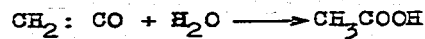
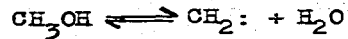


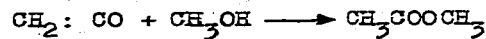
Ueber den Mechanismus der Bildung von Fettsäuren durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkohole usw.

Die genaue Durchsicht der auf diesem Gebiet erschienenen Arbeiten legt folgende Auffassung über den Mechanismus dieser Reaktion sehr nahe:

Der Alkohol zerfällt in ein Radikal mit zwei freien Valenzen und Wasser. Das Radikal vereinigt sich mit Kohlenoxyd zu einem Keten und das Keten reagiert mit Wasser bzw. Alkohol unter Bildung der Säure bzw. des Esters.

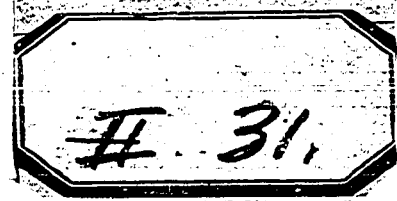


bzw.



Von dem Radikal $\text{CH}_2:$ ist anzunehmen (vgl. Wärmetönung der Gleichung ^{en}weiter unten), dass es sich nur in sehr kleiner Konzentration überhaupt bildet bzw. äusserst kurzlebig ist. Infolgedessen ist es notwendig, den Acceptor CO in sehr grosser Konzentration zur Verfügung zu stellen, um das $\text{CH}_2:$ möglichst quantitativ wegzufangen. Hierin liegt die Erklärung für die sehr hohen Kohlenoxyd-Konzentrationen bei gleichzeitig geringen Alkohol-Konzentrationen, die praktisch erforderlich sind, damit ein Reaktionsverlauf in der gewünschten Richtung überhaupt zustande kommt.

Man kann nun systematisch durchprüfen, welche Ausgangsstoffe das Radikal $\text{CH}_2:$ bzw. seine Homologen besonders günstig liefern. Schätzt man die Verbrennungswärme von $\text{CH}_2:$ auf etwa 235 Kcal ab, so ergeben sich folgende Gleichungen:

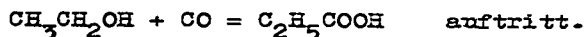


- 1.) $\text{CH}_4 = \text{CH}_2 + \text{H}_2 - 91 \text{ Kcal.}$
- 2.) $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_2 + \text{CH}_4 - 75 \text{ Kcal}$
- 3.) $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_2 + \text{CH}_2 - 2 \times 67 \text{ Kcal}$
- 4.) $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} - 63 \text{ Kcal}$
- 5.) $\text{CH}_3\text{OCH}_3 = \text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OH} - 68 \text{ Kcal}$
- 6.) $\text{CH}_3\text{OCOCH}_3 = \text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} - 60 \text{ Kcal}$

So weit nicht Besonderheiten ins Spiel kommen, wie besonders günstige Aktivierungswärmeⁿ, darf man annehmen, dass diejenige Verbindung am günstigsten ist, die das CH_2 mit der kleinsten Wärmetönung liefert. So weit weist die Rechnung eindringlich auf Methylacetat als geeignetste Ausgangssubstanz hin; im Einklang mit den Angaben in den Patentanmeldung^{en} von Aussig. Doch erscheint das Methanol selber kaum viel schlechter, besonders, wenn man berücksichtigt, dass die Abspaltung von Wasser thermodynamisch etwas begünstigt wird.

*Wp
Fi-Me-Alka
K. K. C. L. G. M.*

Handelt es sich um die Bildung der Propionsäure, so müsste für die analoge Reaktion das Radikal $\text{CH}_3\cdot\text{CH}$: zur Verfügung gestellt werden, das sicher die Neigung hat, sich schnell, mit einem Energiegewinn von vielleicht 40 Kcal, in $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ umzulagern. Insofern gilt also bezüglich der Kurzlebigkeit des reaktionsfähigen Radikals und bezüglich der Notwendigkeit, es durch einen geeigneten Acceptor wegzufangen, genau das gleiche wie oben. Ferner wird erklärt, warum Äthylen als unvermeidliches Nebenprodukt der Reaktion



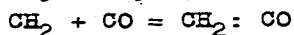
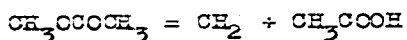
Die Rangordnung der einzelnen Ausgangsstoffe bezüglich der aufzuwendenden Kalorien bleibt genau dieselbe wie oben. Gegenüber dem Diäthyläther als Ausgangsstoff erfolgt die Radikalbildung beim Äthylalkohol mit einem um 4 Kcal geringeren Energieaufwand; beim Äthylacetat ist der Energieaufwand sogar um 12 Kcal geringer, wenn die angegebene Verbrennungswärme für

den Ester stimmt. Jedenfalls werden auf Grund dieser Rechnung
Versuche mit Aethylacetat als Ausgangsstoff nahe gelegt.

Der oben angenommene Mechanismus erklärt auch sehr gut das Auftreten von Fettsäuren, und zwar bevorzugt von Essigsäure, bei der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch. Zweifellos entsteht dort primär das Radikal CH_2 : nach der Gleichung:
 $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Es erscheint also durchaus nicht abwegig, zu versuchen, den Prozess katalytisch und vielleicht auch durch höhere Kohlenoxyd-Konzentration^{en} oder Drucke so zu beeinflussen, dass Essigsäure in grösseren Mengen als wertvolles Nebenprodukt entsteht, bzw. in solchen Konzentrationen anfällt, dass die Gewinnung aus dem Reaktionswasser wärmewirtschaftlich tragbar ~~ist~~ wird. Die grosse Gefahr bei Erhöhung der Kohlenoxydkonzentration liegt in der Auslösung der Reaktion
 $2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$.

An weiteren Erwägungen für die praktischen Versuche wären noch folgende zu nennen:

1. Die Arbeit mit dem Ester, beispielsweise Methylacetat, nach den Gleichungen:



Im praktisch wasserfreien Reaktionsgemisch scheint gewisse Vorteile zu bieten. Ein kleiner Zusatz an Essigsäure von vornherein erscheint nicht schädlich, so lange er nicht den Ablauf der ersten Reaktion von links nach rechts ernstlich beeinträchtigt. Der Vorteil dieser Arbeitsweise liegt meines Erachtens darin, dass die CH_2 -Bildung nicht rückläufig werden kann;

weil als Acceptor für das Radikal CH_2 , ebenso gut auch Essigsäure geeignet zu sein scheint, wenigstens schliesst die Reaktion $\text{CH}_3\text{COCH}_3 = \text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ mit einem Energiegewinn von etwa 14 Kcal ab.

Praktische Versuche müssten zeigen, wie weit auf diese Weise also Methylacetat direkt in Propionsäure übergeführt werden kann. - Den quantitativen Ausschluss von Wasser möchte ich im Hinblick auf Erfahrungen mit anderen Gasreaktionen nicht befürworten. Man wird zufrieden sein, wenn man anstelle des theoretisch zu erwartenden Anhydrids möglichst hochkonzentrierte Säuren erhält..

2. Wenn, was wahrscheinlich zutrifft, die Ketenbildung aus Aceton reversibel ist, so wäre auch die Anwendung von CH_4 als Acceptor für einmal gebildetes Keten zu überlegen. Allerdings bringt die Gegenwart von CH_4 im Reaktionsgemisch die Gefahr mit sich, dass CH_2 nach der Gleichung: $\text{CH}_2 + \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_6$ verschwindet. Man muss auch studieren, welche Temperaturen bzw. Zeiten erforderlich sind, damit Keten und Methan sich zu Aceton vereinigen. Die Gleichung: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 15 \text{ Kcal}$ sieht jedenfalls vom wirtschaftlichen Standpunkt aus recht verlockend aus.

Geht man auf etwas höhere Temperaturen, so gewinnt die Reaktion $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + 2\text{CO} = 2\text{CH}_2\text{CO}$ ziemlich an Wahrscheinlichkeit. Praktisch wäre so zu verfahren, dass man Aethylen bei grossem Kohlenoxydüberschuss bzw. auch unter hohem Kohlenoxyddruck krackt /bzw. es in geeigneter Form bindet/ und durch Abschrecken das Keten herausholt. Die Gleichung 3 oben lässt diesen Versuch recht aussichtsreich erscheinen.

4. Mai 1938.

O. Fuchs.