgJ ₂	-	-	18	10.10.41 V ₄ A-Bombe
85	"	46	Spuren Laktion	200	280	-	-	Pd-Kontakt	-	18	20.10.41 RM ₂ -Bombe
Palladiumnitrat + Ni(CO)₄											
79	bis Druck konstant	50	-	200	265	-	-	Pd-nitrat	-	18	16.10.41 V ₄ A-Bombe
Ni-bromid.											
124	bis Druck konstant	5	-	200	280	-	-	NiBr ₂ Brom	?	13	12.11.41 V ₄ A-Bombe

Dr. H. H. H. H.

Vers. Nr.	Versuchsdauer Std.	Destillat Ni(CO) ₄ + 	Ausbeute in % Adipinsäure	Druck in atü CO	Temp. in °C	Jod in %	Jod zugeführt als	Kontakt	CO-Aufnahme	Gew. % Ni(CO) ₄	Datum
97	bis Druck konstant	52	Spuren	200	280	2	Jod	NiBr ₂ isochin.	-	-	24.10.41 RM ₂ -Bombe
101	"	3	20	200	270	3	"	NiBr ₂	+ 142 atü	-	28.10.41 V ₄ A-Bombe
102	"	25	-	200	270	3	"	Ni(BF ₄) ₂	wenig	-	28.10.41 V ₄ A-Bombe
107	"	55	-	200	270	0,2	"	NH ₄ F, Br ₂ -Ni	-	-	30.10.41 V ₄ A-Bombe
Kobalt-Katalysatoren											
62	bis Druck konstant	28	< 1	200	250	10	CoJ ₂	-	+	-	8.10.41 RM ₂ -Bombe
63	"	28	< 1	200	260	10	"	-	+	-	8.10.41 RM ₂ -Bombe
65	"	40	-	200	250		CoJ ₂ -Kontakt 56 III+CoJ ₂	-	-	-	10.10.41 RM ₂ -Bombe
66	"	15	< 1	200	240		"	-	-	-	10.10.41 RM ₂ -Bombe
70	"	60	-	200	280	-	-	R-Kobalt	-	18	10.10.41 RM ₂ -Bombe
71	"	36	-	200	250		CoJ ₂ -Kontakt 56 IV	Kontakt 56 IV	-	-	14.10.41 RM ₂ -Bombe
72	"	25	-	200	240	10	Kontakt Br ₂ P. (CoJ ₂)	Kontakt Dr.P.	+	-	14.10.41 RM ₂ -Bombe
73	"	50	-	200	230	7	CoJ ₂ Kont. 56 V	Kontakt 56 V	-	-	14.10.41 RM ₂ -Bombe
90	"	30	-	200	280	5,3	freies Jod CoJ ₂ -Kontakt	CoJ ₂ Kont. 56 V	-	-	20.10.41 RM ₂ -Bombe
91	"	25	-	200	260	5,3	freies Jod CoJ ₂ ; Kent.	CoJ ₂ -Kont. CoCl ₂ 56 V	-	-	20.10.41
80	"	55	Spuren	200	240	4,5	Jod-Kent.	Co-Kent. 56-V	+	-	16.10.41 V ₄ A-Bombe Bombe und.
81	"	26	-	200	240	4,5	"	"	-	-	Remanit- auskl.
82	"	45	-	200	240	4,5	"	"	-	-	16.10.41 Remanit- auskl.
69	"	55	< 1	200	260	1	HgJ ₂	-	-	18	10.10.41 V ₄ A-Bombe
85	"	46	Spuren Lätkon	200	280	-	-	Pd-Kontakt	-	18	20.10.41 RM ₂ -Bombe
Palladiumnitrat + Ni(CO)₄											
79	bis Druck konstant	50	-	200	265	-	-	Pd-nitrat	-	18	16.10.41 V ₄ A-Bombe
Ni-bremid.											
124	bis Druck konstant	5	-	200	280	-	-	NiBr ₂ Brom	?	13	12.11.41 V ₄ A-Bombe

Adipinsäure
Versuche mit Brom (NiBr₂ u. organ. geb. Jod)

Tabelle II

900000424

Vers. Nr.	Temp. °C	kalt. Druck in atü	bei T. Druck nachgepr.	Brom %	Brom zugesetzt als	Ni in %	Nickel zugesetzt als	CO-Aufnahme in Atm.	Verweilzeit	Sonstige Zusätze	Gesamtsubstanz in g	Adipinsäure in g	Umsatz in %	Datum
126	280	100	200	16	NiBr ₂	10,5	NiBr ₂ Ni(CO) ₄	50	konst. Gefahr	-	12	< 1	96	12.11.41
131	"	"	"	"	"	6,0	NiBr ₂	-	"	-	10	4	60	17.11.41
132	"	"	"	"	"	10,5	NiBr ₂ Ni(CO) ₄	64	"	-	25	5	80	17.11.41
134	"	"	"	"	"	8,0	NiBr ₂ Ni-Bi-leg.	140	"	Ni-Bi-leg. (50% Ni - 50% Bi)	7	< 1	92	17.11.41
135	250	30	120	"	"	"	"	91	"	"	20	"	80	18.11.41
138	"	"	"	"	"	"	"	53	"	"	19	"	60	21.11.41
139	"	"	"	"	"	"	"	16	"	"	6,5	"	70	21.11.41
146	280	100	200	"	"	10,5	NiBr ₂ Ni(CO) ₄	30	"	-	6	"	80	27.11.41
147	"	"	"	"	"	"	"	35	"	-	10	"	74	27.11.41
148	250	30	120	"	"	"	"	61	"	-	32	3	90	27.11.41
151	"	"	"	"	"	12,0	NiBr ₂ Ni(CO) ₄ Ni-Bi-leg.	14	"	Ni-Bi-leg. 1:1	12	< 1	22	27.11.41
152	290	100	200	"	"	10,5	NiBr ₂ Ni(CO) ₄	42	"	-	23	"	82	27.11.41
163	280	"	"	7	"	11,0	"	-	"	-	2	-	20	3.12.41
164	"	"	"	5	Brombenzol	8,0	Ni(CO) ₄	103	"	-	39	6	96	3.12.41
165	250	30	120	"	"	"	"	22	"	-	9	< 1	30	5.12.41
166	"	50	150	"	"	"	"	42	"	-	6	< 1	10	5.12.41
167	280	100	200	"	"	9,0	Ni(CO) ₄ Ni-Bi-leg.	05	"	Ni-Bi-leg. 1:1	27	2	98	5.12.41
159	"	"	"	7	NiBr ₂	13,0	NiBr ₂ Ni-griess	67	"	Ni-griess	23	< 1	72	1.12.41
168	270	"	"	5	Brombenzol	4,0	Ni(CO) ₄	76	"	-	40	6	70	6.12.41
169	"	"	"	"	"	"	Ni-griess	125	"	-	46	< 1	98	6.12.41
170	"	"	"	"	"	"	Ni(CO) ₄	-	"	BiCl ₃	3	< 1	88	6.12.41
177	"	"	"	"	"	"	"	101	"	Hg(CN) ₂	65	40	100	11.12.41
178	"	"	"	"	"	"	"	90	"	HgCl ₂	12	< 1	90	11.12.41
180	"	"	"	"	"	"	Ni-griess	27	"	Hg(CN) ₂	10	< 1	20	13.12.41
181	"	"	"	"	"	"	Ni(CO) ₄	166	"	"	68	52	100	13.12.41
182	"	"	"	"	"	"	"	98	"	Hg-metall	28	2	96	13.12.41
183	"	"	"	"	"	3,0	NiBr ₂	141	"	Hg(CN) ₂	56	32	80	13.12.41
186	"	"	"	"	"	"	Ni(CO) ₄	150	"	HgCl ₂	28	< 1	90	16.12.41
187	"	"	"	"	"	"	"	191	"	Hg(NO) ₃	44	27	100	16.12.41
171	"	"	"	"	"	"	"	115	"	BiCl ₃	40	8	90	9.12.41

Bericht Dr. W. J. Schmitt

Austreiben von Halogen aus Kupferhalogeniden mit Sauerstoff.

Tabella III

900000425

Datum	Vers.Nr.	Substanz	Temp. °C	Dauer Min.	Luftmenge Ltr.	Halogengehalt vor dem Vers.	Halogengehalt nach dem Vers.
26. 9.41	55	CuJ auf K'istr.	320	60	123	5,2 % J	0,08 %
	53	"	300	120	179	5,2 % J	0,02 %
30.11.41	106	CuCl auf K'tetr. 150 g	195-200	120	277	1,5 % Cl	2,3 % Cl
	106	"	300	60	55	2,3 % Cl	2,3 % Cl
	111	1 g CuCl	300	120	237	34,9 % Cl	34,9 % Cl
18.11.41	137	1 g CuBr	300	90	151	56,4 % Cl	53,6 % Cl

Tabella IV

Adsorption von Jod an Aktivkohle und Kieselgel.

Datum	Vers.Nr.	Substanz	Temp. °C	Dauer Min.	Luftmenge Ltr.	adsorbierte Jodmenge	ber. Jodmenge
6.10.41	58	Aktivkohle Supersorban 120 g	25 40 70	60 60 100	164 169 391	0,01 % 0,01 % 19,7 %	
7.10.41	59	"	ca. 100	60	1000	2,6 %	0,80 %
10.10.41	67	K'igel 250 g	100	60	1000	0,16 %	0,40 %

Peroxydbildung in Tetrahydrofuran.

Datum	Vers.Nr.	Substanz	Temp. °C	Dauer Min.	Luftmenge Ltr.	Peroxydgehalt vor dem Vers.	Peroxydgehalt nach dem Vers.
14.10.41	75	Tetrahydrofuran	20	60	123	0,13 %	0,67 %
14.10.41	75a	" mit 1% Jod 100 ccm	20	60	120	0,13 %	0,67 %

Tabella V

Rückgewinnung des Jods. / Versuche im Rieselofen.

Datum	Vers.Nr.	Füllung des Ofens	Temp. °C	Dauer Std.	Gehalt der Lsg.v.d.Vers.an			Gehalt an J nach	
					J	Ni	Fe	12 Std.	24 Std.
17.11.41	133	K'igel mit 8,4 % Cu	200	10	0,56 %	0,20 %	0,22 %	jodhaltig	
21.11.41	142	K'igel mit 8,2 % Cu	250	12	0,56 %	0,20 %	0,22 %	"	
25.11.41	145	K'igel mit 8,2 % Cu + Cu red.	250	44	0,56 %	0,20 %	0,22 %	0,05 %	0,22 %

Bericht Dr. W. J. ...

Decarbonylierungsversuche.

Tabelle VI

900000426

Vers. Nr.	Bombenfüllung	Temp. °C	Druck kalt aufgespreßt atU	Druck bei Temp. atU	Druck bei Versuchsende atU	Dauer des Versuches Std.	Umsatzprodukte %	Gasanalyse		Bombenmaterial	Datum
								CO ₂ %	H ₂ %		
136	50 g Adipinsäure 1 g Jod 10 g H ₂ O	260	50	186	200	8 auf Temp.	~ 30,0	48,0	9,0	RM 2	18.11.41
143	"	250	50	100	132	8 "	~ 10,0	30,0	13,0	"	21.11.41
144	"	240	50	111	150	8 "	~ 14,0	24,0	16,0	"	21.11.41
120	"	260	50	180	208	8 "	~ 20,0			"	10.11.41
121	50 g Adipinsäure, 1 g J	260	50	93	91	8 "	Spuren			"	11.11.41
122	50 g Adipinsäure, 1 g Nickeljodid	260	50	93	102	8 "	Spuren			"	11.11.41
123	50 g Adipinsäure, 10 g H ₂ O	260	50	93	102	8 "	-			"	11.11.41
128	50 g Adipinsäure, 1 g Jod, 10 g H ₂ O	220	50	82	84	8 "	-	< 0,5	< 0,5	"	13.11.41
129	50 g Adipinsäure, 1 g J	260	50	71	80	8	ca. 2,0	23,0	4,0	V ₄ A	13.11.41
150	50 g Adipinsäure, 2 g NiJ ₂ , 10 g H ₂ O	260	50			8	14,8	54,0	18,0	"	27.11.41
156	50 g Adipinsäure, 2 g NiJ ₂ , 10 g H ₂ O	260	50			8		10,0	12,0	RM ₁	1.12.41
157	50 g Adipinsäure, 2 g NiJ ₂ , 10 g H ₂ O	240	50			8		17,0	10,0	"	1.12.41

Tabelle VII

Katalysatoren.

Datum	Nr.	Träger K ¹ str.	gemuffelt	reduziert	Gehalt des Katalysators an Metall bzw. Oxide
13. 8.41	3	1000 g 234 g NH ₄ VO ₃ 504 g H ₂ C ₂ O ₄ 71 g (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	4 Std. b. 500°	12 Std. b. 1000°	18,2% V ₂ O ₅ ca. 10,0% V
20. 8.41	11	500 g 250 g Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	2 Std. b. 400°	12 Std. b. 1000°	ca. 10,0% Mn
18. 9.41	18	500 g 82 g Uranyl nitrat	3 Std. b. 400°	12 Std. b. 1000°	ca. 8,0% U
7.10.41	56 II	500 g 245 g Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	3 Std. b. 400°	3 Std. b. 400°	ca. 8,1% Co
7.10.41	56 III	120 g 56 Jod aufsublimiert			3,0% J ca. 8,1% Co
7.10.41	56 IV	120 g 56 II Jod aufsublimiert			7,1% J ca. 8,1% Co
7.10.41	56 V	120 g 56 II Jod in Methanol aufgetr.			5,8% J ca. 5,4% Co

Ludwigshafen a/Rh., den 27. Februar 1942
Dr. Wb/Ri.

„ Arbeiten über Adipinsäure „

900000427

A. Einleitung.

Die Synthese der Adipinsäure aus Tetrahydrofuran, Kohlenmonoxyd und Wasser bei Gegenwart von Halogeniden der carbonylbildenden Metalle ergibt eine Reihe von Nebenprodukten, die Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf zulassen. Es war neben Valeriansäure δ -Valerolacton isoliert worden ¹⁾.

Es zeigte sich jedoch, dass in einem breiten Siedebereich Stoffe mit einer teils konstanten Esterzahl vorhanden waren, die als Lactone angesehen wurden.

Das Ziel der in diesem Bericht beschriebenen Versuche war zunächst, Untersuchungen über Katalysatoren und Reaktionsbedingungen. Ferner sollte Konstitution und Entstehungsursache der Nebenprodukte aufgeklärt werden. Bei Verwendung von Jod als Katalysator beim kontinuierlichen Arbeiten musste noch eine geeignete Regenerierungsmethode ausgearbeitet werden.

B. Durchführung der Versuche.

Zur experimentellen Durchführung der Versuche, die tabellarisch geordnet wiedergegeben werden, sei folgendes bemerkt:

Die Reaktion wurde diskontinuierlich in Schüttelautoklaven (250 cm³) bzw. Rollautoklaven (1000 cm³) aus V₄ durchgeführt. Die Konzentration der Katalysatorstoffe ist immer auf Tetrahydrofuran bezogen. Die Temperaturangaben, besonders bei den Versuchen in Schüttelautoklaven, geben nicht immer die wahren Verhältnisse wieder, da Temperaturanstiege, wie sie durch die Wärmetönung der Reaktion eintreten, darin nicht immer zum Ausdruck kommen. Nach beendeter Reaktion wurden die Autoklaven im siedenden Wasserbad erhitzt. In der Vorlage befindet sich Nickelcarbonyl und unumgesetztes Tetrahydrofuran. Die weitere Aufarbeitung erfolgte derart, dass der Rückstand in 20%iger Natronlauge gelöst, von Schwermetallhydroxyden abfiltriert, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und im Flüssigkeitsextraktor erschöpfend ausgeäthert wurde. Der Extrakt, manchmal der Versuchsausstrag selbst wurde im Vakuum bei 20 mm aufdestilliert.

Bis 70° wurde ein Vorlauf meist geringer Mengen eines leicht flüchtigen Anteils abgefangen, von 70 - 105° sollte dann die Hauptmenge der gebildeten Valeriansäure übergehen, während die Fraktion von 105 - 140° hauptsächlich als δ -Valerolacton angenommen wurde. Es hinterließ ein kristalliner Rückstand, der in der Hauptsache Adipinsäure darstellt. Die erste Fraktion wies oft ebenso wie der Rückstand verhältnismässig hohe Esterzahlen auf. In beiden Fällen wurde dies durch einen Gehalt an δ -Valerolacton, einmal durch ein azeotropes Gemisch mit Valeriansäure, im anderen Fall als kristallines Polymeres erklärt. Nach den letzten Arbeiten hat sich nun aber gezeigt, dass diese Annahme nur bedingt haltbar ist. Solange nicht alle Nebenprodukte erkannt und eine einfache Trennung nicht durchgeführt werden kann, ist eine Ausbeutebestimmung nach dem Gehalt an flüssigem Destillat und festem Rückstand sinnvoller und zweckmässiger. In manchen Fällen wurde auch der Betrag der Druckabnahme im Autoklaven als Kriterium für den Reaktionsverlauf angesehen, der im

1) Vergleiche Bericht Dr. PISTOR Seite 28

Zusammenhang mit der Konsistenz des Austrages ein qualitatives Bild über das Gelingen der Reaktion gab.

Sobald die Reaktionstemperatur erreicht ist, erfolgt innerhalb von 1-3 Stunden die wesentliche Aufnahme an Kohlenmonoxyd. Ist diese sofortige Aufnahme nicht zu beobachten, so ist dies ein sicheres Zeichen dafür, daß nur geringe oder gar keine Umsätze stattfinden.

I. Untersuchungen über Katalysator und Reaktionsbedingungen.

a) Wismutzusatz, Einfluss der Wismut- und Jodmenge.

Zuerst sollte nun untersucht werden, ob Spuren von Wismut genügen, die Reaktion bei Anwesenheit von Jod und Nickel zu aktivieren. Letzteres wurde dabei immer in gleicher Konzentration jeweils in Form von Nickelcarbonyl überschüssig zugegeben.

Es ergab sich, dass ein Wismutzusatz um 1 % einen Umsatz ermöglicht, bei einer Mindestkonzentration von 0,5 % Jod. Bei Anwendung von 2-4 % Jod ergeben sich Ausbeuten an Adipinsäure bis zu 46%. Der Gehalt an in der Hauptsache Valeriansäure enthaltenden Fraktion betrug ca. 10 - 25 % (s. Tabelle 1).

Da Wismutverbindungen in Gegenwart von Wasser basische Salze bilden, die in Tetrahydrofuran unlöslich sind und deshalb beim kontinuierlichen Verfahren Schwierigkeiten bieten, wurde versucht, die Hydrolyse durch Zugabe geringer Mengen Mineralsäure auszuschliessen. Schwefelsäure erwies sich dabei als ungeeignet, da Tetrahydrofuran aus einer schwach schwefelsauren wismuthaltigen Lösung sofort basisches Wismutsalz ausflockt. Mit sehr wenig Salzsäure konnte sowohl diese Hydrolyse verhindert als auch qualitativ gezeigt werden, dass solche schwachsauren Reaktionslösungen gut kristalline Austräge liefern (s. Tabelle 2).

b) Versuche ohne Wismut.

Um für den kontinuierlichen Prozess im Hinblick auf die Regenerierung des Jodes möglichst einfache Bedingungen zu erhalten, wurden zunächst Versuche wieder aufgenommen mit Nickel und Jod allein als Katalysator auszukommen. Schon früher hatten derartige Versuche von Dr. REPPE und Dr. PISTOR zu positiven Ergebnissen geführt, doch nahmen die Ausbeuten an Adipinsäure im gleichen Autoklaven laufend ab, sodass eine Nachwirkung von aktivierendem Wismut in der Bombenwandung für das Gelingen der Reaktion verantwortlich gemacht wurde. Es musste bei dieser Versuchsreihe besonders auf Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gesehen werden, da Wismut als

unerlässlich für das gute Gelingen der Reaktion angenommen wurde (s. Tabelle 3).

1.) Verschiedenartige Zuführung des Katalysators (NiJ₂).

Wie aus der Tabelle 3 ersichtlich, konnte zuerst mit Jod und Nickelcarbonyl allein als Katalysator ein quantitativer Umsatz reproduzierbar bis zu einer Adipinsäure-Ausbeute von 45% erzielt werden, wenn man zu einem äquimolekularen Gemisch von Tetrahydrofuran-Wasser, Nickelcarbonyl und Jod unter Bedingungen zugab, bei denen die Reaktion $Ni(CO)_4 + J_2 \longrightarrow NiJ_2 + 4 CO$ erst unter Kohlenoxyddruck möglich war. Zu diesem Zweck wurde Jod unter Wasser eingefroren und nach Zugabe von Tetrahydrofuran schnell Kohlenoxyd aufgespresst. Die Umsetzung gelang gut mit 4% und 2% Jod, schlecht mit 1% und setzte mit 0,5% Jod aus (s. Tabelle 3, Versuch 5 - 54). Die Ausbeuten an Adipinsäure waren wechselnd um 30-45% mit einem Anteil an Valeriansäure um 35%. Die oben geschilderte Arbeitsweise führte zur Vorstellung, dass dadurch labile Carbonylhalogenide besser für die Aktivierung der Reaktion verfügbar sind. Doch ergab Nickeljodid einmal in Substanz zugegeben, das andere Mal durch Umsatz von Jod mit Nickelcarbonyl erzeugt, ebenfalls normalen Umsatz und entsprechende Ausbeute an Adipinsäure (Tabelle 3, s. Vers. 60 und 62).

2.) Einfluss der Temperatur, Reaktionswärme.

Auffallend bei dieser Versuchsreihe ist der ausserordentliche Unterschied zwischen der Reaktionsdauer bei den einzelnen Versuchen. Dabei muss ein wesentlicher Grund in der Verschiedenheit der Versuchstemperatur gesehen werden. Beim Einsetzen der Reaktion geht die Temperatur infolge der Wärmetönung oft weit über die gewünschte Einstellung hinaus, was natürlich wieder Beschleunigung zur Folge haben muss, solange noch überschüssiges Kohlenoxyd vorhanden ist.¹⁾

3.) Konstanthaltung des CO-Druckes.

Ein Multithermograph zeigte, dass beim Aufpressen von Frischgas starke Temperaturstösse auftraten. Für die kontinuierliche Arbeits-

1) Am Versuch 40 konnte dies experimentell bestätigt werden:

Es wurde bis 270° aufheizt und bei abgestellter Heizung laufend auf 200 Atm. mit CO nachgepresst. Dadurch war es möglich, innerhalb von 15 Minuten die Reaktionstemperatur allein durch die Wärmetönung konstant zu halten und den Umsatz praktisch zu beenden.

weise ergab sich die Notwendigkeit ein Überdruckventil anzubringen, um ein gleichmässiges Nachpressen zu gewährleisten.

Wechselnde Ausbeuten bei völlig gleichen Ansätzen müssen hauptsächlich in den experimentellen Schwierigkeiten, die sich bei Verwendung von Schüttelautoklaven nicht umgehen lassen, also in den Temperaturschwankungen und CO-Druck-Differenzen gesehen werden.

4.) Versuche mit Nickeljodid als Katalysator.

Um für die Zuführung der Reaktionsflüssigkeit und des Katalysators im kontinuierlichen Versuch möglichst einfache und einheitliche Bedingungen zu erhalten, wurde versucht, mit einer Lösung von Nickeljodid als Katalysator in Tetrahydrofuran-Wasser einen Umsatz zu erzielen. Als Reaktionsflüssigkeit wurde eine äquivalente Menge Nickelcarbonyl zu einer Tetrahydrofuran-Wasser-Jodlösung zugetropft. Man erhält so eine klare schwach grüne Lösung, die unter Stickstoff aufbewahrt, unbegrenzt haltbar ist. Nachdem zu dieser Lösung anfänglich noch im Einzelversuch ein Überschuss von Nickel in Form von Nickelcarbonyl gegeben wurde, bewiesen aber die Kohlenoxydaufnahmen und gut kristallinen Austräge, dass mit Nickeljodid allein einer Jodkonzentration von 2 % ^{entsprechend} in den Schüttelautoklaven Adipinsäure in guter Ausbeute erhalten werden konnte (s. Tabelle 4).

5.) Abhängigkeit der Reaktion vom CO-Druck.

In Rollautoklaven konnte obiges Ergebnis nicht bestätigt werden. Überraschend wurde nun festgestellt, dass mit Nickeljodid als Katalysator, entsprechend einer Jodkonzentration von 3 %, hier Adipinsäure bis zu 50% erhalten werden konnte bei 245-250° und einem Gesamtdruck von 120 Atm. bei dieser Temperatur, d.h. wenn mit vermindertem Kohlenoxyddruck gearbeitet wurde; wurde ein höherer Druck angewandt oder dieser weiter erniedrigt, so war ein Umsatz nicht erzielbar. Die günstigsten Ergebnisse wurden erhalten, wenn anfänglich ein Druck von 120 Atm. eingehalten, der nach gut einsetzender Kohlenoxydaufnahme auf 150 Atm. gesteigert wurde (s. Tabelle 5).

Genauere Versuche, die Druckabhängigkeit auf die Ausbeuten an Adipinsäure und Valeriansäure zu untersuchen, wurden im kontinuierlichen Prozess von Dr. PISTOR ausgeführt.

6.) Einfluss der Autoklavenwandung.

Aus den angeschlossenen Versuchen in neuen V₄A-Rollautoklaven ergibt sich zwingend ein katalytischer Einfluss der Autoklavenwandung. Die obigen Ergebnisse konnten in diesen neuen Autoklaven nicht reproduziert werden. Zugaben von Nickel in verschiedener Form führten zu Ergebnissen, die wegen ihrer Uneinheitlichkeit noch keinen sicheren Schluss zulassen (s. Tabelle 6); doch ist es als wahrscheinlich zu betrachten, dass geringe Mengen metallischen Nickels, die in alten Autoklaven, besonders in Schüttelbomben, fast immer vorhanden sind, für einen Umsatz unbedingt benötigt werden.

c) Ersatz des Jodes durch Brom und Chlor.

Versuche mit Brombenzol und Quecksilbercyanid, Nickelbromid und Quecksilbercyanid¹⁾ bzw. Dibrombutan-1.4 und Quecksilbercyanid führten noch in keinem Fall zu befriedigenden Resultaten (s. Tabelle 7). Bemühungen mit Chlorbenzol oder Nickelchlorid verliefen vollkommen negativ.

Es scheint bei diesen Versuchen durch Quecksilbercyanid eine weitgehende Vergiftung des Autoklaven einzutreten, sodass er für weitere Versuche erst wieder von seinen hemmenden Begleitstoffen (wahrscheinlich Quecksilberschlamm) befreit werden muss.

II.) Die Aufklärung der Nebenreaktionen.

a) Valeriansäure-Bildung.

1.) Decarboxylierung.

Wie schon früher erwähnt, wurde als hauptsächliches Nebenprodukt der Reaktion Valeriansäure festgestellt. Die Entstehung dieser Säure ist im einfachsten Fall durch Decarboxylierung der zweibasischen Säure zu erklären. Diese Möglichkeit besitzt unter Berücksichtigung der verhältnismässig hohen Temperatur, des Einflusses des Halogens sowie des Nickels grosse Wahrscheinlichkeit. Modellversuche an Adipinsäure zeigten aber, dass aus ihr unter den Bedingungen der Reaktion nur geringe Mengen Valeriansäure erhalten werden. Diese steht in keinem Verhältnis zur Menge, wie sie bei den Versuchsausträgen festgestellt wurde (s. Tabelle 8)²⁾.

1) Siehe Bericht Dr. GELBERT, Seite 2,

2) "auch" Dr. GELBERT, " 4.

2.) Hydrierung als Nebenreaktion.

Es bestand jedoch noch eine zweite Möglichkeit, welche die Entstehung der Valeriansäure erklärte. Von Dr. PISTOR war festgestellt worden, dass die Bildung von Wasserstoff, sowohl durch Konversion des Kohlenmonoxyd-Wasser-Gemisches bei Anwesenheit von Nickel zu Kohlendioxyd als auch durch Umsetzung der entstehenden Säuren mit dem Katalysatormetall unter Seifenbildung auftrat.

Die Gasanalysen der Abgase ergeben bei den Decarboxylierungsversuchen der Adipinsäure mit Nickeljodid, Jod und Wasser in allen Fällen beträchtliche Mengen Wasserstoff. Hätte nur Konversion stattgefunden, so müsste der Gehalt an Kohlendioxyd und Wasserstoff gleich sein (abgesehen von der Seifenbildung). Ein Überschuss an Kohlendioxyd muss also der Decarboxylierung in der Hauptsache zur Valeriansäure zugeschrieben werden; cyclische Ketone entstehen nicht in grösseren Mengen.

Auffällig ist nun, dass die Untersuchung des Abgases bei früheren Umsetzungen ergab, dass immer beträchtliche Mengen Kohlendioxyd auftraten, während Wasserstoff kaum nachweisbar ist. Die Ursache kann nur darin erblickt werden, dass letzterer entweder direkt hydrierend gewirkt oder in Verbindung mit Halogen als Jodwasserstoff reduzierend in die Reaktion, wahrscheinlich am Valerolacton, eingegriffen hat.¹⁾

3.) Verwendung von Butandiol-1.4.

a) Da die Konversion die Anwesenheit von Wasser zur Voraussetzung hat, wurde versucht, absolutes Butandiol-1.4 direkt mit Kohlenmonoxyd umzusetzen, wobei die Möglichkeit bestand, dass die Kohlenoxydeinlagerung vor der evtl. eintretenden Wasserabspaltung einen wesentlichen Vorrang besitzt. Die Gasanalysen sowie die Ausbeuten an Adipin- und Valeriansäure entsprechen grössenordnungsmässig vorerst denen aus Versuchsergebnissen mit Tetrahydrofuran. (Tabelle 9).

b) Die Lactonbildung.

1.) Umsetzung von δ -Valerolacton mit CO.

Von Dr. PISTOR war δ -Valerolacton aus den Versuchsausträgen isoliert worden. Es konnte gezeigt werden, dass sich synthetisches

1) s. Bericht Dr. PISTOR.

δ -Valerolacton (durch Dehydrierung von Pentandiol-1,5 nach Dr. KRÖPER) sowohl monomer als auch polymer unter den Bedingungen der Hauptreaktion zu Adipinsäure umgesetzt. (Tabelle 10).

2.) Säureanhydride.

Bei der fraktionierten Destillation von Bombenausströgen konnten bei 114° (10 mm) Substanzen beobachtet werden, die sich durch gutes Kristallisationsvermögen auszeichneten. Die Analyse der durch Umkristallisation aus Wasser und schliesslich aus Essigester erhaltenen Körper stimmte gut auf $C_6H_6O_4$, sodass es sich bei diesen Substanzen, wie aus Säure- und Verseifungszahl hervorging, um Isomere der Adipinsäure vom Typ der Äthylbernstein- und Glutarsäure handeln muss. ¹⁾

3.) γ -Valerolacton.

Als wesentliches Problem der Aufarbeitung ergab sich, die Lactone von den leicht flüchtigen Säuren zu trennen. Zu diesem Zweck wurden 2 Wege eingeschlagen: einmal wurde der Versuchsaustrag mit stark verdünnter Alkalilösung entsprechend der Säurezahl versetzt, dann neutral ausgeäthert, der vom ätherlöslichen befreite Anteil mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wieder erschöpfend ausgeäthert.

Die Arbeiten hierüber sind noch nicht abgeschlossen, doch kann mit Bestimmtheit mitgeteilt werden, dass aus der Lactonfraktion γ -Valerolacton $Kp_{10}^{\circ}: 80^{\circ}$ isoliert u. durch sein Hydrazid (Smp. 61°) identifiziert werden konnte. Eine andere Möglichkeit wurde darin gesehen, das Gemisch durch Veresterung mit Äthylalkohol-Schwefelsäure zu trennen.

4.) Isovaleriansäure.

Die Siedepunkte der erhaltenen Valeriansäureesterfraktionen ($Kp_{760}^{\circ}: 133-140^{\circ}$) sprechen sehr für einen Gehalt an verzweigten Ketten. Die Lactonfraktion macht einen Gehalt an γ - und δ -Valerolacton wahrscheinlich, muss aber erst noch näher untersucht werden.

1) Siehe auch Bericht Dr. PISTOR Seite 30)

III. Regenerierung des Katalysators.

900000434

a) Vorversuche.

Im Hinblick auf eine kontinuierliche Durchführung der Reaktion wurden einige Versuche angeschlossen um festzustellen, in welcher Form der Katalysator, insbesondere Jod, nach der Reaktion vorliegt. Gesammelte Austräge aus Versuchsansätzen, bei denen der wasserdampf-flüchtige Anteil, also in der Hauptsache die Valeriansäure entzogen, und aus denen die Adipinsäure abgesaugt war, sollten enthalten:

wenig Valeriansäure, wenig Valerolacton, Adipinsäure, polymeres Lacton, Nickel, Wismutverbindungen und Jodide. Die Analyse eines solchen Austrages ergab folgende Werte:

H ₂	2,0 %	Ni	1,6 %
C	50,04%	Bi	1,1 %
H	6,95%	Fe	1,3 %
J	2,7 %		

Auffallend ist dabei der verhältnismässig hohe Gehalt an Eisen. Solchen Produkten wurde durch Zugabe von wenig Methanol und viel Äther die organische Substanz entzogen. Dabei flockte ein amorpher brauner Niederschlag aus, der getrocknet und mit Äther erschöpfend extrahiert folgende Zusammensetzung besass:

C	31,74%	Bi	6,30 %
H	4,80%	Ni	5,23 %
J	11,3 %	Fe	10,1 % !

An der wesentlichen Erhöhung des Jodgehaltes ist zu erkennen, dass dieses praktisch anorganisch gebunden vorliegen muss. Aus der ätherischen Lösung hinterblieb ein schwach rotbraunes Öl, dessen Analyse mit

C	53,69 %	J	0,35 %
H	7,69 %	Asche	0,06 %

zu erkennen gibt, dass praktisch die gesamten Metallverbindungen auf diese Weise entfernt wurden, wobei auch Jod in Form der Jodide mitgefällt wurde.

Die Jodbestimmungen von den im Vakuum erhaltenen Fraktionen aus Versuchsausträgen ergaben einen Gehalt von 0,01 - 0,24% an Jod. Da auch in niederen Fraktionen Jod nicht festgestellt werden konnte, war durch diese orientierenden Versuche klar, dass das gesamte Jod in den Austrägen anorganisch gebunden vorliegt. - / -