

22

225

Oxosynthese, ihre Kinetik und verwandte Reaktionen

Von G. Natta, Mailand



V E R L A G W. G I R A R D E T . E S S E N

Oxosynthese, ihre Kinetik und verwandte Reaktionen*)

Von G. Natta, Mailand

(Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano)

Eingegangen am 7. März 1955

In diskontinuierlichen Versuchen mit Cyclohexen als Olefin und Methylcyclohexan oder Toluol als Lösungsmittel wurden Reaktionsgeschwindigkeiten und Kinetik der Oxosynthese hinsichtlich des Einflusses von Temperatur, Gesamtdruck und Partialdruck von H_2 und CO untersucht. Möglichkeiten des Reaktionsmechanismus werden erörtert. Auch die Ergebnisse von Untersuchungen über die Reaktion zwischen Olefinen, Dikobaltoctacarbonyl und Wasserstoff sowie die Estersynthese aus Olefinen, CO und Alkoholen, ferner über die Mengenverhältnisse der aus unsymmetrischen Olefinen und CO entstehenden isomeren Reaktionsprodukte und schließlich über die Oxosynthese mit Acetylen in Gegenwart von Methanol werden mitgeteilt.

Die Oxosynthese ist im Jahre 1938 von O. Roelen bei der Ruhrchemie in Oberhausen-Holten entdeckt worden, als er die Ursachen gewisser anomaler Erscheinungen, die in einer Fischer-Tropsch-Anlage auftraten, studierte. Die Oxosynthese kann als eine der wichtigsten Weiterentwicklungen der katalytischen Synthesen mit Kohlenoxyd betrachtet werden, die im Mülheimer Institut mit den von Franz Fischer entdeckten Synthesen begannen.

Es war im Jahre 1940, als ich diese Reaktion kennenlernte, und ich schlug sie der italienischen Industrie als Methode zur Herstellung von Propionaldehyd aus Äthylen vor.

Der Propionaldehyd sollte als Zwischenprodukt für die Fabrikation von Methyl-trimethylol-methan durch Kondensation mit Formaldehyd dienen. Die Kriegsereignisse gestatteten nicht, jene Anlage, deren industrielle Erstellung bereits teilweise durchgeführt war, in Italien in Betrieb zu nehmen. Dessenungeachtet hat mich die Überzeugung, daß die Oxosynthese eine große praktische Bedeutung haben würde, veranlaßt, sie von der kinetischen Seite aus zu studieren. Ich hatte in vielen Fällen Gelegenheit, die Bedeutung zu erkennen, die eine tiefere Kenntnis einer chemischen Reaktion für das rationelle Studium der Dimensionen der Reaktoren und für die Aufstellung des Verarbeitungskreislaufes hat.

Obwohl die Oxosynthese schon seit 15 Jahren bekannt ist und eine große industrielle Bedeutung erlangt hat, ist der Mechanismus, nach dem Wasserstoff und Kohlenoxyd an die olefinische Doppelbindung angelagert werden, bisher noch wenig bekannt.

Dies liegt wahrscheinlich an den Schwierigkeiten, denen man beim kinetischen Studium dieser Reaktion begegnet.

Diese Schwierigkeiten bestehen einmal darin, daß man bei höheren Drucken arbeiten muß, was die genaue Durchführung reproduzierbarer Untersuchungen erschwert, besonders bei kontinuierlich durchgeführten Versuchen. Andererseits können die auftretenden Nebenreaktionen die Interpretation der Resultate komplizieren. Als Nebenreaktionen können auftreten: Polymerisation der Aldehyde, Hydrierung der Olefine zu Kohlenwasserstoffen und der Aldehyde zu Alkoholen, Bildung von Ketonen aus 2 Molen Olefin usw.

I. Kinetik der Oxosynthese

(in Zusammenarbeit mit R. Ercoli und S. Castellano)

Unsere ersten kinetischen Versuche in Gegenwart von metallischem Kobalt wurden 1945 veröffentlicht¹⁾. Weitere genauere Versuche wurden 1952 in Gegenwart von gelösten Katalysatoren durchgeführt²⁾.

¹⁾ Vortrag, gehalten am 17. Dezember 1954 im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim (Ruhr).

Eine Mitteilung von J. Wender und Mitarbeitern³⁾ in einem am 29. März 1954 in Kansas City stattgefundenen Symposium hat unsere Ergebnisse bestätigt.

Schließlich haben wir eine kurze Mitteilung an das Journal of the American Chemical Society geschickt, die im August 1954 veröffentlicht wurde und die den überraschenderweise negativen Einfluß eines hohen CO-Druckes zeigt⁴⁾.

Während man auf Grund der ersten Arbeiten der Ruhrchemie hätte vermuten können, daß das metallische Kobalt der Katalysator der Reaktion sei und daß daher eine heterogene Katalyse vorliege, wurde in den folgenden Arbeiten gezeigt, daß der eigentliche Katalysator in Lösung wirkt und daß es sich daher um eine homogene Katalyse handelt.

Ich möchte mich darauf beschränken, die kinetischen Charakteristika zusammenzufassen und zu diskutieren, die beim Studium mit gelösten Katalysatoren beobachtet worden sind.

Da die eigentlichen Katalysatoren die Kobaltcarbonyle sind, haben wir es in der Folge vorgezogen, Dikobaltoctacarbonyl direkt anzuwenden anstatt anderer löslicher Kobaltverbindungen.

In der von uns im Jahre 1952 veröffentlichten Arbeit wurden die normalerweise in der Praxis üblichen Reaktionsbedingungen angewandt: Verwendung von äquimolekularen Mischungen von CO und H_2 bei hohen Drucken (zwischen 100 und 400 at), Temperaturen zwischen 100 und 120°, Dikobaltoctacarbonyl oder lösliche Kobaltsalze als Katalysatoren.

Die Untersuchungsmethode basierte auf der Durchführung von diskontinuierlichen Oxosynthese-Versuchen mit Cyclohexen als Olefinkohlenwasserstoff in einem geschlossenen Reaktor, der die Variation des Druckes während der Reaktion erlaubte. Als Lösungsmittel diente Methylcyclohexan.

Unter Außerachtlassung der Nebenreaktionen wurde angenommen, daß in erster Annäherung eine lineare Beziehung zwischen der absorbierten Gasmenge, die proportional dem Druckabfall erachtet wurde, und der Abnahme der Olefinkonzentration als Folge der Reaktion, bestehe.

Wie aus Bild 1 ersichtlich ist, konnten wir feststellen, daß bei Auftragung des Logarithmus der Konzentrationsänderung des Olefins mit der Zeit die experimentell erhaltenen Ergebnisse in guter Annäherung eine Gerade ergeben, unabhängig vom Gesamtdruck der Gasphase des reagierenden Systems.

Dies zeigt, daß

1. die Gesamtreaktion erster Ordnung bezüglich des Olefins ist und
2. die Reaktion nullter Ordnung erscheint bezüglich des Gesamtdruckes der Gasphase

für äquimolare Mischungen von CO und Wasserstoff bei Drucken zwischen 400 und 100 Atmosphären.

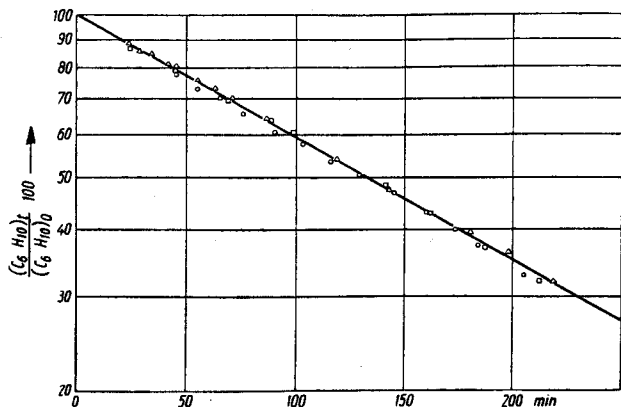


Bild 1 Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Oxo-Synthese vom Druck der Gasphase; 2,7% [Co(CO)₄]₂, 110° C, ○ 380—280 at, □ 300—200 at, △ 200—100 at

Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ist erheblich. Man hat eine Verdoppelung der Geschwindigkeit bei einer Temperatursteigerung um 7—8° C (Bild 2).

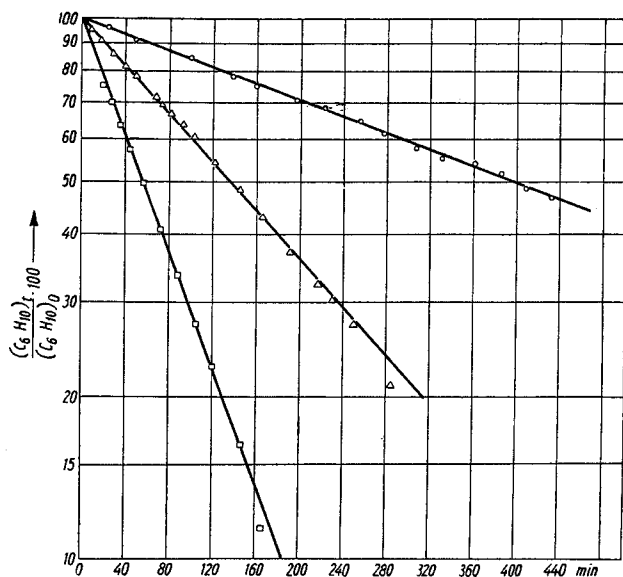


Bild 2 Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit; 2,7% [Co(CO)₄]₂, ○ 101° C, △ 110° C, □ 119° C

Unter den beschriebenen Bedingungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit etwa proportional der Konzentration des Dikobalt-octacarbonyls (Bild 3).

Es ist interessant, festzustellen, daß die von uns anfangs zitierten amerikanischen Autoren unsere Untersuchungsmethode im Jahre 1954 aufgegriffen haben und dabei im wesentlichen unsere am Cyclohexen gewonnenen Resultate bestätigten. Sie haben die Untersuchung auf andere Olefine ausgedehnt, für die sie die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten liefern.

In den Jahren 1953 bis 1954 haben wir das kinetische Studium fortgesetzt, wobei wir zunächst die untere Grenze des praktisch für die Oxo-synthese noch in Betracht kommenden Druckes betrachteten⁵⁾.

Unter Anwendung der bereits geschilderten Untersuchungsmethoden hat sich als vorläufiges Ergebnis gezeigt, daß auch bei 30 bis 65 Atmosphären Gesamtdruck die Reaktion unabhängig vom Gesamtdruck ist, wenn die Gasphase aus einer äquimolaren Mischung von CO und Wasserstoff besteht (Bild 4). Über-

raschenderweise haben wir jedoch weiter beobachtet, daß bei Durchführung der Reaktion bei niedrigem Gesamtdruck und einem Verhältnis von H₂ zu CO verschieden von eins eine erhebliche Geschwindigkeitszunahme auftritt, falls das H₂/CO-Verhältnis größer als eins ist. Daraus ergibt sich, daß die Reaktion durch einen hohen Wasserstoff-

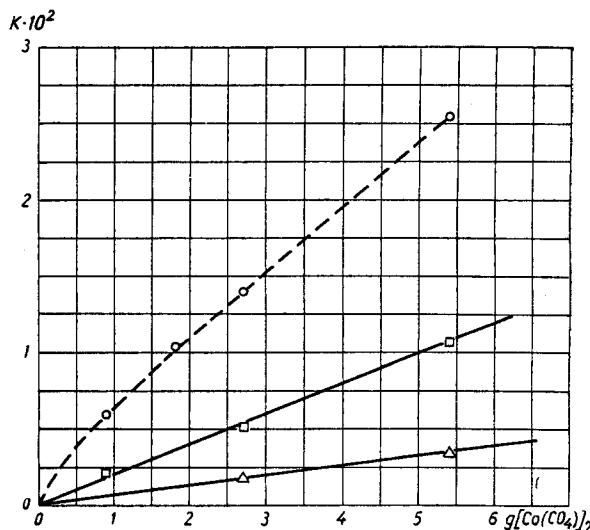


Bild 3 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Konzentration des Katalysators bei verschiedenen Temperaturen unter hohem Druck (CO : H₂ = 1 : 1); △ 101° C, □ 110° C, ○ 120° C

druck beschleunigt und durch einen hohen CO-Druck verlangsamt wird (Bild 5).

Untersuchungen bei konstantem Druck. Um über zuverlässigere kinetische Daten zu verfügen, haben wir das Studium unter Anwendung einer anderen Untersuchungstechnik fortgesetzt.

Wir haben genaue diskontinuierliche isochrone (d. h. über eine konstante Reaktionszeit ausgedehnte) Messungen ausgeführt bei verschiedenen Werten der Partialdrucke von CO und H₂ unter sonst gleichbleibenden experimentellen Bedingungen. Die Partialdrucke von CO und H₂ wurden im Verlauf der einzelnen Versuche konstant gehalten. Nebenher haben wir stets den entstandenen Aldehyd und das Restolefin bestimmt.

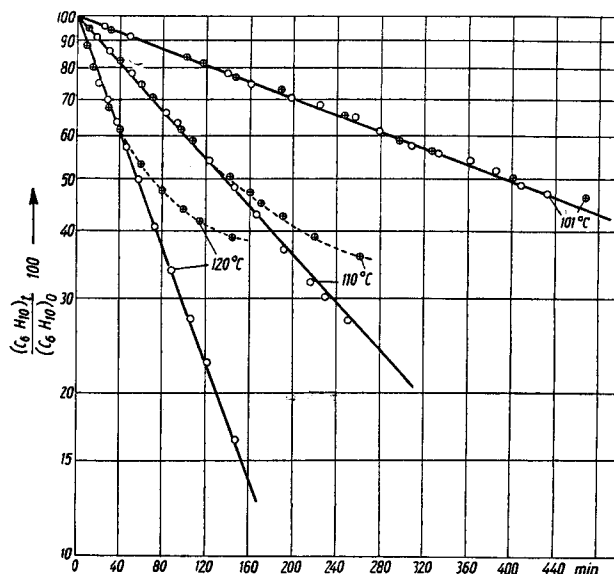


Bild 4 Versuche bei wechselnden Drucken mit CO : H₂ = 1 : 1; Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Gesamtdruck oberhalb 30 at. 42—44% Cyclohexen in Methylcyclohexan, 2,97% [Co(CO)₄]₂, ○ 300—200 at, ⊗ 65—15 at

Hydrocarbonylierung des Cyclohexens. In der Übersichtstafel 1 sind die Resultate der bei 110° (±1°) durchgeführten Versuche wiedergegeben, wobei wir stets 100 g

Übersichtstafel 1

Kinetik der Hydrocarbonylierung des Cyclohexens bei 110° C (± 1° C) bei verschiedenen CO-Drucken und bei drei bestimmten H₂-Drucken (1,4 g [Co(CO)₄]₂ und 100 g einer Lösung von C₆H₁₀ in Toluol, Versuchsdauer 68 Minuten)

Ver-such Nr.	P _{H₂} at	P _{CO} at	C ₆ H ₁₀ angewandt Mole	C ₆ H ₁₁ CHO erhalten Mole	C ₆ H ₁₀ wiedergew. Mole	C ₆ H ₁₁ CHO C ₆ H ₁₀ angew. angew.
1	27,0	9,0	0,4240	0,1500	—	0,354
2	27,5	24,5	0,4055	0,0623	0,3045	0,154
3	55,5	3,5	0,4013	0,1388	0,2225	0,346
4	56,5	5,5	0,4160	0,1892	0,1734	0,455
5	55,0	11,0	0,4149	0,2321	—	0,560
6	55,5	15,5	0,4240	0,1935	—	0,457
7	55,0	27,0	0,4240	0,1259	—	0,297
8	54,0	54,0	0,4160	0,0751	0,2945	0,181
9	111,0	4,0	0,3730	0,1875	0,1520	0,503
10	110,0	9,5	0,4055	0,2625	0,0686	0,648
11	109,5	17,0	0,4055	0,2410	0,1072	0,594
12	108,5	28,0	0,4013	0,2125	0,1382	0,529
13	109,5	54,0	0,4013	0,1386	0,2270	0,345
14	109,0	110,5	0,4055	0,0701	0,3017	0,173

einer 33—34%igen Lösung von Cyclohexen in Toluol und 1,4 g Dikobalt-octacarbonyl verwandten.

Wie sich aus der Übersichtstafel ergibt, sind die Versuche auf drei Serien verteilt, wobei jede durch den gleichen Wasserstoffdruck und zunehmenden CO-Druck gekennzeichnet ist.

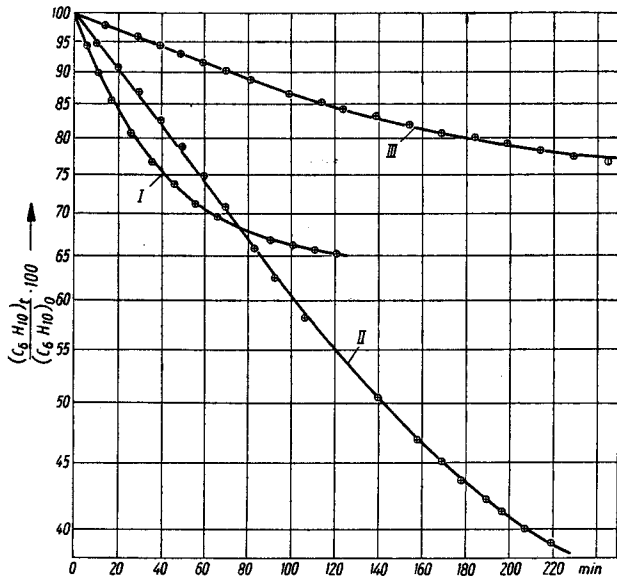


Bild 5 Einfluß der Partialdrucke von H₂ und CO auf die Reaktionsgeschwindigkeiten bei 110° C unter wechselnden Drucken; 42—44% Cyclohexen in Methylcyclohexan, 2,97% [Co(CO)₄]₂; Kurve I: p_{CO} 15 at, p_{H₂} 48 at; II: p_{CO} 33 at, p_{H₂} 35 at; III: p_{CO} 47 at, p_{H₂} 17 at

Zwei den vorhergehenden analoge Untersuchungsreihen wurden bei 120° durchgeführt (Übersichtstafel 2).

Wenn man für jede Versuchsreihe in einer graphischen Darstellung die Werte des Umsatzes ($R = \frac{\text{Mole an erhaltenem Aldehyd}}{\text{Mole an angewandtem Olefin}}$) als Funktion des CO-Partialdrucks aufträgt, so beobachtet man, daß die experimentell erhaltenen Punkte auf bestimmten charakteristischen Kurven verteilt sind. Diese weisen ein Maximum auf für Werte des CO-Druckes um etwa 8 bis 9 Atmosphären bei 110—120° (Bilder 6 und 7).

Übersichtstafel 2

Kinetik der Hydrocarbonylierung des Cyclohexens bei 120° C (± 1° C) bei verschiedenen CO-Drucken und bei zwei bestimmten H₂-Drucken (0,35 g [Co(CO)₄]₂ und 100 g einer Lösung von C₆H₁₀ in Toluol; Versuchsdauer 68 Minuten)

Ver-such Nr.	P _{H₂} at	P _{CO} at	C ₆ H ₁₀ angewandt Mole	C ₆ H ₁₁ CHO erhalten Mole	C ₆ H ₁₀ wiedergew. Mole	C ₆ H ₁₁ CHO C ₆ H ₁₀ angew. angew.
15	27,0	5,0	0,4149	0,1478	—	0,356
16	27,5	9,5	0,4149	0,1638	0,2291	0,395
17	27,5	27,5	0,4149	0,0785	—	0,189
18	27,5	50,0	0,4149	0,0472	—	0,114
19	54,0	5,0	0,3953	0,1938	0,1755	0,490
20	54,0	7,5	0,3953	0,2380	0,1324	0,602
21	54,0	9,5	0,3953	0,2400	0,1376	0,607
22	54,5	16,0	0,3953	0,1963	0,1771	0,496
23	54,5	26,5	0,3953	0,1360	0,2510	0,344

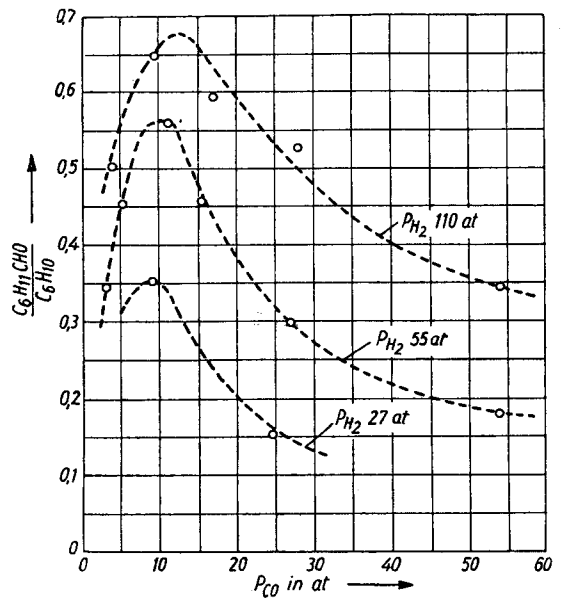


Bild 6 Verlauf der Umsetzung des Cyclohexens zu Hexahydrobenzaldehyd in Abhängigkeit von CO- und H₂-Druck; isochrone Versuche (je 68') bei 110° C unter konstantem Druck, 33% Cyclohexen in Toluol, 1,4% [Co(CO)₄]₂

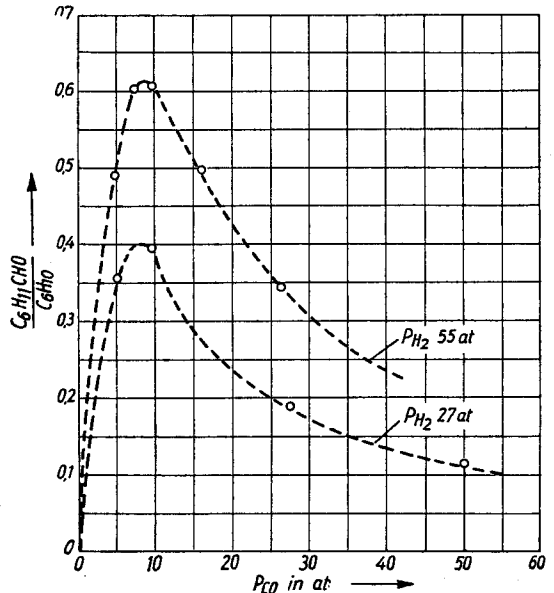


Bild 7 Wie Bild 6, Temperatur 120° C, 0,35% [Co(CO)₄]₂

Dies beweist, daß bei Zunahme des CO-Druckes über einen bestimmten optimalen Wert hinaus die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabgesetzt wird. Man beobachtet außerdem, daß bei Gleichheit des CO-Druckes die Reaktionsgeschwindigkeit etwa proportional dem Wasserstoffdruck zunimmt. Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß bei Verwendung von äquimolekularen Mischungen von CO und H₂ stets fast die gleichen Umsätze an Aldehyd erhalten wurden (Übersichtstafel 1, Versuche 2, 8, 14), obwohl die angewandten Gesamtdrucke zwischen 54, 110 und 220 Atmosphären variierten. Damit finden die Resultate der vorhergehenden Versuche mit CO und H₂ in äquimolekularem Verhältnis ihre vollständige Bestätigung.

Das besondere kinetische Verhalten der Reaktion bezüglich des CO-Partialdruckes wurde auch bei der Oxosynthese mit anderen Olefinen, wie Propylen und 2-Äthyl-hexen, bestätigt (Bild 8).

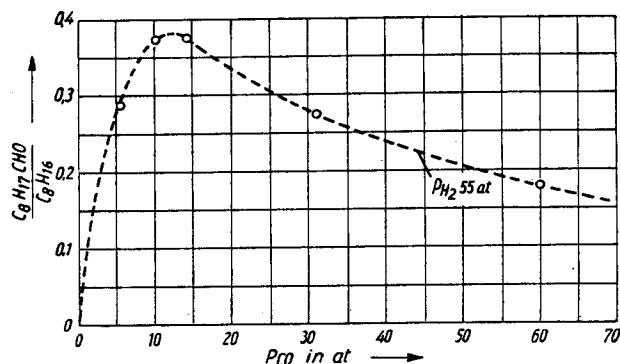


Bild 8 Verlauf der Umsetzung von 2-Äthyl-1-hexen in C₉-Aldehyde in Abhängigkeit vom CO-Druck in isochronen Versuchen (je 68') bei 120° C unter konstantem Druck; 48% 2-Äthyl-1-hexen in Toluol, 0,745% [Co(CO)₄]₂

Mit der neuen Untersuchungsmethode haben wir nachträglich die verschiedenen Faktoren, die den kinetischen Verlauf der Reaktion bestimmen und die bisher nur mit der indirekten Methode des Druckabfalls untersucht worden waren, erneut überprüft. Wir konnten dabei bestätigen, daß die Reaktion erster Ordnung ist bezüglich der Olefinkonzentration (Übersichtstafel 3)

Übersichtstafel 3

Kinetik der Hydrocarboxylierung bei 110° C (± 1°)
Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Olefin-Konzentration
1,4 g [Co(CO)₄]₂ und 100 g einer Lösung von C₆H₁₀ in Toluol;
Versuchsdauer 68 Minuten)

Versuch Nr.	P _{H₂} at	P _{CO} at	C ₆ H ₁₀ angewandt Mole	C ₆ H ₁₁ CHO erhalten Mole	C ₆ H ₁₀ wiedergew. Mole	C ₆ H ₁₁ CHO / C ₆ H ₁₀ angew.
40	54,0	11,0	0,2016	0,1193	0,0481	0,592
41	54,0	10,5	0,4040	0,2320	0,1202	0,574
42	53,5	10,5	0,6100	0,3120	0,2500	0,512

Übersichtstafel 4

Kinetik der Hydrocarboxylierung.
Wirkung der Konzentration des gelösten Kobalts auf die Reaktionsgeschwindigkeit
(100 g einer Lösung von C₆H₁₀ in Toluol; Versuchsdauer 68 Minuten)

Versuch Nr.	[Co(CO) ₄] ₂ g	Temp. °C	P _{H₂} at	P _{CO} at	C ₆ H ₁₀ angewandt Mole	C ₆ H ₁₁ CHO erhalten Mole	C ₆ H ₁₀ wiedergew. Mole	C ₆ H ₁₁ CHO / C ₆ H ₁₀ angew.
43	0,35	110	53,0	12,0	0,4025	0,1406	0,2355	0,349
44	0,70	110	53,5	11,5	0,4025	0,1830	0,1890	0,455
5	1,40	110	55,0	11,0	0,4149	0,2321	—	0,560
45	0,35	110	53,5	53,0	0,3942	0,0328	0,3490	0,083
8	1,40	110	54,0	54,0	0,4160	0,0751	0,2945	0,181
46	0,35	110	110,0	109,0	0,4149	0,0165	—	0,040
14	1,40	110	109,0	110,5	0,4055	0,0701	0,3017	0,173
18	0,35	120	27,5	50,0	0,4149	0,0472	—	0,114
49	0,70	120	27,5	50,5	0,4240	0,0700	—	0,165

Es ergab sich dagegen, daß die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Kobaltkonzentration variiert, und zwar je nach dem CO-Druck. Für hohen CO-Druck (größer als 50 Atmosphären) hat man etwa direkte Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Kobaltkonzentration (I. Ordnung), während für fallende CO-Drucke die scheinbare Ordnung bis zum Wert von etwa einhalb abnimmt (Übersichtstafel 4).

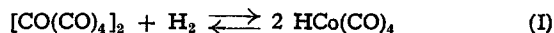
Diskussion der Ergebnisse:

Die bei Temperaturen zwischen 110 und 140° durchgeführten Versuche haben die folgenden Tatsachen klargelegt:

- Die Addition des CO und des Wasserstoffs an die olefinische Doppelbindung kann auch schon bei außerordentlich niedrigen CO-Drucken, nämlich 4—10 Atmosphären, erfolgen.
- Bei konstantem CO-Druck nimmt die Geschwindigkeit der Hydrocarboxylierung mit dem Wasserstoffdruck zu.
- Bei konstantem Wasserstoffdruck nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Partialdruck des CO bis zu einem temperaturabhängigen Maximum entsprechend 8 bis 12 Atmosphären bei 110 bis 120° zu. Bei weiterer Erhöhung des CO-Druckes nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit laufend ab.
- Das Gebiet des CO-Druckes, bei dem, unter sonst gleichen Bedingungen, die Reaktion am schnellsten verläuft, ist jenes, in dem sowohl das Dikobalt-octacarbonyl als auch das Kobalttriacarbonyl gleichzeitig vorliegen.
- Die Reaktion ist erster Ordnung in bezug auf die Olefinkonzentration.
- Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Konzentration des gelösten Kobalts in verschiedener Weise, je nach dem angewandten CO-Druck, ab. Für sehr hohe CO-Drucke ist sie annähernd der Konzentration des gelösten Kobalts proportional.
- Vergleicht man bei einem H₂/CO-Verhältnis gleich eins den Effekt einer Drucksteigerung von 30 auf 400 Atmosphären, so wird die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, verursacht durch die Erhöhung des H₂-Druckes, durch die Geschwindigkeitsabnahme verursacht, durch die Zunahme des CO-Druckes aufgehoben, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Gesamtdruck wird.

Die aufgezählten Ergebnisse bestätigen endgültig die Tatsache, daß bei der Hydrocarboxylierung der Olefine die Übertragung des Kohlenoxyds auf die Doppelbindung nicht durch direkte Einwirkung des Kohlenoxyds auf das Olefin erfolgt, da in diesem Falle die Hydrocarboxylierung bei hohen CO-Drucken kinetisch bevorzugt sein müßte.

Obwohl der Mechanismus der Katalyse bisher noch nicht ausreichend aufgeklärt worden ist, nehmen wir an, daß das Kobalt-hydrocarboxylierung daran teilnimmt. Dieses bildet sich unter den Bedingungen der Hydrocarboxylierung durch Einwirkung des Wasserstoffs auf das Dikobalt-octacarbonyl gemäß dem Gleichgewicht (I)



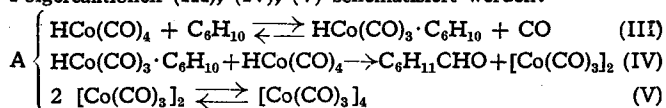
Wir kennen bis heute noch keine Daten bezüglich dieses Gleichgewichts. Es ist jedoch augenscheinlich, daß die Konzentration des

Hydrocarbonyls von der des Octacarbonyls abhängt und daher gemäß dem Gleichgewicht (II)



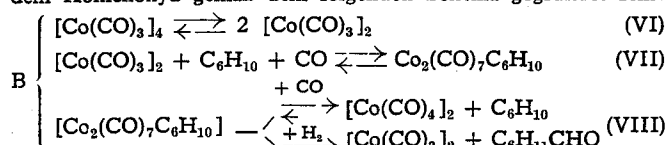
mit dem Partialdruck des Kohlenoxyds zunimmt. Das Kobalttricarbonyl und das Kobaltoctacarbonyl liegen bei den CO-Partialdrücken, die den höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechen, gleichzeitig in großen Mengen vor. Daraus ergibt sich, daß die Druckbedingungen, bei denen die Konzentration an Hydrocarbonyl am größten ist, nicht mit denen der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrocarbonylierung übereinstimmen. Man kann jedoch das Kobalhydrocarbonyl nur noch dann als Reaktionsteilnehmer betrachten, wenn man einen Reaktionsmechanismus annimmt, der die Bildung einer Zwischenverbindung aus Olefin und Kobalhydrocarbonyl unter teilweiser Eliminierung von CO einschließt.

Der Mechanismus der Oxosynthese (zum Beispiel ausgehend von Cyclohexen) kann in diesem Falle unter Berücksichtigung der Folgereaktionen (III), (IV), (V) schematisiert werden:



Man muß dabei berücksichtigen, daß das Gleichgewicht (V) mit den Gleichgewichten (I) und (II), die die Regeneration des Hydrocarbonyls ermöglichen, verknüpft ist.

Ein anderes mögliches Reaktionsschema (B) könnte auf der Hypothese einer Konkurrenzreaktion zwischen dem Olefin und dem Kohlenoxyd gemäß dem folgenden Schema gegründet sein:

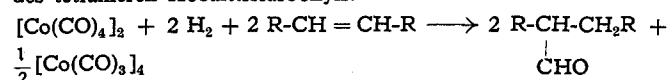


Aus den graphischen Darstellungen des Bildes 9 ergibt sich, daß die aus den Untersuchungen bei 120° (Übersichtstafel 3) experimentell erhaltenen Kurvenpunkte befriedigend übereinstimmen mit den theoretisch ermittelten Kurven. Für die Untersuchungsreihe bei 110° erhält man eine weniger gute Übereinstimmung.

II. Reaktion zwischen Olefin, Dikobalt-octacarbonyl und Wasserstoff

(in Zusammenarbeit mit P. Pino und F. Calderazzo)

Um weitere Kenntnisse über den Reaktionsmechanismus zu erlangen, haben wir die stöchiometrische Reaktion zwischen zwei Molen Olefin, einem Mol Dikobaltoctacarbonyl und zwei Molen Wasserstoff studiert. Die Reaktion verläuft bei Zimmertemperatur, sofern man bei Wasserstoffdrücken oberhalb 40 Atmosphären arbeitet. Dabei bilden sich zwei Mole Aldehyd und ein halbes Mol des tetrameren Kobalttricarbonyls.



Arbeitet man mit einem großen Überschuß an Olefin, so verläuft die Reaktion sowohl bezüglich des Wasserstoffs als auch be-

züglich des Dikobaltoctacarbonyls annähernd nach der ersten Ordnung, d. h. derselben Ordnung, die wir beim Studium der katalytischen Reaktion bei hohen Kohlenoxyd- und Wasserstoffdrücken beobachtet haben.

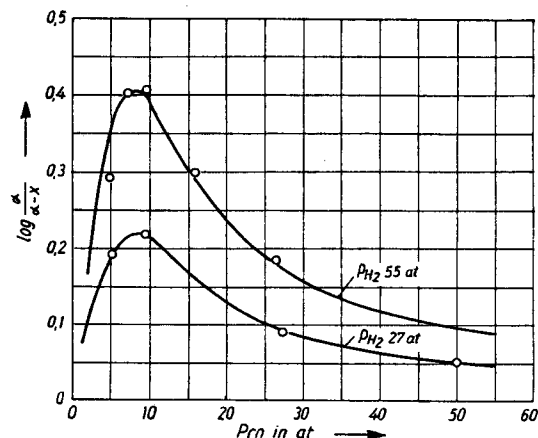


Bild 9 Mechanismus der Oxosynthese gemäß Schema A: experimentell ermittelte Punkte (o) und theoretische Kurve (—).

Wir konnten außerdem beweisen, daß das Kobalhydrocarbonyl, das normalerweise als der eigentliche Katalysator der Reaktion angesehen wird, sich auch schon bei Zimmertemperatur aus dem gelösten Kobaltoctacarbonyl bei Wasserstoffdrücken oberhalb 40 Atmosphären ziemlich schnell bildet.

III. Estersynthese aus Olefinen, Kohlenoxyd und Alkoholen (in Zusammenarbeit mit P. Pino und R. Ercoli)

Wir haben beobachtet, daß das Dikobaltoctacarbonyl die Estersynthese unter günstigeren Bedingungen und mit besseren Ergebnissen ermöglicht, als es bei Verwendung anderer kobalthaltiger Katalysatoren der Fall ist⁶⁾.

Speziell Methylster erhält man mit guten Ausbeuten bei Temperaturen von 155 bis 165°, während die Synthese von Estern aus höheren Alkoholen (n-Butyl-, Isopropylalkohol) stets von der Bildung größerer Mengen von Nebenprodukten begleitet ist.

Die Reaktion verläuft schneller, wenn man mit einem Überschuß an Methanol arbeitet, wie sich aus Übersichtstafel 5 ergibt.

Wir haben mit der kinetischen Untersuchung der Synthese des Hexahydrobenzoesäure-methylesters aus Cyclohexen, Kohlenoxyd und Methanol begonnen⁷⁾. Sie scheint recht kompliziert zu sein, auch deshalb, weil sich kleine Mengen von Hexahydrobenzaldehyd-dimethylacetal bilden. Eine Erhöhung des Partialdruckes des Kohlenoxyds auf über 70 bis 100 Atmosphären bewirkt eine Herabsetzung der Bildungsgeschwindigkeit des Esters und in stärkerem Maße des Dimethylacetals. Der Einfluß des CO-Druckes im Falle der

Übersichtstafel 5
Verlauf des Umsatzes von Cyclohexen in Aldehyd und in Hexahydrobenzoesäureester bei 165° C als Funktion des Molverhältnisses Alkohol/Olefin

Versuch Nr.	Methanol (Mole)	Cyclohexen Mole		Alkohol/Olefin Molverhältnis	[Co(CO) ₄] ₂ g/100 cm ³	Dauer	P _{max} at	Ester-Umsatz		Aldehyd-Umsatz	
		verwandt	wiedergewonnen					Mole	%	Mole	%
1	1,084	0,542	0,306	2	4,5	7h30'	240	0,184	33,9	0,024	4,5
2	1,50	0,375	0,104	4	4,5	6h15'	246	0,219	58,4	0,014	3,7
3	1,50	0,375	0,065	4	4,5	6h00'	107	0,233	62	0,049	13,0
4	1,87	0,234	0,026	8	4,5	5h30'	242	0,174	74,5	0,009	4,2

