

000855

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL - Tr/Beh.

Oberhausen-Holten, den 27.8.1941.

H 32

41/81

3444 - 30/501 - 94

Herrn Prof. M a r t i n,

" Dr. H a g e m a n n,

" Dir. A l b e r t s, je besonders.

Betr.: Bericht über Versuche zur Kohlenoxydhydrirung
mit Zusatz von Acetylen in der Flüssigphase
unter Druck.

In der Anlage wird ein Bericht vom 1. Aug. 1941
über Versuche zur Kohlenoxydhydrirung mit Zusatz
von Acetylen in der Flüssigphase unter Druck über-
reicht.

Anlage

000856

Kohlenoxydhydrat-Gesellschaft

Abt. HL-RG/Km.

4a/8/5

1. August 1941.

Versuche zur Kohlenoxydhydratierung mit Zusatz
von Acetylen in der Flüssigphase unter Druck.

Die Untersuchungen über den Einfluß von C_2H_2 -Zusatz bei der CO-Hydratierung in der Gasphase bei Normaldruck - es gelang so, außerordentlich olefinreiche Produkte herzustellen - gaben Veranlassung, diese Versuche auch auf die Flüssigphasensynthese bei geringen und hohen Überdrücken auszudehnen. Ursprünglich war beabsichtigt, durch Addition von 1 oder 2 Molekülen CO- H_2 zu ungesättigten Aldehyden oder Dialdehyden bzw. Dicarbonsäuren zu gelangen. Zunächst soll über die Ergebnisse eines Versuches bei hohem Druck berichtet werden.

Das Ausgangsgas bestand aus Wassergas, dem 12 % Acetylen beigegeben worden waren. Als Einsatzprodukt für die flüssige Phase fand Pentan Verwendung, das aus AK-Benzin durch Redestillation der C_5 -Fraktion gewonnen worden war und durch anschließende Hydrierung auf eine Jodzahl von praktisch Null gebracht wurde. Der Versuch wurde kontinuierlich gefahren, das Reaktionsgefäß besaß ein Volumen von ca. 1000 ccm. Täglich wurden 500 ccm Flüssigprodukt abgezogen, die dann wieder durch 500 ccm Pentan ergänzt wurden. Der Druck während des Versuchs betrug 100 atü. Der mittlere Umsatz wurde wie folgt gefunden: Acetylen 100 %, Kohlenoxyd 40 % und Wasserstoff 43 %. Die Reaktionstemperatur betrug ca. 120° , der Versuch lief 115 Stunden.

Ausgebracht wurden 4 850 ccm Flüssigprodukt, über die anschließend berichtet werden soll. Die Gesamtichte des Reaktionsproduktes wurde zu 0,665 gefunden.

Um über die neu entstandenen Reaktionsprodukte etwas aussagen zu können, mußte zunächst von dem als Flüssigphase angewendeten Pentan abdestilliert werden. Dieses geschah in mehreren Ansätzen in einer Braun'schen Glockenbödenkolonne, die eine Länge von ca. 1,50 m und 60 prakt. Böden besaß. Bei einem Rücklaufverhältnis von ca. 1:6 wurden stündlich 30 - 40 ccm Kondensat abgenommen. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

Vorlauf bis 34° :	1 490 ccm
Einsatzfraktion $34-45^\circ$:	2 130 ccm
Rückstand über 45° :	1 090 ccm

Die Untersuchung des Vorlaufes auf sauerstoffhaltige Produkte ergab folgende Werte:

N.Z. = 0,5	V.Z. = 1,1
O.H.Z. = 0,0	Z.O.Z. = 32

Die Jodzahl nach Kaufmann war 31.

Wie aus voranstehenden Werten ersichtlich sind nennenswerte Mengen sauerstoffhaltiger Produkte in dieser Fraktion nicht vorhanden. Auch die CO-Zahl von 32 ist unerheblich, denn bei Berücksichtigung der vorliegenden Siedelage ergibt sich für den evtl. vorhandenen Aldehyd (Acetaldehyd oder Propionaldehyd) eine theoretische CO-Zahl von über 1000, d.h., in der Fraktion bis 34° wären nur 2,3 % vorhanden. Somit dürfte der Vorlauf weitgehend aus Einsatzen bestehen, die Fraktionierung also nicht sehr scharf gewesen sein. Eine Erklärung zu dieser Tatsache könnte darin zu suchen sein, daß die Destillationen nicht kontinuierlich gefahren werden konnten und nur während der Tagschicht in Betrieb waren.

Anschließend wurden die Konstanten der Einsatzfraktion 34 - 45° ermittelt. Sie wurden wie folgt gefunden:

N.Z. = 0,64	V.Z. = 1,75
O.H.Z. = 20	O.O.Z. = 18

Jodzahl = 35

Die Konstanten dieser Fraktion sind den obigen weitgehend analog bis auf die OZ-Zahl. Auf die Isolierung der möglicherweise vorliegenden Aldehyde und Alkohole wurde auch hier verzichtet, da sie anteilmäßig nur zu ca. 0,2 % in dieser Fraktion vorhanden sind.

Die Feststellung der Daten der Fraktion über 45° zeigte dagegen die Anwesenheit erheblicher Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen wie es ja auch augenblicklich nach der Siedelage dieser Stoffe zu erwarten war. Eine Engleranalyse ergab eine Siedekennziffer von 136 bei einer Dichte von 0,78. Auch dieses war ein Beweis dafür, daß erhebliche Mengen von Verbindungen vorhanden sein mußten, deren Dichte größer war als die

jenige von Kohlenwasserstoffen. Folgende Konstanten wurden gefunden:

N.Z. =	23	V.Z. =	39
O.H.Z. =	7	C.O.Z. =	278

Jodzahl = 26

Aus der CO-Zahl und der Siedekennziffer ließ sich die ungefähre Menge der vorhandenen Aldehyde (Ketone wurden bei vorliegendem Versuch nicht gefunden) berechnen (30 - 35 %). Da eine Trennung auf destillativem Wege aussichtslos erschien, mußten zur Isolierung und Identifizierung nunmehr chemische Methoden herangezogen werden. Da über die Trennung größerer Mengen Aldehyde von Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen in der vorhandenen Literatur genauere Angaben fehlten, wurde eine größere Anzahl von Versuchen und Versuchsreihen unternommen (insgesamt 9). Ohne auf die Einzelheiten dieser Versuche näher einzugehen, sei nur kurz die beste Methode nachstehend geschildert.

2 Vol. Benzin werden mit 1 Vol. gesättigter Natriumbisulfidlösung eine Stunde in der Maschine geschüttelt, worauf nach kurzem Absitzenlassen die untere wässrige Phase abgetrennt wird. Zur besseren Trennung ist es zweckmäßig, nach dem Schütteln zu dem Gemisch noch ca. 0,5 Vol. H₂O hinzuzugeben. Man schüttelt insgesamt drei Mal aus. Die Sulfitwaschlagen werden vereinigt und zusammen aufgearbeitet. Es gelang, auf diese Weise die CO-Zahl von 278 auf 60 zu senken, d.h., im Benzinrückstand war nur noch ca. 1/5 der ursprünglich vorhandenen Aldehyde anwesend. Weitere Sulfitwaschungen ergaben keine Verringerung der CO-Zahl mehr. Es ist in der Literatur bekannt, daß gewisse, besonders hochmolekulare Aldehyde sich nur schwer mit Natriumbisulfid extrahieren lassen, daher wurde auch von weiteren Extraktionsversuchen abgesehen. Zunächst soll nun die Aufarbeitung der Sulfitlagen beschrieben werden, anschließend die weitere Aufarbeitung des Extraktionsrückstandes.

Von insgesamt 500 ccm Ausgangsprodukt über 45° siedend wurden nach dem Ausschütteln mit Bisulfid 300 ccm als Rückstand erhalten.

Zur Aufarbeitung der vereinigten Sulfitwaschlauge
wurde mit 250 ccm 50%iger Schwefelsäure angesäuert. Nach eini-
gem Stehen waren zwei Schichten entstanden. Die obere Aldehyd-
schicht (a) wurde abgetrennt. Die untere wässrige Phase wurde
in einem größeren Fraktionierkolben auf einem Babotrichter mit-
tels eines Bunsenbrenners ca. 1 l. auf 90°C erwärmt. Dabei
trat abermals Schichtenbildung ein, worauf nach dem Abkühlen
die obere Aldehydschicht (b) erneut abgetrennt wurde. Die rest-
liche wässrige Phase wurde nunmehr einer Wasserdampfdestillation
unterworfen. Während der Destillation fügt man zweckmäßig zwei-
mal je 50 ccm 20%ige Schwefelsäure hinzu. Nun wird so lange de-
stilliert bis im Destillat keine nennenswerten Mengen an Alde-
hyden mehr nachzuweisen sind, d.h., die anfänglich im Destillat
auftretende Schichtenbildung praktisch verschwunden ist. Die
vereinigten Destillate werden im Scheidetrichter vom Wasser ge-
trennt. Die so gewonnenen Aldehyde (c) wurden mit den Aldehyden
(a) und (b) vereinigt. Zu bemerken wäre hier, daß von den mit-
tels Bisulfitextraktion gewonnenen 200 ccm Aldehyden nur 120 ccm
wiedergewonnen werden konnten. Worauf diese großen Verluste zu-
rückzuführen sind, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Es
ist bekannt, daß ungesättigte Aldehyde sich aus der Bisulfitver-
bindung nur schwer oder gar nicht regenerieren lassen. Die An-
wesenheit größerer Mengen niedrig siedender Aldehyde kann als
ausgeschlossen gelten, so daß der Verlust hiermit nicht erklärt
werden kann. Allerdings ist die Annahme ungesättigter Aldehyde
durchaus hypothetisch und konnte nicht eindeutig bewiesen werden.

Die Gesamtmenge der Aldehyde wurde nunmehr in einer
kleinen Kolonne fraktioniert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 an-
gegeben. Zur besseren Übersicht sind die Mengen der einzelnen
Aldehydfractionen in Kurve 1 besonders aufgezeichnet. Wie hieran
zu ersehen, liegt ein deutliches Maximum bei dem Capronaldehyd
(C₆-Aldehyd), von Valeraldehyd bis zum Caprinaldehyd sind an-
nähernd gleiche Mengen vorhanden. Butyraldehyd war nur in ge-
ringer Menge anwesend, Aldehyde mit 3 und weniger C-Atomen konn-
ten nicht eindeutig nachgewiesen werden. Ebenso kann genaues
über die Anwesenheit von Aldehyden mit einer C-Zahl von 11 und
höher nicht ausgesagt werden, da bei der Destillation eine teil-

weise Kondensation, Polymerisation und Verharzung eingetreten war. Die Anwesenheit von C₁₁- und C₁₂-Aldehyden ist aber sehr wahrscheinlich.

In Tab. 1 sind die N.Z., V.Z. und C.O.Z. angegeben, ferner die Dichte und die Jodzahl. Letztere ist in allen Fällen 0, ungesättigte Aldehyde sind somit nicht vorhanden. Das Vorliegen einer N.Z. dürfte durch eine teilweise Autoxydation der Aldehyde zu erklären sein. Das Auftreten einer V.Z. ist auf den ersten Blick etwas überraschend, da durch die Sulfitwaschung Ester nicht mit in das vorliegende Reaktionsprodukt gelangen konnten. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß der Alkaliverbrauch bei der "N.Z." auf eine Art Cannizzaro'scher Reaktion zurückzuführen ist. Nimmt man an, daß die N.Z.-wert ursprünglich 30.Z.-Werte gewesen sind und addiert daher beide Zahlen, müßte man wenigstens annähernd die theoretische N-Zahl des der jeweiligen Siedelage entsprechenden Aldehyds erreichen. Dieses ist aber nur in einigen Fällen angenähert der Fall. Da auch die Dichten etwas geringer sind als im allgemeinen in der Literatur angegeben, müssen noch geringe Mengen anderer Verbindungen mit in das vorliegende Produkt gelangt sein. Zur Feststellung dieser Verunreinigungen waren allerdings die zur Verfügung stehenden Mengen nicht ausreichend. Daher kann über die Art und Struktur dieser Substanzen auch nichts Näheres ausgesagt werden. Es sei noch erwähnt, daß die Literaturangaben über die gekettigen Aldehyde starke Abweichungen voneinander zeigten, über verzweigte Aldehyde fehlten eindeutige Angaben fast gänzlich.

Der Rückstand der Sulfitwaschlaugen (300 ccm) wurde zur Extraktion der vorhandenen Säuren dreimal mit 100 ccm 15%iger Natronlauge kurz erhitzt, um die vorhandenen Ester zu verseifen, anschließend wurde im Scheidetrichter vom restlichen Benzin abgetrennt. Das Benzin wurde noch dreimal mit je 100 ccm Wasser ausgewaschen. Die Waschwässer wurden zu den Laugen hinzugegeben. Nach dem Ansäuern mit überschüssiger Schwefelsäure wurden die vorhandenen Säuren mit Äther erschöpfend extrahiert. Auf diese Weise konnten aus 300 ccm 38 ccm eines Säuregemisches isoliert werden.

isoliert werden. Diese 38 ccm wurden in einer kleinen Kolonne fraktioniert destilliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

Auch hier wurde gefunden, dass ungesättigte Säuren praktisch nicht vorhanden sind wie die geringen Jodzahlen eindeutig beweisen. Nach der vorhandenen N.Z. ist die Anwesenheit der C₆-Säure (Capronsäure) in der Fraktion von 195 - 215°C und der C₇-Säure (Mantonsäure) als gesichert anzusehen. Von beiden Säuren wurden die Bleisalze hergestellt und deren Schmelzpunkt bestimmt, der mit den Literaturangaben befriedigend übereinstimmt. Beide Säuren stellten mengenmäßig den weitaus größten Anteil der vorhandenen Säuren überhaupt dar. Im Vorlauf von 185 - 195°C siedend ist die Anwesenheit der Valeriansäure wahrscheinlich trotz der etwas zu niedrigen Neutralisationszahl. In dem Rückstand über 240°C siedend konnten geringe Mengen der Caprylsäure nachgewiesen werden. Die eindeutige Identifizierung weiterer Säuren gelang infolge der geringen Menge des vorhandenen Rückstandes nicht. Es sei noch bemerkt, dass die Destillation des Säuregemisches bei Normaldruck vorgenommen wurde. Die V.Z.-Werte, die ebenfalls von den voranstehenden Fraktionen bestimmt wurden, waren fast den N.Z.-Werten gleich, Ester demgemäß nicht vorhanden.

Nachdem die Fraktion auf diese Weise weitgehend von den vorhandenen Aldehyden und restlos von den vorhandenen Säuren befreit worden war, hinterblieb ein Rückstand, der immer hin noch eine CC-Zahl von 60 besaß, während N.Z., V.Z. und B-Zahl praktisch gleich 0 waren. Um Näheres über die noch vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen aussagen zu können, wurde auch dieser Anteil fraktioniert. (s. Tab. 3)

Wie ersichtlich handelt es sich um ein im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen und Aldehyden bestehendes Gemisch. Die geringen Jodzahlen zeigen, dass auch im reinen Benzolanteil die Anwesenheit ungesättigter Verbindungen nur gering ist. Erhebliche Mengen von Aldehyden sind in den mittleren Fraktionen enthalten, worauf die recht beträchtliche CC-Zahl und erhöhte Dichte hinweisen. Das Vorliegen einer N.Z. kann

auch hier mit einer teilweisen Luftoxydation erklärt werden. Eigentümlich war, daß es nicht gelang, aus den Fraktionen der Tabelle 3 die Aldehyde als Hydroxylamin- oder Phenylhydrazin-Derivate abzuscheiden und zu identifizieren. Es konnten nur ölige Produkte erhalten werden. Die Annahme ist nicht von der Hand zu weisen, daß im Gegensatz zur reinen Aldehydfractionen, in der praktisch nur gradkettige Aldehyde vorhanden waren, hier ein Gemisch von evtl. verzweigten Aldehyden vorliegt, deren Trennung infolge der geringen Substanzmengen allerdings nicht möglich war. Bei einigen Fraktionen wurde versucht, durch Oxydation mit Perhydrol zu der entsprechenden Säure zu gelangen, um diese näher zu untersuchen. Befriedigende Ergebnisse wurden auch hiermit nicht erzielt, die isolierten Kupfer- und Bleisalze ergaben bei der Veraschung nicht die theoretischen Rückstandswerte, auch der Schmelzpunkt der Bleisalze lag tiefer als zu erwarten war. Außerdem schmolzen die Verbindungen unscharf.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Synthese von ungesättigten sauerstoffhaltigen Verbindungen auf der Wege einer Kohlenoxydhydrierung in flüssiger Phase unter Zusatz von Acetylen bei hohem Druck unter Anwendung von Fischerkontakt als noch nicht gelungen anzusehen ist. Weitere Versuche müssen einer späteren Zeit vorbehalten bleiben. In nächster Zeit soll noch über analoge Versuche, die bei allerdings viel tieferen Drucken gefahren worden sind, näher berichtet werden.

4 Anlagen.

000863

Tabelle 1

Konstanten aus den Bisulfitwaschungen regenerierten Aldehyd-
fraktion.

<u>Siedebereich</u>	<u>CO-Zahl</u>	<u>N. Z.</u>	<u>V.Z.</u>	<u>J.Z.</u>	<u>D₂₀</u>
bis 90°	107	73	87	5	0,910
90 - 112°	124	46	54	2	0,892
112 - 143°	237	26	34	0	0,88
143 - 163°	177	59	74	0	0,882
163 - 178°	150	120	142	0	0,886
178 - 193°	148	150	176	0	0,88
193 - 215°	154	165	193	0	0,882
Rückstand	45	58	83	0	0,896

Die Bestimmung obenstehender Konstanten konnte erst einige Zeit nach der Fraktionierung in Angriff genommen werden. Bei einer etwa 3 Wochen später vorgenommenen Kontrolle wurde ein Ansteigen der Dichte bei sämtlichen Fraktionen ferner eine erhöhte N.Z. dagegen eine geringere CO.Z. festgestellt. Auch hierdurch dürfte bewiesen sein, daß das Vorliegen einer N.Z. in der Aldehydfraktion wohl ausschließlich auf den Einfluß des Luftsauerstoffs zurückzuführen ist, der, wie auch in der Literatur bekannt, die normalen gradkettigen Aldehyde ziemlich leicht zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert.

Tabelle 2

Fraktionierung der aus den Alkaliwaschlaugen durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ätherextraktion zurückgewonnenen Carbonsäuren.

<u>Siedebereich</u>	<u>N.Z.</u>	<u>V.Z.</u>	<u>J.Z.</u>
185 - 195°	381	391	7
195 - 215° (Capronsäure)	423	433	3,4
215 - 240° (Unanthsäure)	383	397	4,3
Rückstand	216	258	-

Die Capronsäurefraktion betrug anteilmäßig etwa 30 %, der Unanthsäureanteil ca. 32 %.

Tabelle 3

Fraktionierung des Benzinrückstandes mit einer CO-Zahl = 60
nach der Auswaschung der Säuren mit Alkali.

Siedebereich	Anteil in Vol.%	D ₂₀	CO.Z.	OH.Z.	N.Z.	V.Z.	J.Z.
bis 75°	6,4	0,673	21	-	-	-	-
75 - 90°	26,5	0,678	12	-	-	-	27
90 - 110°	11,4	0,699	45	-	-	-	21
110 - 130°	6,7	0,737	96	-	-	-	14
130 - 140°	3,3	0,767	138	60	60	86	-
140 - 160°	6,0	0,794	175	64	75	103	19
160 - 180°	4,0	0,815	168	23	41	76	7,4
180 - 190°	2,4	0,826	146	68	56	96	-
190 - 210°	5	0,833	146	46	12	42	-
210 - 230°	6,0	0,845	145	47	14	42	5,1
230 - 250°	5,7	0,857	140	37	16	49	-
250 - 260°	5,4	0,872	114	49	20	56	-
Rückstand	10,9	0,928	38	48	10	33	-

Warum die oberhalb 140° siedenden recht beträchtlichen Aldehydmengen (siehe CO-Zahlen) nicht mit Bisulfit zu extrahieren waren, konnte nicht geklärt werden. Der Nachweis auf Ketone verlief negativ. Ungesättigte Bestandteile waren, wie ersichtlich, auch im Rückstand nur in geringem Maße vorhanden. Die Säuren dürften auch hier durch Luftoxydation aus den Aldehyden entstanden sein. Bezüglich der recht beträchtlichen OH-Zahlen bleibt nur die Erklärung, daß sich durch Aldolkondensation Oxyaldehyde gebildet haben, deren OH-Gruppe mit Essigsäureanhydrid acetyliert werden kann, da das Ausgangsprodukt für die voranstehende Versuchsreihe nur eine OH-Zahl von 7 besaß. Was die V.Z. anbelangt, so könnte hier eine unvollkommene Verseifung bei der Alkaliauswaschung als Erklärung dienen, wenn auch hier eine Cannizzaroreaktion mit Alkali nicht ausgeschlossen ist.