

Datum	Vers. Nr.	Katalysator	Olefin	Alkohol	Zuleitungs- g	Temp. °C	Druck atm.	Zeit Stdn.	Verkeimungs- klaven	Ergebnis % Ester	Bemerkungen Nebenreaktionen
11.6.40	947	Raney Co 0,6, NiBr ₂ 1,0	100 C ₁₈	25 Ae	-	250	200	17	V2A	geringe Esterbildung	Propionsäure etwas
8.7.40	989	Raney Co 2,3, AgJ 0,5	75 C ₁₈	25 Ae	-	250-260	170-200	16	"	geringer Umsatz	5%
10.7.40	994	Raney Co 2,3, NiJ ₂ 0,3	75 C ₁₈	20 Ae	-	260	170-200	15	"	sehr gering	-
8.5.40	918	CeCl ₂ 2,8, CeJ ₂ 0,5	50 C ₁₈	30 Ae	-	230-270	180	117	V2A	etwa 25% Olefin umgesetzt	Propionsäurebildung
11.5.40	921	CeCl ₂ 2,8, CeJ ₂ 0,5	50 C ₁₈	20 H ₂ O	-	230-240	180	48	"	30% Olefin umgesetzt	-
29.2.40	831	Co met. 50(2% Cr ₂ O ₃)	56 C ₁₂	30 Ae	-	100	70	10	V2A	Geringe Esterbildung, ca. 15-20%	Ermittelt als S.Z. und V.Z. der hochsied. Fraktionen
5.3.40	840	CoMg (20% auf Bimsstein)	40 C ₁₂	30 Ae	-	130-170	133	53	"	Esterbildung etwa 10%	-
13.3.40	852	Oxo-Kat. 50(CoTh) 8,0	56 C ₁₈	30 Ae	-	120-150	121	27	"	" gering	-
13.3.40	854	CoMg (20% auf Bimsstein)	300 C ₁₆	120 Ae	-	150	110	32	"	10% Esterbildung	gerillt durch Isolierung der Fettsäure
16.3.40	856	PH 86 (Cu + Cr ₂ O ₃) 3,0	56 C ₁₈	30 Ae	-	150-275	187	20	"	keine Esterbildung	-
17.2.40	808	CuCl 21,0	350 C ₁₈	140 Ae	-	270	190	34	Cu 2 1	11,8% Fettsäure	Autoklav enthielt noch Ni
26.2.40	826	CuJ ₂ 5,0	63 C ₁₂	36 Ae	-	250	112	27	V2A	keine Esterbildung	-
9.3.40	847	CuCl 21,0	250 C ₁₈	140 Ae	-	280	179	21	Cu 2 1	keine Esterbildung	920000548
11.3.40	850	CuJ 19,0	250 C ₁₈	140 Ae	-	270	270	19	Cu 2 1	keine Esterbildung	-
13.4.40	890	Jed 1,0	50 C ₁₈	25 Me	-	220-260	165	62	V2A	36% Olefin umgesetzt, 50% Ester	Propionsäure - Ester gering
27.4.40	908	Jed 10,0	200 C ₁₈	100 Ae	-	220-260	18	89	Pb 1 1	keine Esterbildung	-
7.5.40	916	AgJ 3,0	50 C ₁₈	30 Ae	-	220-270	185	48	V2A	geringe Mengen Ester	keine S.E.

920000548

10.) Kobaltmetall. + Jodide.

11.) Kobalthalogenide.

12.) Metalle ausser Ni.

13.) Kupferhalogenide.

14.) Jed und AgJ.

6,3 H₂O
3 cm³ HCl
cond.

3,0 Eisess.

6,3 H₂O
3 cm³ HCl
cond.

2,0 H₂O, 3HJ

220-260

220-260

220-270

Datum	Vers. Nr.	Katalysator g	Olefin g	Alkohol g	Zusätze g	Temp. °C	Druck atm.	Zeit Stdn.	Werkstoff d. Autoklav	Ergebnis % Fettsäure % Ester	Bemerkungen Nebenreaktionen
28.2.40	828	NiJ ₂ 12,0	-	430 But.	20 Eisess.	230	110	45	V2A	-	
25.4.40	902	NiJ ₂ 5,0	-	46 Ae	-	240	190-200	72	"	vorwiegend, etwa 3% Propioner.	
18.5.40	902a	NiJ ₂ 5,0	-	46 Ae	-	220	150	40	"	Säurebildung, wenig Ester	zwei Schichten, eben Äthyläther
25.4.40	903	NiJ ₂ 5,0	-	64 Mo	-	220	104	12	Ag	wenig Säure	
29.4.40	907	NiJ ₂ 5,0	-	50 C ₁₂	-	200-220	145	72	V2A	33% Säure als Ester entstanden	
18.5.40	931	NiJ ₂ 5,0	-	46 Ae	-	240	180-190	35	"	viel Propionsäure, etwa 8% Ester	
16.) Ni(CO) ₄ + Äthanol oder H ₂ O.											
3.7.40	979	Ni(CO) ₄ 3,0, NiJ ₂ 0,1	75 C ₁₈	20 H ₂ O	-	250	170-200	21	V2A	42% Fettsäure	Propionsäure Propionester ber. auf angew. Alkohol
8.7.40	982	Ni(CO) ₄ 5,0, NiJ ₂ 0,1	75 C ₁₈	20 H ₂ O	-	260	170-200	21	"	geringer Umsatz 3% Ester	5%
6.7.40	986	Ni(CO) ₄ 3,0, NiJ ₂ 0,1	75 C ₁₈	20 Ae	-	230	170-200	57	"	89% Umsatz, 6% Fettsäure	4,6%
9.7.40	993	Ni(CO) ₄ 3,0, NiJ ₂ 0,2	75 C ₁₈	20 Ae	-	250-260	170-200	19	"	28% Fettsäure	1,3%
12.7.40	1000	Ni(CO) ₄ 3,0, NiJ ₂ 0,1	75 C ₁₈	20 H ₂ O	-	300	170-200	15	"	geringer Umsatz ca. 3%	2,5%
18.7.40	1018	Ni(CO) ₄ 3,0, AgJ 0,5	75 C ₁₈	25 Ae	-	250-260	170-200	22	"	50% Umsatz, 7% Fettsäure, 9% Ester	0,5%
20.7.40	1024	Ni(CO) ₄ 3,0, NiJ ₂ 0,2	75 C ₁₈	25 Ae	-	250-270	170-200	21	"		13%

920000549

Versuche in HOFER - Autoklaven.

Tabelle VI.

920000550

Datum	Vorg. Nr.	Olefin	Katalysator			Zusätze		Alkohol		Höchst- druck Atm.	Temp. °C	Dauer Std.	Olefin in Fett- säure oder Ester umge- setzt %	Fettsäuren vorhanden		entstan- dene Säure aus angew. Alkohol bzw. als Alkohol %	entstan- dener Ester aus Alkohol bzw. als Alkohol %	ber. H ₂ O aus Ester g	Zur Bildung von Fettsäure bar. H ₂ O Menge		Verstoff- zahl Klaven	Bemerkungen
			Zusatz	%	Mol.-%	%	g	g	Mol.					als % Ester	als % Fett- säure				theo. H ₂ O Menge g	H ₂ O Menge ber. aus Fettsäure g		
1.) Nickeljodid.																						
24.2.40	822 J.1848	865 g C ₁₈	12 g NiJ ₂	1,39	1,1	2% Eisessig	20	Butanol 430 g	1,7	90	228-236	42	58,0	40,0	60,0	viel	viel				V ₂ A	Es waren 15% des Alkohols zu Butylen verwandelt; außerdem war Dibutyläther entstanden
13.3.40	855 J.1848	750 g C ₁₈	15 g NiJ ₂	2,0	1,6	2,3% "	15	Äthanol 300 g	2,18	186	210-250	47	65,0								V ₂ A	
4.4.40	877 J.1848	1500 g C ₁₈	20 g NiJ ₂	1,33	1,1			Ae 800 g	2,9	190	220-230	90	63,7								V ₂ A	SZ. des Rohaustrages = 150; VZ. des Rohaustrages=227
17.4.40	895 J.1848	450 g C ₁₈	10 g NiJ ₂	2,22	9,0	5 Atm. H ₂		Ae 200 g	1,2	135	230-235	96	70,6			6,5	38,0	14,8	22,7		V ₂ A	Fettsäure fest
29.4.40	909 J.1848	1000 g C ₁₈	20 g NiJ ₂	2,0	1,6			Ae 185 g	1,0	115	220	56	57,0			36,5	19,5	7,1	40,7		V ₄ A	Fettsäuren fest; viel Metallseifen
10.5.40	917 J.1848	1000 g C ₁₈	15,6 g NiJ ₂	1,56	1,25			Ae 190 g	1,0	160	220	37	45,0	ca. 73	27,0	16,8	23,8	8,8	32,1	8,7	V ₄ A	Fettsäuren halbfest
15.5.40	920 J.1848	1000 g C ₁₈	15,6 g NiJ ₂	1,56	1,25	H ₂ :CO = 1:1		Ae 190 g	1,0	165	120	38									V ₂ A	
16.5.40	925 J.1914	250 g C ₁₈	4 g NiJ ₂	1,60	1,25			Ae 50 g	1,0	180	220	24	gering								NB	VZ. des Rückstandes = 11
25.5.40	928 J.1914	500 g C ₁₈	8 g NiJ ₂	1,60	1,25			Ae 100 g	1,1	132	220-230	41	21,8			9,6	20,5	4,0	15,6		V ₂ A	Fettsäuren halbfest
25.5.40	929 J.1914	500 g C ₁₈	12 g NiJ ₂	2,40	1,9			Ae 900 g	9,4	160	220 240	20 21	21,6	70,7	29,3	3,34	12,2	20,9	15,4	4,5	V ₄ A	Jedzahlen der zurückgehaltenen Olefine ziemlich unverändert; 37,4% d. Alkohols wurden zu Äthyläther umgesetzt, 1% zu Athylen.
25.7.40	1027 J.1914	500 g C ₁₈	1 g NiJ ₂	0,20	0,16			Ae 180 g	1,98	174	260	11	57,7			0,8	23,7	8,3	20,6		V ₄ A	Fettsäuren fest
26.7.40	1031 J.1914	500 g C ₁₈	8 g NiJ ₂	1,6	1,3			Ae 180 g	1,98	146	260-270	28	9,0			0	gering				V ₂ A	Viel Ni-Seife; stehender Autoklav; Hühneruhren
1a) Nickeljodid mit red. Nickel aus NiCO ₃ .																						
18.3.40	859 J.1848	750 g C ₁₈	15 g NiJ ₂ 20 g Ni-Fed.	2,0 2,7	1,4 1,0	2% Eisessig	15	Ae 300 g	1,37	140	220-230	47	61,0								V ₂ A	Die Fettsäuren bestanden aus einem festen und flüssigen Anteil von gleicher SZ = 204, JZ. der fl. Anteile = 0.
30.3.40	868 J.1848	1500 g C ₁₈	20 g NiJ ₂ 1 g Ni-Fed.	1,33 0,067	1,1 0,5	1,15% "	20	Ae 800 g	2,9	120	220-230	63	73,0			viel	viel				V ₂ A	SZ. des Rohaustrages = 85; VZ. des Rohaustrages=164
19.3.40	862 J.1848	1300 g C ₁₈	20 g NiJ ₂ 10 g Ni Fed.	1,53 0,77	1,25 3,5			Ae 500 g	2,11	200	220-265	190	45,0			viel	viel				V ₂ A	zurückgewonnenes Olefin unverändert
26.3.40	864 J.1848	400 g C ₁₈	15 g NiJ ₂ 5 g Ni Fed.	3,8 1,25	2,6 5,5	4% H ₂ O	16	Ae 95% 300 g	4,1	200	224-232	55	36,6	27,2	72,8	viel	viel				V ₄ A	90%iger Alkohol erhöht die Bildung freier Fettsäure
2.) Nickeljodid mit Zusätzen.																						
24.4.40	898 J.1848	1000 g C ₁₈	20 g NiJ ₂	2,0	1,6	CaCO ₃	50	Ae 300 g	1,63	150	220-235	46	59,0	62,0	39,0	12,9	20,8	12,2	42,3	16,0	V ₂ A	Fettsäure fest
29.4.40	910 J.1848	1000 g C ₁₈	30 g NiJ ₂	3,0	2,4	NaOH	30	Ae 185 g	1,0	197	235-240	100									V ₂ A	
4.5.40	913 J.1848	1000 g NiJ ₂	18 g NiJ ₂	1,5	1,2	HJ	4,5	Ae 300 g	1,6	130	212 190	3 14	55,0	ca. 62,5	37,4	1,7	6,9	4,1	39,4	14,8	V ₂ A	Fettsäuren halbfest
7.5.40	915 J.1848	1000 g C ₁₈	15 g NiJ ₂	1,5	1,2	H ₃ PO ₄	12	Ae 300 g	1,6	205	200	44									V ₄ A	
14.5.40	923 J.1848	1000 g C ₁₈	15,6 g NiJ ₂	1,56	1,25	Naphthalin- sulfosäure	12	Ae 190 g	1,0	150	220-230	64	42,0	50,0	50,0	12,0	21,2	7,8	30,0	15,0	V ₄ A	Jedzahl der zurückgewonnenen Olefine wenig verändert; Fettsäuren halbfest

Versuche in HOFER - Autoklaven.

Tabelle VII.

920000551

Datum	Vers. Nr.	Olefin	Katalysator			Zusätze	Alkohol		Höchst- druck Atm.	Temp. °C	Dauer Std.	Olefin in Fett- säure oder Ester Umge- setzt %	Fettsäure vorhanden		entstan- dene Säure aus angew. Alkohol ber. als Alkohol %	entstan- dener Ester aus Alkohol ber. als Alkohol %	ber. H ₂ O aus Ester g	Zur Bildung von Fettsäure ber. H ₂ O Menge		Verstärker des Auto- klaven	Bemerkungen	
			Zus.	%	Mol.-%		%	g					g	Mol.				als % Ester	als % Fett- säure			theor. H ₂ O Menge ber. aus Gesamt- Fettsäure g
3.) Nickelchlorid mit Jodiden.																						
24.4.40	900 J.1848	1000 g C ₁₈	50 g NiCl ₂ 5 g NiJ ₂	5,0 0,5	9,7 0,4	-	Ae	300 g	1,65	155	220-225	59	58,2		14,3	16,7	9,9	42,0		V ₂ A	Fettsäuren fest; viel Metallsäuren	
4.5.40	911 J.1848	1000 g C ₁₈	50 g NiCl ₂ 5 g AgJ	5,0 0,5	9,7 0,5	-	Ae	185 g	1,0	175	240-250	72	69,0	ca.55	45,0	10,4	5,4	2,0	49,3	22,2	V ₄ A	Katalysatorrückstand 80 g; Fettsäuren halbfest (NiCl ₂ + AgJ)
3.6.40	941 J.1914	1000 g C ₁₈	12 g NiJ ₂ 3 g HgJ ₂	1,2 0,3	0,96 0,17		Ae	220 g	1,2	152	200-215	49	8,0	100	-	9,0	3,9	5,7		V ₂ A	Austrag hell, schwach gelb; Fettsäure fest, wenig Metallsäure; metall. Hg-Abscheidung	
4.) RANEY-Nickel mit Nickeljodid.																						
28.5.40	939 J.1914	1000 g C ₁₈	23 g Raney-Ni 2 g NiJ ₂	2,5 0,2	9,5 0,16		Ae	360 g	1,98	168 150	220 240-245	23 16	33,6		0,33	18,0	12,0	24,0			Austrag hell, schwach gelb; Fettsäure fest, wenig Metallsäure	
28.5.40	949 J.1914	1000 g C ₁₈	23 g Raney-Ni 2 g NiJ ₂	2,3 0,2	9,5 0,16		Ae	360 g	1,98	150	220 230-240 240-250	22 9 8	23,0	90	10,0	0	13,2	9,3	16,4	1,64		Austrag hell, schwach gelb; Fettsäure fest, wenig Metallsäure
28.6.40	971 J.1914	500 g C ₁₈	11,5 g Raney-Ni 1 g NiJ ₂	2,3 0,2	9,5 0,16	0,2% Be(OH) ₂	Ae	100 g	1,1	205	240-260	19	48,8	89	11,0	1,6	37,0	7,2	17,5	1,9	V ₄ A	Austrag sehr hell, wenig Metallsäure
1.8.40	1032 J.1914	1000 g C ₁₈	23 g Raney-Ni 6,15 g NiJ ₂	2,3 0,65	9,5 0,49		Ae	360 g	1,98	205	260-270	18	75,0			16,9	6,0	53,6		V ₂ A	Viel-Nickelsäure (Ni-propionat)	
5.) RANEY-Nickel mit Ag-Jodid.																						
28.5.40	938 J.1914	1000 g C ₁₈	23 g Raney-Ni 5 g AgJ ₂	2,3 0,5	9,5 0,5		Ae	360 g	1,98	124 132 118	240 250-260 260-270	10 10 14	41,0	95,4	4,6	0,39	12,5	8,8	29,3	1,55	V ₄ A	Austrag hell, schwach gelb; Fettsäure fest, wenig Metallsäure
28.5.40	948 J.1914	1000 g C ₁₈	23 g Raney-Ni 3 g AgJ ₂	2,3 0,3	9,5 0,3		Ae	360 g	1,98	150	240 250-260 260-270	10 10 14	63,0	84,0	16,0	6,7	38,4	27,0	45,0	7,2	V ₂ A	Austrag hell, schwach gelb, Fettsäure fest, wenig Metallsäure
15.6.40	952a J.1914	1000 g C ₁₈	23 g Raney-Ni 5 g AgJ	2,3 0,5	9,5 0,5		Ae	360 g	1,98	198	220	17	4,0	100,0	-	0	2,84	2,0			V ₄ A	Fettsäure fest; wenig Metallsäure, Reaktionsprodukte hell
21.6.40	952b J.1914	1000 g C ₁₈	23 g Raney-Ni 5 g AgJ	2,3 0,5	9,5 0,5		Ae	360 g	1,98	205	240-250	11	27,6	94,5	5,5	0,12	29,5	20,8	19,7	1,08	V ₄ A	" "
24.6.40	968 J.1914	1000 g C ₁₈	23 g Raney-Ni 5 g AgJ	2,3 0,5	9,5 0,5		Ae	360 g	1,98	200	250-260	19	40,0	79,2	20,8	12,2	24,5	17,3	28,6	5,94	V ₄ A	" "
26.6.40	969 J.1914	1000 g C ₁₈	23 g Raney-Ni 5 g AgJ	2,3 0,5	9,5 0,5		Ae	190 g	1,8	200	265	17	47,1	61,0	39,0	8,0	75,0	28,0	33,7	13,1	V ₄ A	" "
10.7.40	992 J.1914	1000 g C ₁₈	77 g Raney-Ni 5 g AgJ	7,7 0,5	31,8 0,5		Ae	360 g	1,98	195	260	14	41,7	89,9	10,1	1,1	29,0	20,8	29,8	3,0	V ₄ A	" " , Katalysator- rückstand 63 g
13.7.40	1003 J.1914	1000 g C ₁₈	63 g Kat.v. Vers.992	6,3			Ae	360 g	1,98	220	240-260	36	69,7	75,0	26,0	6,7	28,7	19,8	49,8	12,5	V ₄ A	" "
18.7.40	1015 J.1914	1000 g C ₁₈	28 g Kat.v. Vers.1003	2,8			Ae	360 g	1,98	200	260-270	19	45,0	85,0	15,0	2,25	33,3	23,5	32,2	4,8	V ₄ A	Kontaktrückstand 21,5 g; Zus.: Ni 30,1%, Ag 2,6%, C 6,7%, J 3,8%.
25.7.40	1011 J.1914	500 g C ₁₈	20 g Raney-Ni 2,5 g AgJ	4,0 0,5	17,0 0,5	50 g Bimsstein	Ae	180 g	1,98	210	270	15	26,5		0,1	2,3		9,5		V ₄ A	Austrag hell, wenig Ni-Seife	
29.7.40	1029 J.1914	1000 g C ₁₈	20,5 g Kat.v. Vers.1015	2,0			Ae	360 g	1,98	200	270	10	27,3		0,5	19,0	13,4			V ₄ A	Katalysatorrückstand 17 g Zus.: 21,3% Ni Verhältnis Ag : J 108 : 127 17,3% C 3,3% J Silberjodid nicht verändert	

Versuche in HOFER - Autoklaven.

920000552

Datum	Vers. Nr.	Olefin	Katalysator			Zusätze	Alkohol		Höchst- druck Atm.	Temp. °C	Dauer Std.	Olefin in Fett- säure oder Ester umge- setzt %	Fettsäure Vorhanden		entstan- dene Säure aus angew. Alkohol by. Alk. Alkohol %	entstan- dene Ester aus Alkohol %	ber. H ₂ O aus Ester g	Zur Bildung von Fettsäure ber. H ₂ O Menge		Wertstoff des Auto- klaven	Bemerkungen	
			Zus.	%	Mol/g		g	Mol.					als % Ester	als % Fett- säure				theor. H ₂ O Menge ber. auf Fettsäure g	H ₂ O Menge ber. auf Fettsäure g			
6.) RANEY-Nickel mit Cu-Jodid.																						
15.7.40	1004 J.1914	500 g C ₁₈	20 g Raney-Ni 2,5 g CuJ	4,0 0,5	17,0 0,7		Ae	180 g	1,98	200	270-280	15	70,6	83,0	17,0	4,9	42,3	14,9	25,2	4,3	V ₄ A	Fettsäuren fest, wenig Ni-Seife
27.7.40	1030 J.1914	500 g C ₁₈	76 g Raney-Ni 2,5 g CuJ	15,2 0,5	64,4 0,65		Ae	180 g	1,98	200	270-280	15	66,0			8,7	20,0	7,0	47,0		V ₄ A	56 g Kontaktrückstand Zus.: Ni 64,5, Al 4,0, Cu 1,1, C 10,5, Fe 1,0,
23.8.40	1040 J.1914	500 g C ₁₈	25 g Raney-Ni 37,4 g CuJ 3,85 g Be(OH) ₂	5,0 7,5 0,77	21,4 9,8 4,5		Ae	180 g	1,98	200	270	10	67,0	83,0	17,0	3,6	31,0	11,0	24,0	4,08	V ₄ A	Katalysatorrückstand 49 g / Zus.: Cu 23,2%, Ni 14,1%, Reaktionsprodukt dunkel / Al 1,4%, O 3,7%, J 45,5%, Fe 3,1%, C 2,85%
26.8.40	1041 J.1914	500 g C ₁₈	25 g Raney-Ni 37,4 g CuJ 1,0 g Cu	5,0 7,5 0,2	21,4 9,8 0,78		Ae	180 g	1,98	200	270-290 300	9 1	76,6	83,0	17,0	3,6	38,4	15,5	27,4	4,55	V ₄ A	Kupferzusatz erhöht die Ausbeute nicht. Katalysatorrückstand 53 g / Zus.: Cu 25%, Ni 15,5%, Reaktionsprodukt dunkel / Al 1,1%, O 3,5%, J 45,9%, Fe 4,5%, C 1,6%
22.8.40	1053 J.1914	500 g C ₁₈	25 g Raney-Ni 37,4 g CuJ	5,0 7,5	21,4 9,8		Ae	180 g	1,98	200	270	8	80,0	77,0	23,0	8,1	37,4	13,2	28,6	6,9	V ₄ A	Katalysatorrückstand 58 g / Zus.: Cu 20,9%, Ni 14,2%, Reaktionsprodukt dunkel / Al 1,1%, O 3,4%, J 40,2%, Fe 10,8%, C 1,04%
7.) Ni-Methylstearat + Jodide.																						
5.6.40	942 J.1914	500 g C ₁₈	39 g Ni-Methyl- stearat 1 g NiJ ₂	7,8 0,2	3,0 0,16		Ae	100 g	1,1	200	240	11	26,0	100,0			8,1	1,6	18,6		V ₄ A	Fettsäuren fest; wenig flüss. Anteile
8.6.40	945 J.1914	500 g C ₁₈	Oktodecylen 22 g Ni-Me- thylstearat 3 AgJ	4,4 0,6	1,68 0,6		Ae	100 g	1,1	225	245	39	66,0	86,0	13,0	0,7	22,0	4,2	23,6	3,1	V ₄ A	Fettsäuren fest; wenig flüss. Anteile beim Abpressen.
8.) Ni-Jodid bei Gegenwart von Methanol.																						
11.4.40	886 J.1848	1500 g C ₁₈	50 g NiJ ₂	3,33	2,7	5 Atm. H ₂	Me	400 g	2,0	105	220-226	16	20,0								V ₂ A))
12.4.40	887 J.1848	260 g C ₁₂	10 g NiJ ₂	3,85	2,1	5 Atm. H ₂	Me	300 g	8,0	160	220-224	55	36,0								V ₄ A) Viel Dimethyläther im Reaktionsprodukt durch) H ₂ O. Abspaltung aus Methanol. Fettsäuren aus) Oktodecylen sehr fest, Pp. 36°, viel Ni-Seifen) als Ni-Acetat und Fettsäures Ni
12.4.40	888 J.1848	1500 g C ₁₈	50 g NiJ ₂	3,33	2,7		Me	400 g	2,0	122	230-236	46	34,0	25,0	75,0	29,2			36,5	27,3	V ₂ A))
13.4.40	892 J.1848	1500 g C ₁₈	50 g NiJ ₂	3,33	2,7	5 Atm. H ₂	Me	400 g	2,0	120	220-228	43	51,8	2,0	98,0	40,0			55,5	55,0	V ₂ A))
9.) Co-Jodid.																						
24.4.40	899 J.1848	1000 g C ₁₈	20 g CoJ ₂	2,0	1,6		Ae	300 g	1,63	137	230-240	85	66,5		viel	viel			47,5		V ₄ A	Fettsäuren flüssig; viel Metallseifen
17.5.40	926 J.1914	750 g C ₁₈	12 g CoJ ₂	1,6	1,25		Ae	140 g	1,0	180	220-250	67	43,3	53,0	47,0	47,0	15,7	4,3	31,0	14,6	V ₄ A	Fettsäuren halbfest
20.5.40	927 J.1914	500 g C ₁₈	12 g CoJ ₂	2,4	1,98		Ae	900 g	9,4	204	240-254	13	ca. 20								V ₄ A	
5.6.40	943 J.1914	500 g C ₁₈	23 g Raney-Co 2 g CoJ ₂	2,3 0,4	19,5 0,3		Ae	100 g	1,1	200	250-260	35									V ₂ A	
10.) Co-Metall.																						
5.4.40	881 J.1848	950 g C ₁₈	Co + Cu 100 g Mol : Mol				Äthanol	250 g	1,45	130	120-240	139	11,0	100,0							V ₄ A	Keine Bildung von freier Fettsäure
11.) Ni-Jodid + Ni(CO) ₄ .																						
14.6.40	936 J.1914	1000 g C ₁₈	30 g Ni(CO) ₄ 1 g NiJ ₂	3,0 0,1	4,4 0,08		Ae	360 g	1,98	200	240	14	74,0	94,5	5,5	0,6	25,0	18,0	53,0	5,0	V ₄ A	Wenig Ni-Seife im Reaktionsprodukt; Fettsäure sehr hell.

Aufarbeitung der Austräge: Alle Austräge wurden von Anfang an zur Abtrennung des Unverseifbaren (unverändertes Olefin) von der gebildeten Fettsäure mit einem zweifachen Überschuss von alkoholischem KOH unter Zusatz von H₂O verseift (Alkohol etwa 80%ig); Dauer 10-12 Stunden. Nach der Verseifung wird soviel H₂O zugegeben, bis der Alkohol etwa 60%ig ist; Das Unverseifbare wird durch dreimaliges Ausschütteln mit Petroläther entfernt. Die Seifenlösung wird vom Alkohol befreit, angesäuert und die Fettsäuren isoliert. Sie enthalten meistens noch geringe Olefinmengen. Die Fettsäuren wurden daher destilliert und aus den Säurezahlen der Fraktionen der wahre Gehalt an Fettsäure errechnet.

Eigenschaften der zurückgewonnenen Olefine.

Datum	Vers. Nr.	Unverändertes Olefin			J.Z.	Ausgangsolefin				Katalysator
		%	Siedegrenze	mm Hg		J.Z.	%	Oh.Z.	Siedegrenze	
19.3.40	862	93	165-175°	10,0		93				NiJ ₂
30.3.40	868	83	156-161°	2,3						NiJ ₂
11.4.40	886	89	170-186°	13,0	85	95				NiJ ₂ Methanol
12.4.40	888	85	173-177°	11,0		95				NiJ ₂ Methanol
24.4.40	900	90	167-177°	11,0		95				NiCl ₂ Äthanol
24.4.40	899	89	169-187°	15,0	80	95				CoJ ₂
10.5.40	917	80	175-195°	17,0	93			20 mm		NiJ ₂
17.5.40	926	94	176-195°	18,0						CoJ ₂
25.5.40	929	89	108-135°	1,0	93		3,2	12	163-180°	105
							14,1	7	180-182°	104
28.5.40	938	97	173-200°	17,0	95		20,1	7	182-185°	102
						98	16,3	9	185-187°	100
5.6.40	942	95	120-140°	0,3			17,8	11	187-190°	100
							16,2	8	190-195°	99
21.6.40	952b	98	169-196°	15,0	98		11,0	4	195-200°	94
							1,6	22	Rückst.	85
15.7.40	1004	89	120-150°	0,4	95					Raney Ni, CuJ
10.7.40	992	93	120-160°	0,7	91					Raney Ni, AgJ

Umsetzung von synthetischen Olefinen mit Kohlenoxyd.

a) Crackolefine (siehe Tabelle I, Vers.795).

Ein Crackolefin mit den Siedegrenzen 125-200° / 8 mm vom MG. 226 und der Jodzahl 97 wurde mit NiCl₂ bei Gegenwart von Äthanol und CO in einer 2 Ltr. Cu-Rollbombe umgesetzt. Die erhaltene Fettsäure hatte eine Säurezahl von 183 und war fest (Fp. etwa 40-50°, Kp₂ mm / 182-187°). Die Ausbeute betrug ca. 25% des eingesetzten Olefins.

b) Synthese Olefine nach dem MICHAEL-Verfahren durch Hydrierung von Kohlenoxyd.

Das Öl trug die Bezeichnung 551 III.

J.Z. des Gemisches 70.

J.Z. ber. aus Hydrierzahl 62.

Hydroxylzahl 5.

Eigenschaften des Ausgangsmaterials.

Siedegrenzen bei 760 mm	%	J.Z.	J.Z. aus Hydrierzahl	Hydroxylzahl
210 - 230°	8,0	71	56	
230 - 235°	6,5	69	62	18,0
235 - 240°	6,7	73	62	13,0
240 - 245°	54,5	70	64	
245 - 250°	9,3	69	62	0
250 - 255°	10,5	68	57	7,5
255 - 260°	5,0	70	48	14,5

Ergebnis:

Datum	30.3.40			3.4.40			
Vers.Nr.	869 a			869 b			
Olefinmenge	1500 g			1500 g			
Katalysator - Zusammensetzung	15 g NiJ ₂ , 10 g Ni red. aus Karb. (1%)			15 g NiJ ₂ , 10 g Ni red. aus Karb. (1%)			
Zusätze	20 g Eisessig			20 g Eisessig			
Alkohol	750 g			750 g			
Fettsäure	Temp.	S.Z.	%	2 mm	S.Z.	%	
	3,0 mm	90-100°	271	5,57	- 169°	258	12,2
	2,2 mm	100-130°	250	7,64	158-160°	244	10,0
	0,6 mm	87-141°	238	7,10	163-169°	226	30,0
	0,8 mm	141-160°	234	6,40	171-172°	224	19,6
		160-162°	268	43,40	162-180°	219	10,5
		162-172°	206	10,00	180-200°	217	11,0
		172-200°	175	2,00	200-207°	219	2,6
		Über 200°	175	13,30	Rückstand		4,0
Höchstdruck	170 Atü			190 Atü			
Temp.	220-224°			200-220°			
Dauer	30 Stdn.			112 Stdn.			
Zurückgewonnenes Olefin	Temp. 1 mm	%	J.Z.	J.Z. aus Hydrier.	OH-Z.		
	78-100°	2,0	46	41	36		
	100-110°	3,9	42	36	28		
	110-120°	26,8	37	31	14		
50% des angewandten Öles	120-132°	28,4	37	31	9		
	132-150°	27,2	39	29	17		
	150-165°	5,2	51	19	25		
	165-200°	3,1	53	17	17		
	200-250°	2,3	81	15	11		

Text zu Tabelle X.

Berechnung der Ausbeute.

920000555

Mittlere Hydrierzahl des zurückgewonnenen Olefin-Paraffin-Gemisches = 29,0.

100 Teile Ausgangsmaterial entsprechen 62,0 Teile Jod,

50 Teile zurückgewonnenes Olefin-Paraffin 14,5 Teile Jod.

Der Umsatz an Doppelbindungen betrug also 76,6%.

Da 50 Teile umgesetztes Ausgangsmaterial 76,5% der Doppelbindungen enthalten, errechnet sich daraus ein wahrer Olefingehalt des Ausgangsmaterials von 65,0%. Das in den MICHAEL-Olefinen enthaltene Olefin war zu 76,6% umgesetzt.

Verarbeitung zu Seifen.

Die Fraktionen mit einer mittleren SZ. von 224 wurden mit 30%iger Natronlauge verseift, die erhaltene Seife geschnitzelt im Vakuum getrocknet und auf einer Strangpresse geformt.

Die erhaltenen Stücke waren weich und etwas hygroskopisch, während die Seifen aus Naturfetten des gleichen Molekulargewichtes sehr hart sind.

Proben von Seifen, welche an der Luft getrocknet waren, zeigten keine hygroskopischen Eigenschaften, sodass anzunehmen war, dass die Seife übertrocknet war.

Prüfung von Na-stearat von Fettsäure, Vers.822.

(ausgeführt von der Color.-Abtlg./Thm.-Dr.Am. vom 1.4.1940)

Die nachstehenden Konzentrationsangaben beziehen sich auf den Fettsäure-Gehalt der Lösungen.

Löslichkeit: Die Löslichkeit von H 1818 ist wesentlich besser als die von Na-Stearat. Seine 5%ige Lösung ist mittlerer Viskosität und zeigt in geringer Menge schwerlösliche Abscheidungen. Ein ähnliches Verhalten zeigt Na-Stearat in 1%iger Lösung.

Reaktion der 5%igen Lösung: lackmusalkalisch.

Waschvermögen: Unter den Bedingungen der Weisswäsche auf mit natürlichem Strassenschmutz imprägniertem Baumwollstoff zeigt Produkt H 1818 mit 2 g/Ltr. und 2 g/Ltr.Soda kalz. in destilliertem Wasser bei Kochtemperatur praktisch die gleiche Wirkung wie Na-Stearatlösung.

Schaumvermögen: Bei der Prüfung im Standzylinder werden mit 1 g/Ltr.Produkt in destilliertem Wasser folgende Schaumzahlen (ccm) ermittelt:

	40 Min./Ltr.				70 Min./Ltr.			
nach	1/2	1	2	5	1/2	1	2	5 Minuten
H 1818	1100	1050	990	870	1050	990	880	720
Na-Stearat	40	30	20	10	60	50	40	20

Weichmachende Wirkung: Auf Viskosekunstseidenstrang verhält sich H 1818 mit 0,25, 0,5 und 1 g/Ltr. etwas besser als Na-Stearat.

Zusammenfassung:

Produkt H 1818 besitzt eine erheblich bessere Löslichkeit als Na-Stearat. Es zeigt praktisch das gleiche Weisswaschvermögen wie das Vergleichprodukt, ist aber darin in der weichmachenden Wirkung auf Viskosekunstseide etwas, im Schaumvermögen wesentlich überlegen.

92000557

Synthese von Fettsäureestern durch Einwirkung von Kohlenoxyd
auf Olefine und Alkohole.

I. Bericht Dr.BRETSCHEIDER von Februar bis Mitte August 1940.

Die vorliegende Zusammenstellung

von Versuchen im Rahmen der Arbeiten zur Auffindung geeigneter
Katalysatoren für die Fettestersynthese aus Olefin, Kohlenoxyd
und Alkohol

umfasst ausser einigen kurzen, mehr orientierenden Versuchsreihen
an Metallsulfiden, Palladiumsalzen und Metallphthalocyaninen vor-
wiegend das Studium von metallischen Kobaltkontakten, sowie von
Nickelcarbonyl in katalytischen Mengen.

Als Olefin wurde anfangs α -Butylen, später in der Hauptsache
Octylen, als Alkohol auf Grund der Ergebnisse von Vorversuchen, die
einen wesentlich geringeren Umsatz bei Verwendung von Methanol
gegenüber Äthanol ergaben, nur reiner Äthylalkohol benutzt.

~~Metallsulfide (zur Anwendung kamen die Sulfide des Ni, Co, Pd
und Mo), die sich zum Teil für die Acrylestersynthese als brauch-
bar erwiesen hatten, werden unter den hier nötigen Versuchs-
bedingungen unter Mercaptanbildung zersetzt. MoS₂ löst überdies,
auch in Abwesenheit von CO, eine starke Polymerisation des
Olefins aus. (Tabelle I, 3). Metallphthalocyanine (von den Me-
tallen Ni, Co, Fe, Cu) zeigen praktisch keine Aktivität, aller-
dings in einem Temperaturbereich, das unterhalb der erst später
erkannten günstigsten Reaktionstemperaturen liegt. Die Nickel-
verbindung wird unter Carbonylbildung angegriffen (Tabelle I, 4).~~

Als günstiger erwies sich Palladiumjodid, das immerhin eine
Esterausbeute von 10 - 20 % ergibt, aber entgegen den Erwartungen
offenbar nicht völlig kohlenoxydfest ist. (Palladiumspiegel an den
Bombenwandungen!) (Tabelle I, 2).

-/-

Zu den zahlreichen Versuchen mit Kobaltkontakten ist zusammenfassend vorzuschicken, dass sie nicht die Erwartungen rechtfertigten, die in sie auf Grund einzelner guter Umsätze bei Schüttelbombenversuchen zu Beginn dieser Versuchsserie gesetzt worden waren (Versuche 36, 37; Tabelle II).

Die Esterausbeuten betragen maximal 35 - 40 % des umgesetzten Octylens, bei einem Olefinumsatz von insgesamt nur 30 - 50 % ! Das sind 10 - 20 % Esterausbeute auf eingesetztes Olefin. Der Anteil des Unverseifbaren am Umsetzungsprodukt beträgt etwa 60% (Versuche 77, 87, 94; Tabelle III).

Es fällt jedoch auf, dass der Gehalt der Austräge an freier Fettsäure im Vergleich mit den Nickelversuchen (siehe Bericht Dr. KRÖPER) gering ist.

Darüber hinaus gaben diese Versuche zu erkennen, dass Kobalt in jeder Form einen ganz spezifischen "Oxokontakt" vorstellt, d.h. bevorzugt die Umsetzung von Olefinen mit CO / H_2 katalysiert.

Das geht hervor aus folgenden Beobachtungen:

- 1.) Sämtliche Austräge enthalten relativ leichtsiedende Fraktionen mit hoher Carbonylzahl : Aldehyd.
- 2.) Sämtliche Austräge enthalten hochsiedende, mengenmässig grosse Fraktionen, mit ebenfalls hoher Carbonylzahl : Keton.
- 3.) Die Umsetzung von Olefinen mit Wassergas in Gegenwart von Alkohol führt nur spurenweise zur Bildung von Fettsäureestern (Versuch 101; Tabelle III).
- 4.) CoJ_2 in Lösung katalysiert die Oxoreaktion, ohne, wenn Alkohol zugegen, die Estersynthese auch hier stärker in den Vordergrund treten zu lassen (Versuch 106; Tabelle III).

Dazu ist im einzelnen noch folgendes zu bemerken:

Die Aldehydbildung bei der Esterreaktion ist abhängig von einer dieser vorgelagerten Wasserstoffbildung, vielleicht über einen Angriff des Metallkontaktes durch bereits gebildete Säure; die Aldehydfraktion kann demnach stets nur klein sein.

Die Ketonbildung dagegen ist unabhängig von anderen Nebenreaktionen; sie ist gleich begünstigt unter den Bedingungen der Oxo-, wie der Esterreaktion und ihr Anteil ist daher in beiden Fällen nahezu gleich gross.

Diese Nebenreaktionen sind der Grund dafür, dass die Austräge eine sehr inhomogene Zusammensetzung aufweisen (Siedebereich bei 15 mm : 80-200°!) und den oben erwähnten grossen Anteil an Unverseifbarem enthalten.

Die verwendeten Katalysatoren waren fast ausschliesslich aktivierte Trägerkontakte. Als Aktivatoren dienten Co, Mn, Mo, Th, U, Cu, Ag, S, ohne aber einen Einfluss auf die Fettesterbildung zu erzielen. Trägersubstanzen waren Kieselgel und -gur.

Es wurden weiterhin folgende Fragen zu klären versucht:

- 1.) Entfernung bzw. Zerstörung von $\text{Co}(\text{CO})_5$ in den Austrägen;
- 2.) Fettsäurebildung mittels Wasser in Anwesenheit von Kobaltkontakten;
- 3.) Einfluss von Ammoniak auf die Kobaltkatalyse.

Zu 1.) Es wurde gefunden, dass sich $\text{Co}(\text{CO})_5$, das bei der Destillation der Austräge nur langsam zerstört wird und dabei meist spaltend (wohl eine Wirkung feinst verteilten metall.Kobalts) auf den Ester wirkt (unter Bildung von Co-Seifen), sich sehr viel rascher zersetzt und das metall.Kobalt unter Umständen in grober, gut filtrierbarer Verteilung abgeschieden werden kann, wenn die Destillation im Wasserstoffstrom vorgenommen wird.⁺) Eine eingehendere Bearbeitung dieser Frage erübrigt sich im Hinblick auf die geringen Esterausbeuten.

Zu 2.) Im Gegensatz zu Nickelverbindungen, vermögen metall. Kobaltkontakte bei Verwendung von Wasser anstelle von Alkohol die Bildung freier Fettsäure nicht zu katalysieren. Der Kontakt wurde in jedem Fall zu Hydroxyd zersetzt (Versuche 80, 82; Tabelle III).

Zu 3.) Im Hinblick auf anderweitige Versuche zur Gewinnung von Säureamiden aus Olefin, Kohlenoxyd und Aminen wurde untersucht, inwieweit Kobaltkontakte hierfür brauchbar sein

⁺) Unter den gleichen Bedingungen wird $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nicht zerstört.

könnten. Es wurde gefunden, dass die für Kobalt typische Oxoreaktion unter dem Einfluss von NH_3 völlig gelähmt wird (Versuch 111; Tabelle III). Dies lässt auf ein gleichsinniges Verhalten auch unter veränderten Reaktionsbedingungen schliessen.

Für die Wiederaufnahme von Versuchen mit Nickelcarbonyl waren folgende Erwägungen massgebend:

- 1.) Die Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ während der Reaktion dürfte, solange Nickel in irgendeiner Form als Katalysator zugegen ist, nicht zu vermeiden sein;
- 2.) Da die $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Bildung einer Gleichgewichtsreaktion unterworfen ist, muss durch Zugabe von Carbonyl dessen Neubildung zurückzudrängen sein;
- 3.) Die Lebensdauer metall.Nickelkontakte bei kontinuierlicher Arbeitsweise könnte sich somit durch $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Zusatz erhöhen lassen.

Die Umsetzung von Olefin / Alkohol mit Nickelcarbonyl zu Ester war bisher gebunden an die Gegenwart von Essigsäure (oder anderen organischen Säuren). Wenn man annehmen wollte, dass auch bei der später entwickelten Arbeitsweise mit Nickelmetall (siehe Bericht Dr. KRÖPER) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ eine entscheidende Rolle im Reaktionsmechanismus spiele, so musste sich Carbonyl auch ohne Säurezusatz, aber in Gegenwart von Jodiden mit Olefinen umsetzen lassen. Dies ist in der Tat der Fall. Schon die ersten Versuche ergaben einen Olefinumsatz bis zu 75 %, (Versuche 127, 134, 135; Tabelle V), entsprechend einer Umsatzsteigerung gegenüber Versuchen mit Essigsäure um mehr als 30 %. Ausserdem zeigte sich, dass diese Arbeitsweise die Reaktionstemperatur herunterzusetzen gestattet.

Die folgenden Versuche hatten zum Ziel, die Menge des zugesetzten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ auf ein Minimum zu verringern, d.h. von äquimolekularen zu katalytischen Mengen überzugehen. Dazu war nötig, während der Reaktion Kohlenoxyd nachzupressen. Ebenso musste der Jodzusatz, solange es sich um lösliche Jodide handelte, auf möglichst kleine Mengen beschränkt bleiben.

Es wurden etwa 10 % der zum stöchiometrischen Ansatz erforderlichen Carbonylmenge verwandt und der Jodgehalt bis auf 0,09 g / Mol Olefin verringert.

Diese Jodmenge entspricht nur etwa 20 % der im Kontaktsystem Nickelmetall / Jodid (im Falle von löslichen Jodiden) zur Anwendung gelangenden.

Die Reaktionstemperatur, die bei Verwendung äquimolarer Carbonylmengen 200° betragen konnte, musste hierbei auf 230 - 240° erhöht werden; gegenüber der Nickelmetall-Katalyse bleibt auch hier noch eine Temperaturerniedrigung von 30 - 40°.

Der Olefinumsatz ist schwankend und bewegt sich zwischen 50 und 63 %.⁺ Das nichtumgesetzte Olefin bleibt unverändert.

Die Verwendung von Methanol statt Äthanol lässt die Esterausbeute, in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen beim Kobalt, auf rund 20 % sinken (Versuch 169, Tabelle VI); n-Propylalkohol hingegen steht dem Äthylalkohol in der Reaktionsfähigkeit nicht nach (Versuch 179, Tabelle VI).

Der Versuch, durch Zusatz von $\text{Be}(\text{OH})_2$ als Veresterungskatalysator, auch im Verein mit höherem Alkoholzusatz, den Anteil der freien Fettsäure im Reaktionsprodukt zurückzudrängen, blieb ohne Erfolg (Versuche 151, 153, Tabelle V).

Auffallend ist die Wirkung eines Zusatzes von metallischem Nickel (reduziertes Nickel, Raney- oder Carbonylnickel). Die CO-Aufnahme wird hierdurch verlangsamt und der Olefinumsatz wesentlich verringert (Versuche 162, 171, Tabelle V).

Eine Klärung dieser Erscheinung ist bisher nicht gelungen. Da ein gewisser Belag von metall. Nickel, von einer teilweisen Carbonylzersetzung herrührend, in den Reaktionsbomben stets vorhanden ist, ohne dass hierdurch die Reaktion verhindert wird, wurde zunächst vermutet, dass ein hoher Kohlenstoff- oder Carbidgehalt dieses Nickels das andersartige Verhalten verursachen könnte. Reines Ni_3C , dargestellt nach BÄHR (B.61, 2177) zeigt jedoch keine Aktivität (Versuch 187, Tabelle VI).

⁺ Bis 90% Umsatz wurde mit C_{18} erzielt (siehe Bericht Dr. KRÖPER, Seite 4).

Hier sei eine Reihe weiterer Versuche erwähnt, die im Autoklaven mit Emaille-Einsatz ausgeführt wurden zwecks Prüfung, ob eben dieser Nickelbelag oder andere Wandeinflüsse in der V2A-Bombe für die Esterkatalyse von Bedeutung seien. Die einzelnen Versuchsvariationen sind aus Tabelle IV, 7 zu ersehen. Es zeigte sich, dass selbst der übliche Carbonylansatz unter diesen Bedingungen keine nennenswerte Ausbeute an Fettsäure ergibt.

Vielleicht spielen hierbei besondere Oberflächen- oder Verteilungszustände eine Rolle, für die die Konstruktion der Hofer-Autoklaven günstiger ist.

War Nickelzusatz schädlich, so musste umgekehrt durch Entfernen alles niedergeschlagenen Nickels eine Umsatzsteigerung erreichbar sein. Nach Reinigung des Autoklaven mit Alkohol / Salzsäure erhöhte sich die Ausbeute um etwa 10 % (Versuch 177, Tabelle VI). Die restlose Verhinderung einer Nickelabscheidung aus Carbonyl beim kontinuierlichen Verfahren unter den gegebenen Reaktionsbedingungen dürfte auf erhebliche Schwierigkeiten stossen.

Diese Erkenntnis gab Veranlassung zur Übertragung einiger Versuche aus dem Arbeitsgebiet Dr. KRÖPER mit dem Kontaktsystem Nickelmetall / Jodid auf niedere Olefine.

Diese zeigten, dass die an langkettigem Olefin (C_{18}) gesammelten Erfahrungen nur bedingt auf niedere Homologe übertragbar sind.

Octylen gibt nur schlechte Esterausbeuten (Versuche 184, 188, 191, Tabelle VI), Butylen bisher überhaupt keinen Umsatz (Versuch 218, Tabelle VI).

Gegenwärtig sind ausschliesslich Versuche an niederen Olefinen (C_3 und C_4) im Gange.

Es soll weiter geklärt oder neu in Angriff genommen werden:

- 1.) Der Einfluss metall. Nickels auf die $Ni(CO)_4$ -Reaktion mit dem Ziel, wenn nicht die Metallabscheidung selbst, so doch dessen störenden Einfluss zu beseitigen;
- 2.) Die Carbonylreaktion in Gegenwart schwer löslicher Jodide (Versuche 144, 221, Tabelle VI);
- 3.) Die Carbonylreaktion in kontinuierlicher Arbeitsweise (hierzu sind zwei Rieselöfen in Bau).

Handwritten signature

Tabella I.

Versuche in Schüttelbecken.

Datum	Vers. Nr.	Katalysator	Olefin g	Alkohol cm	Zusätze	Beckenmaterial	Temp. °C	Druck Atm.	Dauer Std.	Ergebnis	Bemerkungen
16.2.40	7	10 g CuCl	23 C ₄	50 Meth.	HCl	V ₂ A	200	140	36	keine Esterbildung	
19.2.40	12	10 g Hg(II)-acet.	25 C ₄	40 "	Essigs.	"	200	65-96	10	"	
23.2.40	19	10 g CoCl ₂ / Co ₂ ·8aq	35 C ₄	50 Aeth.	-	"	200	100-130	18	"	
24.2.40	20	10 g CoCl ₂	45 C ₈	45 "	-	"	200	95	30	geringe Esterbildung	
27.2.40	29	3 g Pd ₂ / Kohle	30 C ₄	45 Aeth.	Essigs.	V ₂ A	200-220	135-150	36	geringe Esterbildung	
16.5.40	109	20 g Pd ₂	350 C ₈	200 "	-	N ₈	150-250	130	36	19,5 % Ester + Säure	Bildung von CuJ x) 1 1-Drehbohrer
22.5.40	118	15 g Pd ₂	350 C ₈	190 "	-	Cu x)	200-230	200-240	32	11,0 % Ester	
27.2.40	28	3 g PdS / Kohle	30 C ₄	45 Aeth.	Essigs.	V ₂ A	200-220	115-130	42	kein Ester; Mercaptan	
29.2.40	30	5 g CoS	30 C ₄	45 "	-	"	200	115-150	24	"	
11.3.40	47	5 g MoS ₂ (Kontakt; 5058)	35 C ₄	40 "	-	"	200-250	105-130	35	Polymersat. des Olefins u. Mercaptanbildung	Auch in Abwesenheit von CO Polymerisation
19.2.40	13	3 g Ni-Pc	25 C ₄	50 Aeth.	Essigs.	V ₂ A	200	130	24	keine Esterbildung	Ni(CO) ₄ im Austrag
20.2.40	14	3 g Ni-Pc	25 C ₄	50 "	-	"	200	130	20	Spuren Ester	Ni(CO) ₄ im Austrag
22.2.40	16	5 g FeCl ₂ -Po	25 C ₄	50 "	Anilin	"	200	82-112	36	keine Esterbildung	
23.2.40	18	3 g Ni-Pc	35 C ₄	50 "	Pyridin	"	200	136-148	18	"	viel Ni(CO) ₄
24.2.40	22	3 g Cu-Pc	45 C ₈	45 "	Essigs.	"	200	110-150	40	"	
24.2.40	23	3 g Co-Pc	45 C ₈	45 "	-	"	200	128	42	geringe Esterbildung und hochsiedende Produkte	
26.2.40	26	3 g Co-Pc	30 C ₄	45 "	Essigs.	"	200	125-130	16	Spuren Ester	

920000563

Date	Description	Particulars	Debit	Credit	Balance
1911	Jan 1	Balance forward			100.00
	Jan 5	By Cash	50.00		150.00
	Jan 10	To Cash		20.00	130.00
	Jan 15	By Cash	30.00		160.00
	Jan 20	To Cash		10.00	150.00
	Jan 25	By Cash	40.00		190.00
	Jan 30	To Cash		5.00	185.00
	Feb 1	By Cash	60.00		245.00
	Feb 5	To Cash		15.00	230.00
	Feb 10	By Cash	70.00		300.00
	Feb 15	To Cash		25.00	275.00
	Feb 20	By Cash	80.00		355.00
	Feb 25	To Cash		35.00	320.00
	Feb 28	By Cash	90.00		410.00
	Mar 1	To Cash		45.00	365.00
	Mar 5	By Cash	100.00		465.00
	Mar 10	To Cash		55.00	410.00
	Mar 15	By Cash	110.00		520.00
	Mar 20	To Cash		65.00	455.00
	Mar 25	By Cash	120.00		575.00
	Mar 30	To Cash		75.00	500.00
	Apr 1	By Cash	130.00		630.00
	Apr 5	To Cash		85.00	545.00
	Apr 10	By Cash	140.00		685.00
	Apr 15	To Cash		95.00	590.00
	Apr 20	By Cash	150.00		740.00
	Apr 25	To Cash		105.00	635.00
	Apr 30	By Cash	160.00		795.00
	May 1	To Cash		115.00	680.00
	May 5	By Cash	170.00		850.00
	May 10	To Cash		125.00	725.00
	May 15	By Cash	180.00		905.00
	May 20	To Cash		135.00	770.00
	May 25	By Cash	190.00		960.00
	May 30	To Cash		145.00	815.00
	Jun 1	By Cash	200.00		1015.00
	Jun 5	To Cash		155.00	860.00
	Jun 10	By Cash	210.00		1070.00
	Jun 15	To Cash		165.00	905.00
	Jun 20	By Cash	220.00		1125.00
	Jun 25	To Cash		175.00	950.00
	Jun 30	By Cash	230.00		1180.00
	Jul 1	To Cash		185.00	995.00
	Jul 5	By Cash	240.00		1235.00
	Jul 10	To Cash		195.00	1040.00
	Jul 15	By Cash	250.00		1290.00
	Jul 20	To Cash		205.00	1085.00
	Jul 25	By Cash	260.00		1345.00
	Jul 30	To Cash		215.00	1130.00
	Aug 1	By Cash	270.00		1400.00
	Aug 5	To Cash		225.00	1175.00
	Aug 10	By Cash	280.00		1455.00
	Aug 15	To Cash		235.00	1220.00
	Aug 20	By Cash	290.00		1510.00
	Aug 25	To Cash		245.00	1265.00
	Aug 30	By Cash	300.00		1565.00
	Sep 1	To Cash		255.00	1310.00
	Sep 5	By Cash	310.00		1620.00
	Sep 10	To Cash		265.00	1355.00
	Sep 15	By Cash	320.00		1675.00
	Sep 20	To Cash		275.00	1400.00
	Sep 25	By Cash	330.00		1730.00
	Sep 30	To Cash		285.00	1445.00
	Oct 1	By Cash	340.00		1785.00
	Oct 5	To Cash		295.00	1490.00
	Oct 10	By Cash	350.00		1840.00
	Oct 15	To Cash		305.00	1535.00
	Oct 20	By Cash	360.00		1895.00
	Oct 25	To Cash		315.00	1580.00
	Oct 30	By Cash	370.00		1950.00
	Nov 1	To Cash		325.00	1625.00
	Nov 5	By Cash	380.00		2005.00
	Nov 10	To Cash		335.00	1670.00
	Nov 15	By Cash	390.00		2060.00
	Nov 20	To Cash		345.00	1715.00
	Nov 25	By Cash	400.00		2115.00
	Nov 30	To Cash		355.00	1770.00
	Dec 1	By Cash	410.00		2180.00
	Dec 5	To Cash		365.00	1815.00
	Dec 10	By Cash	420.00		2230.00
	Dec 15	To Cash		375.00	1855.00
	Dec 20	By Cash	430.00		2290.00
	Dec 25	To Cash		385.00	1900.00
	Dec 30	By Cash	440.00		2340.00
	Jan 1, 1912	To Cash		395.00	1935.00
	Jan 5	By Cash	450.00		2390.00
	Jan 10	To Cash		405.00	1975.00
	Jan 15	By Cash	460.00		2435.00
	Jan 20	To Cash		415.00	2020.00
	Jan 25	By Cash	470.00		2485.00
	Jan 30	To Cash		425.00	2065.00
	Feb 1	By Cash	480.00		2535.00
	Feb 5	To Cash		435.00	2110.00
	Feb 10	By Cash	490.00		2600.00
	Feb 15	To Cash		445.00	2155.00
	Feb 20	By Cash	500.00		2650.00
	Feb 25	To Cash		455.00	2200.00
	Feb 28	By Cash	510.00		2700.00
	Mar 1	To Cash		465.00	2245.00
	Mar 5	By Cash	520.00		2750.00
	Mar 10	To Cash		475.00	2290.00
	Mar 15	By Cash	530.00		2800.00
	Mar 20	To Cash		485.00	2335.00
	Mar 25	By Cash	540.00		2880.00
	Mar 30	To Cash		495.00	2380.00
	Apr 1	By Cash	550.00		2930.00
	Apr 5	To Cash		505.00	2425.00
	Apr 10	By Cash	560.00		2980.00
	Apr 15	To Cash		515.00	2470.00
	Apr 20	By Cash	570.00		3030.00
	Apr 25	To Cash		525.00	2515.00
	Apr 30	By Cash	580.00		3080.00
	May 1	To Cash		535.00	2560.00
	May 5	By Cash	590.00		3115.00
	May 10	To Cash		545.00	2605.00
	May 15	By Cash	600.00		3165.00
	May 20	To Cash		555.00	2650.00
	May 25	By Cash	610.00		3210.00
	May 30	To Cash		565.00	2695.00
	Jun 1	By Cash	620.00		3250.00
	Jun 5	To Cash		575.00	2740.00
	Jun 10	By Cash	630.00		3290.00
	Jun 15	To Cash		585.00	2785.00
	Jun 20	By Cash	640.00		3330.00
	Jun 25	To Cash		595.00	2830.00
	Jun 30	By Cash	650.00		3370.00
	Jul 1	To Cash		605.00	2875.00
	Jul 5	By Cash	660.00		3430.00
	Jul 10	To Cash		615.00	2920.00
	Jul 15	By Cash	670.00		3480.00
	Jul 20	To Cash		625.00	2965.00
	Jul 25	By Cash	680.00		3530.00
	Jul 30	To Cash		635.00	2995.00
	Aug 1	By Cash	690.00		3590.00
	Aug 5	To Cash		645.00	3040.00
	Aug 10	By Cash	700.00		3600.00
	Aug 15	To Cash		655.00	3095.00
	Aug 20	By Cash	710.00		3660.00
	Aug 25	To Cash		665.00	3140.00
	Aug 30	By Cash	720.00		3700.00
	Sep 1	To Cash		675.00	3185.00
	Sep 5	By Cash	730.00		3750.00
	Sep 10	To Cash		685.00	3230.00
	Sep 15	By Cash	740.00		3790.00
	Sep 20	To Cash		695.00	3275.00
	Sep 25	By Cash	750.00		3830.00
	Sep 30	To Cash		705.00	3315.00
	Oct 1	By Cash	760.00		3870.00
	Oct 5	To Cash		715.00	3400.00
	Oct 10	By Cash	770.00		3890.00
	Oct 15	To Cash		725.00	3470.00
	Oct 20	By Cash	780.00		3940.00
	Oct 25	To Cash		735.00	3510.00
	Oct 30	By Cash	790.00		3990.00
	Nov 1	To Cash		745.00	3555.00
	Nov 5	By Cash	800.00		4030.00
	Nov 10	To Cash		755.00	3590.00
	Nov 15	By Cash	810.00		4070.00
	Nov 20	To Cash		765.00	3635.00
	Nov 25	By Cash	820.00		4110.00
	Nov 30	To Cash		775.00	3680.00
	Dec 1	By Cash	830.00		4150.00
	Dec 5	To Cash		785.00	3725.00
	Dec 10	By Cash	840.00		4190.00
	Dec 15	To Cash		795.00	3770.00
	Dec 20	By Cash	850.00		4210.00
	Dec 25	To Cash		805.00	3815.00
	Dec 30	By Cash	860.00		4250.00
	Jan 1, 1913	To Cash		815.00	3860.00

Tabelle II

Versuche in Schüttelbomben.

Datum	Vers. Nr.	Katalysator	Olefin g	Alkohol cm	Zusätze	Bombenmaterial	Temp. t°C	Druck Atm.	Dauer Std.	Ergebnis	Bemerkungen
26.2.40	24	3 g Pd / Kohle	30 C ₄	50 Aeth.	Essigs.	V ₂ A	200	160	16	Spuren Ester	
26.2.40	25	3 g Pd / Kohle	30 "	50 "	HCl	"	200	150	16	" "	
29.2.40	36	5 g Co - Cr (x)	35 "	50 "	-	"	100	130	24	etwa 50 % Olefinumsatz	
1.3.40	37	5 g Co - Cr (x)	35 "	50 "	Essigs.	"	120	100-120	60	Ester neben viel Co(CO) ₅	x) Kontakt unbekannt. Herstellungsgewaise von Dr. SCHUSTER
5.3.40	39	10 g Co - Mn - Ag	35 "	50 "	"	"	150	95-150	40	geringe Esterbildung	
5.3.40	40	10 g Co - Mn - Ag	35 "	50 "	"	"	150	90-150	40	etwa 10 % Ester	
6.3.40	41	5 g Ni - Cr	35 "	45 "	Essigs.	"	120	90-130	37	-	Olefin teilweise polymerisiert
7.3.40	43	5 g Ni - Cr	35 "	45 "	-	"	120	90-130	18	-	
8.3.40	44	5 g Cu - Cr	35 "	45 "	-	"	150	130	48	-	
8.3.40	45	5 g Co - Cr (I)	40 "	45 "	Essigs.	"	150	130	40	geringe Esterbildung	
11.3.40	49	3 g Co - Cr - Mn	35 "	40 "	"	"	150	120-130	20	Olefin polymerisiert	
13.3.40	50	5 g Fischer-Kontakt	35 "	40 "	-	"	120	120-130	20	Spuren Ester	
14.3.40	51	5 g Cu - Mn	35 "	40 "	-	"	180	112	61	Olefin polymerisiert	Höherer Mn-Gehalt scheint Polymerisation des Olefins zu begünstigen
14.3.40	52	5 g Co - Mn	35 "	40 "	-	"	150	110-120	36	-	
26.3.40	64	5 g Co - Cu	50 "	35 "	-	"	150	90-123	33	-	
26.3.40	65	10 g Co - N	50 "	35 "	-	"	150	100-130	38	Spuren Ester	
26.3.40	66	5 g Co - Cr (III)	50 "	35 "	-	"	130	100-120	33	" "	
28.3.40	67	5 g RCo (feucht)	50 "	40 "	-	"	120	80-120	30	" "	

920000564

Tabelle III

Versuche in 1. Drehbenben.

Datum	Vers. Nr.	Katalysator	Ölefin g	Alkohol ccm	Zusätze	Bombenmaterial	Temp. °C	Druck /Atm.	Dauer Std.	Ergebnis	Bemerkungen
26.3.40	63	150 ccm Fischer-Kontakt	300 C ₆	150 Aeth.	-	Cu	120	130	12	Nur geringe CO-Aufnahme	Nach 12 Std. H ₂ nachgepresst; sofort starker Druckabfall
30.3.40	70	50 g Co / Ge1	300 "	150 "	-	"	150	130-140	35	Gute CO-Aufnahme)
1.4.40	76	50 g Co / Ge1	300 "	150 "	-	"	150	92-120	18	Etwas 20 % Ester) Versuche über Aufarbeitung Co(CO) ₅ -haltiger Austräge
1.4.40	77	15 g Co - Cr (X)	300 "	150 "	-	"	150	100-130	50	23 % Ester (verseift))
3.4.40	80	10 g Co / Ge1 (20)	75 "	-	20 H ₂ O	V ₂ A	150	110-125	25	Kein Umsatz) Kontakte grünteils zu Co(OH) ₂ verwandelt; dabei auftretender H ₂ verursacht geringe Aldehydbildung
4.4.40	82	15 g Co - Cr (X)	300 "	-	50 "	Cu	150	130-140	18	Kein Umsatz)
5.4.40	83	20 g Co - Cr (X)	350 "	155 Aeth.	-	"	150	120-140	60	13 % Ester)
6.4.40	83 I	17 g Co - Cr (X)	350 "	155 "	-	"	150	100-140	72	14 % Ester; Säure nicht best.)
8.4.40	85	70 g Co / Ge1	350 "	155 "	-	"	150	100-140	60	10 % " ; " ")
13.4.40	87 I	15 g Co - Cr / Gur	350 "	155 "	-	"	150	100-140	48	Sehr geringer Umsatz	Austrag (abzögl. nicht umgesetztes C ₆) verseift; 60% Umverestbares
17.4.40	89	30 g Co - Cr / Gur	350 "	155 "	-	"	150	100-140	44	Umsatz gering	Kontakt im CO-Strom reduziert
19.4.40	90	50 g Co / Ge1	350 "	155 "	-	"	150	100-130	60	11% Ester; Säure nicht best.)
22.4.40	92	50 g Co - CoS / Ge1	350 "	155 "	-	"	150	100-130	40	12% Ester)
25.4.40	94	100 g Co - CoS/Ge1	1050 "	465 "	-	V ₂ A	150	100-130	40	6% Ester + Säure) Versuche im HOFER-Autoklav, Austrag (abzüglich nicht umgesetztes C ₆) verseift; 62% Umverestbares.
27.4.40	95 II	100 g Co / Ge1	1050 "	465 "	-	"	150	100-130	46	etwa 5% Ester + Säure)
6.5.40	99 II	50 g Co - Cr - CoS/Ge1	350 "	155 "	-	Cu	150	130	60	etwa 10% Ester + Säure	Oxoreaktion in Gegenwart v. Alkohol
8.5.40	100	50 g Co - Mo / Ge1	350 "	155 "	-	"	150	90-125	40	geringe CO-Aufnahme	Oxoreaktion mit Co ₂ (gelbstl.); 70% Umsatz
9.5.40	101	50 g Co - Mo / Ge1	350 "	155 "	-	"	120	130	35	Spuren Ester	Oxoreaktion in Gegenwart von H ₂ ; keine CO-Aufnahme
14.5.40	106	-	1000 "	500 "	40 CoJ ₂	V ₂ A	120	80-120	28	-	
17.5.40	111	25 g Co - Mo / Ge1	200 "	100 "	6,0 NH ₃	Cu	120	130	10	-	

920000565

Tabelle IV

Datum	Vers. Nr.	Olefin g	Alkohol ccm	Ni(CO) ₄	Zusätze	Werkstoff dabei	Temp. °C	Druck Atm.	Dauer Std.	Ergebnis	Bemerkungen
7.) Vorversuche mit Carbenyl.											
21.5.40	116	1000 C ₈	450 Aeth.	300 ccm	-	V ₂ A	200	90-115	39	Spuren Ester)
23.5.40	119	1000 "	450 "	300 "	50 ccm Essigs.	"	200	100-150	38	wenig Ester (?)) Einfluss der Acetatit auf Reaktion
25.5.40	121	1000 "	500 "	300 "	18 g HCl	"	200	90-140	40	")
16.7.40	175	500 "	280 "	20 "	0,5 g NiJ ₂ 3,8 g HCl	"	240	140-150	11	keine CO-Aufnahme)
30.5.40	124	200 C ₄	215 "	130 "	50 ccm Essigs.	Cu	180-240	80-240	20	Umsatz 57%	Carbenylmenge im stöchiometr. Verhältnis
31.5.40	125	280 C ₈	200 "	90 "	50 ccm "	"	200	150-300	43	Umsatz 37%)
6.6.40	130	280 "	160 "	90 "	10 g AgJ	"	200	150-180	24	keine Esterbildung)
8.6.40	132	280 "	160 "	90 "	1,0 g NiJ ₂	"	200	80-200	38	geringe CO-Aufnahme	Bildung von CuJ
8.) Versuche im stehenden Autoklav mit Emaille-Einsatz.											
22.7.40	178	800 C ₈	360 Aeth.	25 ccm	0,6 g Jod	Em	225-250	130-170	11))
23.7.40	181	800 "	480 Prop.	30 "	0,6 g "	"	240	200	4(1)))
31.7.40	189	500 "	230 Aeth.	20 g Ni ₃ C	0,5 g NiJ ₂	"	250-260	200	8)	In keinem Falle stärkere CO-Aufnahme; der Olefinumsatz ist praktisch gleich null und bleibt
2.8.40	195	500 "	230 "	30 g red.Ni	10 g AgJ	"	270	200	8)	auch bei den Ansätzen mit Ni(CO) ₄ weit hinter den ent-
6.8.40	202	500 "	230 "	20 ccm 10 g red.Ni	0,5 g NiJ ₂	"	250	200	8)	sprechenden Versuchen im HDPER-Autoklav zurück
7.8.40	202 I	500 "	230 "	20 ccm 10 g red.Ni	0,5 g NiJ ₂	V ₂ A	250	200	9))
8.8.40	203	500 "	230 "	20 ccm	0,5 g NiJ ₂	"	240	200	8))

920000566

Tabelle V

Ni(CO)₄ - Versuche in HOFER-Autoclaven.

Datum	Vers. Nr.	Olefin g	Alkohol ccm	Mol- verh.	Carbonyl ccm	Jodid g	Werk- stoff der Bombe	Temp. bereich °C	Druck- bereich Atm.	Dauer Std.	Olefin- umsatz %	Fettsäure- ester %	Fettsäure- Säure %	Nebenprodukte		Bemerkungen
														C ₃ -ester als % Alk.	Rück- stand g	
1.) Ansätze mit stöchiometrischer Carbonylmenge.																
4.6.40	127	1000 C ₈	530 Ac	1,0	300	2,0 Jod	V ₂ A	200	150-180	12	61	96,0	4,0		70	
8.6.40	134	1000 "	530 "	1,0	300	20,0 CdI ₂	"	200	150-200	38	26	94,5	5,5			
10.6.40	135	1000 "	550 "	1,0	300	3,0 NiI ₂	"	200	100-190	25	75	95,5	4,5		40	Rückstand = Nickelseife
2.) Ansätze mit durchschnittlich 10% Carbonyl.																
11.6.40	137	1000 "	530 "	1,0	30	3,0 NiI ₂	V ₂ A	230	160-200	27	44	85,0	15,0		179	
27.6.40	148	1000 "	530 "	1,0	30	1,0 NiI ₂	"	230-240	150-200	12	50	98,8	1,2		28	920000567
27.6.40	149	1000 "	530 "	1,0	30	10,0 BeI ₂ / auf Kohle	"	230-240	150-200	18	46	87,0	13,0	1,3	200	
1.7.40	151	1000 "	530 "	1,0	30	1,0 NiI ₂ 0,5 Be(OH) ₂	"	230-240	150-200	21	48	91,0	9,0		101	Zusatz von Be(OH) ₂ als Ver- stärkungskatalysator zwecks Herabsetzung des Sauerstoff- tes im Ausstieg
2.7.40	153	1000 "	630 "	1,2	30	1,0 NiI ₂ 1,0 Be(OH) ₂	"	230-240	160-210	24	31	-	-		35	
3.7.40	156	1000 "	530 "	1,0	30	1,0 NiI ₂	"	230-240	175-200	23	47	98,0	2,0		80	
5.7.40	158	1000 "	620 "	1,2	40	1,0 NiI ₂	"	240	170-200	26	51	90,3	9,7	3,0	166	
9.7.40	162	1000 "	630 "	1,2	40	1,0 NiI ₂ 20,0 RNI	"	225-245	175-200	15	15	-	-		45	Zusatz von metall. Nickel; Rückgang des Olefinumsatzes
10.7.40	163	1000 "	580 "	1,1	35	1,0 NiI ₂	"	230-240	170-200	20	50	96,9	3,1	0,25	38	
10.7.40	164	1000 "	530 "	1,0	30	1,0 NiI ₂	"	230-240	160-200	20	52	99,0	1,0		55	Als Verdünnungsmittel 250 ccm Kohlensäurediäthylester zuge- setzt
13.7.40	171	1000 "	380 "	1,1	35	1,0 NiI ₂ 10,0 red. Ni	"	225-240	150-210	11	2,4	-	-			Zusatz von metall. Nickel; Rückgang des Umsatzes (Tem- peraturen zeitweise sehr niedrig)

Tabellé VI

Ni(60) 4. - Versuche in HOFER-Autoklaven.

Datum	Vers. Nr.	Olefin g	Alkohol		Carbonyl ccm	Jodid		Werkstoff der Bombe	Temp. Bereich °C	Druckbereich Atm.	Dauer Std.	Olefinumsatz %	Fettsäure als Ester %		Nebenprodukte		Bemerkungen	
			ccm	Meth. Verh.		g	g/Mol O.						als Säure %	Alk. %	Carbonyl als %	Rückstand g		
18.7.40	177	1000 C ₆	580 Ae	1,1	35	1,0 NiJ ₂	0,09	V ₆ A	230-250	180-200	28	65,5	84,0	16,0	10,0	0,25	47	Autoklav zur Entfernung metall. Nickels mit HCl gereinigt
24.7.40	185	1000 "	580 "	1,1	35	1,0 Jod 1,0 NaJ	0,20	"	200-245	180-230	17	52,0	87,0	13,0	13,0	2,5	181	
30.7.40	190	500 "	290 "	1,1	20	0,5 NiJ ₂	0,09	"	235-280	150-210	10	58,0	85,0	15,0	11,0	2,6	75	Neuer Autoklav
9.9.40	220	710 C ₄	800 "	1,1	100	1,4 NiJ ₂	0,09	"	245-260	150-200	21	60,0(?)	80,0	20,0	2,8	?	50	Rückstand = Nickelseife. Ansatz mit 50% Carbonyl
13.7.40	169	1000 C ₆	400 Meth.	1,1	30	1,0 NiJ ₂	0,09	"	180-245	160-250	10	18,7	100,0	0	-	-	35	Versuch sehr ungleichmäßig gefahren; starke Temperaturschwankungen.
22.7.40	179	1000 "	750 Prop.	1,1	35	1,0 Jod	0,11	"	240-250	170-225	22	59,5	85,4	14,6	11,0	2,5	110	
20.6.40	144	1000 "	550 Ae	1,0	30	20,0 AgJ	-	"	240-250	180-200	16	15,0	-	-	-	-	-	Unlösliche Jodide! Mit Butylen keine CO-Aufnahme!
9.9.40	221	710 C ₄	810 "	1,1	100	10,0 CuJ	-	"	250-270	200-220	20	0	-	-	-	-	-	
3.) Ansätze mit metall. Nickel (ohne Carbonyl).																		
26.7.40	184	500 C ₆	290 Ae	1,1	20 g Ni(c)	3,0 Jod	0,65	V ₂ A	240-255	170-205	8	20,0	63,0	37,0	15,0	1,0	360(?)	x) Ni(c) = Carbonylnickel
29.7.40	187	500 "	290 "	1,1	20 g Ni ₃ C	3,0 Jod	0,65	"	235-260	160-210	10	10,0	55,0	47,0	8,5	0,8	148	
30.7.40	188	500 "	290 "	1,1	20 g Ni(c)	0,5 NiJ ₂	0,09	"	250-260	180-220	16	26,0	77,0	23,0	11,5	6,1	84	
31.7.40	191	500 "	290 "	1,1	20 g Ni(c)	3,0 CuJ	-	"	250-300	170-210	7	41,0	78,0	22,0	19,5	4,3	72	
5.9.40	218	680 C ₄	870 "	1,2	20 g Ni	5,0 CuJ	-	"	250-280	180-210	22	0	-	-	-	-	-	Sehr geringe CO-Aufnahme; Austrag enthält u.a. Essigsäure (?)

920000568

Bericht von Dr.PISTOR über die Einwirkung von Kohlenoxyd
auf Olefine und Alkohol.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, wurden verschiedene Verbindungen auf ihre katalytische Eigenschaft untersucht, Olefin, Alkohol und Kohlenoxyd in Fettsäure respektive deren Ester überzuführen. Es gelangten hierbei Elemente der 1., 2., 3., 5., 6., 7. und 8. Gruppe des periodischen Systems zur Untersuchung. Neben vielen anderen Substanzen, welche keine oder nur schwache Aktivität aufweisen, verdienen die Carbonyle und Halogenide der 6. Gruppe, also Chrom, Molybdän und Wolframcarbonyl, besonderes Interesse, war doch hier eine Analogie zu dem Nickeljodid und Nickelcarbonyl am ersten zu erwarten. Aber auch diese Verbindungen zeigten keine reaktionsbeschleunigende Wirkung. Wahrscheinlich ist das Kohlenoxyd als Carbonyl an Chrom, Molybdän und Wolfram zu fest gebunden, um übertragen werden zu können. (siehe Tabelle 1 und 2). Diese Carbonyle wurden nach HIEBER und ROMBERG (Ztschr.f.anorgan.Chemie, 221, 325, 1935) durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemisch von Metallchlorid und Äthylmagnesiumbromid bei 0° in recht schlechter Ausbeute gewonnen.

Antimon-Präparate, insbesondere $SbCl_3$, $- Br_3$, $- J_3$, zeigten, dass sie befähigt sind, Olefin (neben Polymerisation) im Verein mit Kohlenoxyd in geringer Ausbeute in sauerstoffhaltige Körper überzuführen, die weder Ester noch Säuren, vielleicht Ketone oder Äther sind. Diese, wie auch die Verbindungen, welche aus Selendioxyd mit Olefinen (ohne Kohlenoxyd) entstehen, wurden nicht näher untersucht.

Die bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Olefin möglichen Nebenreaktionen sind im Bericht Dr.KRÖPER näher aufgeführt, u.a. auch die Bildung von Äthyläther und Propionsäure-

äthylester. Es wurde nun Oktylen mit Äther respektive Propionsäure mit Nickeljodid als Katalysator untersucht. (Versuchszeit 36 Stunden, Temperatur 265°, Kohlenoxyddruck 200 atü). Bei beiden Substanzen wurden geringe Mengen der C₉-Säure und des Esters aus Oktylen gebildet, bei den Versuchen mit Propionester trat starke Verharzung des Bombeninhaltes ein. Aus 50 g Oktylen wurden 6,7 g C₉-Säure erhalten. Versuche mit Äther, Oktylen und Nickeljodid (265°, 36 Stunden, 200 atü) ergaben z.B. aus 50 g Oktylen, 2,7 g C₉-Säure und ebensoviel Ester. Auch wurden 2 g Propionsäure isoliert. Diese Versuche zeigen, dass bei den zur Synthese angewandten hohen Temperaturen unter Mitwirkung des Katalysators das Ester- und Äthermolekül zerbricht und diese Spaltstücke dann mit dem Olefin weiterreagieren können.

In der Hoffnung, intermediäre Reaktionsprodukte der Druckfettsäuresynthese fassen zu können, wurde Nickeljodid mit Olefin und Kohlenoxyd zur Reaktion gebracht. (36 Stunden, 270°, 200 atü Kohlenoxyddruck). Es zeigte sich hierbei, dass bei Abwesenheit von Alkohol Nickeljodid starke Polymerisation des Olefins herbeiführt. Es wurden nur 60 % des Olefins zurückgewonnen, der Rest bestand aus hochsiedenden, schwach ungesättigten Kohlenwasserstoffen (siehe hierzu amerikanische Patente über Polymerisationen mit Carbonylen).

In ausgezeichneter Ausbeute wurde Fettsäure und fettsaure Ester in 250 ccm V2A-Schüttelbomben mit Berylliumjodid erhalten, sodass zuerst angenommen wurde, Berylliumjodid sei ebenso wie Nickeljodid geeignet, Kohlenoxyd an Olefin anzulagern. Wie aber eine systematische Untersuchung zeigte (siehe Versuche in Eisenbomben, Tabelle 9, 1-4), katalysiert Berylliumjodid nur die Reaktion im Verein mit Nickel respektive Nickelcarbonyl und die guten Umsätze in V2A in Abwesenheit von Nickel beruhten auf der Herauslösung von Nickel aus dem Bombenmaterial. (Auch die geringen Umsätze mit Jodiden, ausserdem des Nickels sind wahrscheinlich auf der Herauslösung von Nickel aus dem Bombenmaterial zurückzuführen). Deshalb wurden die

weiteren Versuche mit Berylliumjodid in Eisenbomben ausgeführt. N_2 -Material ist für alle Reaktionen glänzend geeignet, das Wandmaterial zeigt selbst nach vielen Versuchen (mit Nickeljodid, Jod und Berylliumjodid) keine nennenswerte Korrosion.

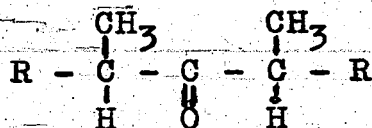
Berylliumjodid als Jodspender steigert die relative Ausbeute an Ester auf Kosten der gebildeten Säure. Dies wurde durch zahlreiche Versuche belegt. (Tabelle 9 und 10). Berylliumoxyd ist schon lange als Veresterungskatalysator bekannt und man kann annehmen, dass die Zurückdrängung der freien Säure auf diese Tatsache zurückzuführen ist. Evtl. wäre hiernach ein Zusatz von Berylliumoxyd geeignet, die freie Säure in unseren Versuchen zurückzudrängen.

Berylliumjodid zeigt im Vergleich zu Nickeljodid und Jod + Raney-Nickel etwas geringere Umsätze (Tabelle 8). Es zeigte sich aber, dass Spuren Kupferpulver in Mengen von unter 1 % auf Olefin berechnet, die Ausbeute stark verbessert. Es konnte eine Ausbeute bis zu 86 % an umgesetztem Olefin erhalten werden. Dies berechnet aus der Säure, welche aus der Verseifung isoliert wurde, dass sind die bei der Aufarbeitung auftretenden geringen Verluste berücksichtigt, etwa 90 % Gesamtausbeute. Also wesentlich bessere Ausbeuten als mit Nickeljodid + Raneynickel oder Jod + Raneynickel (65 - 70 %). Es sind Versuche mit dem System Jod, Nickel, Kupfer im Gange, welche die allgemeine Gültigkeit der Aktivierung durch Kupfer belegen soll. Auch die Untersuchung von Legierungen von Nickel, Kupfer, Aluminium und anderen Metallen.

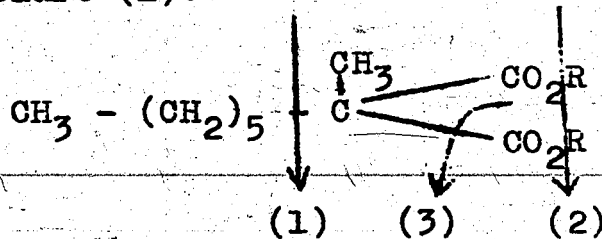
Was die Berechnung der Ausbeuten aus den Säuren- und Verseifungszahlen betrifft, so muss gesagt werden, dass diese recht ungenau sind und nur als rohe Anhaltspunkte bewertet werden können. Die häufig gebildeten Nickelseifen, auch Propionate, erhöhen die Säure- und Verseifungszahl beträchtlich, sodass die Ausbeuteberechnung ungenau wird, besonders in den Versuchen mit dunklen viskosen Austrägen (Seifen). Bei vielen Versuchen wurde daher die gebildete Säure isoliert und hieraus die Ausbeute bestimmt.

In den Mechanismus der Reaktion konnte nur wenig Einsicht genommen werden. Sicher ist, dass die Menge des gebildeten Nickelcarbonyls und des eingesetzten Jods von integrierender Bedeutung sind. Mit der Verschiebung des Nickelcarbonyl- und Nickelgleichgewichtes wäre evtl. auch die aktivierende Wirkung des Kupfers zu erklären. Acetaldehyd stört die Reaktion nicht. (Tabelle 4). Acetaldehyd findet sich auch in geringen Mengen in den Vorläufen der Versuche. Dieser ist wahrscheinlich durch Dehydrierung des Alkohols durch Nickel entstanden. Es wurden sogar mit Acetaldehyd gute Ausbeuten an freier Carbonsäure erhalten, wobei nicht näher untersucht wurde, ob das zur Reaktion benötigte Wasser aus dem schwach wasserhaltigen Acetaldehyd stammte oder aus der Kondensation mehrerer Molekeln Aldehyd.

Der hypothetische Dreiring, der sich durch Anlagerung von Kohlenoxyd an die olefinische Doppelbindung bilden soll, kann nach zwei Richtungen alkoholisiert werden. (siehe Einleitung Seite 1). Aus Oktylen müsste also α -Methylcaprylsäure entstehen respektive Pelargonsäure. Pelargonsäure wird aber nicht erhalten, also müsste α -Methylcaprylsäure entstanden sein. Die katalytisch erhaltene Säure aus Oktylen lieferte beim trockenen Destillieren des Nickelsalzes oder besser beim Zersetzen der freien Säure über Thoroxyd bei 420° ein in Schuppen kristallisierendes Keton vom Schmelzpunkt $55-58^{\circ}$. Die Verbrennung stimmte gut auf $C_{17}H_{34}O$ und Molekulargewicht 254 berechnet, 245 gefunden. Wenn es sich um α -Methylcaprylsäure handelt hätte das Keton folgende Konstitution:



Hier bot sich ein Weg des direkten Vergleichs. Die α -Methylcaprylsäure wurde aus Methylmalonester und Hexylbromid synthetisiert. Verseifen (2), destillieren (3) der erhaltenen Dicarbonsäure (1).



Die Analyse der synthetisch gewonnenen Säure stimmte gut mit $C_9H_{18}O_2$ überein und auch der Siedepunkt mit dem der katalytisch erhaltenen Säure. Auch hieraus wird ein in Schuppen kristallisierendes Keton erhalten, welches aber bei $47 - 49^\circ$ schmilzt und mit dem bei $55 - 58^\circ$ schmelzenden Keton eine Depression von 9° liefert (M. Schm. Pkt. $42-46^\circ$).

Dies liesse sich so erklären, dass die katalytisch gewonnene Säure aus Oktylen aus mehreren Komponenten besteht. (siehe Bericht Dr. KRÖPER, wo bewiesen ist, dass dies bei Oktadecylen der Fall ist). Mehrere Komponenten ergaben natürlich verschiedene symmetrische und gemischte Ketone, deren schwerst lösliches isoliert wurde. Dieses ist aber mit dem Keton aus synthetischer α -Methylcaprylsäure nicht identisch. Hierdurch ist bewiesen, dass zum mindesten eine andere C_9 -Säure als Pelargon- und α -Methylcaprylsäure bei der Katalyse entsteht. Die Bildung der α -Methylcaprylsäure ist hierdurch nicht bewiesen.

Augenblicklich sind Untersuchungen über die katalytischen Eigenschaften des Broms und Chlors im Verein mit Nickel-carbonyl respektive Nickel in Gänge. Bei Vorversuchen mit Anwendung von 2 - 3 Gewichtsprozent Brom und 4 - 5 Gewichtsprozent Nickel auf Olefin berechnet, gelang es, Ausbeuten bis zu 60 % zu erhalten und, was wesentlich ist, die Propion-säurebildung praktisch vollständig, die Propionesterbildung sehr weitgehend zu unterdrücken (Tabelle 7). Für eine technische Synthese würde Brom den Vorteil der leichteren Beschaffbarkeit haben.

H. P. P. P.

Lfd. Nr.	Datum:	Vers. No.:	Katalysator:	Menge u. Art des Olefins:	Menge und Art des Alkohols:	Temp.:	Zeit Std.:	Farbe:	760 mm Rückstand:	Ausbeute		Bemerkungen:
										Hs. Ester aus V.Z.:	Hs. Säure aus S.Z.:	
1	20.4.40.	7	5 g Mo (pyrophor)	50 g C ₁₈	50 g Ae	200-250°	36			0	0	
2	25.4.40.	12	3 g Mo 3 g J ₂	50 g C ₁₈	50 g Ae	200-250°	40			0	fast 0	
3	23.4.40.	9	4 g MoCl ₅	50 g C ₁₈	50 g Ae	200-250°	61			0	wenig	
4	4.5.40.	26	5 g MoCl ₅	50 g C ₁₈	50 g Ae	230-270°	38	hell		fast 0	0	
5	25.4.40.	11	2,1 g Mo(CO) ₆	50 g C ₁₈	50 g Ae	200-250°	52			0	0	
6	25.4.40.	13	5 g Mo ₂ O ₃	50 g C ₁₈	50 g Ae	200-250°	40			0	0	
7	3.5.40.	24	1,1 g Mo(CO) ₆	50 g C ₁₈	50 g Ae	230-270°	40	hell		0	0	
8	6.5.40.	27	3 g MoCl ₅ 3 g NiCl ₂	50 g C ₈	50 g Ae	245-255°	14	hell	7,5 %	3/4 %	1/2 %	
9	7.5.40.	28	3 g MoCl ₅ 3 g Cu Pulver	50 g C ₈	50 g Ae	220-250°	14	hell	6,0 %	0	0	
10	7.5.40.	29	3 g MoCl ₅ 3 g Jod	50 g C ₈	50 g Ae	250°	20	braun-gold	7,0 %	1 %	~ 1 %	
11	11.5.40.	40 s.a. 77	1,5 g MoJ ₂	50 g C ₈	50 g Me	270°	36	hell	5,0 %	0	0	
12	27.5.40.	77	4 g MoJ ₂	50 g C ₈	50 g Ae	265°	15	hell	14,0 %	5 %	1,2 %	
13	27.5.40.	78	2 g MoJ ₂ 2 g NiCl ₂	50 g C ₈	50 g Ae	265°	11	hell	26,0 %	11 %	2,5 %	
14	14.5.40.	44	1,5 g NiCl ₂ 1,5 g MoJ ₂	50 g C ₈	50 g Mo	265°	19	hell	17,0 %	0	0	
Chrom und Verbindungen und Zusätze.												
15	27.4.40	16	5 g CrCl ₃ H ₂ O-frei	50 g C ₁₈	50 g Ae	200-250°	40			0	0	
16	4.5.40	25	3 g Cr(CO) ₆	50 g C ₁₈	50 g Ae	230-270°	40	hell		0	0	
17	16.5.40	53	1,7 g Cr(CO) ₆ 4 g NiCl ₂	50 g C ₈	50 g Me	280°	37	hell	7,5 %	0	0	
18	27.5.40	76	1 g Cr(CO) ₆ 4 g NiCl ₂	50 g C ₈	50 g Ae	270°	25	hell-braun.	23,0 %	11 %	3 %	

920000574

Ausbeute berechnet aus
Säure- und Verseifungszahl
des Destillationsrückstandes.
(destilliert bis 125° C).

Lfd. No.:	Datum:	Vers. No.:	Katalysator:	Menge u. Art des Olefins:	Menge und Art des Alkohols:	Temp.:	Zeit Std.:	Farbe:	760 mm Rückstand:	A u s b e u t e		Bemerkungen:
										Hs. Ester aus V.Z.:	Hs. Säure aus S.Z.:	
19	29.4.40.	19	5 g WCl ₄	50 g C ₁₈	50 g Ae	220-250°	40	hell		0	0	Ausbeute berechnet aus S.Z. und V.Z. des Destillationsrückstandes bei 760 mm.
20	29.4.40.	20	5 g WO ₂ Cl ₂	50 g C ₁₈	50 g Ae	220-250°	40	hell		0	0	
21	29.4.40.	21	5 g WO ₃	50 g C ₁₈	50 g Ae	222-250°	40	hell		0	0	
22	3.5.40.	23	5 g WCl ₆	50 g C ₁₈	50 g Ae	230-270°	40	dunkel		0	0	
23	8.5.40.	30	1,8 g W(CO) ₆	50 g C ₈	50 g Ae	255-260°	20	hell	6,0%	0	0	
24	17.5.40.	34	0,9 g W(CO) ₆ 4 g NiCl ₂	50 g C ₈	50 g Me	265-275°	36	hell	6,0%	0	0	
25	10.5.40.	33	5 g UO ₃	50 g C ₈	50 g Ae	uran - Tricxyd. 260-265°	30	dunkel	5,0%	0	0	
26	14.5.40.	46 s.a. 60 u. 66	5 g SeO ₂	50 g C ₈	50 g Me	Selenoxyd und Zusatz. 260-270°	36	braun	40,0%	0	0	
27	20.5.40.	60	25 g SeO ₂	50 g C ₈	50 g Me	275°	12	dunkel	80,0%	= org. Selen-Verbindung, gibt Hg Fällung.		
28	14.5.40.	47	1,5 g SeO 3,5 g NiCl ₂	50 g C ₈	50 g Me	270°	36	braun	28,0%	0	0	
29	17.5.40.	55	5 g TeO ₃	50 g C ₈	50 g Me	Tellurtrioxyd. 265-285°	38	hell-braun	15,0%	0	0	
30	27.5.40.	81 s.a. 101	3 g SbBr ₃	50 g C ₈	50 g Ae	Antimonverbindungen und Zusätze. 265°	18	hell	21,0%	0	0	Polymerisierung
31	3.6.40.	101	4 g SbBr ₃	50 g C ₈	50 g Ae	270°	40	hell	38,6%	0	0	
32	27.5.40.	82	1,5 g SbBr ₃ 1,5 g NiCl ₂	50 g C ₈	50 g Ae	270°	17	hell	23,0%	10%	0	
33	3.6.40.	100 s.a. 10	4 g SbCl ₃	50 g C ₈	50 g Ae	265-270°	13	hell	22,0%	0	0	
34	5.6.40.	106	5 g Sb ₂ S ₃	50 g C ₈	50 g Ae	265°	36	hell	ca. 5%	0	0	
35	5.6.40.	108 s.a. 135	2 g Sb ₂ S ₃	50 g C ₈	50 g Ae	265-275°	66	dunkel	29,7% = 50%	0	0	

920000575

Lfd. No.	Datum	Vers. No.	Katalysator	Menge u. Art. des Olefins	Menge und Art. des Alkohols	Temp.	Zeit Std.	Farbe	760 mm Rückstand	Ausbeute		Bemerkungen
										Me-Ester aus V.Z.	Me-Säure aus S.Z.	
36	15.6.40.	135	1 g Sb ₂ S ₃ 5 g RNI	60 g C ₈	40 g Ae	270°	40	dunkel	42,2 g = 71 %	12 %	27 %	
37	15.6.40.	134	1 g SbCl ₃ 5 g RNI	60 g C ₈	40 g Ae	270°	37	hell	19,5 g = 27 %	9 % d. Oct.	1,5 %	Ausbeute berechnet aus S.Z. und V.Z. des Destillationsrückstandes bei 760 mm
38	7.6.40.	109	4 g Sb ₂ O ₃	50 g C ₈	50 g Ae	265-275°	36	hell	8,3 g = 16 %	0	0	
39	17.4.40.	2	5 g BiOJ	50 g C ₁₈ A	Misuroxyhalogenide. 35 g M	200°	36			0	0	
40	20.4.40.	6	5 g BiOCl	50 g C ₁₈ A	50 g Ae	200-260°	36			0	0	
41	27.4.40.	17	3 g AlCl ₃ 3 g CuCl ₂	50 g C ₁₈	Aluminiumchlorid. 50 g Ae	200-250°	40			0	wenig	
42	29.4.40.	18	5 g AlCl ₃	50 g C ₁₈	50 g Ae	200-250°	40			0	0	
43	31.5.40.	97	2,5 g BeSO ₄ auf 2,5 g Aktivkohle	60 g C ₈	50 g Ae	265°	54	hell	17,0 %	0	0	
44	5.6.40.	104 s.a. 96, 107, 118, 137, 138.	2 g BeJ ₂ auf 3 g Aktivkohle	50 g C ₈	50 g Ae	265°	37	sehr dunkel	83,0 %	25 %	42 %	
45	5.6.40.	107	2 g BeJ ₂	50 g C ₈	50 g Ae	270-275°	36	dunkelbraun	66,5 g	Gesamt ca. 70 % Oct. Einsatz.	1 %	
46	13.6.40.	118	0,4 g BeJ ₂ + 2 g Raney-NI	60 g C ₈	40 g Ae	255°	32	hell	62,7 g " 87 %	49 % d. Oct.	33 %	
47	17.6.40.	137	2 g BeJ ₂ 2 g A-Kohle 5 g R.NI	60 g C ₈	40 g Ae	260-265°	38	sehr dunkel	62,6 g " 82 %	27 %	6 %	
48	17.6.40.	138	1,5 g BeJ ₂ 2 g A-Kohle 5 g R.NI	60 g C ₈	40 g Me	260-265°	38	hell	17,9 g " 55 %	0	0	
49	1.7.40.	183	0,8 g BeJ ₂ auf 1,2 g A-Kohle 1 g R.NI	60 g C ₈	40 g Me	305-310°	33	hell	9,0 g	0	0	
50	1.7.40.	184	0,8 g BeJ ₂ auf 1,2 g A-Kohle 1 g Raney-NI	60 g C ₈	40 g Me	280°	33	hell	9,0 g	0	0	

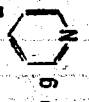
920000576

Lfd. Nr.	Datum	Vers. Nr.	Katalysator	Menge u. Art des Oleylins	Menge und Art des Alkohols	Temp.	Zeit Std.	Farbe	760 mm Rückstand	Acetaldehyd aus V.Z.	Acetaldehyd aus S.Z.	Bemerkungen
51	7.6.40	110 127 133	3 g BeCl ₂	50 g C ₈	50 g Ac	250-255°	12	gelb	3,4 g	0	0	
52	13.6.40	127	3,7 g BeCl ₂ 2 g A-Kohle	50 g C ₈	50 g Ac			hell	7,7 g	0	0	
53	14.6.40	133	3,75 BeCl ₂ 1,25 A-Kohle 3 g Raney-Ni	60 g C ₈	40 g Ac	260-280°	38	hell	12,8 g	8%	~0	Ausbeute berechnet aus S.Z. und V.Z. des Destillationsrückstandes bei 760 mm.
54	10.6.40	114	2 g BeCl ₂ 3 g A-Kohle	60 g C ₈	40 g Ac			hell	7,3 g	fast 0	0	
55	10.6.40	120	1,7 g BeCl ₂ auf 2,5 g A-Kohle	60 g C ₈	40 g Ac	260-265°	40	hell-gelb	7,4 g	fast 0	0	
56	13.6.40	130	2 g BeCl ₂ 3 g A-Kohle 1 g Cr-pulver	60 g C ₈	40 g Ac	280°	24	hell	14,0 g	3%	0	
57	13.6.40	128	3 g BeCl ₂	50 g C ₈	50 g Ac	275-285°	12	hell	2,5 g	0	0	Acetaldehyd stark nicht!
58	3.7.40	191	5 g H ₂ SO ₄ 2 g K ₂ O auf A-Kohle 2 g Raney-Ni	60 g C ₈	40 g Acetaldehyd ca. 70%ig	250°	12	dunkel	2,6 g	0	74%	
59	3.7.40	192	2 g K ₂	60 g C ₈	40 g Acetaldehyd ca. 70%ig	250°	12	dunkel		0	viell	
60	12.7.40	240	2 g K ₂	60 g C ₈	50 g Acetaldehyd 75%ig	250°	11	dunkel		0	ca. 20%	
61	12.7.40	241	2 g K ₂ 2 g Raney-Ni	60 g C ₈	50 g Acetaldehyd 75%ig	250°	13	hell-braun		-	ca. 20%	
62	20.5.40	57	5 g MgJ ₂	50 g C ₈	50 g Ac	Magnesiumjodid 265°	22	hell	21,0%	9,0%	2,0%	
63	25.5.40	72	1,5 g MgJ ₂ 3,5 g NiCl ₂	50 g C ₈	50 g Ac	265°	14	hell	22,0%	7,0%	1,0%	
64	11.5.40	42	5 g CaJ ₂	50 g C ₈	50 g Me	Kalziumjodid 265-275°	38	hell	10,0%	0	0	
65	14.5.40	45	1,5 g CaJ ₂ 3,5 g NiJ ₂	50 g C ₈	50 g Me	265°	19	hell	16,0%	0	0	

920000577

Lfd. Nr.	Datum	Vers. Nr.	Katalysator	Menge u. Art des Olefins	Menge und Art des Alkohols	Temp.	Zeit Std.	Farbe	760 mm Rückstand	Ausbeute		Bemerkungen
										H ₂ -Ester aus V.Z.	H ₂ -Säure aus S.Z.	
66	15.5.40	51 70	5 g BaJ ₂	50 g C ₈	50 g Me	250-285° Bariumjodid	16	hell	8,0%	0	0	
67	23.5.40	70	1,5 g BaJ ₂	50 g C ₈	50 g Ae	265°	13	hell	20,0%	7,0%	1,0%	
68	16.5.40	52	1,85 g BaJ ₂ 3,5 g NiCl ₂	50 g C ₈	50 g Me	266-280°	17	schwarz-braun	22,0%	0	0	
69	28.5.40	84 105	3 g Ammoniumjodid	50 g C ₈	50 g Ae	270° Ammoniumjodid	19	hell	26,0%	9,0%	5,0%	
70	29.5.40	85	1,5 g Amm. Jodid 1,5 g NiCl ₂	50 g C ₈	50 g Ae	200-240°	12	hell-braun	27,0%	22,0%	2,0%	
71	5.6.40	105	3 g Amm. Jodid	50 g C ₈	50 g Ae	270°	38	hell-braun	47,0%	0	0	
72	17.6.40	140	1 g NH ₄ J 2 g BaJ ₂	50 g C ₈	50 g Ae	265°	16	hell	20,0 g = 37%	ca. 2%	0	
73	31.5.40	99 106 123 148 149	3 g Ammoniumchlorid	50 g C ₈	50 g Ae	275° Ammoniumchlorid	33	hell	27,0%	8,0%	0	Ausbeute berechnet aus S.Z. und V.Z. des Destillationsrückstandes bei 760 mm
74	5.6.40	103	3 g Amm.-chlorid	50 g C ₈	50 g Ae	280°	30	hell	37,0%	5,0%	0	
75	17.6.40	139 142	1 g Amm.-chlorid	50 g C ₈	50 g Ae	265°	17	hell	7,0%	2,0%	0	
76	17.6.40	148	3 g NH ₄ Cl 3 g Raney-Ni 2 g NH ₃	40 g C ₈	60 g Ae	265°	38	hell	4,0 g	fest 0	0	
77	17.6.40	149	3 g NH ₄ Cl 3 g Raney-Ni 1 g Na	40 g C ₈	60 g Ae	265°	38	hell	14,0 g	5%	0	
78	23.5.40	67	5 g CuJ	50 g C ₈	50 g Ae	270° Kupferverbindungen und Zusätze	16	hell	8,0%	0	0	
78a	10.5.40	35	2,5 g CuJ	50 g C ₈	50 g Me	255-260°	15	hell	10,0%	0	0	
79	10.5.40	36	5 g Cu ₂ S	50 g C ₈	50 g Me	260-275°	14	hell	3,0%	0	0	
80	10.5.40	37	5 g Cu ₂ S 5 g NiCl ₂	50 g C ₈	50 g Me	260-270°	15	hell	19,0%	0	0	
81	11.5.40	38	5 g CuS	50 g C ₈	50 g Me	260-275°	14	dunkel	15,0%	0	0	

920000578

Lfd. Nr.	Datum	Vers. Nr.	Katalysator	Menge u. Art des Olefins	Menge und Art des Alkohols	Temp.	Zeit Std.	Farbe	760 mm Rückstand	Ausbeute		Bemerkungen
										He-Ester aus V.Z.	He-Stärke aus S.Z.	
82	15.5.40	48	1,5 g CuS 3,5 g NiCl ₂	50 g C ₈	50 g Me	260-280°	38	hell	16,0%	0		
83	22.5.40	64	2,5 g CuJ 2,5 g NiCl ₂	50 g C ₈	50 g Ae	270°	17	hell	11,0%	0		
84	27.5.40	79	4 g AgBr	50 g C ₈	50 g Ae	Silberbromid. 265°	15	hell		0		
85	27.5.40	80	2 g AgBr 2 g NiCl ₂	50 g C ₈	50 g Ae	265°	12	hell	24,5%	ca. 10%		
86	11.5.40	43	2,5 g NiCl ₂  3,5 g NiCl ₂	50 g C ₈	50 g Me	Nickelchlorid. 265°	18	hell	8,0%	0		
87	15.5.40	49	5 g NiCl ₂	50 g C ₈	50 g Me	260-270°	16	hell	3,0%	0		
88	21.5.40	61 52 ^a	5 g NiCl ₂	50 g C ₁₈	50 g Me	260°	16	hell	3,0%	0		
89	21.5.40	62 83 ^a	5 g NiCl ₂	50 g C ₁₈	50 g Ae	275°	18	hell- braun	44,0%	fast 0		Ausbeute berechnet aus S.Z. und V.Z. des Destillationsrückstandes bei 760 mm
90	30.5.40	92	5 g NiCl ₂ reinst	50 g C ₈	50 g Me	270°	16	hell	22,0%	7%		
91	12.6.40	145 197	2 g NiJ ₂	60 g C ₈	40 g Ae	Nickeljodid. 265°	36	hell		32% d. Oct.	3%	
92	3.7.40	197	2 g NiJ ₂	60 g C ₈	40 g Ae	270°	34	hell	23,3 g	15,5%	0	
93	20.6.40	181	1 g Jod auf 4 g A-Kohle 2 g Raney-Ni	60 g C ₈	40 g Ae	Metallisches Nickel + Jod auf A-Kohle. 255°	34	dunkel- grün braun	54,0 g	gut	viel	
94	29.6.40	182	2 g Jod auf 4 g A-Kohle 2 g Raney Ni	60 g C ₈	40 g Ae	255°	20	dunkel- grün viskos	72,0 g	gut	viel	

920000579

Vergleichende Versuche zwischen Jod, Berylliumjodid und Nickeljodid.

8.

Lfd. Nr.	Datum	Vers. Nr.	Katalysator	Mol. % Jod auf Olefin	Olefin C g	Alkohol Ae g	Temp. °C	Zeit Std.	Farbe d. Austrags	% Procion-säure	% Olefin zu Säure	% Olefin zu Ester	Gesamt-Olefinumsatz	Bemerkungen
1	26.6.40	168	0,8 g BeJ ₂ 1,2 g A-Kohle 1,0 g Raney-Ni	1,1	60	30	170	35	hell	-	-	-	keiner	Alle Versuche filtriert, dann destilliert bei 760 mm. Ausbeute berechnet aus S ₂ und V.z. der Destillationsrückstände
2	26.6.40	171	2 g K ₃ = 0,8 g BeJ ₂ auf A-Kohle 1 g Raney-Ni	1,1	60	30	200	35	hell	-	0	2,0	2,0%	
3	26.6.40	170	2 g K ₃ 1 g Raney-Ni	1,1	60	30	220	35	hell	-	0	9,3	9,3%	
4	28.6.40	177	2 g K ₃ 1 g Raney-Ni	1,0	70	40	250	58	gelbbraun	sehr wenig	20,4	79,6	24,5%	
5	28.6.40	178	2 g K ₃ 1 g Raney-Ni	1,0	70	40	255	58	hellbraun	sehr wenig	25	75	44,0%	
6	26.6.40	169	2 g K ₃ 1 g Raney-Ni	1,1	60	30	260	35	dunkel	wenig	36	64	75,0%	
7	14.7.40	222	0,47 g NiJ ₂ 3 g Raney-Ni	0,57	60	40	250	41	hell	5,0	20	80	55,0%	
8	14.7.40	223	0,4 g BeJ ₂ 3 g Raney-Ni	0,57	60	40	250	41	hell	1,5	15	85	40,0%	
9	15.7.40	224	0,386 g Jod 3 g Raney-Ni	0,57	60	40	250	41	hell	4,0	24,5	75,5	49,0%	
10	14.7.40	217	1 g K ₃ = 0,4 g BeJ ₂ auf A-Kohle 3 g Raney-Ni	0,57	60	40	250	36	hell	wenig	10	90	40,0%	
11	11.7.40	218	0,47 g NiJ ₂ 0,6 g A-Kohle 3 g Raney-Ni	0,57	60	40	250-255	34	hellbraun	10% d. Alkohole	25	75	36,0%	
12	11.7.40	219	0,4 g Jod 0,6 g A-Kohle 3 g Raney-Ni	0,57	60	40	250-255	36	hell	sehr wenig	14,3	85,7	38,5%	
13	17.7.40	236	0,94 g NiJ ₂ 3 g Raney-Ni 0,25 g Cu-Plv.	1,1	60	50	260	35	-	5,0	25,0	75	58,7%	
14	17.7.40	237	0,94 g NiJ ₂ 3 g Raney-Ni 0,12 g Cu-Plv.	1,1	60	50	260	35	dunkel	8,0	50,0	50,0	81,0%	
15	16.7.40	234	0,8 g BeJ ₂ 3 g Raney-Ni 0,25 g Cu-Plv.	1,1	60	50	260	40	-	2,0	24,3	75,7	68,7%	
16	16.7.40	235	0,8 g BeJ ₂ 3 g Raney-Ni 0,12 g Cu-Plv.	1,1	60	55	260	40	-	4,0	31,3	68,7	67,0%	

920000581

Versuche 1 - 22 in 1 Ltr.-Bomben aus NB-Material.

Lfd. Nr.	Datum	Vers. Nr.	Katalysator	Mol.-% Jod auf Olefin	Zusätze	Olefin C ₈ g	Alkohol g	Mol.	Temp. °C	Zeit Std.	Aus-trag	Säure aus Alkohol	Ester aus Alkohol	Rück-stand g	% Olefin zu Säure	% Olefin zu Ester	Umsatz-Olefin aus SZ. und VZ.	Umsatz-Olefin aus VZ. saufung	Bemerkungen
1	18.6.40	144	2 g BeJ ₂ 3 g A-Kohle	1,4	-	120	100	2,0	265	39	sehr dunkel	14,2%	13,5%	210	60,6	39,4	94%	-	Eisenbohrer war mit Ni verunreinigt
2	20.6.40	151	2 g BeJ ₂ 3 g A-Kohle	1,4	-	120	100	2,0	265	42	braun	wenig	wenig	83,5	23,5	76,5	28,1%	-	
3	24.6.40	166	2 g BeJ ₂ 3 g A-Kohle	1,4	-	120	100	2,0	265	32	hell	sehr wenig	wenig	18	<1	3,7	4%	-	
4	27.6.40	172	2 g BeJ ₂ 3 g A-Kohle	1,4	-	120	100	2,0	265	37	hell	keine	keiner	11,5	0	<1	<1%	-	
5	26.7.40	255	2 g BeJ ₂ 3 g A-Kohle	0,88	15 g R-Ni	200	160	2,0	255	38	braun	12	48	257	42	58	62%	69,0%	
6	26.7.40	256	2,4 g NiJ ₂ 2 g BeJ ₂	0,88	15 g R-Ni	200	160	2,0	255	36	braun	11,0	44,5	287	50	50	77,6%	71,0%	
7	18.7.40	258	2 g BeJ ₂	0,88	10 g R-Ni	200	160	2,0	255	36	hell	2,0	12,5	207,5	21,0	78,2	62,0%	65,0%	
8	18.7.40	259	2,4 g NiJ ₂ 2 g BeJ ₂	0,88	10 g R-Ni	200	150	2,0	255	36	braun	8,0	38,0	298,0	26,7	73,3	73,0%	70,5%	Vorher BeJ ₂ in Bombe I
9	10.7.40	210	2 g BeJ ₂ 3 g A-Kohle	0,88	10 g R-Ni	200	90	1,1	255	36	dunkel	12,5	22,0	330,5	45	55	68,0%	73,0%	Be(OH) ₂
10	10.7.40	211	2,4 g NiJ ₂ 3 g A-Kohle	0,94	10 g R-Ni	200	90	1,1	255	36	dunkel	29,0	29,0	331,0	61,5	38,5	58,5%	73,0%	
11	12.7.40	220	4 g BeJ ₂ 6 g A-Kohle	1,76	2 g R-Ni	200	160	2,0	265-70	28	braun	wenig	37,0	254,5	50	50	66,0%	60,4%	
12	12.7.40	221	4,7 g NiJ ₂ 6 g A-Kohle	1,76	2 g R-Ni	200	160	2,0	265-70	28	dunkel-braun	27,0	30,0	353,0	73	27	92,0%	74,0%	
13	15.7.40	225	4 g BeJ ₂	1,76	2 g R-Ni	200	160	2,0	260-65	15	braun	7,2	36,0	246,0	27,5	72,5	60,0%	73,0%	
14	15.7.40	226	4,7 g NiJ ₂	1,76	2 g R-Ni	200	160	2,0	260-65	36	dunkel	25,0	12,5	346,0	76	24	91,0%	74,0%	
15	12.7.40	242	4 g BeJ ₂ 6 g A-Kohle	1,76	2 g R-Ni 0,5 g Cu- Pfl.	200	160	2,0	250	36	hell	0,6	9,0	151,5	16,2	83,8	25,3%	22,5%	
16	30.7.40	260	2 g BeJ ₂	0,88	10 g R-Ni 10 mg Cu	200	160	2,0	255	36	hell-braun	wenig	-	216	29,5	70,5	44,0%	61,0%	Deutliche Steigerung des Umsatzes mit Spuren Cu-Pulver
17	30.7.40	259	2 g BeJ ₂	0,88	10 g R-Ni	200	160	2,0	255	38	hell-braun	wenig	-	246	37,5	62,5	56,0%	69,0%	

920000582

lfd. Nr.	Datum	Vers. Nr.	Katalysator	Mol-% Jod auf Olefin	Zusätze	Clefin g	Alkohol Ae g	Mol	Temp. °C	Zeit Std.	Aus- trag	Säure aus Alkohol	Ester aus Alkohol	Rück- stand g	% Cle- fin zu Säure	% Cle- fin zu Ester	Umsatz- Clefin aus SZ. u. VZ.	Umsatz- Clefin aus Ver- seifung	Bemerkungen
18	2.8.40	269	2 g BeJ ₂	0,88	10 g R-Ni	200	160	2,0	255	35	hell- braun	13,5	42,0	290	45	55	67,0%	85,0%	
19	2.8.40	270	2 g BeJ ₂	0,88	10 g R-Ni 2 mg Cu	200	160	2,0	255	38	hell- braun	14,0	43,0	294	43,2	56,8	70,5%	85,5%	
20	22.7.40	243	2 g BeJ ₂	0,88	10 g R-Ni	200	160	2,0	255	36	hell	7,8	30,0	301	32,0	68,0	72,0%	86,0%	Spur Cu anwesend.
21	30.6.40	180	2 g BeJ ₂ 3 g A-Kohle	0,88	1 g NiCl ₂	200	100	1,3	255-60	35	gelb	keine	keiner	21	0	1,0	1,0%		
22	16.7.40	233	16 g BeJ ₂ 24 g A-Kohle	7	4 g R-Ni	200	160	2,0	270	18	sehr dunkel	42,0	8,0	379	84,0	22,5		64,0%	x) Aus SZ. und VZ. errech- nete Ausbeute war über 100%. Sehr starke Sei- fenbildung.

920000583

Über die Reaktion von Kohlenoxyd mit Olefinen und Alkohol.I. Bericht (Dr. SCHLENK).

Es wurden Versuche mit verschiedenen Katalysatoren gemacht, insbesondere Aktivierungen von NiCl_2 und elementarem Nickel mit Jodiden. Es war gefunden worden, dass Nickeljodid hierzu besonders geeignet ist (I. Bericht Dr. KRÖPER). In diesen Versuchen wurde insbesondere PbJ_2 geprüft, von dem zu erwarten war, dass es die für die Reaktion so wichtige Jodkomponente in beständigerer Form bietet. Bleijodid aktiviert Nickelchlorid in höherem Masse als es mit Raney-Nickel wirkt (Tabelle II), die Ausbeuten sind im ersteren Falle wesentlich besser (bis zu 60%). Die Austräge enthalten kein Jod, das Bleijodid wird nicht merklich verändert wiedererhalten. Die Nickelcarbonylbildung scheint unbeeinflusst zu bleiben. Die Reaktion setzt erst bei mehr als 250° ein. Bemerkenswert ist, dass Thalliumbromid und -jodid die Reaktion überhaupt nicht fördern (Tabelle II). SnJ_2 und MnJ_2 (Tabelle III) sind als Katalysatoren bzw. Aktivatoren bei weitem nicht so geeignet wie NiJ_2 oder auch PbJ_2 und bieten auch in Bezug auf die Beständigkeit keinerlei Vorteile. Wird Kobaltchlorid anstatt Nickelchlorid verwendet zusammen mit Bleijodid, so ist die Ausbeute sehr gering und es tritt als störende Nebenreaktion Ätherbildung in verstärktem Masse auf. Kobaltkohlenoxydquecksilber, $\text{Co}(\text{CO})_4\text{HgCl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ist vollkommen wirkungslos (Versuch 171, Tabelle III).

Um die Säurebildung aus Alkohol zu umgehen, wurden viele Versuche angesetzt, aus Olefin, NH_3 und CO Säureamide oder -nitrile zu erhalten. In Tabelle IV sind nur die Versuche mit den schärfsten Reaktionsbedingungen aufgeführt; sie waren alle ergebnislos (Ausbeute 0%). In wasserfreiem, hochkonzentriertem oder alkoholischem Ammoniak, mit Ni-Katalysator und Nickelcarbonyl ist auch nicht spurenweise Kohlenoxyd-Olefin-

Umsatz zu erreichen.

Da der Ersatz des Nickels durch Eisenkatalysatoren oder Eisen-carbonyl von grossem Wert wäre, wurden Versuche in dieser Richtung angesetzt (Tabelle V). Allgemein wurde gefunden, dass Eisen die Olefine wesentlich stärker polymerisiert als Nickel. Jod wird besonders leicht abgespalten, die Austräge sind immer dunkelbraun und enthalten viel freies Jod. Das Eisen findet sich meist als Propionat. Aus den Ansätzen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wird ein beträchtlicher Teil des Karbonyls unverändert wiedergefunden. Die Bildung von Olefinsäure und -ester ist recht gering (maximal gegen 8%); ob die reichliche Bildung von Alkoholsäure und -ester allein auf die Wirkung des Jods zurückzuführen ist, oder durch das Eisen gefördert wird, ist nicht geprüft worden. In zwei besonderen Versuchen wurde festgestellt, dass Jod allein aus Alkohol und CO Propionester und -säure, nebenher auch Äther entstehen lässt. Ätherbildung wurde bei den Versuchen mit Fe-Katalysatoren nicht beobachtet.

Es wurden noch einige weitere Metallsalze auf ihre katalytische Wirkung geprüft (Tabelle VI). Die schlechten Ergebnisse zeigen, dass ein einigermaßen leicht abspaltbares Halogen zur Katalyse notwendig ist. Nickelfluorid und Kobaltfluorid neigen besonders wenig zur Bildung der Karbonyle, sind auch katalytisch wirkungslos.

In allen Versuchen wurde Äthylalkohol verwendet. Über die Ungenauigkeit der Ausbeutebestimmung ist im I. Bericht von Dr. PISTOR das Notwendige gesagt. Die Ausbeuten sind hier immer entsprechend den Säurezahlen und Verseifungszahlen des Destillats angegeben, sie liegen also an der unteren Grenze der Fehlerbreite. In manchen Versuchen wurde vor der Destillation der Olefinsäureester verseift. Durch die Ungenauigkeiten bei der Aufarbeitung ist es sehr schwierig, Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten. Eine dahin gerichtete Versuchsreihe wurde bald abgebrochen (Tabelle VII). Die Versuche wurden unter möglichst gleichen Bedingungen in 200 cm^3

V2A-Schüttelbomben ausgeführt. Aus der Tabelle ist qualitativ zu entnehmen, dass der Säuregehalt stetig ansteigt und mit 30 Stunden noch nicht seinen Endwert erreicht hat, während der Gehalt an Ester ab 20 Stunden langsamer ansteigt. Die Aufteilung des Olefin-Totalumsatzes in O-Säure und O-Ester und die analoge Aufarbeitung des Alkohol-Total-Umsatzes lässt folgende Schlüsse mit einiger Sicherheit ziehen:

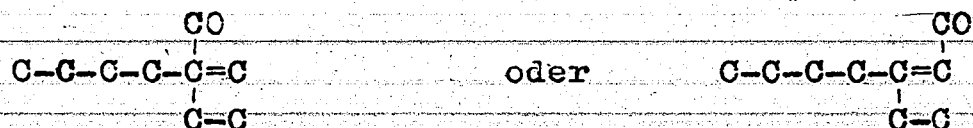
Nach 25 Stunden nähert sich der Olefin-Umsatz dem Grenzwert. Mit längerer Reaktionsdauer steigt der Prozentsatz an A-Säure (Alkoholsäure), bezogen auf A-Total-Umsatz, schwächer an, als der Prozentsatz O-Säure (Olefinsäure), bezogen auf O-Total-Umsatz. Dies kann als Umesterung zwischen zunächst gebildeter A-Säure und O-Ester gedeutet werden; da aber die absolute Menge A-Ester grösser ist als die Menge O-Säure, ist die Möglichkeit der direkten Bildung von O-Säure aus Olefin, CO und H₂O nicht auszuschliessen, da auf 1 Mol A-Ester auch 1 Mol H₂O frei wird (vgl. I. Bericht Dr. KRÖPER). Weitere Schlüsse aus diesen Versuchen sind nicht vertretbar.

Über die Konstitution der entstehenden Fettsäuren wurde bisher aus dem Siedepunkt geschlossen, dass es sich um α -Methylsäuren handelt (aus Oktadecylen-1 und Oktylen-1). Hierfür spricht auch die Verseifung der Ester, die wesentlich schärfere Bedingungen erfordert, als bei primären Fettsäureestern üblich. Die aus Oktadecylen gewonnene Säure (Methylstearinsäure) lässt sich aus Pentan umkristallisieren (Smp. 57°). Synthetische α -Methylstearinsäure (Malonestersynthese, Dr. SPAETH) hat den Smp. 55°, Mischsmp. 55°.

Als Beitrag zur Klärung des Unterschiedes zwischen den flüssigen und festen Säuren aus Oktadecylen (siehe I. Bericht Dr. KRÖPER) wurde ein Hydrierversuch der flüssigen Säure angesetzt, der die eventuell noch vorhandene Doppelbindung ab-sättigen sollte; er brachte das unveränderte Ausgangsmaterial (195, Tabelle VIII). Über die Stabilität der C₁₉-Säureäthyl-ester unter den üblichen Reaktionsbedingungen wurden zwei Versuche angesetzt (264, 265, Tabelle VIII). Es entsteht

bei 270° keine Spur Äthylen, etwa Nickelseife wird gebildet und aus dem Nickeljodid Jod freigesetzt. Der Ester wurde zu 90% wiedergewonnen. Als neues Derivat der (festen) Methylstearinsäure wurde das Chlorid dargestellt nach der üblichen Methode (SOCl₂).

Als weitere Arbeitsrichtung wurde die Verallgemeinerung der Olefin-Kohlenoxydreaktion aufgenommen. Im allgemeinen waren nur Oktylen und Oktadecylen umgesetzt worden, deren Doppelbindung endständig und "primär" gebunden ist in einem Molekül, das keine weiteren Funktionen enthält. 2-Äthylhexen-1 wurde aus 2-Äthylhexanol-1 ganz analog Oktylen aus Oktylalkohol erhalten. Diese Verbindung setzt sich ähnlich dem Oktylen um, ob auch hier eine 2-Methylsäure entsteht, wurde noch nicht untersucht (252, 253, Tabelle VIII). Über die theoretische Bedeutung dieses Versuches siehe in der Zusammenfassung.



Erhebliche Schwierigkeiten macht die Umsetzung der Doppelbindung der Ölsäure (Tabelle VIII). Bisher konnte in 4%iger Ausbeute eine C₁₉-Dikarbonsäure erhalten werden (C, H, O-Bestimmung, Säurezahl). Versuche zur Verbesserung der Ausbeute sind in Gang, ebenso die Umsetzung von Oleylalkohol mit Kohlenoxyd.

Ein Ansatz mit Phenol als alkoholischer Komponente (193, Tabelle VIII) brachte 10% Olefinumsatz. Das äquimolekulare Gemisch von Oktylen und Oktylalkohol setzt sich mit CO zu 20% um (175, Tabelle VIII), wobei keine freie Säure entsteht. Schliesslich erschien es noch von Interesse, ein Alkylhalogenid in seiner Reaktion mit Ni(CO)₄ zu prüfen (201, Tabelle VIII). Es entstehen aus Oktylbromid über 8% C₉-Ester, dessen Konstitution nicht untersucht wurde.

Ansätze mit 40 kg Oktadecylen in einem 120-Liter-Autoklaven sind in Gang. Ferner wurden 80 kg "Michael-Olefin" aufde-

stilliert, um einen derartigen grösseren Versuch mit diesem Material vorzubereiten. Hierüber wird später zusammenfassend berichtet. Neben diesen Grossversuchen, in denen auch die Aufarbeitung der Fettsäureester einbegriffen ist, sollen besonders die Umsetzungen olefinischer Verbindungen bearbeitet werden, die ausser der Äthylenbindung noch weitere Funktionen im Molekül enthalten.

Schlenk

Tabelle I. Versuche mit $PbJ_2 - NiCl_2$

Datum	Vers.-Nr.	Olefin		Katalysator		Alkohol (Ac)		Druck Atm.	Temp. °C	Dauer Stdn.	Olefin umgesetzt			Alkohol umgesetzt			Bemerkungen			
		g	Mol.	g	Mol. %	Mol	Mol Olefin				Total %	S %	E %	Total %	S %	E %				
16.4.40	114	35 C ₈	0,31	5 PbJ ₂	3,5	40	2,8	150	250	60	0	0	0	0	0	0	0	V2A		
13.4.40	109	35 C ₈	0,31	2 NiCl ₂	4,8	40	2,8	190	230	60	0	0	0	0	0	0	0	V2A	Etwas Ni(CO) ₄ gebildet	
13.4.40	110	35 C ₈	0,31	1,5 " PbJ ₂	3,3	40	2,8	190	230	30	0	0	0	0	0	0	0	"	"	
29.3.40	85	35 C ₈	0,31	5 NiCl ₂	12,2	32	2,2	145	230	90	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	"	"	
23.4.40	124	30 C ₈	0,27	2 NiCl ₂	5,5	32	2,6	150	250	30	< 5	0	0	0	0	0	0	100	100	
25.4.40	128	30 C ₈	0,27	1,8 " PbJ ₂	5,2	32	2,6	140	250	45	5	0	0	0	0	0	0	100	100	
25.4.40	129	30 C ₈	0,27	1,8 NiCl ₂	5,2	32	2,6	190	250	30	6	0	0	0	0	0	0	100	100	
30.4.40	134	60 C ₈	0,5	1,8 NiCl ₂	2,7	46	2	180	250	50	~ 4	0	0	0	0	0	0	100	100	
29.4.40	135	30 C ₈	0,27	1,8 NiCl ₂	5,2	40	3,2	200	250	90	< 5	0	0	0	0	0	0	100	100	
30.4.40	136	30 C ₈	0,27	2 NiCl ₂	5,6	40	3,2	200	250	29	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	"	"	
4.6.40	107	200 C ₁₈	0,8	8 NiCl ₂	7,5	160	4,4	200	250	50	12	~ 17	83	12	~ 17	83	83	N8		
6.6.40	194	200 C ₈	0,8	20 NiCl ₂	20	160	4,4	200	250	45	16,3	20	80	16,3	20	80	80	N8		
7.6.40	190	84 C ₈	0,75	1,8 NiCl ₂	2,05	46	1,35	180	250	40	35	0	100	35	0	100	100	V2A	geringe Mengen freier Säure liegen als Ni-Salz vor.	
4.5.40	140	40 C ₈	0,35	2 NiCl ₂	4,3	40	2,5	170	275	45	18	23	77	18	23	77	77	V2A		
20.5.40	166	40 C ₈	0,35	1,8 NiCl ₂	4,1	32	2	190	275	70	27	13,5	86,6	27	13,5	86,6	86,6	V2A		
25.7.40	250	200 C ₁₈	1	10 NiCl ₂	7,7	368	2	210	275	26	60	27	73	60	27	73	73	N8		
28.4.40	179	40 C ₈	0,35	2 NiCl ₂	4,3	32	2	170	275	56	10	3	97	10	3	97	97	V2A	920000589	

Tabelle II. Pb_2 + Raney Nickel; TIBr, ILJ.

Datum	Vers. Nr.	Olefin		Katalysator		Alkohol (Ae)		Druck Atm.	Temp. °C	Dauer Std.	Olefin umgesetzt			Alkohol umgesetzt			Bemerkungen
		g	Mol.	g	%-Lsg	Mol TIBr	Mol Olefin				Total %	S %	E %	Total %	S %	E %	
1.6.40	189	56 C ₈	0,5	2 $Pb-Ni$ 1 Pb_2	7,4	9	46	195	250	24	Sehr wenig	< 3				V2A	
11.6.40	199	56 C ₈	0,5	2 $Pb-Ni$ 1 Pb_2	7,4	46	190	250	42	~ 5	10	90				"	
16.7.40	232	448 C ₈	4	20 $Pb-Ni$ 10 Pb_2	8,5 0,5	248	210	270	28	20	11	20	~ 20	27	73	V4A	Es sind 7,6 g Ni in Lösung geblieben als Seife + Carbohyd.
23.8.40	257	1000 C ₁₈	4	23 $Pb-Ni$ 10 Pb_2	10 0,5	368	200	285	24	11	9,9	20	~ 20	27	73	V2A	Viel Ni(CO) und viel H ₂ O gebildet
1.7.40	219 a, I	1000 C ₁₈	4	23 $Pb-Ni$ 10 Pb_2	10 0,5	360	200	260	30	30	Spuren	Spuren	Spuren	0	100	V4A	Wenig Alkoholumsatz
20.7.40	244	50 C ₁₈	0,2	5 $Pb-Ni$ 10 TIBr	50 1,5	18	215	280	30	30	Spuren	Spuren	Spuren	0	100	V2A	Es ist nur wenig Ni(CO) ₄ entstanden
27.7.40	251	1000 C ₁₈	4	25 $Pb-Ni$ 10 TIBr	12 0,9	368	200	280	30	30	0,5	0,5	5	0	100	V2A	
27.7.40	246	1000 C ₁₈	4	25 $Pb-Ni$ 10 TIBr	12 0,75	368	205	270	24	24	0,25	0,25	1,8	0	100	V2A	
20.7.40	243	50 C ₁₈	0,2	5 $Pb-Ni$	50 1,3	18	190	260	30	30	9,5	9,5	1,8	0	100	V2A	

Tabelle III. MnJ_2 , SnJ_2 , $CrCl_2$.

Datum	Vers. Nr.	g	Mol.	Katalysator	Mol. TIBr	Mol. Olefin	Druck Atm.	Temp. °C	Dauer Std.	Olefin umgesetzt			Alkohol umgesetzt			Bemerkungen	
										Total %	S %	E %	Total %	S %	E %		
27.4.40	132	30 C ₈	0,27	3 MnJ_2	3,7	32	140	250	45	Spuren Säure gebildet						V2A	
27.4.40	133	30 C ₈	0,27	2 $NiCl_2$ 0,2 MnJ_2	5,5 0,3	32	180	250	40	< 3			~ 4	wenig		V2A	
18.6.40	203	84 C ₈	0,75	5 $Pb-Ni$ 1 MnJ_2	11,4 0,4	46	175	250	32	6,5	10	50	~ 8	wenig		V2A	
10.4.40	100	35 C ₈	0,31	6 SnJ_2	5,2	39	200	250	30	10	0	100				V2A	10 g Polymerisat
17.5.40	161	40 C ₈	0,35	2 $CoCl_2$ 0,4 MnJ_2	4,3 0,1	32	150	250	40	< 4						V2A	
16.5.40	160	40 C ₈	0,35	2 $CoCl_2$ 0,2 PbJ_2	4,3	32	195	270	60	< 5	0			viel Äther gebildet		V2A	
4.6.40	191	84 C ₈	0,75	2 $CoCl_2$ 0,2 PbJ_2	2	46	210	250	35	< 3				viel Äther gebildet		V2A	
25.5.40	171	40 C ₈	0,35	5 $Co(CO)_4$ $HgCl_2$ $Y_2 H_2 O$	2	32	180	230	19	0			0			V2A	Hg elementar abgeschieden

Tabelle IV.

Versuche mit Ammoniak.

Datum	Vers. Nr.	Olefin g	Katalysator g	NH ₃ flüssig cm ³	CO-Partialdruck	Höchst- druck	Temp. °C	Dauer Stdn.	Ergebnis
6.5.40	144	40 C ₈	1 NiJ ₂	25	60	→ 110	225	20	Säurezahl 0
8.5.40	148	50 C ₈	33 Ni(CO) ₄	30	80	→ 170	210	25	Säurezahl 0, Verseifungszahl = 0
8.5.40	149	50 C ₈	33 Ni(CO) ₄	50 alkohol. NH ₃ 3 molar	100	→ 120	200	50	Säurezahl = 0, Verseifungszahl = 0
14.5.40	157	30 C ₈	1 NiJ ₂	5 cm ³ NH ₃ 5 cm ³ H ₂ O	90	→ 180	235	30	unverändertes Ausgangsmaterial
9.5.40	151	30 C ₈	2 NiJ ₂	10	80	→ 150	250	35	unverändertes Ausgangsmaterial
10.5.40	152	30 C ₈	26 Ni(CO) ₄	10	80	→ 160	200	20	VZ = 0
10.5.40	155	30 C ₈	3 Ni(CN) ₂	10	90	→ 170	250	40	VZ = 0

920000591

Tabelle V.

Eisen.

Datum	Vers.	Olefin		Katalysator g	Alkohol (Ae)		Höchst- druck Atm.	Temp. °C	Dauer Std.	Olefinumsatz		Alkoholumsatz		Bom- ber- material	Bemerkungen
		g	Mol		g	Mol Olefin				Total %	S %	E %	Total %		
2.4.40	92	40 C ₈	0,36	15 Fe auf Kieselgur	40	2,5	135	230	36	0				V2A	zum Teil polymerisiert
23.7.40	245	250 C ₁₈	1	15 Fe auf Kieselgur	92	2	220	280	24	4,2			viel, ~20%	Pb	Polymerisiert viel
5.7.40	222	200 C ₈	1,8	10 Fe ₂	175	2,1	220	280	36	7,3	93	7	sehr viel	Pb	Austrag enthält 97% Acrylnitril Polymerisat. Destillat enthält eine für empfindliche Jod-Verbindung.
10.7.40	227	200 C ₈	1,8	10 Fe(CO) ₄ ·2	175	2,1	230	300	30	~3			viel	Pb	10% gallertiges Polymerisat, destillierbar
26.6.40	213	56 C ₈	0,5	3 Fe(CO) ₄ ·2	46	2	190	270	20	~2			8	V2A	Austrag enthält Ni und viel Fe-Propionat
19.6.40	202	84 C ₈	0,75	29 Fe(CO) ₅ 2 Ni ₂	46	1,33	170	180	25	0				V2A	keine freie Säure
26.6.40	214	56 C ₈	0,5	29 Fe(CO) ₅ 0,1 Ni ₂	46	2	210	270	28	Insgesamt 0,01 Mol Ester gebildet				V2A	
19.7.40	240	250 C ₈	1	29 Fe(CO) ₅ 3 Ni ₂	92	2	210	220	20	3			viel	Pb	Das Eisen ist fast ganz zu Propionat geworden

920000592

Tabelle VI.
Sonstige Katalysatoren.

Datum	Vers. Nr.	Olefin	Katalysator	Alkohol (Ag)	Druck Atm.	Temp. °C	Dauer Stdn.	Ergebnis
7.5.40	147	40 C ₈	5 NiSO ₄	32	170	260	24	SZ, VZ = 0; es entsteht etwas intensiv riechende Thioverbindung
8.4.40	95	35 C ₈	3,5 Ni(SCN) ₂	40	175	250	32	Keine Säure- oder Esterbildung. Thioverbindung.
2.4.40	91	40 C ₈	5 Co(SCN) ₂	40	160	250	30	Starker Geruch nach Thioverbindung, Kein Olefinumsatz.
18.3.40	79	40 C ₄	10 NiF ₂	40	180	260	28	Geringe Menge Propionsäure gebildet.
13.3.40	64	30 C ₈	10 NiF ₂	30	175	280	24	Geringe Menge Propionsäure gebildet.
4.9.40	275	500 C ₁₈	20 R-Ni 4 Amino-essigsäures Nickel	92	180	275	30	1% braunes Polymerisat; keine Olefinsäure.
20.3.40	78	40 C ₄	10 CoF ₂	40	160	250	22	SZ, VZ = 0
14.5.40	143	30 C ₈	5 AgNO ₃	32	175	250	34	Destillat VZ = 0; Rückstand 1,5 g, riecht intensiv nach Selenio.
14.5.40	142	30 C ₈	5 Ag-acet.	32	190	280	30	VZ = 0.

920000593

Tabella VII.

Datum	Veris. Nr.	Katalysator	Olefin	Alkohol (Alkohol)	Temp. °C	Druck Atm.	Zeit Stdn.	Total-umsatz	Säure		Ester		Olefin		Alkohol	
									Millimol	Millimol	Millimol	Millimol	Total	Millimol	Total	Millimol
10.7.40	228	2 g NiJ ₂	52 C ₁₈	46	250	200	6	94	11	83	16,5	4,1	12,4	77	7	70
15.7.40	230	2 g NiJ ₂	52 C ₁₈	46	250	200	18	105	20,2	85	40,3	5,5	35	64,7	14,7	50
1.7.40	219	2 g NiJ ₂	56 C ₈	46	250	200	6	56	7,5	88,5	42	0,5	41,5	46	25	20,7
16.7.40	233	2 g NiJ ₂	56 C ₈	46	250	200	6	68,7	7,6	61	39,1	0	39,1	29,5	7,6	22
17.7.40	234	2 g NiJ ₂	56 C ₈	46	250	200	12	176	21,2	155	134	13,5	120	38,7	1,8	37
18.7.40	235	2 g NiJ ₂	56 C ₈	46	250	200	18	288	31,2	227	41,3	17	24,3	217	14	202
18.7.40	238	2 g NiJ ₂	56 C ₈	46	250	200	30	316,5	67,7	248	206,5	46	160,5	110	21,7	87,5

920000594

Tabelle VIII.

Datum	Vers. Nr.	Ausgangsmaterial		Katalysator	Alkohol		Temp. °C	Dauer Stdn.	Ergebnis
		Menge	Mol.		Menge g	Mol. Olefin			
6.7.40	195	20 g flüssige C ₁₈ -Säure, SZ 181, gelöst in 100 cm Methylcyclohexan		9 g Raney-Kobalt	-	-	50	24	16 g flüssige Fettsäure wurden abdestilliert
28.8.40	264	30 g Methylstearinsäureäthylester		1 g NiJ ₂	-	-	270	24	Austrag enthält freies Jod, Nickelsoifen, etwa 26 g Ester können wiedergewonnen werden
28.8.40	265	30 g Methylstearinsäureäthylester		1 g NiJ ₂	-	-	270	24	wie 264
19.8.40	252	56 g Äthylhexen	0,5	5 g Raney-Ni 0,05 CuS	2	46	270	36	25% Olefinumsatz als Säure isoliert
19.8.40	253	56 g Äthylhexen	0,5	5 g Raney-Ni 0,05 CuS	2	46	270	36	32% Säure isoliert
19.4.40	120	57 g Ölsäureäthylester		1,5 g NiJ ₂ 1 g Eisenpigment		40	280	60	Kein Olefinumsatz, z.T. polymerisiert.
4.7.40	221	62 g Ölsäureäthylester		2 NiJ ₂		46	270	30	10 g nicht destillierbarer Rückstand, Säurezahl unter SZ-Olsäure in allen Fraktionen
5.7.40	223	52 g "		2 NiJ ₂		46	250	35	Fraktion 210 - 220 / 0,6 mm enthält 2 g 4 % Kristalle, deren Analyse auf C ₁₇ H ₃₄ (COOH) ₂ stimmt.
30.5.40	182	56 g Oktylen	0,5	1 NiJ ₂	1	47 g Phenol	250	30	10% Säure nach der Verseifung isoliert.
27.5.40	175	56 g Oktylen	0,5	1 NiJ ₂	1	65 g Oktylalkohol	240	35	keine Säure, 22% Ester gebildet.
13.6.40	201	45 g Oktylbromid	0,25	20 g Ni(CO) ₄	4,5	46	175	50	8% Aubeute an Ester. Keine Säure.

920000595

Patente über Einwirkung von CO auf Olefine, Alkohol, Ester und Äther.

Patent No.	Reaktion	Druck Atm.	Temp.	Katalysator
	1.) Olefine + CO + H ₂ O			
E. J. Du Pont de Nemours & Co.				
A.P. 1 924 762	Olefine + CO + H ₂ O → Carbonsäuren	25-700	275-375°	Halogen, S, P, auf Trägern
A.P. 1 924 763	Äthylen + CO + H ₂ O + 5% HCl → Propionsäure	25-900	200-400°	ZnCl ₂ , CaCl ₂ , H ₃ PO ₄ , gasförmiges Halogen auf A-Kohle
A.P. 1 924 764	Äthylen + CO + H ₂ O → Propionsäure	25-900	200-400°	Borphosphat auf A-Kohle Fullererde
A.P. 1 924 765	Äthylen + CO + H ₂ O → Propionsäure	25-900	200-400°	NH ₄ Cl, NH ₄ J auf A-Kohle
A.P. 1 924 766	Äthylen + CO + H ₂ O → Propionsäure	25-900	275-375°	H ₃ PO ₄ , CaJ ₂ , ZnCl ₂ auf A-Kohle in Silber oder Chromapparatur
A.P. 1 924 767	Olefin + CO + H ₂ O mit Halogenwasserstoff → Carbonsäuren	25-900	275-375°	A-Kohle getränkt mit Alkali, Erdalkali, Sn, Zn, Fe, Co, Ni, Bi halogeniden ist
A.P. 1 957 939	Äthylen + CO + H ₂ O → Propionsäure	25-900	200-500°	A-Kohle mit Alkali- oder Erdalkalialzen
A.P. 1 979 717	Olefin + CO + H ₂ O → Carbonsäure			Holz Kohle mit Phosphorsäure
A.P. 1 981 801	Äthylen H ₂ + CO → Carbonsäure	25-900	200-400°	(ZnO + H ₃ PO ₄) auf A-Kohle
A.P. 1 994 955	Olefin CO + H ₂ O → Carbonsäure	700	325°	Kohlenstoff von Sauerstoff zur Vermeidung von Nebenprodukten
A.P. 2 000 053	Olefine + CO + H ₂ O → Carbonsäure	25-900	200-500°	A-Kohle mit Na-acetat oder Hydroxyden, welche Acetate bilden
A.P. 2 003 477	Olefine + CO Alkohole → Carbonsäure Äther → Ester	700	350°	Halogenwasserstoff, Alkylhalogenide, Stickoxyde
A.P. 2 008 348	Olefine + H ₂ O + CO → Carbonsäure	700	325°	Säurebildende Oxide der Gr. III u. IV (Mo, P, As, W, U, Cr, V, Ti, Zr, B)
A.P. 2 013 338	Olefine + H ₂ CO + N ₂ → Carbonsäure	25-900	100-500°	CaJ ₂ auf A-Kohle
A.P. 2 015 065	Olefin + CO + H ₂ O + N ₂ → Carbonsäure	25-900	200-400°	H ₃ PO ₄ auf A-Kohle, H ₃ AsO ₄
A.P. 2 025 677	Olefin + CO → Carbonsäure	25-900	275-375°	Halogenfettsäure auf Bismut Silicagel
A.P. 2 020 689	Olefin + CO + H ₂ O → Carbonsäure	700	325°	A-Kohle, Halogenalkyl

Patent No.	Reaktion	Drucke Atm.	Temp.	Katalysator
A.P. 2 022 244	Olefin + CO + H ₂ O → Carbonsäure	95-900	150-365°	CuSO ₄ , CuCl ₂ , Cu-phosphat
A.P. 2 039 722	Olefin + CO → Carbonsäure	350-700	200-400°	Halogenalkyl oder -aryl
A.P. 2 089 903	Olefin + CO + H ₂ O → Carbonsäure	700	325°	Tantalgefäß mit A-Kohle
A.P. 2 033 161	Olefin + H ₂ O + CO → Carbonsäure	700	325°	Silbergefäß mit A-Kohle
A.P. 2 079 216	Olefin + CO + H ₂ O → Carbonsäure	700	325°	A-Kohle
E.P. 478 085	Katalysator für CO-Synthesen			Fluorwasserstoffsäuren in Gegenwart von H ₂ SO ₄ auf Meta-, Ortho- oder Polyborasäuren oder Borate bei -92-200°, vorzugsweise 0-10°
A.P. 1 979 717	Olefin + CO + Alkohol → Carbonsäure-alkylester	25-900 (400-700)	200-400°	Mit H ₃ PO ₄ imprägnierte Holzkohle
<u>Sorbidat-Katalysatoren:</u>				
E.P. 498 398 A.P. 2 135 459	Olefin + CO + H ₂ O → Carbonsäure			BF ₃ , welches über Holzkohle rieselt
<u>2.) Alkohol + CO.</u>				
<u>Es: Du Pont de Nemours & Co.</u>				
A.P. 1 940 674	Methanol + CO + H ₂ → Essigsäure	375-700	300°	H ₃ PO ₄ , H ₃ BO ₃ , H ₂ AsO ₄ aktiviert mit Oxiden des Ti, Zr, Ce, Th
A.P. 1 940 987	Aliphat. Alkohole + CO + H ₂ O → Carbonsäure	700	350°	Silicowolframsäure
A.P. 1 940 988	CH ₃ OH + CO + H ₂ → Essigsäure	350-700	350°	A-Kohle mit Mono-calciumphosphat aktiviert
A.P. 1 940 989	CH ₃ OH + CO → Essigsäure	700	350°	Thoriumoxydgel
A.P. 1 946 254	CH ₃ OH, Äther, Ester + CO → Essigsäure, Ester, Anhydride	700	350°	Cl, S, P auf aktiver Kohle
A.P. 1 946 255	CH ₃ OH + CO + H ₂ O H ₂ + HCl → Essigsäure	700	350°	ZnCl ₂ , CuCl ₂ flüchtige Halogensalze auf A-Kohle
A.P. 1 946 256	CH ₃ OH + CO + H ₂ O + HCl → Essigsäure	700	350°	Cu-Mn-Zn-chlorid auf A-Kohle
A.P. 1 946 257	CH ₃ OH + CO + H ₂ O + H ₂ → Essigsäure	700	300°	ZnJ ₂ , CdCl ₂ auf A-Kohle Gruppe II Per System und Mangan
A.P. 1 946 258	CH ₃ OH + CO + H ₂ O → Essigsäure	700	300°	Silicocyde des W, Ur, Mo ± Cr ₂ O ₃ z.B. H ₈ Si (W ₂ O) ₆ 28 H ₂ O ± 5% Cr ₂ O ₃ Gruppe VI. A-Per. Syst.
A.P. 1 946 259	CH ₃ OH + CO + H ₂ O + Cl ₂ → Essigsäure			ZnCl ₂

Patent No.	Reaktion	Drucke Atm.	Temp.	Katalysator
A.P. 1 979 449	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{Essigsäure}$	25-900	200-350°	Holzkohle, sog. 75 min. Holzkohle
A.P. 1 979 518	$\text{Alkohol} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Carbonsäure}$	700	350°	A-Kohle mit TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 Gruppe A der 4, 5, 6 Gr. d. per. Syst.
A.P. 1 979 519	$\text{Alkohole} + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Carbon-säure}$	350-700	350°	Kontakt in Tabletten von A-Kohle As_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 Äther oder Ester. Gruppe B, 4., 5. u. 6. Gr. d. per Syst.
A.P. 1 979 450	$\text{Alkohol} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Carbonsäure}$	700	350°	A-Kohle mit H_3PO_4 , H_3AsO_4 oder saurem Phosphat
A.P. 1 995 930	$\text{Alkohol} + \text{CO}$ (Isobutyl) \rightarrow Carbon- säure	25-900	200-500°	A-Kohle mit H_3PO_4 , H_3AsO_4 , akt. CaCl_2 , Cd-phosphat, NaBr , Kieselwolframsäure
A.P. 2 010 402	$\text{Methanol} + \text{CO} \rightarrow \text{Essigsäure}$	700	325°	NH_4Cl auf A-Kohle
A.P. 2 019 754	$\text{Alkohole} + \text{CO} \rightarrow \text{Carbonsäure}$	350-700	175-500°	Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , Zr_2O_3 , W_2O_3
A.P. 2 025 676	$\text{Alkohol} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Carbonsäure}$	25-900	200-400°	A-Kohle, Halogenessigsäure
A.P. 2 053 273	$\text{Alkohol} + \text{CO} \rightarrow \text{Ester}$			A-Kohle mit flücht. Halogeniden
A.P. 2 170 825	$\text{Alkohol} + \text{CO} \rightarrow \text{Ester}$	800-900	125-180° 135-165°	1-3 Mol H_2O , 2-3 Mol BF_3 , 1 Mol Äthanol
A.P. 2 019 754	$\text{Alkohole} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Carbonsäure}$	350-700	175-500°	Oxyde des Al, Mg, Ti, Zr, Wo
A.P. 2 025 677	$\text{Methanol} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Essigsäure}$	25-900	275-375°	Halogenfettsäure, A-Kohle
A.P. 2 057 654	$\text{Aceton} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	700	250-300°	A-Kohle + HCl
A.P. 2 054 807	$\text{Alkohol} + \text{CO} \rightarrow \text{Carbonsäure}$	350-700	200-400°	Borphosphat auf A-Kohle, Fullererde, Kieselgur
A.P. 2 068 265	$\text{Alkohol} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Carbonsäure}$	700	300°	Phosphor, Molybdän-P, Wolfram, P.-Silicium, Chrom, Vanadat etc.
E.P. 397 852	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	700	350°	Halogen, Halogenwasserstoff, Al- kylhalogeniden, Stickoxyden in Anwesenheit inerte Träger
E.P. 400 189	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{Essigsäure}$ $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{Essigsäuremethylester}$	700	350°	Säuren des Chroms, Molybdäns, Wolframs, Urans auf Bimstein, Silicagel
F.P. 809 175	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ Olefine \rightarrow Carbonsäuren Ester \rightarrow Anhydride	300-700	120-300°	Borhalogenide
Borfluorid-Katalysator				
E.P. 478 246	$\text{Alkohol} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Carbonsäure}$	95-900	150-365°	Borfluorid-Katalysator
A.P. 2-135 452				CuSO_4 , CuCl_2 , Cu-phosphat
A.P. 2 162 459				

Patent No.	Reaktion	Druck atm.	Temp.	Katalysator
E.P. 486 669 A.P. 2 135 448	Methanol + BF_3 + CO \rightarrow Essigsäure		180-175°	SF_3 -Verbindung spaltet mit CaF_2
E.P. 486 877 A.P. 2 135 456	Methanol + CO + H_2 \rightarrow Essigsäure			SF_3 und 2,5 Mol H_2O
E.P. 486 563 A.P. 2 135 457	Methanol + CO + H_2O \rightarrow Essigsäure			SF_3
E.P. Ann. 19320/57	Alkohol + CO + H_2O \rightarrow Carbonsäure			BF_3 mit 2,3 - 2,5 Mol H_2O , auch sauerstoffhaltigen Borfluorwasserstoffen
<u>Tennessee Product Corp.</u>				
A.P. 1 961 736	Methanol + CO + H_2O \rightarrow Essigsäure	250		Syrupose H_3PO_4 auf porösen Trägern, Silinagel, Holzkohle etc.
A.P. 1 961 737	Methanol + CO + H_2O \rightarrow Essigsäure			ähnlich wie vorstehend
A.P. 1 961 738	Methanol + CO + H_2O \rightarrow Essigsäure			Vorbehandeltes Gasgemisch über Cu bei 250°, dann über Kontakt
<u>Atmospheric Nitrogen Corp.</u>				
A.P. 1 953 905	Methanol + CO + H_2O \rightarrow Essigsäure		500°	Kieselgel + H_3PO_4 in stöchiometrischem Verhältnis
A.P. 1 967 189	deagl.			Kieselgel + überschüssige Phosphorsäure 0,005 - 0,03 Mo
A.P. 1 998 218	deagl.	100-300	300-400°	W_2O_5 , Bi_2O_3 , ZnO, BeO
A.P. 1 998 219	deagl.	300-700	300-400°	Wolframat mit HNO_3 auf pH < 5 einstellen, Zusätze von Be, Bi, Zn, Cu
A.P. 1 998 220	deagl.	300-700	300-400°	W_2O_5 aktiviert mit Al_2O_3 , TiO_2 , CuO
A.P. 2 030 048	deagl.	100-300	350-400°	Kieselsäure- H_2PO_4
<u>Dreyfus British Celanese Ltd.</u>				
A.P. 1 743 659	Methanol + CO \rightarrow Essigsäure	50-150	200-300°	Cu, Sn, Zn, Acetate
A.P. 1 784 583	Methanol + CO \rightarrow Essigsäure		200-300°	Zersetzliche Acetate
A.P. 1 864 643	CH_3OH + CO \rightarrow Essigsäure		200-450°	H_3PO_4 , H_3BO_3 , H_3AsO_4
E.P. 361 378	CH_3OH + CO + H_2O \rightarrow Essigsäure	50-300	200-450°	Phosphorsäure oder saure Phosphate
E.P. 337 014	CH_3OH + CO \rightarrow Essigsäure	50-300	200-600°	Ferrite, Cobaltite etc.
F.P. 699 933	CH_3OH + CO \rightarrow Essigsäure	50-300	250-450°	Sauer-Kontakte, bez. Phosphorsäure, oder mit Metallen v. Atomgew. 50-60

Patent No.	Reaktion	Druck Atm.	Temp.	Katalysator
F.P. 692 736	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{Essigsäure}$			ZnO, C_2O_3 -Kontakt, dann Cu, Mn Kontakt
F.P. 691 209	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Essigsäure}$			H_3PO_4 , nichtungesetztes Gas mit A-Kohle reinigen
F.P. 714 767	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Essigsäure}$	50-300	200-450°	H_3PO_4 mit best. H_2O -Gehalt
F.P. 637 763/ 38. 770	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Essigsäure}$	100-300	300-400°	H_3PO_4 H_2O 20-60% des Alkohols
DRP. 572 868	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Essigsäure}$	100-300	250-400°	H_3PO_4
<u>British Celanese</u>				
E.P. 317 867	Alkohol + CO \rightarrow Carbonsäure	100-160	285-315°	H_3PO_4 mit Aktivatoren Cu u. Verb.
E.P. 343 947	Alkohol + CO + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Carbonsäure	100-300	200-450°	Fe, Mn, V, Cr, Co + anorgan. Säuren oder saure Salze mit organ. Gruppen
E.P. 337 053	Methanol + CO + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Essigsäure	100-300	200-450°	Phosphorsäure
<u>Patterson.</u>				
F.P. 738 805 Belg.P. 398 938 D.R.P. Ann. P. 65 547/12 o	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Essigsäure}$	300-700	300-400	W_2O_5 aktiviert mit Be, Al, Bi
<u>3.) Äther + CO.</u>				
<u>E. J. Du Pont de Nemours & Co.</u>				
A.P. 2 135 447	CO + Äther \rightarrow Ester	250-900 (700)	200-400°	HCl HB N_2 NH_4Cl (BrJ)
<u>Borfluorid-Katalysatoren.</u>				
E.P. 486 560 A.P. 2 135 448	Dialkyläther + CO \rightarrow Ester			BF_3 v. H_3BO_3 , F_2BF_3 Dicyfluorborwasser
<u>Dreyfus British Celanese Ltd.</u>				
A.P. 1 884 628	Dimethyläther + CO + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Ester	50	200-450°	in Abwesenheit von Kontakten Apparate aus Cu
A.P. 1 879 606 F.P. 637 763 E.P. 340 939	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 + \text{CO} \rightarrow$ Ester	50-300	200-400°	Acetatbildende Oxide
E.P. 319 050	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO} \rightarrow$ Ester	50-300	200-450	Alkaliformiate

Patent No.	Reaktion	Druck Atm.	Temp.	Katalysator
<u>Ver. für chem. metall. Prod.</u>				
F.P. 698 098	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Essigsäure}$	500-500	250-400°	Neutrals und saure Phosphate des Chroms, akt. mit Al
<u>4.) Chloralkyl + CO.</u>				
<u>E.J. Du Pont de Nemours & Co.</u>				
A.P. 1 993 555	Halogenalkyl + CO + H ₂ O → Carbon- säurechlorid.	25-900	200-500°	A-Kohle, Bimsstein, Kieselgel
<u>I.G. Höchst</u>				
DRP. 561 339	Chloralkyl + CO → Säurechloride		700-800°	H ₃ PO ₄ , Alkaliphosphate, Borsäure, Borate
<u>Dieterle, Frankfurt.</u>				
DRP. 537 610	Chloralkyl + CO + H ₂ O + NH ₃ → Säure- chloride → Säuren		200°	Fe-, Cu- u. Ni-chlorid auf Bims- stein, Ton etc.
<u>5.) CO + H₂</u>				
<u>Dreyfus British Celanese Ltd.</u>				
A.P. 1 864 531	CO + H ₂ → Essigsäure	> 100	200-450°	H ₃ PO ₄ , H ₃ BO ₃ , H ₃ AsO ₄ Phosphormolybdänsäure
A.P. 1 896 224	CO + H ₂ → Essigsäure	200	100-450°	Acetatbildende Oxide, zersetzliche Acetate, CuO, SnO ₂ , PbO ₂
F.P. 647-430				
E.P. 262 832				
<u>British Celanese.</u>				
E.P. 334 189	CO + H ₂ + CH ₃ OH → Essigsäure			H ₃ PO ₄
<u>Soc. Franco de Catalyse Généralisée.</u>				
F.P. 681 958	CO + H ₂ + H ₂ O → Essigsäure			Ni, Co, Cr, deren Oxide u. Carbonate
Z.S.F.P. 36 719	CO + H ₂ + H ₂ O → Essigsäure			Phosphate, Borate von Ni, Co, Cr
<u>6.) Methan + CO.</u>				
<u>Dreyfus British Celanese Ltd.</u>				
A.P. 1 704 965	Methan + CO ₂ → Essigsäure	12-50	300°	Cu, Fe, Ni, Co, Cd, Pt
A.P. 1 916 041	Methan + CO ₂ → Essigsäure			Cu, Fe, Ni, Co, Carbonate
F.P. 768 584	CH ₄ + CO ₂ → Carbonsäuren	100-200	300-500°	Alkalihydroxyde, Erdalkalihydroxy- de, Ortho-Meta-Pyrophosphorsäure, Molybdänsäure

Patent No.	Reaktion	Druck Atm.	Temp.	Katalysator
<u>Verf. für chem. metall. Prod.</u>				
F.P. 698 098	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Essigsäure}$	500-500	250-400°	Neutrals und saure Phosphate des Chroms, akt. mit Al
<u>4.) Chloralkyl + CO.</u>				
<u>E. J. Du Pont de Nemours & Co.</u>				
A.P. 1 993 555	$\text{Halogenalkyl} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Carbon-säurechlorid}$	25-900	200-500°	A-Kohle, Bismstein, Kieselgel
<u>I. G. Höchst</u>				
DRP. 561 339	$\text{Chloralkyl} + \text{CO} \rightarrow \text{Säurechloride}$		700-800°	H_3PO_4 , Alkaliphosphate, Borsäure, Borate
<u>Dieterle, Frankfurt.</u>				
DRP. 537 610	$\text{Chloralkyl} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Säure-chloride} \rightarrow \text{Säuren}$		200°	Fe-, Cu- u. Ni-chlorid auf Bismstein, Ton etc.
<u>5.) CO + H₂</u>				
<u>Dreyfus British Celanese Ltd.</u>				
A.P. 1 864 531	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Essigsäure}$	> 100	200-450°	H_3PO_4 , H_3BO_3 , H_3AsO_4 Phosphormolybdänsäure
A.P. 1 896 224	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Essigsäure}$	200	100-450°	Acetatbildende Oxide, zersetzliche Acetate, CuO , SnO_2 , PbO_2
F.P. 617 430				
E.P. 262 832				
<u>British Celanese.</u>				
E.P. 334 189	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Essigsäure}$			H_3PO_4
<u>Soc. Franco de Catalyse Généralisée.</u>				
F.P. 681 958	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Essigsäure}$			Ni, Co, Cr, deren Oxide u. Carbonate
Z.S.F.P. 36 719	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Essigsäure}$			Phosphate, Borate von Ni, Co, Cr
<u>6.) Methan + CO₂</u>				
<u>Dreyfus British Celanese Ltd.</u>				
A.P. 1 704 965	<u>Methan</u> + $\text{CO}_2 \rightarrow \text{Essigsäure}$	12-50	300°	Cu, Fe, Ni, Co, Cd, Pt
A.P. 1 916 041	Methan + $\text{CO}_2 \rightarrow \text{Essigsäure}$			Cu, Fe, Ni, Co, Carbonate
F.P. 768 584	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Carbonsäuren}$	100-200	300-500°	Alkalihydroxyde, Erdalkalihydroxyde, Ortho-Meta-Pyrophosphorsäure, Molybdänsäure

Patent No.	Reaktion	Druck Atm.	Temp.	Katalysator
<u>7.) Formaldehyd + CO.</u>				
<u>Dreyfus British Colanese Ltd.</u>				
F.P. 692 735	$\text{HCHO} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Carbonsäure}$	100-300	300-400°	Cu und Cu-Verb.
<u>British Colanese.</u>				
E.P. 334 207	$\text{H}_2\text{CHO} + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Essigsäure}$	100-300	200-450°	Anorgan. Säuren + 1 oder mehrere Aktivatoren
<u>Soc. Franco. de Catalyse Généralisée.</u>				
F.P. 708 084	Acetonid + CO	100	200-500°	Bimsstein, A-Kohle, feinver. Metalle, Cu
E.P. 371 555				
F.P. 701 578	$\text{H}_2\text{CHO} + \text{Formamid} \rightarrow \text{Essigsäure}$			
<u>6.) Ester + CO.</u>				
<u>E. J. Du Pont de Nemours & Co.</u>				
A.P. 2 013 378	Olefin + Ameisensäure	25-900	100-500°	Alkali, Erdaalkali, Zn, Cd, halogenide, H_3PO_4
A.P. 2 174 985	Olofin + Monocarbonsäure	50-150	150-350°	Heteropolysäure, Phosphorwolfram, Phosphormolybdänsäure, Chromphosphorsäure
<u>Dreyfus British Colanese Ltd.</u>				
A.P. 1 697 109	Methylformiat + $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{Essigsäure}$	200	450	Metallacetate zersetzlich
E.P. 259 641				
<u>Soc. Franco. de Catalyse Généralisée.</u>				
F.P. 704 542	Ameisensäureester auf Formamid			

920000603

Patentanmeldungen betreffend die Umsetzung von CO mit Olefinen.

D.P.-Anm. J 66 592 IVd/12 o vom 27.2.1940 (O.Z. 12 034):

Verfahren zur Herstellung von Mono-, Poly-, Oxy- und substituierten Carbonsäuren und deren funktionellen Derivaten, dadurch gekennzeichnet, dass man auf ein- oder mehrfach ungesättigte substituierte oder hydroxylgruppenhaltige Olefine Nickelcarbonyl bei Gegenwart von Wasser, aliphatischen oder aromatischen Alkoholen, Aminen, Schwefelwasserstoff oder Merkaptanen unter eigenem Sättigungsdruck auf höhere Temperaturen erhitzt.

D.P.-Anm. J 66 689 IVd/12 o vom 12.3.1940 (O.Z. 12 060):

Verfahren zur Herstellung von Derivaten von Carbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass man Kohlenoxyd auf olefinische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Verbindungen mit beweglichem Wasserstoffatom und Anwesenheit von Katalysatoren carbonylbildender Metalle oder deren Verbindungen gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen organischer oder anorganischer Säuren bei erhöhter Temperatur einwirken lässt.

ENDING OF
REEL 30
Documents - Photographed

Date: 1 AUGUST 1945

Mach. No. 479 (A)

Photographed By: P. CARR SP P 3/4
J. DURAN SP, P 3/4