

HAUPTLABORATORIUM
B. 309

Leuna Werke, 25. Februar 1942

3041-2

30/4.02

200000015

Dr. Eckhardt

Über die Reaktionsprodukte des Oxo-Verfahrens

200000016

Inhalt

	Seite
Einleitung	2
I. Versuche am Iso-hexylen	3
a) Untersuchung der niedrigsiedenden Reaktionsprodukte	3
b) " " des mittleren Siedebereichs	4
c) " " des Hochsiedenden	5
d) Versuche mit Iso-hexylen bei Gegenwart von Methanol	6
e) Zusammenstellung der isolierten Stoffe	6
II. Versuche mit Cyclohexen	6
a) Untersuchung der unter 20° siedenden Produkte	7
b) " " " hochsiedenden Stoffe	7
c) Zusammenfassung der Reaktionsprodukte des Cyclohexens	8
III. Versuche mit Dodecylen	8
IV. Zusammenfassung	9
V. Untersuchung von technischen Olefinen	10
a) Versuche mit M ₄ -Olefin	11
b) Versuche mit Ruhrchemie-Kräckelölefinen	11
c) Versuche mit Leuna-KWSy-Produkt	12
VI. Waschtechnische Anwendung der nach dem Oro-Verfahren gewonnenen Alkohole	15
Zusammenfassung	17

200000017

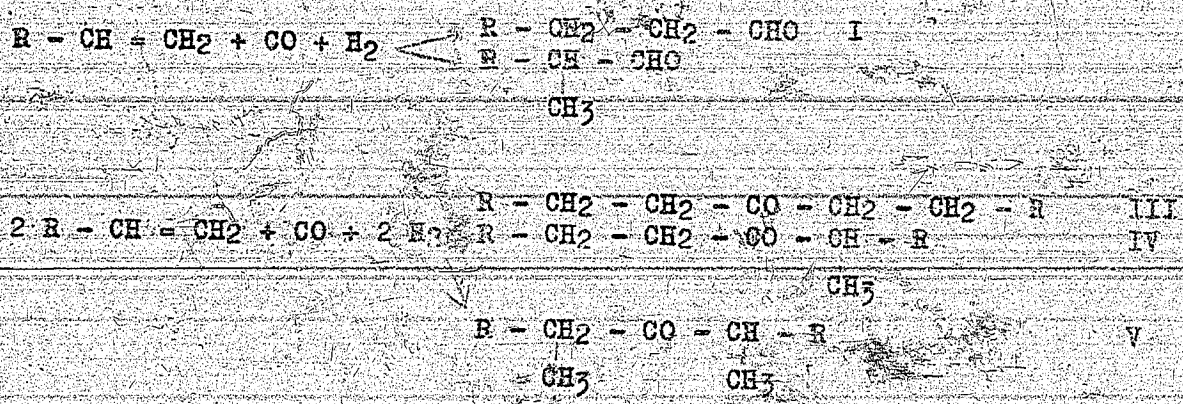
Aus den Arbeiten der Ruhrchemie A.G. war bekannt geworden, daß bei Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine¹⁾ bei Anwesenheit bestimmter Katalysatoren sowie erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur Aldehyde entstehen, die noch von einer Reihe anderer Reaktionsprodukte begleitet werden. Diese neuartige Reaktion sollte in Zusammenarbeit mit der I.G. Farbenindustrie zu einem technischen Verfahren, dem Oxo-Verfahren, ausgebaut werden. Es war daher notwendig, zu einer genaueren Kenntnis über den Verlauf der Oxo-Reaktion zu kommen, wozu die an einigen definierten Olefinen durchgeführten und im folgenden beschriebenen Produktstudien dienen sollten.

Theoretisch sind folgende Möglichkeiten einer Reaktion gegeben:

A) Zwischen Olefinen, CO und H₂

a) Primäre Reaktionsprodukte

Aldehyde und Ketone:



b) Sekundäre Reaktionsprodukte

Die Aldehyde können weiter in Säuren, Alkoholen und Estern (durch saure Umlagerung) umgewandelt werden. Außerdem ist mit der Bildung von Polymerisations und Kondensationsprodukten zu rechnen.

B) Zwischen Olefin und CO

Bei Anwesenheit von H₂O ist in Analogie zu A) die Bildung von Säuren möglich.

C) Zwischen Olefinen und Wasserstoff

Es wäre die Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe oder von Produkten der Fischer-Synthese denkbar, doch wurde eine solche unter den herrschenden Bedingungen nicht beobachtet.

D) Zwischen CO und Kontakt: Karbonylbildung

Für die Produktstudien standen die Olefine: 2-Methyl-penten (1) (Iso-hexylen), Dodecylen (1), n-Oktohexen zur Verfügung. Sie wurden mit CO und H₂

¹⁾ S. Arbeitsvorschrift der Ruhrbenzin A.G., mitgeteilt am 14.2.1940.

ungesetzt (Genauere äußere Bedingungen siehe in dem in Vorbereitung befindlichen Bericht von Dr. Gemäßner), das Reaktionsprodukt wurde vom Katalysator abfiltriert und anschließend mit einer 5%igen wässrigen Schwefelsäure gewaschen, um das aus dem Katalysator stammende Kobaltcarbonyl zu zerstören.

Das so gereinigte Produkt wurde einer mehrfachen fraktionierten Destillation unterworfen und die einzelnen Fraktionen wurden durch ihre physikalischen Daten, sowie durch eine eingehende analytische Untersuchung charakterisiert. Es sei jedoch hier bemerkt, daß die analytischen Kennzahlen der Aldehyde leicht zu Mißdeutungen Anlaß geben können. So z.B. fallen die Carbonylzahlen oft zu niedrig aus. Unföge Cannizzaroseher Umlagerung zeigen die Aldehyde stets erhebliche Verseifungszahlen. Auch Brom wird beim Arbeiten nach der Methode von Winkler von Aldehyden in erheblichem Maße¹⁾ aufgenommen. Da Benzaldehyd nur eine sehr kleine Bromzahl zeigt, ist es wahrscheinlich, daß diese Bromaufnahme der aliphatischen Aldehyde sowie des Hexahydro-benzaldehyds auf die Enolform der Aldehyde zurückzuführen ist.

Soweit einzelne Stoffe aus dem Reaktionsgemisch des Oxo-Verfahrens isoliert werden konnten, wurden sie nach Möglichkeit durch Derivate charakterisiert.

I. Versuche am Iso-hexylen (2-Methyl-pentan-1)

Bei geeigneter Fahrweise im Autoklaven erhält man aus Iso-hexylen neben geringen Mengen nicht umgesetzten Olefin bis zu 75% niedrigsiedende Produkte²⁾ (Kp. < 200°/760 mm). Bei langer Verweilzeit steigt jedoch der Anteil des hochsiedenden Rückstands (Kp. über 200°) bis auf 50% an.

a) Untersuchung der niedrigsiedenden Produkte

Man erhält bei der drucklosen fraktionierten Destillation an der Widmerkolonne neben einem geringen Verlauf (Ausgangsmaterial) eine einheitliche, zwischen 140° und 143° siedende, farblose Flüssigkeit von unangenehm ranzigem Geruch. Sie wurde als 3-Methylhexanal (β-Methyl-capronaldehyd) erkannt und stellt ein Hauptprodukt der Oxo-Reaktion dar.

3-Methyl-hexanal³⁾

Sp₇₅₅ : 142-143° : Gef.: 140-143°



d₄²⁰ : 0,8203 : Gef.: 0,820



Carbonylzahl: 492 mg KOH/ g Gef.: 457

Semicarbazon:

Sp. 109-110°³⁾

Gef.: 108-110°

Analyse: C₈H₁₇ON₃ : Ber.: C 56,01% : H 10,01% : N 25,98%

Gef.: 56,60% : 9,65% : 25,29%

Darstellung in üblicher Weise durch Kochen mit einer wässrig-alkoholischer Lösung von Semicarbazid-hydrochlorid und K-acetat. Das Semicarbazon bildet farblose Blättchen, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; merklich löslich in Wasser. Es wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

1) Etwa 0,6-0,8 Mol Br₂ pro Mol Aldehyd

2) Mit dem Iso-hexylen wurden seinerzeit noch keine systematischen Versuche zur Erzeugung großer Ausbeuten unternommen.

3) Bull. Soc. Belg. 33, 495-504. (1924)

200000019

2,4-Dinitro-phenyl-hydraxon: Goldgelbe Blättchen aus Chloroform-Methanol.
FP 61°.

Ein Anhalt für die Bildung des isomeren Aldehyds (2,6-Dimethyl-pentanal.
Bisher unbekannt) in merklicher Menge ist nicht gegeben. Ein Vergleich der
Siedepunkte der entsprechenden C6-Aldehyde läßt erwarten, daß er etwa 15°
tiefer liegen würde, als der β-Methyl-capron-aldehyd. Da aber die Siedekur-
ven alle jeweils sofort auf 140° ansteigen, ist mit seiner Existenz im Reak-
tionsgemisch nicht zu rechnen. Eine Erklärung für das Auftreten nur einer
der beiden möglichen isomeren Formen bietet die zur Doppelbindung 4-ständige
Methylgruppe im Isohexylen, die eine gewisse sterische Hinderung ausüben
kann.

Bei sorgfältiger Destillation läßt sich im Siedebereich 155-175° in gerin-
ger Menge der zugehörige Alkohol: 3-Methyl-hexanol (Kp 168-170°; $d_{20} = 0,827$)
nachweisen.

Gef.: Kp 165-172° $d_{20} = 0,827$ OHZ : 362 mg KOH/g ~ 75 /d.Th. (Auf eine
Reindarstellung der Substanz wurde verzichtet)

Die Fraktionen um 200° reagieren stark sauer. Durch Ausschütteln mit Lauge
läßt sich in folgender Weise die β-Methylcapronsäure isolieren:

$C_7H_{14}O_2$:	Kp: 212-213°	Gef.: 212-214°
	$d_{20} = 0,918$	" : 0,915
	Säurezahl: 432 mg KOH/g	" : 414-430

Die Säure ist als sekundäres Reaktionsprodukt anzusehen, da der Aldehyd
sehr empfindlich gegen Oxydation ist.

b) Untersuchungen im mittleren Siedebereich (120-200°/20 mm)

Bei 255-260° (136-138°/15 mm) wurde eine einheitlich siedende Substanz mit
hoher Carbonylzahl (> 200 mg KOH/g) aufgefunden. ($d_{20} = 0,847$, Mol.Gew. 204)

Sie zeigte gegenüber einer ammoniakalischen Silbernitratlösung sowie gegen-
über Fuchsinachweiliger Säure nur eine schwache Aldehydreaktion. Ein Oxim
oder Semicarbazon war nicht kristallisiert zu erhalten, dagegen bildet die
Substanz ein gut kristallisiertes 2,4-Dinitro-phenylhydraxon.

Darstellung

2 g Substanz 30 Minuten kochen mit einer Lösung von 3 g 2,4 Dinitro-phenyl-
hydrazin und 3 com HCl konz. in 150 com Alkohol. Nach Erkalten abfiltrieren.

Aus Chloroform-Methanol umkristallisiert bildet es orange-rote Nadeln vom
FP 143°.

Es ist anzunehmen, daß in dieser Substanz das aus 2 Molekülen Clafin und
H₂ mit einem Molekül CO gebildete C13-Keton (2,8-Dimethyl-undecan-6) vor-
liegt, in dem noch geringe Mengen C14-Aldehyd (Aldol des C7-Aldehyds) enthal-
ten sind.

Analyse: $C_{13}H_{26}O$ Ber.: C 78,75 % H 13,10 %

Gef.: 78,73 % 12,45 %

Die Beimengungen von Aldehyd lassen sich mit Luft oxydieren und die Säure
abtrennen. Das so gereinigte Keton zeigt keine qualitativen Aldehydreak-
tionen mehr.

Wird das Iso-hexylen sehr lange im Autoklaven umgesetzt, so findet man im höher siedenden Teil viel mehr Aldehyd. Eine Trennung von C₁₃-Keton und C₁₄-Aldehyd war dabei nicht möglich. (Auch Chromatographieren der Dinitrophenylhydrazone versagte)

Durch Einleiten von Luft wurde der Aldehyd größtenteils oxydiert und die entstandene Säure abgetrennt. Sie erwies sich als nicht einheitlich. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch zwischen einer C₁₄-Oxy-Carbonsäure I mit einer ungesättigten C₁₄-Säure II vor. Die Oxy-carbonsäure I kann durch Oxydation des Aldols des β -Methyl-capromaldehyds entstehen. Durch Wasserabspaltung kann sie in die ungesättigte Form übergehen.

Kp: 270-280°	d ₂₀ = 0,894	I Ber.	0 mg Br ₂ /g
		Bromzahl II "	708 " " /g
		Gef.	34 " " /g
Analyse: C ₁₄ H ₂₈ O ₃ (I)	Ber: C 68,79% H 11,56%	Säurezahl: Ber.	231 mg KOH/g
C ₁₄ H ₂₆ O ₂ (II)	74,27% 11,53%		247 " " "
	Gef. 67,8 % 11,2 %	Gef.	239 " " "

Es überwiegt also der Anteil der C₁₄-Oxy-carbonsäure I

c) Untersuchung der hochsiedenden Rückstände

Bei langer Verweilzeit im Autoklaven erhält man beträchtliche Mengen von Produkt, dessen Siedepunkt oberhalb 160° bei 1 mm Hg liegt. Es liegt als ein braunes und zähes Öl vor.

Analytische Daten: Kp 160-240° / 1 mm d₂₀ = 0,860-0,900

C: 77-79% H: um 12,5%

Durchschnittliche Säurezahl	:	5 mg KOH/g
" Carboxylzahl	:	25-30 " " "
" Verseifungszahl	:	50-100 " " "
" Hydroxylzahl	:	6-20 " " "
Durchschnittliches Molgewicht	:	270-470 " " "
Durchschnittliche Bromzahl	:	200-220 mg Br ₂ /g

Beim Verseifen des Rückstands mit methylalkoholischer Kalilauge gelang es, neben wenig höhermolekularer Säure hauptsächlich β -Methylcapronsäure zu isolieren. Wegen des hohen Siedebereichs des Rückstands muß sie in diesem also mit höheren Alkoholen (mindestens C₁₄) verestert vorliegen. Es gelang jedoch nicht, diese Alkohole zu isolieren. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß hier ähnliche C₂₁-Ester vorliegen, wie sie von Löwenberg¹⁾ beim Isoheptaldehyd beschrieben wurden.

Säureanhydride liegen im hochsiedenden Rückstand nicht vor, wie der Vergleich der normalen Säurezahl mit der Säurezahl nach Kochen mit Pyridin/Wasser zeigt.

Mit 2,4 Dinitrophenylhydrazin waren keine kristallisierten Derivate zu erhalten. Nach Kochen mit Säure stieg bei den höchsten Fraktionen die Carboxylzahl an. Das deutet daraufhin, daß polymere Aldehyde oder Acetale anwesend sein können.

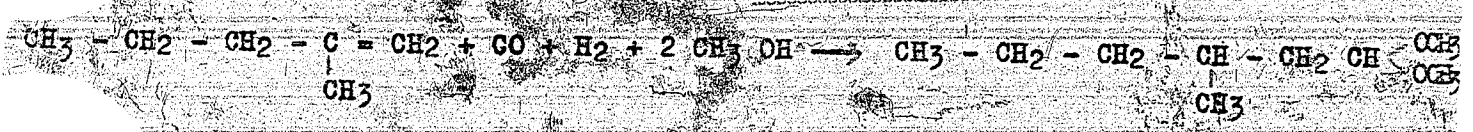
200000021

Da die hochsiedenden Rückstände des Oxo-Verfahrens bisher nur von geringem Interesse sind, und sich der Einsatz weiterer Arbeit nicht lohnen würde, wurden die Versuche zur Ermittlung ihrer Konstitution abgebrochen.

d) Versuche mit Iso-hexylen bei Gegenwart von Methanol (Bildung v. Acetal)

Iso-hexylen wurde mit CO und H₂ bei 350 Atm. und 110° bei Anwesenheit von Methanol behandelt. Es wurde ein Öl von angenehm-blumigen Geruch erhalten. Kp = 176°; d₂₀ = 0,849. Sämtliche chemische Kennzahlen waren nur sehr gering (SZ=0; COZ=0, OYZ=2-6 mg KOH/g; VZ=20 mg KOH/g). Nach Kochen mit alkoholischer Salzsäure konnte eine Carbonylzahl von etwa 130 mg KOH/g festgestellt werden und es gelang aus dieser Lösung das Semicarbazon des β -Methyl-capronaldehyds zu isolieren und identifizieren. Weiterhin konnte durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Jodwasserstoff Jod-methyl erhalten werden und so Methoxylgruppen in der Substanz nachgewiesen werden.

Damit ist sichergestellt, daß es sich um das β -Methyl-capronaldehyd-dimethyl-acetal handelt, das aus Iso-hexylen, CO/H₂ und Methanol entstanden ist.



Das Ergebnis ist von Interesse, da es ein neues Darstellungsverfahren für Aldehydacetale aufzeigt.

e) Zusammenstellung der Stoffe, die nach Einwirkung von CO und H₂ auf Iso-hexylen isoliert bzw. nachgewiesen wurden

1. 3-Methyl-hexanal-1 (B-Methylcapronaldehyd)	Kp 140-143°
C ₇ H ₁₄ O	Semicarbazon Kp 109-110°
	2,4 Dinitrophenylhydrazon Fp 61°
2. 3-Methyl-hexanol-1	Kp 168-170°
C ₇ H ₁₆ O	
3. 3-Methyl-capronsäure	Kp 212-213°
C ₇ H ₁₄ O ₂	
4. 2,8-Dimethyl-undecanon-6	Kp 136-138°/13 mm
C ₁₃ H ₂₆ O	
5. C ₁₄ -Aldehyd	
6. C ₁₄ -carbonsäure	Kp 270-280°
7. Höhere Ester der B-Methyl-capronsäure	
8. B-Methylcapron-aldehyd-dimethylacetat	Kp 176°

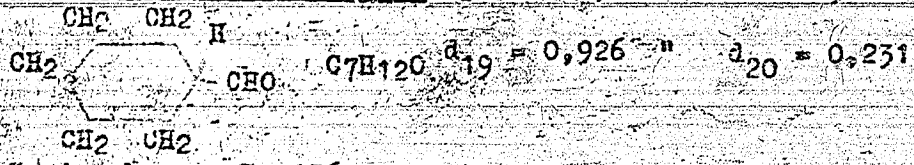
Versuche mit Cyclo-hexen

Für Produktstudien erweist sich das Cyclohexen insofern gut geeignet, als es hierbei ausgeschlossen ist, daß die Anlagerung zu 2 isomeren Aldehyden führt, wie es bei den aliphatischen Olefinen der Fall ist. Bei der Aufarbeitung konnte die Säurewäsche zur Carbonylzerstörung nicht angewandt werden, da das Hexahydro-benzaldehyd sehr säureempfindlich ist. Es wurde daher das Reaktionsprodukt noch im Autoklaven kurz nachhydriert. Ein Teil des Aldehyds geht dabei allerdings in Alkohol über.

a) Untersuchung der unter 200° siedenden Anteile

Die niedrigsiedenden Reaktionsprodukte, die bei gutgeleiteten Umsatz bis zu 90 % des Produkts betragen, werden an einer Wiemer-Kolonne sorgfältig fraktioniert. Es gelingt dabei, den Hexahydro-benzaldehyd und den Hexahydro-benzylalkohol zu trennen und zu isolieren.

Hexa-hydro-benzaldehyd¹⁾: Kp 161-163° Gef.: 160-163°



Semicarbazon: Fp 176° Gef. Fp 175°

Darstellung in üblicher Weise durch Kochen mit Semicarbazid-hydrochlorid + Kaliumacetat in alkoholischer Lösung. Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen.

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$: Ber. C 56,76 % H 8,94 % N 24,83 %
 Gef. 56,92 % 9,27 % 25,69 %

2,4 Dinitrophenyl-hydrason Fp 173°

Darstellung 2 ccm Aldehyd werden mit einer Lösung von 3 g Dinitrophenyl-hydrasin in 150 ccm Alkohol + 5 ccm konz. Salzsäure 15 Min. am Rückfluß gekocht. Der ausgefallene Niederschlag wird nach Erkalten abfiltriert. Aus Chloroform-Methanol kristallisiert das Dinitro-phenylhydrason in gelben Blättchen.

Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$: Ber. C 53,38 % H 5,51 % N 19,16 %
 53,44 % 5,52 % 19,28 %

Hexahydro-Benzylalkohol Kp 181° Gef. 180-182°

$d_{20} = 0,940$ Gef. 0,931
 Gef.: OHZ = 430 mg KOH/g 66 % d. Th.

3,5 Dinitrobenzoat

Darstellung. 2 g Alkohol gelöst in 20 ccm Pyridin werden mit einem Überschuß Dinitrobenzoylchlorid über Nacht bei 20° stehen gelassen, mit 100 ccm Wasser versetzt und abfiltriert. Aus Methanol-Wasser kristallisiert das Dinitrobenzoat in langen farblosen Nadeln.

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$: Ber. C 54,41 % H 5,33 % N 9,63 %
 Gef. 54,57 % 5,50 % 9,69 %

Das gut kristallisierte Derivat eignet sich vorzüglich zum Nachweis des Alkohols in Gemisch mit anderen Stoffen.

b) Untersuchung der hochsiedenden Produkte

Der über 200° siedende Rückstand enthält in grösserer Menge als einheitlich siedende Substanz den

Dimeren Hexahydro-benzaldehyd: Kp₁₁ = 151°¹⁾ Gef. Kp₁₇ 153-157°

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$: $d_{20} = 0,936$ Mol. Gew. = 200

Die analytischen Kennzahlen waren außer der Bromzahl alle nur sehr klein.

Die Identifizierung erfolgte durch Kochen mit salzsaurer alkoholischer 2,4-Dinitro-phenylhydrazinlösung. Durch die Säure wird die dimere Verbindung gespalten und man erhält das Dinitro-phenylhydrazon des monomeren Aldehyds, das durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Da festgestellt werden konnte, daß auch der "Trimere Aldehyd" sich in analoger Weise zerlegen und nachweisen läßt, wurden auch die um 200° bei 1 mm siedenden Teile des Rückstands mit Dinitrophenylhydrazin und Salzsäure behandelt. Es fiel ein schmutzgelbes Dinitro-phenylhydrazon vom FP 130-142° aus, das sich durch Umkristallisieren nicht reinigen ließ. Es gelang jedoch, daraus durch Adsorption an Aluminiumoxyd (standardisiert nach Brockmann) und Eluieren mit Benzin-Benzol das reine Dinitrophenylhydrazon des monomeren Aldehyds abzutrennen und zu identifizieren. Dadurch wurde auch in den höchst siedenden Rückständen, "polymerer Hexahydrobenz-aldehyd" (wahrscheinlich trimerer Aldehyd) nachgewiesen. Unter günstigen Umständen gelang es bei einigen Versuchen trimeren Hexahydro-benzaldehyd direkt kristallisiert aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen. Aus Essigester umkristallisiert bildet er kleine Nadeln vom FP 202° (s. Beilstein).

Hexahydro-benzoesäure-hexahydro-benzylester

Die Fraktion vom Kp 165-178°/17 mm hatte eine besonders hohe Verseifungszahl: 94 mg KOH/g (Das entspricht 35/v. C₁₄-Ester). Sie wurde daher mit 5 %iger methanolischer Kalilauge verseift. Dabei konnte Hexahydro-benzoesäure isoliert werden. Kp 233-235°, $d_{20} = 1,01$, SZ ~ 430 mg KOH/g. Das Neutralöl wurde destilliert. Aus der Fraktion 170°-190° konnte das 3,5-Dinitrobenzoat des Hexahydro-benzylalkohols vom FP 93-94° erhalten werden. Dadurch ist das Vorkommen des Hexahydrobenzoesäure-hexahydrobenzylesters sicher nachgewiesen. Die Fraktion 165-178°/17 mm enthält neben dem C₁₄-Ester noch "dimeren Hexahydro-benzaldehyd."

Auch die Fraktionen vom Kp 190-240°/1 mm haben eine hohe Verseifungszahl. Es gelang jedoch nicht, daraus definierte Substanzen zu gewinnen.

c) Zusammenfassung der Reaktionsprodukte des Cyclohexans

1. Hexahydro-benzaldehyd: Kp 160-163°
Semicarbazon FP 175°; 2,4 Dinitro-phenylhydrazon FP 173°
2. Dimerer Hexa-hydrobenzaldehyd Kp₁₇ = 153-157°
3. Trimerer " " " " FP = 202°
4. Hexahydro-benzyl-alkohol Kp 180-182°
3,5-Dinitro-benzoat FP 93-94°
5. Hexa-hydrobenzoesäure-hexahydrobenzylester

III. Versuche mit Dodecylen (-1)

Dodecylen wird unter den gleichen Bedingungen wie das Iso-hexylen der Croreaktion unterworfen zur Entfernung von Co-Carbonyl mit Schwefelsäure gewaschen und im Vakuum fraktioniert destilliert. Man erhält als Hauptreaktionsprodukt eine farblose Flüssigkeit vom Kp₁₂ = 136-138°, $d_{20} = 0,826-0,828$. GGZ = 224 mg KOH/g. Sie wird als Tridecanal (1) erkannt und durch das Oxim vom FP 80° identifiziert. Es wird in üblicher Weise mit Hydroxylamin-hydrochlorid und K-acetat dargestellt und kristallisiert aus gekühltem Methanol in farblosen Blättchen.

Analyse: $C_{13}H_{27}NO$ Ber.: C 73,16% H 12,76% N 6,56%
 Gef.: 72,78% 12,75% 7,56%

2,4 Dinitro-phenylhydrazon: Fp 71° . Gelbe Blättchen aus Chloroform-Methanol.

Aus den Siedekurven ist zu schließen, daß auch der isomere Aldehyd, Methyl-dodecanal, im Reaktionsgemisch enthalten ist, doch weicht die geringe Differenz der Siedepunkte nicht zu einer Trennung der Isomeren aus.

Im höher siedenden Anteil konnte Tridecansäure (Kp = $176-180^\circ$, Säurezahl: Ber.: 262 mg KOH/g, Gef.: 247 mg KOH/g) nachgewiesen werden.

Bei längerem Stehen kristallisiert aus den um $250^\circ/1$ mm siedenden Fraktionen eine farblose Substanz aus, die aus Alkohol umkristallisiert wird. Fp 66° .

Sie gibt mit Na-sulfit eine Additionsverbindung. Mit fuchsinschwefliger Säure und ammoniakalischer Silbernitratlösung ist keine Aldehydfarbreaktion zu merken. Vermutlich liegt das (bisher noch nicht beschriebene) C_{25} -Keton vor, das aus 2 Molekülen Dodecylen mit 1 Mol CO entstehen kann.

Analyse: $C_{25}H_{50}O$: Ber.: C 81,96% H 13,77%
 Gef.: 82,87% 14,00%

Mol-Gew. (nach Rast) Ber.: 366, Gef. 352.

Zur Klärung der Frage wurde Tridecyl-aldehyd mit Kaliumpermanganat zur Säure oxydiert und diese durch Erhitzen auf 270° mit Fe-Pulver ketonisiert.

Das erhaltene Keton zeigte die gleichen Kristall- und Löslichkeitseigenschaften wie der oben beschriebene Stoff; der Schmelzpunkt lag aber bei 72° . Untereinander gaben die Proben keine Schmelzpunktsdepression. Es erscheint damit sicher, daß die isolierte Substanz tatsächlich das C_{25} -Keton ist. Der niedriger Schmelzpunkt ist durch eine geringe Beimengung von Isomeren oder evtl. auch höhermolekularen Kondensationsprodukten des Tridecans leicht zu erklären.

Das Dodecylen liefert außer den oben beschriebenen Stoffen noch einen Rückstand in Gestalt eines zähen braunen Öls, das bei 250° und 1 mm Druck nicht mehr destillierbar war. Er hatte ein mittleres Mol-Gew. von 700. Er wurde nicht weiter untersucht.

Zusammenstellung der Reaktionsprodukte des Dodecylens

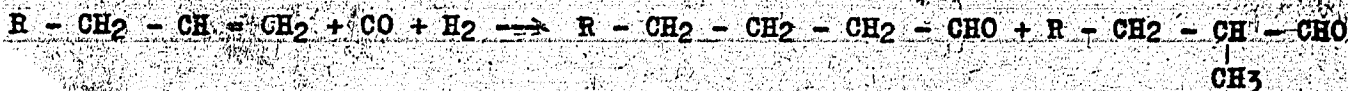
Tridecanal-(1) : Kp₁₃ = $136 - 138^\circ$
 Tridecylsäure : Kp₁₃ = $176 - 180^\circ$
 Keton $C_{25}H_{50}O$: Fp = $66 - 72^\circ$

IV. Zusammenfassung der Versuche zur Konstitutionsermittlung der Reaktionsprodukte des Oro-Verfahrens

Die Untersuchungen über die Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck unter Anwesenheit bestimmter Katalysatoren haben folgende Reaktionsprodukte nachweisen lassen.

A) Primäre Reaktionsprodukte:

1) Aldehyde:



2) Ketone:



B) Sekundäre Reaktionsprodukte

1) Alkohole $R - CH_2 - CH_2 - OH$

2) Säuren $R - CH_2 - CH_2 - COOH$

3) Ester aus 1+2 (Durch Cannizzarische Umlagerung der Aldehyde entstanden)

4) Höhermolekulare Ester

5) Kondensations- und Polymerisationsprodukte der Aldehyde

C) Bei Gegenwart niedermolekularer Alkohole (z.B. CH_3OH) werden auch Acetale erhalten.

D) Eine Hydrierung der Olefine oder ein Umsatz zwischen CO und H_2 nach Fischer wurde nicht beobachtet.

V. Anwendung des Oxo-Verfahrens auf Olefine der Kettenlänge $C_{12}-C_{18}$

Nachdem der prinzipielle Verlauf der Oxo-Reaktion an einigen definierten Olefinen mittlerer Kettenlänge geklärt worden war, wurde sie auf einige technische Olefine übertragen, die auch in größerem Maßstab zugänglich waren. Es wurden dazu eingesetzt M_4 -Olefin (Mischpolymerisat aus Iso-hexylen + heptylen) Ruhrchemie Krackolefin und synthetische Olefine, die nach dem Synthol-Verfahren aus CO und H_2 erhalten wurden (Leuna KWSy-Produkt). Diese Rohstoffe waren natürlich keine einheitlichen Körper. Sie wurden vor ihrem Einsatz für das Oxo-Verfahren in einzelne 10-20°-Fraktionen zerlegt. Dieses war notwendig, um das nicht reaktionsfähige Neutralöl von den Oxo-Produkten nach der Reaktion mit CO/H_2 durch Destillation noch trennen zu können. Bei den eingesetzten Kettenlängen von $C_{12}-C_{18}$ beträgt die Differenz der Siedepunkte des Ausgangsmaterials und der Aldehyde bzw. Alkohole, die daraus durch Anlagerung von CO und H_2 entstehen, etwa 30-40°. Der Olefingehalt der eingesetzten Fraktionen war wechselnd, z.T. enthielten sie auch noch sauerstoffhaltige Verbindungen. Die Untersuchungen der technischen Olefine dienten vor allen folgenden Zielen:

a) Synthetischen Versuchen zur Verbesserung der verfahrenstechnischen Seite des Oxo-Verfahrens (Verbesserung der Katalysatoren), sowie Übertragung der Versuche in ein halbertechnisches und größeres Ausmaß. (Siehe Bericht von Dr. Gemäßner)

b) Prüfung der Reaktionsprodukte auf ihre wirtschaftliche Verwendbarkeit. Die Oxydation der Aldehyde zu Fettsäuren und Seifen, sowie eine anderweitige Verwendbarkeit der Aldehyde wurde vorläufig noch nicht intensiv untersucht. Eingehender wurden dagegen die nach dem Oxo-Verfahren zugänglichen Alkohole bearbeitet, die in die entsprechenden Natriumalkoholsulfate überführt wurden. Da zu erwarten war, daß letztere gute Waschmittel abgeben würden, fand eine genaue Untersuchung der kapillarchemischen Eigenschaften statt, die im Laborbericht Nr. 133 des Versuchslabors von Dr. Asinger, Dr. Eckhardt und Dr. Ebeneder niedergelegt ist (Jan. 1941).

Die Olefinfraktionen wurden in üblicher Weise mit CO und H₂ umgesetzt und es wurden die Aldehyde sofort im Autoklaven mit Wasserstoff nachreduziert (Die Temperatur wird dabei auf 180-190° gesteigert). Dabei wird auch gleichzeitig das aus dem Katalysator stammende Cobaltkarbonyl zerstört. Die Aufarbeitung der Alkohole gestaltet sich im allgemeinen viel einfacher als bei den Aldehyden, da sie viel unempfindlicher sind. Außerdem wird bei der Reduktion im Autoklaven ein großer Teil der sekundären Umwandlungsprodukte der Aldehyde z.B. Säuren, Ester und Polymere wieder in den monomolekulären Alkohol zurückverwandelt. Es verbleiben für den Rückstand lediglich sekundäre Alkohole (aus den Ketonen entstanden) und Reduktionsprodukte der Aldehyde.

Die Abtrennung des Neutralöls (hauptsächlich Paraffinkohlenwasserstoffe) erfolgte durch eine 2-malige fraktionierte Destillation im Vakuum, wobei es gelang, Alkohole von einem Reinheitsgrad von etwa 95-100% zu isolieren.

a) Versuche mit M₄-Olefin

Ein M₄-Olefin, das hauptsächlich aus C₁₂-Kohlenwasserstoff bestand (Mol. Gew. 168; Bromzahl: 1020 mg Br₂/g) wurde mit CO und H₂ umgesetzt, nachhydriert und durch Destillation aufgearbeitet. Neben einem Verlauf von etwa 10% nicht umgesetzten Olefins konnten etwa 50% des Produkts als ein einheitlich zwischen 144 und 150°/17 mm siedender Alkohol isoliert werden. Seine Daten kennzeichnen ihn als ein Tridecanol.

Analyse: C₁₃H₂₈O Ber: C 77,93% H 14,14%
Gef: 78,22% 14,12%

Hydroxylzahl: Ber: 280 Gef: 266 mg KOH/g

Der Rückstand vom Kp 190-235°/1 mm enthält ebenfalls vorwiegend Hydroxylgruppen. Sein Mol. Gew. beträgt etwa 400-450. Als Ausgangsprodukt für Waschmittel hat das M₄-Olefin gar keine Bedeutung. Das aus ihm gewonnene Alkoholsulfat schäumt zwar bereits und ist auch als Netzmittel zu verwenden, doch hat es nur sehr geringe Reinigungskraft, da

- die Kohlenstoffkette noch zu kurz (C₁₃) und
- außerdem verzweigt ist.

b) Versuche mit Ruhrchemie-Krackolefinen

Das Olefingenisch wurde in einer 12 m-Kolonnen (Rücklauf 1:4) fraktioniert und in 10°-Fraktionen zerlegt. Der Olefingehalt wurde sowohl durch die Bromzahl als auch durch Absorption an Phosphor-Schwefelsäure bestimmt. Er nahm von 60% bei dem Vorlauf (Kp < 230°) bis auf 24% bei der Fraktion 290/300° (C_{16/17}) ab. Säuren, Alkohole und Aldehyd sind höchstens in Spuren nachzuweisen.

Die Fraktionen	230 - 240° (C ₁₃)	mit 51% Olefin
	250 - 260° (C ₁₄)	" 46% "
	270 - 280° (C ₁₅)	" 38% "
	290 - 300° (C _{16/17})	" 24% "

wurden der Oxo-Reaktion unterworfen, nachhydriert und durch Destillation im Vakuum aufgearbeitet.

Es wurden dabei einheitliche Alkoholfraktionen erhalten, die völlig farblos waren, keinen unangenehmen Beigeruch aufweisen und nach einigem Stehen kristallisierten.

Die Schmelzpunkte lagen durch das Auftreten des Methylverzweigten Alkohols im Reaktionsprodukt niedriger als bei geradkettigen Alkoholen und waren nicht sehr charakteristisch.

Im einzelnen wurden erhalten:

Olefinfrakt. Kp	C-Zahl		Eigenschaften des Alkohols				
	Olefin	Alkohol	Fp	Kp	OHZ ber.	OHZ erf.	% Alkohol
230 - 240°	13	14	20-25°		262	252	96
250 - 260°	14	15	30-35°	175-190°/20	246	246	100
270 - 280°	15	16	40-45°	200-212°/22	231	211	91,5
290 - 300°	16/17	17/18	53°	215-226°/23	213	201	94,5

Zur Charakterisierung wurden auch einige Dinitrobenzoate dargestellt. (Mit Pyridin und 3,5-Dinitrobenzylchlorid) Sie wurden aus Aceton-Methanol umkristallisiert.

Z.B. aus C14-Alkohol: Dinitrobenzoat : Fp 61 - 62° (I)

" C16 " : " : Fp 61 - 62° (II)

Die Proben I und II ergaben untereinander eine starke Schmelzpunktsdepression, desgleichen Produkt I mit dem Dinitrobenzoat von Cetyl-Alkohol Fp 68°. Letzteres gab dagegen mit II keine Depression. Infolge der uneinheitlichen Zusammensetzung der Alkohole (Isomeren!) erwiesen sich die Schmelzpunkte der Dinitrobenzoate als nicht sehr charakteristisch.

Die hochsiedenden Rückstände aus Crackolefin enthielten vorwiegend ebenfalls Alkohole. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Beim Versuch, die Fraktion 290-300° auf Aldehyd zu verarbeiten, ergab sich eine wesentlich schlechtere Ausbeute und viel hochsiedender Rückstand. Aus den Hauptfraktionen vom Kp 208/217°/22 mm und 218-225°/22 mm wurde ein Oxim vom Fp 83° erhalten.

c) Versuche mit Leuna KWSy Produkt

Das synthetische Olefingemisch (Leuna KWSy Produkt dargestellt aus CO und H₂ mit Fe Kontakt) wurde in einer 12 m-Kolonne (Rückfluß 1:4) in 20°-Fraktionen zerlegt.

Das Produkt enthielt noch Sauerstoff.

Analyse: Fr. 280 - 300° : C 83,66 % H 14,13 % O 2,21 %

Fr. 300 - 320° : 83,85 % 14,08 % 2,07 %

Vergleicht man die Werte mit Cetylalkohol (C₁₆H₃₄O), der einen Sauerstoffgehalt von 6,4 % hat, so erkennt man, daß man im KWSy Produkt mit einem Gehalt von etwa 30 % O-haltigen Verbindungen rechnen kann.

Bei der weiteren Untersuchung wurde gefunden, daß der Gehalt an Säuren und Carbonylverbindungen nur sehr gering ist (<1%), daß aber merkliche Mengen Ester und Alkohol vorhanden sind. Der Alkoholgehalt nahm von 12,6 % in der

Fraktion 200-220° (berechnet auf Nonylalkohol Kp 213°) bis auf 1,9 % in der Fraktion 320-340° (ber. auf Cetylalkohol) stetig ab, während der Gehalt an Ester von 2,4 % in der Fr. 200 - 220° (ber. auf C₁₀-Ester) anstieg bis auf 14,9 % in der Fraktion 300-320° (ber. f. C_{14/15}-Ester).

Der Olefingehalt der Fraktionen lag zwischen 43 und 47 % (Bestimmt mittels der Bromzahlmethode nach Winkler). Es ist bei dem vorliegenden Produkt nicht möglich, den Olefingehalt mittels Phosphorschwefelsäure zu bestimmen, da diese Methode auch die sauerstoffhaltigen Verbindungen mit erfasst und auf diese Weise Werte von 60-65 % ungesättigten Kohlenwasserstoffen vorgetäuscht werden. (Die Zusammensetzung der KWSy-Öle ist im übrigen nicht gleichbleibend, da z.B. der Alkoholgehalt durch die Bedingungen der Synthese in weiten Grenzen variiert werden kann).

Verschiedene Fraktionen von KWSy-Produkt wurden der Oxo-Reaktion unterworfen und nachhydriert. Es gelang ebenso wie bei den Krackolefinen durch fraktionierte Destillation die betreffenden Oxo-Alkohole abzutrennen, die sich auch in diesem Fall durch eine große Reinheit auszeichneten.

Olefinfrakt. Kp	C-Zahl		Eigenschaften des Alkohols				
	Olefin	Alkohol	Fp	Kp	OHZ ber.	OHZ gef.	% Alkohol
200 - 220°	13	14		150-170°/20	262	251	96
220 - 240°	14	15	25-30°	180-190/20 (+190-200°)	246	247	100
260 - 280°	15	16	30-40°	200-210°/22	232	230	99
280 - 300°	16	17	-	210-240°/23	219	111	50 ¹⁾
300 - 320°	-	-	-	-	-	-	-
320 - 340°	19	20	-	250-260°/20	199	92	47

Während bei den Krackolefinen im Destillationsverlauf, der die Paraffinkohlenwasserstoffe enthält, nur noch wenig Alkohol (5-10 %) gefunden wurde, der durch unvollkommene Destillation nicht abgetrennt werden konnte, findet man beim Einsatz des KWSy Öls für die Oxo-Reaktion im Verlauf hohe Hydroxylzahlen. Es handelt sich hierbei

- um die Alkohole, die schon im Ausgangsmaterial nachgewiesen wurden und
- um die Alkohole, die durch Aufspalten der Ester des Ausgangsmaterials beim Nachhydrieren entstanden sind.

Da sie sich destillativ nicht abtrennen lassen, sind andere Wege notwendig, um auch diese Alkohole vom Neutralöl zu trennen. Darüber kann z.Zt. noch nichts näheres verlautet werden lassen.

Eine Charakterisierung der einzelnen Alkoholfraktionen durch Dinitrobenzolat erwies sich als nicht sehr günstig, da ihr Schmelzpunkt durch die verschiedenen isomeren Alkohole schwer zu fixieren ist.

¹⁾ Wahrscheinlich gelingt bei systematischer Bearbeitung auch aus den hochmolekularen Fraktionen günstigere Ergebnisse zu erhalten.

200000029

- 14 -

Es wurde versucht, aus den Oxo-Alkoholen aus KWSy-Produkt ebenso wie aus denen, die sich von den Krackolefinen herleiten, die Natriumalkylsulfate darzustellen. Sie zeichneten sich durch günstige kapillarchemische Eigenschaften aus (Näheres siehe Bericht: Dr. Asinger, Dr. Eckhardt, Dr. Ebeneder, Vers. Labor. Nr. 133).

Zusammenfassung

Verschiedene Kohlenwasserstoffgemische der Kettenlänge C₁₂-C₁₈ mit einem Olefingehalt von 25-60 % wurden mit CO und H₂ umgesetzt; nachhydriert und durch Destillation aufgearbeitet. Es gelang dabei, Alkohole von hohem Reinheitsgrad zu isolieren, die als Rohstoffe für Waschmittel geeignet sind.

VI. Anhang. - Verwendung von Alkoholen für die Darstellung von Waschmitteln

Von besonderem Interesse war es, die Alkohole, die durch das Oxo-Verfahren zugänglich sind, mit Schwefelsäure zu veresteren und die Sulfierungsprodukte zu vergleichen mit denen anderer aliphatischer Alkohole sowie den Produkten, die man durch direkte Sulfonierung von Olefinen erhält.

Eine eingehende Untersuchung wurde insbesondere mit den verschiedenen Sulfierungsprodukten der Kettenlänge C16 angestellt und im Laborbericht des Versuchslaboratoriums Merseburg Nr. 133 von Dr. Asinger, Dr. Eckhardt und Dr. Ebeneder, Januar 1941, niedergelegt. Die Untersuchung ergab nur geringfügige Unterschiede bezüglich Schaumvermögen, Netzfähigkeit und Weißwaschvermögen. Die Fettalkoholsulfate von Cetylalkohol und Oxoalkohol aus Ruhrchemiekrackolefin zeigten sich den übrigen Produkten etwas überlegen. Wesentlich ausgeprägter war der Unterschied bei der Wollwäsche, wo die Olefinsulfonate, sowie ein Hexadekansulfonat mit endständiger Sulfogruppe merklich schlechter waren als die Fettalkoholsulfonate.

Darüber hinaus haben wir noch einige andere Alkoholfraktionen mit Chlorsulfonsäure umgesetzt. An dieser Stelle möchten wir jedoch nur einen kurzen Überblick über die dargestellten Produkte und ihre wichtigsten Eigenschaften geben. Alle Einzelheiten bezüglich Darstellung und Aufarbeitung sind dem oben erwähnten Laborbericht zu entnehmen.

Übersicht über einige Alkoholsulfonate

Alkohol	Aufarbtg.	Netzzeit in g/l	Zeit	Schaumhöhe bei 70°		
				1 g/l	0,5 g/l	0,25 g/l
C17/18 Oxo-Alkohol aus Krackolefin Fr. 290 - 300°	salzfrei	1,81 20° 0,09 70°	30 sec.	860	700	600
			120 "	730	595	510
			300 "	620	515	440
C18 Alkohol aus Cetylalkoholrück- stand	roh	2,5 40°	30 "	800	760	600
			120 "	665	650	500
			300 "	570	555	410
C16-Alkohol (Cetylalkohol)	salzfrei	0,72 20° 0,048 70°	30 "	1160	1080	910
			120 "	1000	950	800
			300 "	820	780	680
C16 Oxo-Alkohol aus Krackolefin	salzfrei	0,59 20° 0,042 70°	30 "	1100	990	740
			120 "	940	860	610
			300 "	790	730	500
C15 Oxo-Alkohol aus Krackolefin Fr. 250 - 260°	salzfrei	0,48 20° 0,05 70°	30 "	1130	1040	870
			120 "	1060	890	790
			300 "	810	750	640
C15 Oxo-Alkohol aus KWSy Produkt Fr. 240 - 260°	salzfrei	0,36 20°	30 "	1140	1070	850
			120 "	1010	940	770
			300 "	835	800	600
C14 Oxo-Alkohol aus Krackolefin Fr. 230 - 240°	salzfrei	0,50 20° 0,54 20°	30 "	1120	1020	870
			120 "	980	860	730
			300 "	820	735	620
C14 Krackolefin- sulfonat Fr. 240 - 250°	salzfrei	0,48 20° 0,14 70°	30 "	1050	850	520
			120 "	900	700	430
			300 "	750	610	280
C14 Oxo-Alkohol- sulfonat aus KWSy- Prod. Fr. 220 - 240°	roh	-	30 "	1120	680	440
			120 "	970	570	360
			300 "	820	480	310
C14-18 Mischalko- hol aus Krackolef.	roh	0,63 20°	30 "	1080	1010	840
			120 "	940	880	690
			300 "	760	720	620
C13 Oxo-Alkohol aus M4-Olefin	roh	0,59 20°	30 "	960	200	110
			120 "	600	40	40
			300 "	460	30	-

Das Weißwaschvermögen der Produkte ist erwartungsgemäß bei den langkettigen Produkten am besten, doch zeigen auch Kettenlängen mit 14-15 C-Atomen noch eine befriedigende Waschwirkung.

Die Wollwäsche konnte noch nicht exakt quantitativ ausgewertet werden, jedoch ließ der Handtest erkennen, daß die kürzerkettigen Sulfate hier noch ausgezeichnete Waschproben ergaben und den Krackolefinsulfonaten gleicher Kettenlänge hierin deutlich überlegen sind.

Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist nur bei den kurz-kettigen Sulfaten befriedigend. Die C₁₆ bis C₁₈-Derivate sind im Gegensatz zu den Olefinsulfonaten nur sehr schwer löslich. Die Sulfate, die sich von Oxo-Alkoholen ableiten, erscheinen etwas leichter löslich als die entsprechenden Alkoholsulfate völlig geradkettiger Alkohole. Es ist auffallend, daß die Löslichkeit in der Kälte durch geringfügige Zusätze von Lauge, Mineralsalz oder Verunreinigungen aus der Sulfierung stark herabgesetzt werden kann, was sich besonders auf die Netzzeit (s.u.) auswirkt.

Schaumvermögen und Netzzeiten waren bei den C₁₄ und C₁₅-Derivaten erwartungsgemäß besser als bei den langkettigen. Eine exakte Messung ist nicht sehr leicht durchzuführen, da insbesondere die Netzzeit durch Fremdstoffe sehr leicht beeinflussbar ist, wie folgende Tabelle zeigt:

a) Einfluß von Alkali auf die Netzzeit

Cetylalkoholsulfat (techn.)	:	= 2,4 g/l bei 20°
" " " + 1% KOH	:	= 2,7 g/l
" " " + 5% KOH	:	= 14,0 g/l

b) Einfluß von Na₂SO₄ auf die Netzzeit

Cetylalkoholsulfat ohne Beimengung	:	= 2,4 g/l bei 20°
" " mit 1% Na ₂ SO ₄	:	= 3,6 g/l " 20°
" " " 10%	:	= 7,5 g/l " 20°

c) Einfluß von Alkoholen auf die Netzzeit

1. C ₁₆ Oxo-Alkoholsulfat ohne Beimengung	:	0,59 g/l bei 20°
" " " + 10% C ₁₆ -Alkoh.	:	0,59 g/l " 20°
" " " + 5% " "	:	0,59 g/l " 20°
2. Cetylalkoholsulfat ohne Beimengung	:	0,87 g/l " 30°
" " + 20% Cetylalkohol	:	1,67 g/l " 30°
3. Cetylalkoholsulfat (techn. Cetylalkohol)	:	1,38 g/l 30°
" " + 20% C ₁₀ -C ₁₁ Alkohol	:	0,53 g/l 30°

Zu beachten ist der verschlechternde Einfluß von Alkali, sowie der verbessernde Einfluß von Alkoholen der Kettenlänge C₁₀-C₁₁ auf die Kaltnetzzeit.

Parallel mit einer Verschlechterung der Kaltnetzzeit geht jeweils auch eine Verschlechterung der Löslichkeit.

Das Schaumvolumen wird durch Zusatz von Alkoholen ebenfalls verändert.

		1 g/l	0,5 g/l	0,25 g/l
Cetylalkoholsulfat rein	: 30 sec.	1090	1030	870
	120 "	950	910	760
	300 "	800	765	545
Desgl. mit 20 % Cetylalkoholzusatz:	30 "	920	780	340
	120 "	800	680	290
	300 "	710	590	240
Cetylalkoholsulfat techn.	: 30 "	1040	950	520
	120 "	890	770	405
	300 "	760	640	350
Desgl. mit 20 % C ₁₀ -C ₁₁ Alkohol	: 30 "	1100	940	550
	120 "	950	820	470
	300 "	730	720	420

C₁₆ Alkohole wirken also schaumdämpfend,
C₁₀-C₁₄ " dagegen schaumverbessernd.

Da eine Beeinträchtigung des Weißwaschvermögens nicht festzustellen war, ist es zu erwägen, Alkoholsulfaten zur Verbesserung ihres Nachvermögens Alkohole mittlerer Kettenlänge beizugeben.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die nach dem Oxo-Verfahren aus Crackolefinen und Leuna-KWSy-Olefinen dargestellten Alkohole zu guten Waschmitteln verarbeitet werden können. Eine Entscheidung darüber, ob der aufgezeigte Weg wirtschaftlicher ist als andere, kann in diesem Rahmen nicht gegeben werden.

Zusammenfassung

Nach kurzer Erörterung der Reaktionsmöglichkeiten für den Umsatz von Olefinen mit CO und Wasserstoff werden die Produkte, die bei den entsprechenden Einwirkzeiten von Isohexylen, Dodecylen und Cyclohexen entstehen, beschrieben, analysiert und durch Derivate charakterisiert. Als primäre Reaktionsprodukte konnten Aldehyde und Ketone, als sekundäre Reaktionsprodukte Säuren, Alkohole, Ester und Polymerisations bzw. Kondensationsprodukte der Aldehyde nachgewiesen werden. Die Versuche wurden auf technische Olefine (Crackolefine und KWSy-Olefine) übertragen und diese auf Alkohole aufgearbeitet. Durch Umsatz mit Chlorsulfonsäure werden daraus Schwefelsäureester dargestellt, deren waschtechnische Eigenschaften mit anderen Sulfonaten verglichen werden (vergl. hierzu auch Lab. Bericht, Dr. Asinger, Dr. Eckhardt, Dr. Ebeneder, Januar 1941).

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 20.2.40-30.9.40 im Versuchslaboratorium Nr. 219 in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Gemäcker durchgeführt, der den technischen und verfahrensmäßigen Teil der Versuche bearbeitet hat und hierüber gesondert berichtet wird.

o Herrn Dr. Dr. v. Staden
" Dr. Eckhardt
A.W.P.
EBS
Versuchslabor. 6 x *Dr. Gemäcker*

1) Im Handtest