

REEL No 281-J

Start of Item

No 117

Abteilung 51  
Dr. Wolter / Lebr.  
13.7.1940.  
4 Nr.

Herren Dr. Blaser  
Dr. Wolter  
Forschungslaboratorium  
Böhme.

Dr. Blaser 13. VII. 1940

2674

117

Vierteljahresbericht Nr. 11  
vom 1. April - 30. Juni 1940.

Inhaltsübersicht:

- 1) Oxo-Synthese
  - a) Umsetzung von Olefinen mit Synthesegas bei verschiedenen Temperaturen.
  - b) Synthese mit Crackparaffinen.
  - c) " " ungesättigten Alkoholen.
  - d) " " " Säuren.
  - e) " " " Aldehyden.
  - f) " " " Ketonen.
  - g) " " cyclischen Olefinen.
  
- 2) Versuche zur Herstellung von Carbonsäurechloriden aus Paraffinen.

1. Oxosynthese.

a) Umsetzung von Olefinen mit Synthesegas bei verschiedenen Temperaturen.

In der Berichtszeit wurde hauptsächlich die Oxo-Synthese bearbeitet. In den Berichten vom 4. April, 25. April und 4. Juni, auf die im einzelnen verwiesen werden muss, sind die bis dahin gewonnenen Erfahrungen niedergelegt.

Bisher wurde die Umsetzung folgendermassen durchgeführt:

Olefin und Katalysator wurden im Autoklav unter einem Druck von 200 atü Synthesegas erwärmt. Allgemein setzte die Synthese dann bei einer Temperatur um  $120^{\circ}$  ein, wie aus dem Druckabfall am Manometer ersehen werden konnte. Man erhält so ein Gemisch von nicht umgesetztem Olefin, Aldehyd, Alkohol, ferner Aldehydkondensationsprodukten, Säuren, Ester und vermutlich auch Acetal. Die Zerlegung eines derartigen Gemisches durch Destillation ist nicht einfach. Selbst eine konstant siedende Aldehydfraktion enthält noch Säure, Ester und Alkohol. Bei der Hydrierung wird ein grosser Teil der Kondensationsprodukte wieder zerlegt. Andererseits findet eine Hydrierung durch Synthesegas bei Verwendung des Co-ThO<sub>2</sub>-Kieselgur-Katalysators bereits bei  $160^{\circ}$  statt. Man nahm daher an, dass durch eine Synthese bei dieser höheren Temperatur sich die Bildung von Kondensationsprodukten vermeiden liesse, da der primär gebildete Aldehyd sofort zum Alkohol hydriert wird.

Zur Beantwortung der Frage, ob diese Annahme zutrifft, wurden 2 Versuchsreihen mit Dodecen und mit Hexadecen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Es wurde in folgender Weise gearbeitet :

Olefin wurde unter Zusatz von 5 % Katalysator im Autoklav auf eine bestimmte Temperatur vorgeheizt, dann erst wurde Synthesegas aufgespritzt.

Dodecen Kp<sub>15</sub> 96°                      JZ: 148,8      OHZ: 12,3  
 Hexadecen Kp<sub>13</sub> 165°                    "    98,5      "    1,9.

Bei den Versuchen wurde die Gasaufnahme an Synthesegas - ohne Berücksichtigung der Einzelaufnahme an Kohlenoxyd und Wasserstoff - je 100 cem Olefin in Lit. bestimmt. Die Reaktionsprodukte wurden analysiert und durch Destillation in Olefin/Paraffin, Aldehyd, Alkohol und höhersiedende Kondensationsprodukte zerlegt.

Synthesegas-Anlagerung an Dodecen :

Temp. Nr. °C.	Analyse des Rohproduktes					bei d. Um- satzg. nah- gebil- detes Wasser	Gas- auf- nah- me	Fraktionierung :				
	JZ:	VE:	JZ:	CO:	OHZ:			Paraf- fin- Olefin	Alde- hyd in %	Al- ko- hol	Kond. P.	
75	120	47,2	94,2	0,8	255,3	45,8	4 g	30,5	7,5	35,5	4,0	53,0
76	140	42,5	83,2	1,4	196,7	54,5	-	27,0	5,5	30,5	16,0	48,0
80	160	44,3	69,9	3,2	213,7	51,9	-	23,5	29	34,5	7,5	29,0
88	180	28,4	58,6	47,7	151,0	43,8	0,5 g	21,5	34,5	30,5	11,6	23,4
89	200	9,6	23,2	73,8	98	65,1	1,0 g	21,5	60,4	16,0	16,8	6,8
66	220	2,0	10,3	100,2	27,5	29,3	11,0 g	28,0	Kohlenwasserstoffsynthese			
65	240	4,3	18,1	77,8	51,3	0,0	14,0 g	69,0	"	"	+ Hydrierung	
94	120- 160	22,5	64,9	0,0	157,8	45,4	-	32,0	5,3	32,0	16,0	46,7

\* Wert liegt mit noch !

Synthesegas-Anlagerung an Hexadecen :

Vers. Nr. 500/	Temp. °C.	Analyse des Rohproduktes					bei d. Um- setzg. gebil- detes Wasser	Gas- auf- nah- me	Fraktionierung :			
		CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	OH <sub>2</sub>			Paraf- fin/ Olefin	Alde- hyd	Al- ko- hol	Kond- P.
in %												
80	120	22,3	54,1	7,4	194,7	4,6	-	28,0	11,3	24,7	26,7	37,3
84	140	0,4	20,5	1,4	120,7	130,0	-	27,0	8,5	16,0	42,0	33,5
86	160	15,5	67,4	18,5	129,0	52,0	-	14,4	26,7	29,3	22,7	21,3
93	180	11,9	44,2	40,3	107,2	15,4	-	16,2	47,3	36,7		16,0
90	200	7,0	14,6	66,2	62,3	26,0	3,0 g	19,7	52,0	36,7		11,3
91	220	3,9	13,6	75,3	61,1	45,1	14,5 g	45,2	84,0	-		16,0
92	240	1,9	7,3	63,2	21,9	11,7	10,0 g	38,8	96,4	-		3,6
99	120-160	16,7	34,9	3,9	95,6	50,8		27,0	5,4	14,0	30,0	50,6

\*) wert liegt zu hoch !

Bei den Versuchen fällt folgendes auf : Mit Erhöhung der Temperatur werden die Olefine schlechter umgesetzt, bei Temperaturen über 200° findet nur noch eine geringe Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an das Olefin statt ; dagegen werden Kohlenwasserstoffe nach Fischer-Tropsch gebildet. Die beste Umsatztemperatur scheint die zwischen 120 und 140° zu sein, beim Versuch 84 setzte bereits bei 140° eine Hydratierung ein.

Zur Vergleich wurden Ansätze auf 120° vorgeheizt, dann Synthesegas aufgedrückt und langsam bis auf 160° erhitzt (Versuche 94 und 99). Die Zusammensetzung der Umsetzungsprodukte unterscheidet sich nicht wesentlich von denen bei 120 u. bei 140°. Zweckmäßig wird also die Synthese zur völligen Umsetzung des Olefins bei einer möglichst niedrigen Temperatur durchgeführt werden müssen, obwohl man dabei die Bildung grosser Mengen an Kondensationsprodukten in Kauf nehmen muss.

Die Versuche sollten auch zeigen, ob es möglich ist, die Umsetzung nur bis zur Aldehydstufe gehen zu lassen. Die Analysen der Rohprodukte aber ergeben, dass selbst unter den mildesten Reaktionsbedingungen stets Nebenprodukte entstehen.

### Kontinuierliche Umsetzung der Olefine :

Es wurde auch versucht, die Oxosynthese kontinuierlich durchzuführen. Vorläufig liegen nur Versuche bei einer Temperatur von  $160^{\circ}$  vor. 150 ccm Dodecen wurden in 3 Stunden über eine 80 cm lange Katalysatorschicht, Durchmesser 22 mm, herabrieseln gelassen. Synthesegasdruck 132 atü.

Analyse des Rohproduktes No 750/3 : SZ: 7,3, VZ: 31,5,  
CO: 102,1, CO<sub>2</sub>: 55,3, OH<sub>2</sub>: 48,0.

Unter Normaldruck, bei gleicher Temperatur und mit gleicher Katalysatormenge, trat nur eine geringe Umsetzung ein.

Kennzahlen des Rohproduktes No 716 : SZ: 0,8, VZ: 6,0,  
CO: 129,2, CO<sub>2</sub>: 5,4, OH<sub>2</sub>: 0,0.

Versuche bei anderen Temperaturen sind geplant.

### b) Umsetzung von Crackparaffinen :

Von Herrn Dr. Heinorth wurden aus Hartparaffin (Rheinpreussen) verschiedene Crackfraktionen hergestellt. Es wurde untersucht, ob die Reaktion mit Kohlenoxyd-Wasserstoff genau so verläuft, wie mit normalen reinen Olefinen.

Crackparaffin Y. Kp<sub>19</sub>  $120^{\circ}$  - Kp<sub>10</sub>  $128^{\circ}$  Mol.-Gew. 182,  
SZ: 81 = ca. 58 % Olefingehalt. ~ 42

Mit 12 l Autoklavwurde an 3 Lit. = 2 295 g Crackparaffin unter Zusatz von 40 g Katalysator Wo 715 bei 135 - 140° in 2 Std. Synthesegas angelagert. Aufnahme 42 atü. Ausbeute 2 470 g.

Analyse des Rohproduktes Wo 500/96 : SZ: 54,0, VZ: 78,4, JZ: 10,4, CO<sub>2</sub>:157,9, OHZ: 11,4 .

1 000 g des Rohproduktes wurden fraktioniert :

Erhalten :	Kp <sub>10</sub> 92 - 130°	415 g
	" 130 - Kp <sub>3</sub> 143°	195 g ↓
	Kp <sub>2</sub> 173 - 254°	190 g
	Rückstand	180 g.

800 g des Rohproduktes wurden bei 180° hydriert. Katalysator : Kupfer-Chromit. Analyse : Wo 500/ 96 H, SZ: 4,4, VZ: 26,1, JZ: 10,8, CO<sub>2</sub>:38,2, OHZ: 100,3.

300 g des Rohproduktes wurden fraktioniert.

Kp <sub>10</sub> 95 - 130°	126 g	42,0 %
" 132 - 140°	64 g	21,3 % ↓
" 140 - 172°	67 g	22,3 % ↓
Kp <sub>7</sub> 175 - 190°	17 g	5,7 %
Rückstand	26 g	8,7 %.

Crackparaffin IX. Kp<sub>6</sub> 158 - 161°, Mol.-Gew. 225, JZ: 51 = ca. 45 % Olefin. *~ C<sub>17</sub>*

Unter gleichen Bedingungen wurde an 3 Lit. = 2 370 g dieser Fraktion Synthesegas angelagert. Gasaufnahme 30 atü. Ausbeute 2 511 g.

Analyse des Rohproduktes Wo 500/97 : SZ: 32,3, VZ: 50,7, JZ: 9,4, CO<sub>2</sub>:87,7, OHZ: -12,3.

1 000 g Rohprodukt wurden fraktioniert :

Kp <sub>2</sub>	140 - 157°	470 g
"	157 - 159°	157 g
Kp <sub>4</sub>	171 - 240°	146 g
Rückstand		210 g.

300 g Rohprodukt wurden hydriert :

Analyse No 500/97 H : SZ: , VZ: , JZ: 10,4 ,  
COZ: , OHZ: .

100 g des Rohproduktes wurden fraktioniert :

Kp <sub>5</sub>	159 - 164°	68 g	45,3 %
"	164 - 172°	20 g	13,3 %
Kp <sub>4</sub>	179 - 200°	41 g	27,3 %
Kp <sub>3</sub>	210 - 250°	9 g	6 %
Rückstand		12 g	8 %.

Nach Analyse und Fraktionierung scheint kein Unterschied zwischen der Oxosynthese mit reinen Olefinen und mit Crackparaffinen zu bestehen.

Die Hydrierung der Umsetzungsprodukte muss noch eingehender bearbeitet werden.

c) Oxosynthese mit ungesättigten Alkoholen :

Oleinalkohol : Kp<sub>12,5</sub> 203 - 209°, JZ: 92,3, OHZ: 206,3 wurde unter Zusatz von 5 % Co-ThO<sub>2</sub>-Kieselgur-Katalysator mit Synthesegas bei 130 - 160° umgesetzt. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator erhält man ein leicht gefärbtes, bei Zimmertemperatur wachsartiges Rohprodukt mit folgenden Kennzahlen :

No 500/25, SZ: 11,7, VZ: 30,0, JZ: 1,5, COZ: 133,4, OHZ: 142,0.

Berechnet für CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·CH·(CHO)·(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>·CH<sub>2</sub>OH COZ: 189, OHZ: 189.



Allylkohol : Kp 97° Umsetzung mit Synthesegas bei 120  
135°.

Das Rohprodukt enthält etwas Wasser, 410 g wurden fraktio-

niert destilliert : No 500/24			SZ:	VZ:	JZ:	COZ:	OHZ:
a) Kp <sub>760</sub>	62-100°	78 g	0,0	48,5	35,5	574,3	82,9
b) "	100-125°	40 g	11,9	60,8	33,8	486,1	24,6
c) "	130-150°	52 g	4,6	79,4	100,2	347,5	41,4
d) Kp <sub>7</sub>	80-100°	30 g	3,9	114,6	45,6	121,1	22,5
e) Kp <sub>9</sub>	110-115°	45 g	4,2		36,1	90,5	87,1
f) Kp <sub>5</sub>	150-177°	83 g	4,3		36,5	77,0	79,4
Rückstand		80 g.					

Beim Olefinalkohol führt die Umsetzung zu einem einheitlichen Produkt, beim Allylkohol treten dagegen Neben- und Kondensationsreaktionen auf. In späteren Versuchen sollen die Umsetzungsprodukte noch hydriert werden.

Die Umsetzung ungesättigter Alkohole wurde als Verfahren zur Herstellung von Oxy-Aldehyden bzw. deren Derivaten und Reduktionsprodukten ( D.575 ) zum Patent angemeldet.

4) Synthese mit ungesättigten Säuren:

Celauremethylester Kp<sub>5</sub> 176 - 178° wurde unter Zusatz von 5 g Katalysator bei 130 - 150° mit Synthesegas 3 Stunden lang umgesetzt. Nach dem Abtrennen vom Katalysator erhält man ein leicht gefärbtes, dickliches, in der Kälte konsistentes Rohprodukt No 500/39 mit folgenden Kennzahlen :

SE: 4,3, VZ: 191,6, JZ: 1,1, OHZ: 0, COZ: 170,7, ber. COZ: 172.

Diese Umsetzung mit ungesättigten Säuren wurde als Verfahren zur Herstellung von Aldehyd-Carbonsäuren bzw. deren Derivaten und Reduktionsprodukten ( D. 579 ) zum Patent angemeldet.

e) Synthese mit ungesättigten Aldehyden :

Crotonaldehyd Kp<sub>760</sub> 102° wurde in üblicher Weise mit Synthesegas bei 125° umgesetzt. Das Umsetzungsprodukt Wo 500/22 wurde fraktioniert :

Almenge	Kp <sub>760</sub>	84-160°	34 g	SZ:	JZ:	COZ:	OHZ:
	"	162-164°	32 g	22,8	0	92,4	440,2
	Kp <sub>5</sub>	64-98°	18 g	97,9	0	301,7	42,6
	Kp <sub>4</sub>	130-200°	21 g	3,1	21,3	124,2	151,8
	Rückstand		35 g	3,2	39,9	72,7	78,3

Bereits bei dieser niedrigen Umsetzungstemperatur sind Kondensationsreaktionen eingetreten, daneben ist ein Teil des Aldehyds hydriert worden.

Crotonaldehyd-Acetal Kp<sub>760</sub> 150-155° wurde ebenfalls umgesetzt. Man erhielt ein Rohprodukt Wo 500/57 mit folgenden Kennzahlen : SZ: 3,1, JZ: 70,0, COZ: 63,2, OHZ: 70,0.

Das Produkt wurde nicht weiter aufgearbeitet.

f) Synthese mit ungesättigten Ketonen :

Es wurde versucht, an Mesityloxyd Kohlenoxyd und Wasserstoff anzulagern. Versuch Wo 500/45. Temperatur 140°. Ueberauschenderweise erhielt man quantitativ Methylisobutylketon. Danach scheinen Verzweigungen an einem Kohlenstoff-Atom der Doppelbindung die Synthese zu verhindern. Diese Beobachtung wird an ähnlichen Substanzen nachzuprüfen sein.

g) Synthese mit cyclischen Olefinen:

Cyclohexen wurde bei 120° mit Synthesegas umgesetzt.

Durch Fraktionieren erhält man aus dem Rohprodukt Wo 500/74 den Hexahydrobenzaldehyd Kp<sub>760</sub> 155-158°, COZ: 425,5.

Durch Hydrieren des Rohproduktes bei 180° - Kupfer-Chromit als Katalysator - bekommt man in sehr guter Ausbeute Hexahydrocresylalkohol Kp<sub>13</sub> 85°, OHZ: 460,8.

2) Versuche zur Herstellung von Carbonsäurechloriden : 2683

Bereits im Vierteljahresbericht Nr. 10 vom 25. April 1940 werden Versuche zur Umsetzung von Paraffinen ( $C_{12}$ - $C_{18}$  und  $C_{16}$ ) mit Phosgen, Kohlenoxyd und Chlor, sowie mit Perstoff unter dem katalytischen Einfluss von UV-Licht beschrieben. Es gelang dabei nur in wenigen Fällen eine geringe Umsetzung zu erzielen.

Nach Abschluss der Arbeiten wurde eine Veröffentlichung von Kharasch und Brown (Journ. Americ. Chem. Soc. 1940 p.454) bekannt, in der er mitteilt, dass es gelungen ist, Cyclohexan mit Oxalylchlorid und mit Phosgen zum Chlorid der Hexahydrobenzoesäure umzusetzen :

In 24 Stunden werden aus einem Ansatz von 25,2 g Cyclohexan ( 0,3 Mol ) und 9,6 g Oxalylchlorid ( 0,075 Mol ), der mit einer 300 Watt-Lampe bestrahlt wird, 4,2 g des Oxalylchlorids unter Bildung <sup>von</sup> 4,1 g des Chlorids der Hexahydrobenzoesäure umgesetzt. Die theoretische Ausbeute beträgt für 4,2 g Oxalylchlorid 4,8 g Säurechlorid.

Nach 24-stündigen Erhitzen unter Rückfluss ist also noch nicht die Hälfte des Oxalylchlorids in Reaktion getreten. Kharasch erhofft eine Beschleunigung der Reaktion durch Verwendung von Peroxyden als Katalysator.

Sie haben nun in einer grossen Reihe von Versuchen, von denen in der Tabelle eine Auswahl gegeben wird, die Umsetzung von Paraffinen mit Oxalylchlorid und mit Phosgen erneut durchgeprüft.

Es wurde gefunden, dass Paraffine noch schwerer als Cyclohexan zur Umsetzung zu bringen sind. Mit zunehmender Kettenlänge scheint die Umsetzung immer schwieriger zu werden.

Es sind Versuche geplant, die Umsetzung durch Zugabe von Katalysatoren zu beschleunigen.

Verseifung mit Oxalylchlorid im Licht :

Para. Nr.	Paraffin	Menge g	Oxalyl- chlorid g	Temp. °C.	Zeit Std.	Ausbeute nach Verseifung :
473/52	Cyclohexan	25	10 <sup>6</sup>	40-60	36	6 g Hexahydroben- zoesäure
473/52/II	Cyclohexan	25	10	70	18	6,6 g Hexahydro- benzoesäure.
473/53/II	Paraffin C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> Kol.-Gew. 214	21	13	70	18	4 g Rohprodukt SZ: Destillation Vorl.Kp <sub>1</sub> 70-120° 1,5 g 37,1 Hauptl. " 135-180° 2,5 g 221B ber. SZ: 217.
473/53	Paraffin C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> Kol.-Gew. 214	21	13	50-70	36	3,9 g Rohprodukt Destillation Vorl.Kp <sub>1</sub> 70-115° 1,0 g 23,2 Hauptl. " 135-185° 1,5 g 212
473/54	Paraffin C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	21	13	60	14	1 g Fettsäure
473/55	Gleicher Ansatz unter Zusatz von 1 g Fettsäurechlorid gab eine ähnliche Ausbeute.					

Umsetzung mit Phosgen im Licht :

Tera. Nr.	Paraffin	Menge g	Temp. °C.	Zeit Std.	Eingeleitet Phos- gen Lit.	Ausbeute nach Ver- seifung :
471/39/I	Cyclohexan	50	70	36	108	1,5 g Hexahydroben- zoesäure
471/39 II	Cyclohexan	50	65	12	36	1,5 g " " "
471/40/II	Petrolbensen 60-80° Hexan	50	75	24	96	0,8 g Fetts.SZ:409,6 ber. " 430
471/50	Oktan	50	65	24	96	0,5 g Fetts.SZ:328,6 ber. " 355
471/41	Dekan	40	80	17	68	0,2 g Fetts.SZ:284,3 ber. " 300
471/42	Paraffin C <sub>12-14</sub>	50	70	36	108	0,1 g Fettsäure
471/41	Paraffin C <sub>12-C<sub>18</sub></sub> + 0,5 g Benzoyl- peroxyd	50	80	32	96	0,02 g Fettsäure
471/51	Gleicher Ansatz wie 39 unter Zusatz von 3 % Säurechlorid gab keine Ausbeuteverbesserung.					

*Wahner*

REEL NO 281-J

End of Item

No

117