

101208
Holten, den 26. Nov. 1941

1267

Arbeitsprogramm: Oxosynthese, insbesondere zur Erzeugung
von Propylaldehyd.

248

A.) Abtrennung des C₃-al.

Nach Fertigstellung der Hochdruckumlaufpumpe ist die Aus-
tragung des P.-Aldehyds mittels eines hohen Gaskreislaufes
experimentell so zu verwirklichen, daß ~~die~~ ausreichende Unter-
lagen für die Anwendung dieser Arbeitsweise bei der neuen
Italien-Anlage zur Verfügung stehen.

B.) Feste Kataloren.

- 1.) Läßt sich eine Karbonylbildung vermeiden, indem man mit
entsprechend geringem Kohlenoxyd-Teildruck fährt (mein Schreiben
vom 24. XI. 41.)?
- 2.) Regeneration durch trockene Behandlung mit Wasserstoff
bei 350° - 400°.
- 3.) Regeneration durch Behandlung mit konzentriertem Wassergas
(CO) unter Bedingungen, welche der Karbonylbildung möglichst
günstig sind, ohne nachfolgende Zerstörung des Karbonyls z.B.
durch Hydrierung, zweckmäßig innerhalb der ursprünglichen
Suspension, jedoch in Abwesenheit von Olefinen.
- 4.) Anwendung von naß reduziertem Kobalt.
- 5.) " " " wie üblich gefälltem Kobalt, jedoch ohne
jeden Zusatz und so weit wie möglich reduziert.

101209

C.) Karbylyle als Katoren.

1.) Alle Beteiligten sind immer wieder darauf hinzuweisen, dass flüchtige Metallcarbonyle sehr giftig sind! Die verantwortlichen Versuchsleiter haben so gründlich wie möglich für Schutzmaßnahmen zu sorgen!

2.) Welche Mindestkonzentration in gCo/L genügt für die normale Umsetzung höherer Olefine, bezw. des Aethylens?

3.) Kann man mit ~~dem~~ Karbylyl auch Olefine hydrieren?

Wenn nicht, kann man durch Steigerung der Reaktionstemperatur ~~die~~ die Umsetzung beschleunigen, bezw. mit ~~weniger~~ geringerer Karbylylkonzentration arbeiten, ohne daß Alkoholbildung eintritt? ~~Es gilt~~ ^{Es} gilt besonders für das Arbeiten mit Eisenkarbylyl.

4.) Kann man mittels Karbylyl die Aldehyd-Bildung bei tieferer Temperatur ^{oder bei geringem Druck} durchführen, als mit festem Kator?

5.) Unterbleibt bei der Aldehydsynthese mittels Karbylyl die Bildung höhermolekularer Nebenprodukte?

6.) Kann man durch Anwendung genügend hoher Karbylyl-Konzentrationen die vollständige Aufarbeitung des Aethylens erleichtern?

7.) Herstellung von Karbylyl:

a. durch Herausdestillieren im kohlenoxydhaltigen Gasstrom,

b. in Gegenwart von Lösungsmitteln,

von solchen, deren Siedepunkt unterhalb der Zersetzungstemperatur des Karbylyls liegt, sodaß durch Abdampfen des Lösungsmittels konzentriertes Karbylyl gewonnen werden kann

von solchen, welche anschließend als Hilfsflüssigkeiten bei einer Aldehydsynthese benutzt werden,

durch Aufschlätzen des Metalles in dem Lösungsmittel,

durch Berieseln von körnigem Metall in Gegenwart CO-haltiger Gase,

durch Ausfrieren aus der Lösung

8.) Herstellung von Propylaldehyd:

a. Herstellung einer karbonylhaltigen Hilfsflüssigkeit, nach 7.,

b. Oxosynthese im Steigrohr wie üblich,

1269

mit konzentriertem Aethylen-Wassergas-Gemisch,

mit H₂-reichem Gas und unter Austragung des Aldehyds mittels hohem Gaskreislaufs (Karbonylverbleib?).

OK. Aufarbeiten des flüssigen Reaktionsproduktes:

Abfiltrieren Kobalthaltiger Ausscheidungen, bzw. vor dem Filtrieren Behandeln mit Oxyden, Hydroxyden oder Karbonaten der Alkalien oder Erdalkalien (fest oder in Lösung), zur Zerstörung der Kobaltseifen,

Säurewaschung; Gewinnung des in Lösung gegangenen Aldehyds usw. durch Destillation nach vorheriger Neutralisation; fraktionierte Destillation des Hauptproduktes

vor der Behandlung mit Alkalien oder Säuren, bzw. ohne diese: begrenzte Oxydation mit Luft, sodal gerade alles Metall in fettsaures Salz übergeht, anschließend fraktionierte Destillation und oder Wasserwaschung.

Rückführung der Hilfsflüssigkeit.

Zusatz von H₂O

direkte fraktionierte Destillation der flüssigen Reaktionsprodukte nach Zugabe von anorganischen oder organischen Säuren, um Ammoniak oder Aldehyd zu verhindern.

9.) Wird die Oxosynthese mittels Karbonyl durch die Gegenwart von Kohlendioxyd beeinflusst?

10.) Wird die Oxosynthese mittels Karbonyl durch etwaige Verunreinigungen des Gases (Sauerstoff) oder des Aethylens beeinträchtigt?

11) Anwendung von Karbonyl als Katalysator bei der Anlagerung zu Acetylen oder dessen Derivate.

12) Feststellen der Vorkatode im Verhalten des Karbonyls des Kobalts, Eisens und des Nickels.
Sind etwa Karbonyl noch anderer Metalle katalysator?

13) Kann man mittels Karbonyl Anlagerungen an andere als C-C-Bindungen herstellen (man charakter vom 24. IV. 39)?

14) Lassen sich Addition-Verbindungen von Karbonyl an Olefine präparativ herstellen? Wenn ja, wie verhalten sie sich bei der vorsichtigen Hydrierung?

501211

D.) Kolloides Kobalt als Kator.

Das im Filtrat des Alkoholextraktes eines gebrauchten Propylald.-Kators ~~findliche~~ befindliche Kobalt war für die Oxosynthese mit Hexen katalytisch brauchbar. Dieses Kobalt war vermutlich kolloid gelöst. Kolloides Kobalt geht unter den Bedingungen der Oxosynthese wahrscheinlich schnell und vollständig in Karbonyl über und wird auf diese Weise wirksam.

Der Uebergang vom festen Kator zum Karbonyl bringt voraussichtlich ~~erhebliche Vorteile~~ u.a. folgende Vorteile. Bei der Synthese selbst unterbleiben unerwünschte Nebenreaktionen und beim Füllen und Entleeren der Druckgefäße tritt kein Ausschleifen der Ventile ein. Beide Vorteile können auch mit kolloidem Kobalt erzielt werden.

Es müßte daher untersucht werden, ob es vorteilhafter ist, durch vor die Oxosynthese geschaltete Arbeitsgänge das Kobalt ^{oder ebenfalls als für reduzierbar} in den kolloiden Zustand oder in ~~den~~ Karbonyl überszuführen.

- Man könnte z.B. wie folgt verfahren:
- Wiedergewinnung des Kobalts durch Säurewaschung,
- Naß-Reduktion (Mit Magnesium),
- Behandlung in einer Kolloidmühle, wobei die Kolloidbildung in bekannter Weise durch Zusatz von Schutzstoffen und dergl. (Alkoholen) gefördert werden kann.

Zunächst sind Versuche mit auf verschiedene Weise gewonnenem kolloidem Kobalt anzustellen.

Ferner ist festzustellen, ob auch andere in organischen Lösungsmitteln lösliche Kobaltverbindungen die Wesserge auf Lagerung benehmerlichen können (als Karbonyl)
z.B. fettsäure Salze (Formiat, Propionat)

Ddr.: Ma, Bi, Pri, He, Ha, Jac.

*Sätze zu Nr. 1
z.B. Hexat*

Ree