

A D D E N D U M II

A M M O N I A K L A B O R A T O R I U M

O P P A U

Bericht No. 2001, 2.1.1946.

von

Dr. NIENBURG.

OXO-ARBEITEN 1940 - 1944

Inhaltsübersicht

Konstitutioneller Ablauf der Oxoreaktion.

Oxierung spezieller Olefine.

Olefine aus Vorlauf-1-Ketonen.

Synthese-Olefine.

Di- und Triisobutylen.

Krackolefine.

Ungesättigte Sauerstoffenthaltende
Verbindungen.

Oxoaminoreaktion.

Oxierung und klopfeste Kohlenwasserstoffe

Isobutylen.

Trimethyläthylen.

2.4. Dimethyl-penten-2

Diisobutylen.

Tetramethyläthylen.

1.3. Dioxane.

Tetramethyläthylen.

Isobutylen.

Trimethyläthylen.

Propylen.

Propylen.

Zusammenfassung.

Oxoarbeiten 1940-1944

Nach Bekanntwerden der Arbeiten der Ruhrchemie A.G. zur Anlagerung von Wassergas an Olefine, des sogenannten Oxoverfahrens, wurden im Februar 1940 eigene Arbeiten in dieser Richtung aufgenommen.

Konstitutioneller Ablauf der Oxoreaktion.

Um den konstitutiven Ablauf der Oxoreaktion näher kennen zu lernen, wurden zunächst einheitliche Olefine wie Ceten dem Verfahren unterworfen. Dabei interessierte besonders die Frage, ob bei endständiger Lage der Doppelbindung der Formylrest in 1- oder 2-Stellung aufgenommen wird und, wenn beides eintritt, in welchem Mengenverhältnis beide Isomere nebeneinander auftreten bzw. ob man durch geeignete Kontakte die Addition in die eine oder andere Richtung lenken kann.

Die Ueberführung des Cetens (aus n-Hexadecylalkohol, Dr. Sönksen) in das Aldehyd- bzw. Alkoholgemisch (vgl. Interner Bericht Nr.16 vom 23.7.1940) gelang bei unseren Versuchsbedingungen (100°, 150 atü Wassergas, suspendierter Kobaltkontakt im Autoklaven) in einer Ausbeute von 95-97% d.Th. Davon sind 80% C₁₇ Alkohole, während der Rest höher molekular ist und wahrscheinlich durch Kondensation zweier Aldehydmoleküle entstanden ist. Durch Kalischmelze erhielt man aus der C₁₇-Alkohol-Fraktion in einer Ausbeute von 90% das Gemisch der reinen isomeren C₁₇-Säuren, so dass sich auf das Ausgangsolefin bezogen eine Ausbeute von ca. 68 bis 69% d.Th. an Fettsäure ergab. Dieses Säuregemisch bestand aus 35% normaler Margarinsäure, 10% Hexadecancarbonsäure-2 und 55% öligler C₁₇-Säure. Da das von uns verwendete Ceten bezüglich seiner Doppelbindungs-lage nicht ganz einheitlich endständig war, so führten wir die gefundene Bildung von mehreren isomeren C₁₇-Säuren lediglich auf die Uneinheitlichkeit des Ausgangsolefins zurück. Später zeigten jedoch Asinger und Berg (vgl. T.H.K. Wiss. Austausch Me, Febr, 1943), dass auch bei Verwendung eindeutig einheitlicher Olefine als Ausgangsmaterial für die Reaktion Gemische von mehr als zwei isomeren Aldehyden entstehen und zwar auf Grund einer Doppelbindungs-isomerisierung, die sich unter Einwirkung von Kobaltcarbonyl mit dem Olefin schon bei

Temperaturen von 100° vollzieht. - Gleiche Verhältnisse der Isomerenbildung wurden bei Dodecylen aus Dodecylalkohol und aus Krackolefinen gefunden.

Oxierung spezieller Olefine.

Die Olefinische Komponente für die Oxoreaktion wurde systematisch variiert und ausser olefinischen Kohlenwasserstoffen auch ungesättigte Verbindungen von Nichtkohlenwasserstoffnatur verwendet.

Olefine aus Vorlauf-1-Ketonen.

Olefine mit mittelständiger Doppelbindung aus Vorlauf-Ketonen gaben über die Oxoreaktion Sulfonate mit ausgezeichneter Schaum- (Maximum bei ca. C₁₅) und guter Waschwirkung (ansteigen bis C₁₇), das Weiszwachvermögen war mäßig, die Netz Wirkung sehr gut, entsprechend etwa dem Rapidnetzer Lu 369. Seifen aus den entsprechenden Karbonsäuren waren waschtechnisch uninteressant (vgl. Aktennotiz Dr.v.Reibnitz vom 5.3.1941).

Synthese-Olefine.

Fischer-Syntheseolefine (von Dr.Kotzschmar) wurden eingehend bezüglich ihres Umsatzes mit Wassergas untersucht. Dabei wurde ein Olefingemisch mit 10 bis 20 C-Atomen mit einem durchschnittlichen Olefingehalt von 60 bis 70% verwendet. Das Syntheseprodukt enthielt ausserdem noch Alkohole mit Anteilen zwischen 20 und 25% und Säuren mit Anteilen zwischen 5 und 8%. Das Oxyierungsgemisch wurde zu den Alkoholen durchhydriert. An letzteren erhielt man bezogen auf die Jodzahl 98 eine Ausbeute von 94% d.Th. Von diesem Rohalkoholgemisch wurden die nichtalkoholischen Anteile über die Borsäureester getrennt. Das Gemisch der so erhaltenen Reinalkohole wurde an einer Kolonne mit 16 theoretischen Böden einer Feinfraktionierung unterworfen, wobei sich erwartungsgemäss keine deutlichen Siedestufen ausbildeten, die evtl. einheitlichen Alkoholen bestimmter Struktur zugeordnet werden konnten (vgl. Aktennotiz vom 20.12.40 und Journalauszug Nr.250 vom 30.12.1941).

Di- u. Triisobutylene.

Eingehender wurde die Oxierung von Di- und

Triisobutylen bearbeitet. Es wurden die entsprechenden C_9 und C_{13} -Alkohole und -Säuren hergestellt. Die Oxidierung verläuft bei diesen hochverzweigten Olefinen mit geringerer Ausbeute als bei vorzugsweise gradkettigen Olefinen, vermutlich infolge sterischer Hinderung. Das Sulfonat des aus Triisobutylen erhaltenen C_{13} Alkohols und die Seife der entsprechenden C_{13} -Säure waren waschtechnisch ohne Bedeutung (Dr.v.Reibnitz, Okt.1941), auch die Oxäthylierungsprodukte des C_{13} -Alkohols waren nicht besser. Jedoch bewährte sich die C_{13} -Säure und ihr Zinksalz in der Kautschukverarbeitung als Ersatz für Stearinsäure (Schreiben Zwischenproduktengruppe vom 30.12.40). Esteröle aus Oxoalkoholen und Säuren aus Di- und Triisobutylen wurden hergestellt und als Weichmacher und Uhrenöle geprüft. Diese Ester sind auf Grund ihrer Konstitution bemerkenswert schwer verseifbar (O.Z. 14486).

Krackolefine.

"Oxo"-Säuren aus Krackolefinen der Gröszenordnung C_{10} - C_{13} haben sich als Aufschluszmittel für Farbbasen gut bewährt.

Ungesättigte, sauerstoffenthaltende Verbindungen.

An olefinischen Verbindungen, die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten, wurden Allylalkohol, Acrylsäureester, Crotonaldehyd und Crotonalkohol der Oxoreaktion unterworfen. Diese Verbindungen nehmen Wassergas zwar lebhaft auf, führen aber offenbar durch Kondensation und Polymerisation zu nicht einheitlichen Gemischen.

In den Reaktionsprodukten von Allylalkohol und Acrylsäureester konnte nach Salpetersäureoxydation durch Isolierung von Bernsteinsäure das monomere C_4 -Kohlenstoffsystem jedenfalls nachgewiesen werden.

Oxoaminoreaktion.

Im Zuge unserer Arbeiten über die Oxoreaktion versuchten wir auch ausser der Variation des Olefins einen Ersatz des Wasserstoffs durch andere Addenden und fanden, dass man bei Verwendung von Kohlenoxyd und Ammoniak von Olefinen zu Karbonsäureamiden gelangt.

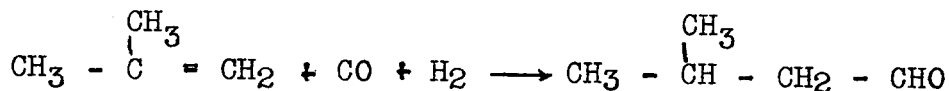
So erhält man z.B. aus Cyclohexen bei 250-270° in Gegenwart von Kobaltkontakten Hexahydrobenzoesäureamid (vgl. O.Z. 12913 vom 23.7.1941). In Weiterbildung dieses Verfahrens fand Merseburg, dass, wenn man bei obigem Umsatz gleichzeitig in Gegenwart von Wasserstoff arbeitet, noch ein zweites Molekül Cyclohexen alkylierend an den Stickstoff des Karbonsäureamids tritt (vgl. O.Z. 13761).

Oxierung und klopffeste Kohlenwasserstoffe

Anfang 1942 wurden Arbeiten begonnen, die die Herstellung von klopffesten Benzinkohlenwasserstoffen mit Hilfe der Oxoreaktion zum Ziele hatten.

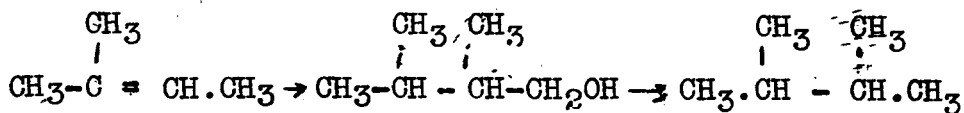
Isobutylen.

Beim Umsatz von Isobutylen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff wurde festgestellt, dass beim Isobutylen im Gegensatz zu allen bisher geprüften Olefinen die Anlagerung des Formylrestes eindeutig in einheitlicher Richtung erfolgt und zwar unter alleiniger Bildung von Isovaleraldehyd. Es erfolgt also keine gleichzeitige Addition des Formylrestes in 1- und 2-Stellung an die Doppelbindung, sondern der Formylrest geht allein an das noch wasserstofftragende Kohlenstoffatom des Doppelbindungssystems und meidet das doppelt gebundene quaternäre C-Atom (vgl. O.Z. 13669).

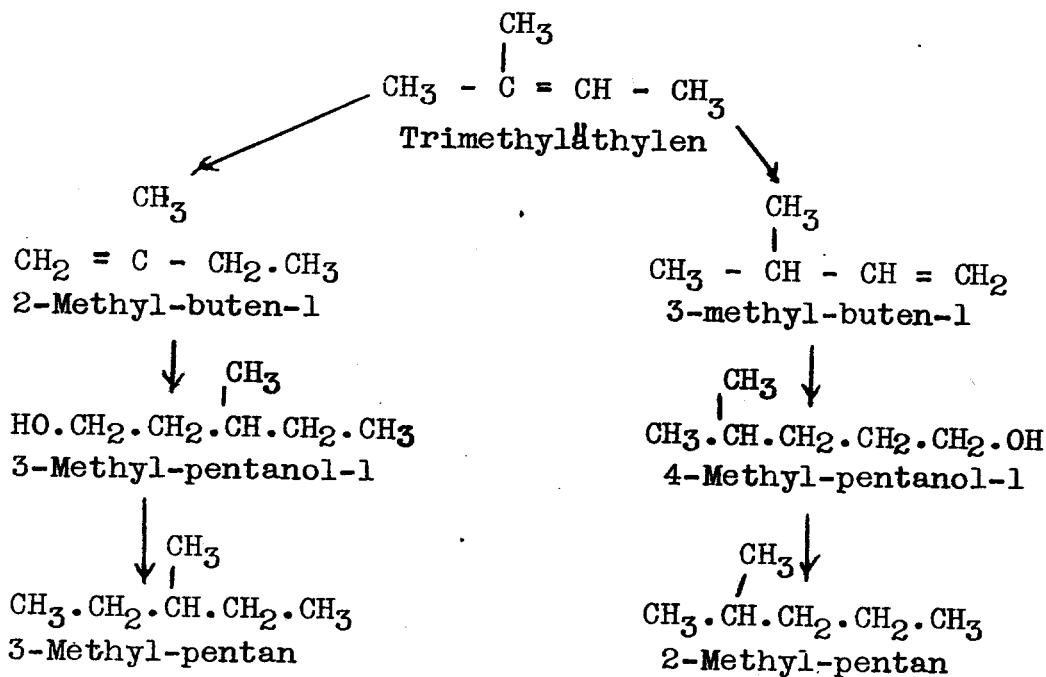


Trimethyläthylen.

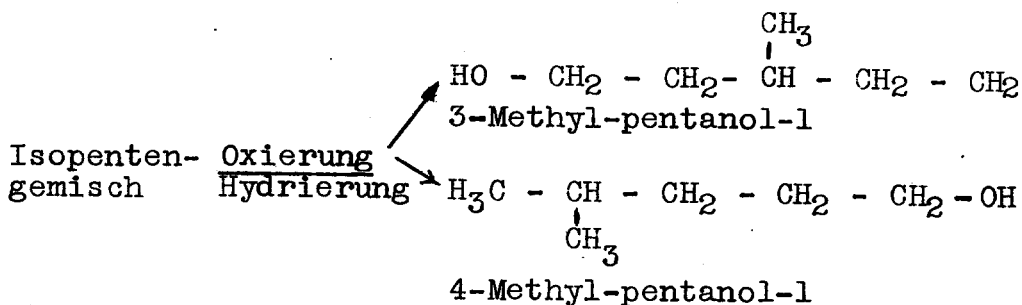
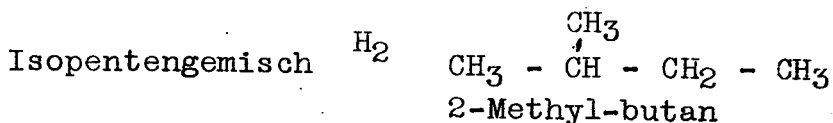
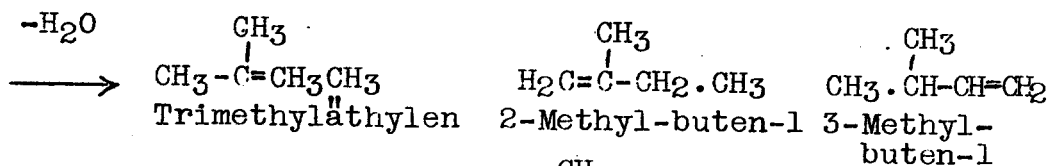
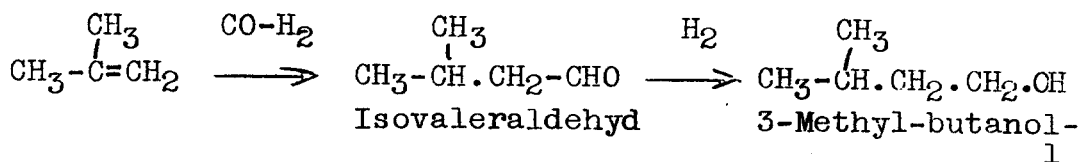
Verwickelter liegen die Verhältnisse beim Trimethyläthylen, bei dem bei Postliegen der Doppelbindung während der Oxierung nach dem auswählenden Prinzip 2,3-Dimethyl-butanol-1 und aus diesem durch Hydrierung 2,3-Dimethyl-butan oder Tetramethyläthan zu erwarten wäre.



Tatsächlich findet man aber als Ergebnis der Oxierung und Hydrierung ein Gemisch aus 3- und 4-Methyl-pentanol-1 und daraus ein Gemisch aus 2- und 3-Methyl-pentan. Dadurch musz der Oxierung durch die Gegenwart von Kobaltcarbonyl eine Doppelbindungsverschiebung zu 2- und 3-Methyl-buten-1 vorange-gangen sein.



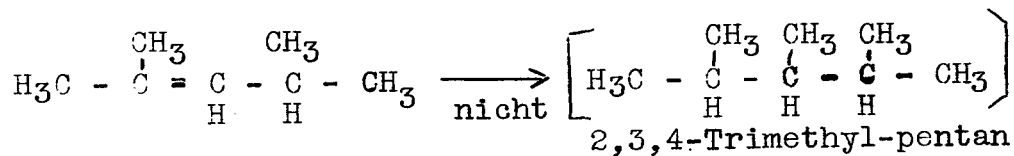
Den aus Isobutylen über die Oxoreaktion einheitlich entstehenden Isovaleraldehyd führten wir durch Hydrieren in reines 3-Methyl-butanol-1 über, das bei der Wasserabspaltung über active Tonerde infolge Kontaktisomerisierung in ein Gemisch von Trimethyl-äthylen, 2-Methyl-buten-1 und 3-Methyl-buten-1 übergeht, in dem jedoch Trimethyl-äthylen überwiegt. Die Hydrierung dieses Isopentengemisches gibt einheitliches 2-Methyl-butan. Unterwirft man das Isopentengemisch aus Isobutylen erneut der Oxierung und Hydrierung, so erhält man, wie wenn man von einheitlichem Trimethyl-äthylen ausgeht, ein Gemisch aus 3-Methyl-pentanol-1 und 4-Methyl-pentanol-1.



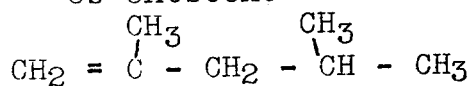
2.4-Dimethyl-penten-2

Um die Oxierung von verzweigten Olefinen mit doppelt gebundenen quaternären Kohlenstoffatomen weiter zu prüfen, stellten wir aus Isobutyron durch Hydrieren Diisopropylcarbinol und daraus durch Wasserabspaltung einheitliches 2,4-Dimethyl-penten-2 dar. Die Anlagerung von Wassergas an letzteres führte auch hier zu einer Verschiebung der Doppelbindung bei Zwischenbildung von 2,4-Dimethyl-penten-1, das dann das 3,5-Dimethyl-hexanol-1 entstehen lässt. Um die Konstitution des letzteren ganz sicher festzulegen, wurde der Alkohol über das Jodid in den Kohlenwasserstoff übergeführt, der sich als reines 2,4-Dimethyl-hexan erwies (Siedepunkt, Ramanspektrum, Dr. Herbst). Zu dem gleichen Ergebnis führte eine Wasserabspaltung aus dem 3,5-Dimethyl-hexanol-1 an aktiver Tonerde und angeschlossene Hydrierung des Isohexengemisches, so dass auch bei der Wasserabspaltung keine Isomerisierung des Kohlenstoffgerüsts eintrat. (Aktennotiz vom 13.6.1944). Das Ergebnis ist also, dass das 2,4-Dimethyl-penten-2 einer zunächst zu erwartenden weiteren

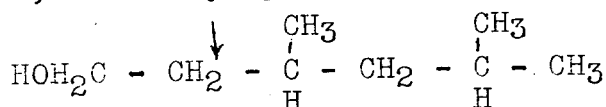
Verzweigung durch Aufnahme einer Methylgruppe zum 2,3,4-Trimethylpentan ausweicht und statt dessen das weniger verzweigte 2,4-Dimethylhexan entsteht:



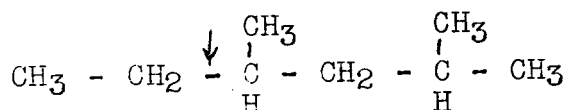
es entsteht



2,4-Dimethyl-penten-1



3,5-Dimethyl-hexanol-1



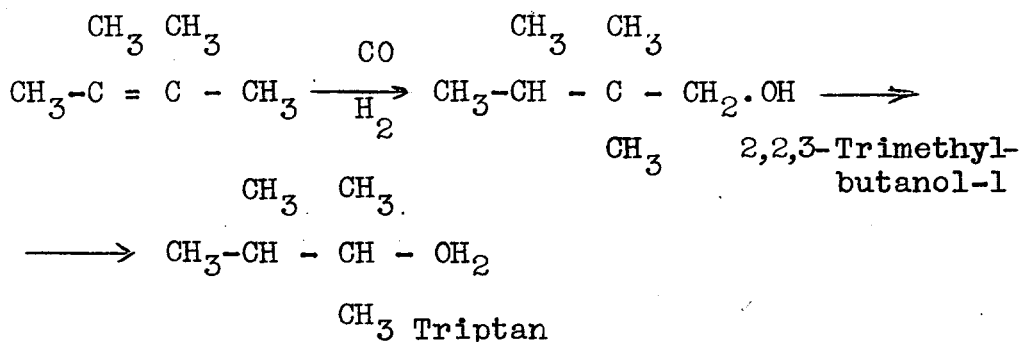
2,4-Dimethyl-hexan.

Diisobutylen.

Weiter wurde das aus Diisobutylen zugängliche C₉-Alkoholgemisch über eine Wasserabspaltung und Hydrierung in ein Gemisch isomerer C₉-Kohlenwasserstoffe übergeführt, dessen Oktanzahl zu 89.5 gefunden wurde. Der Zuwachs von einer CH₂-Gruppe gegenüber dem Isooktan hat also zu einer Oktanzahlminderung von 10 Einheiten geführt.

Tetramethyläthylen.

Bei Versuchen, aus niedrigeren Olefinen über die Oxreaktion motorisch besonders interessante Kohlenwasserstoffe aufzubauen, musste besonders der Umsatz des Tetramethyläthylens interessieren, der formal zum Triptan führen musste.

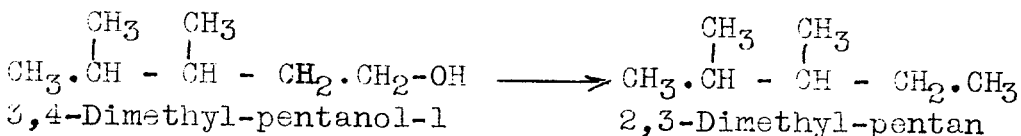
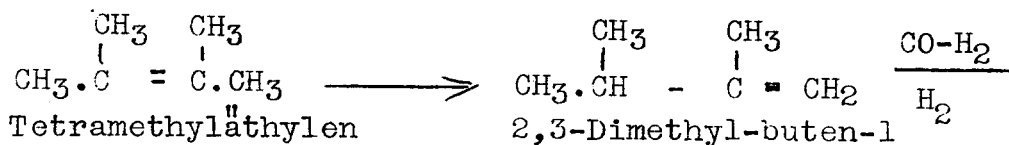


Diesem formalen Schema standen aber zweierlei Erfahrungen entgegen: einmal der Befund, dass olefinische Doppelbindungen unter dem Einfluss von Kobaltcarbonyl wandern können und zweitens die zuerst beim Isobutylen gemachte Beobachtung, dass sich der Formylrest bei Doppelbindungen zwischen quaternären und tertiären C-Atomen nur an das letztere addiert, wobei das quaternäre also blockiert erscheint. Da im Tetramethyläthylen die Doppelbindung zwischen zwei quaternär gebundenen C-Atomen steht, war evtl. mit einer völligen Indifferenz dieses Olefins zu rechnen.

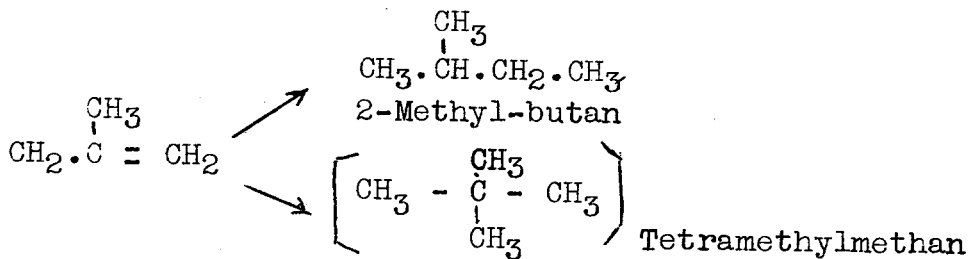
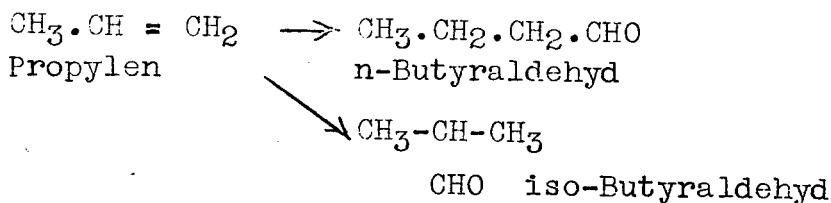
Dies war jedoch nicht der Fall, sondern der Versuch zeigte, dass man durch Oxidierung und Hydrierung zu einem einheitlichen C₇-Alkohol gelangte. Dieser erwies sich nun nicht mit dem 2,2,3-Trimethylbutanol-1 identisch, sondern da er bei der direkten Hydrierung über Sulfidkontakte (Dr. Pilch) als auch bei der Reduktion über sein Jodid in reines 2,3-Dimethylpentan überging, handelt es sich bei dem Alkohol um das 3,4-Dimethylpentanol-1. Der Mechanismus der Oxo-Reaktion des Tetramethyläthylens stellt sich demnach wie folgt dar:

1. Die doppelt gebundenen quaternären C-Atome des Tetramethyläthylens vermögen durch eine Blockierung den Formylrest nicht aufzunehmen.
2. Das Kobaltcarbonyl veranlasst eine Wanderung der mittelständigen Doppelbindung zum 2,3-Dimethylbuten-1.
3. Letzteres wird nicht isoliert, sondern unterliegt sogleich der COH₂-Anlagerung.
4. Die Oxoreaktion des offenbar als Zwischenprodukt auftretenden.

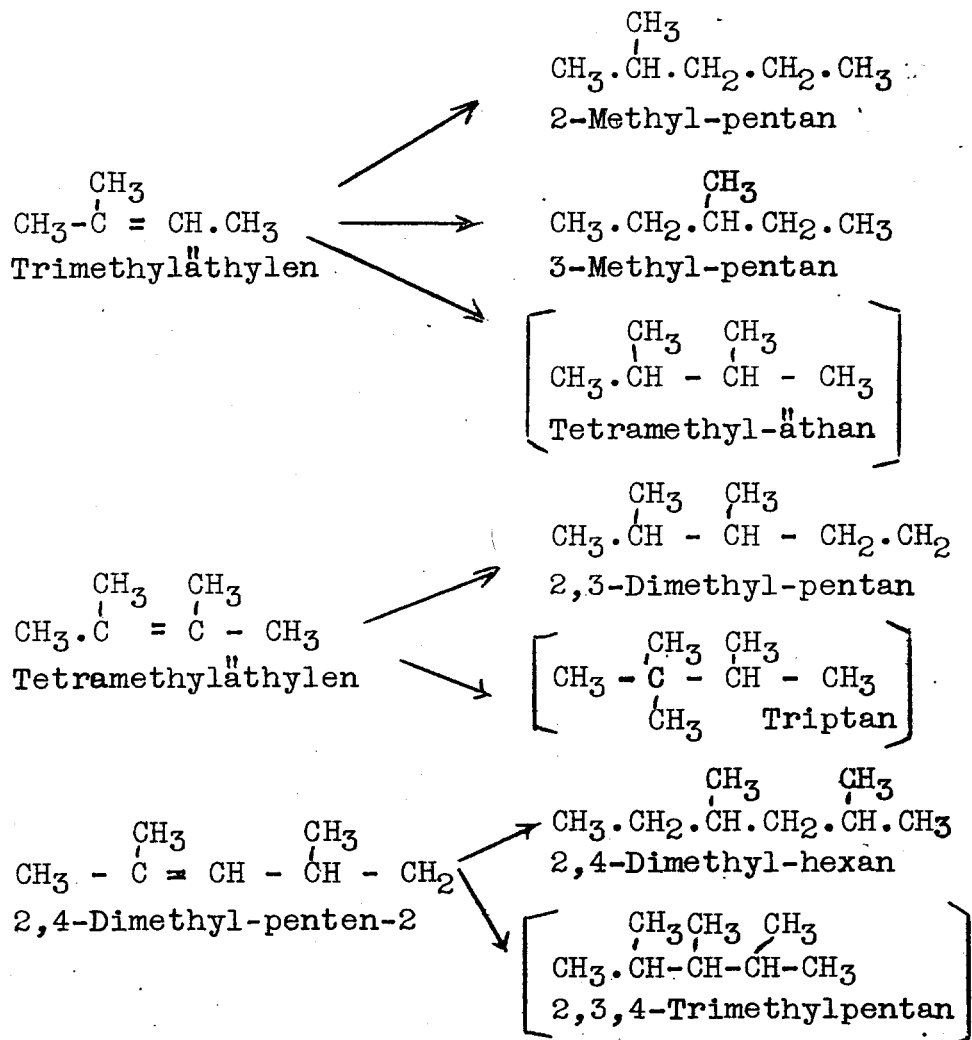
2,3-Dimethyl-buten-1 führt erwartungsgemäß nicht zu zwei isomeren C₇-Alkoholen, sondern unter ausschließlicher Addition des Formylrestes an das tertiäre doppelt gebundene C-Atom zum 3,4-Dimethyl-pentanol-1 (vgl. Aktennotiz vom 18.4.1944).



Als Ergebnis unserer Oxierungsarbeiten am Isobutylen, Trimethyläthylen, Tetramethyläthylen und 2,4-Dimethyl-penten-2 mit dem Ziel, durch Anlagerung einer weiteren Methylgruppe den Verzweigungsgrad zu erhöhen und zu besonders klopffesten Kohlenwasserstoffen zu gelangen, muss zusammenfassend gesagt werden, dass die Oxoreaktion in dieser Hinsicht enttäuscht hat. Während z.B. beim Propylen, wo eine Doppelbindungsverschiebung keine Isomeren hervorrufen kann, die Anlagerung des Formylrestes gleichmäßig in 1- und 2-Stellung erfolgt und zu n- und iso-Butyraldehyd führt, erhält man aus Isobutylen infolge der auswählenden Addition nur 2-Methyl-butan und nicht gleichzeitig Tetramethylmethan (Isopentan).



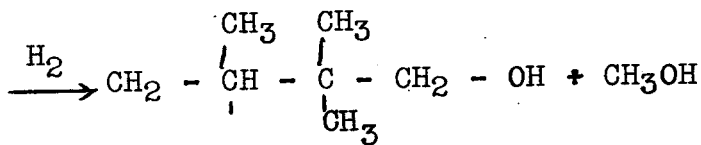
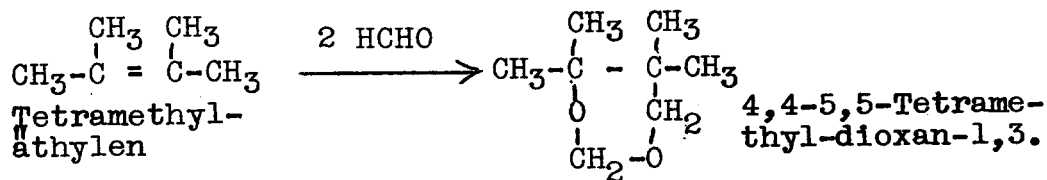
Aus Trimethyläthylen, Tetramethyläthylen und 2,4-Dimethyl-penten-2 wären jedenfalls in einem gewissen Prozentsatz Tetramethyläthan, Triptan und 2,3,4-Trimethyl-pentan, also sehr klopfeste Kohlenwasserstoffe zu erwarten gewesen. In allen drei Fällen weichen die Moleküle aber dem Zwange, hochverzweigte Systeme zu bilden unter Doppelbindungsverschiebung aus, und es entstehen aus Trimethyl-äthylen ein Gemisch zum 2- und 3-Methylpentan, aus Tetramethyl-äthylen 2,3-Dimethyl-pentan und aus 2,4-Dimethyl-penten 2, 2,4-Dimethyl-hexan.



1,3-Dioxane

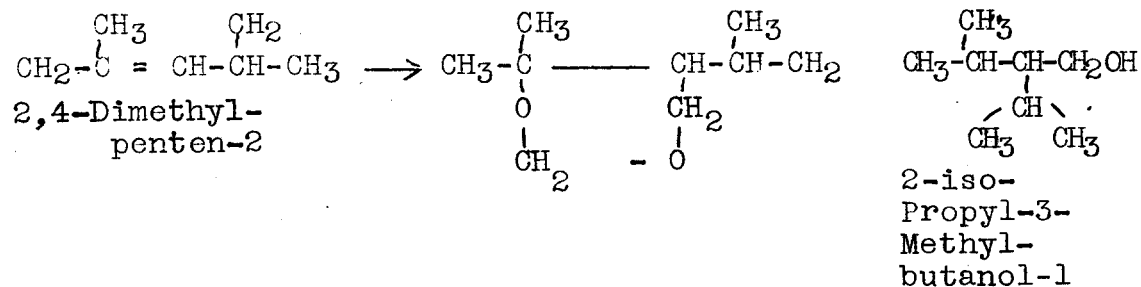
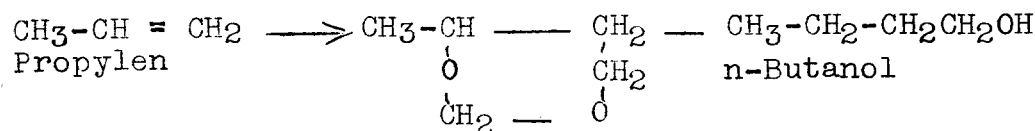
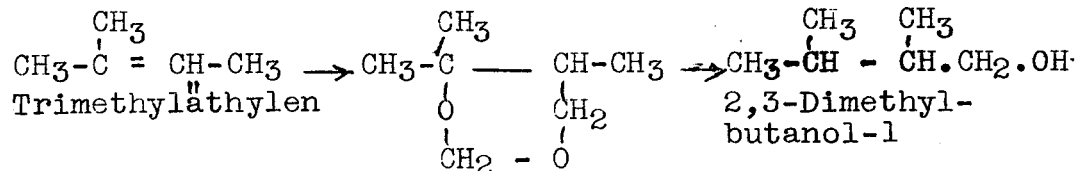
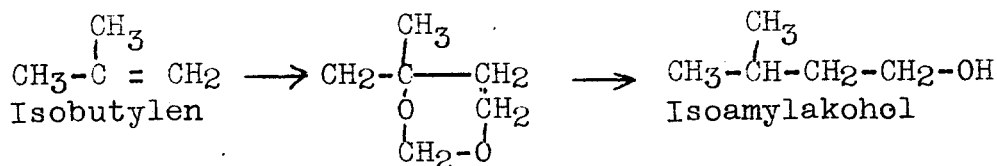
Nachdem die Oxoreaktion sich nicht geeignet

erwies, den Verzweigungsgrad der hier in Frage stehenden Olefine zu erhöhen, schlug ich Herrn Dr. Friedrichsen vor, nach dem von ihm gefundenen Verfahren (vgl. D.R.P. 749 150) 2 Mol Formaldehyd in saurem Medium an Tetramethyläthylen zu einem 1,3-Dioxan anzulagern. Dies gelang unter Bildung des 4,4-3,3-Tetramethyl-dioxan-1,3, dessen Konstitution aus Analyse, Schmelz- und Siedeverhalten, sowie aus dem starken Kampfergeruch hervorgeht. In eigenen Arbeiten wurde gefunden, dass dieses 1,3-Dioxan und allgemein 1,3-Dioxane durch katalytische Hydrierung in 1 Mol Methanol und in einen primären Alkohol gespalten werden können, der durch Addition der Methylolgruppe an das Ausgangsolefin entstanden ist. Hierbei tritt nun im Gegensatz zur Oxoreaktion keine Doppelbindungsverschiebung ein, so dass man im Gegensatz zur letzteren zu den erwarteten höherverzweigten Alkoholen gelangt. Im Falle des Tetramethyläthylens erhält man das 2,2,3-Trimethylbutanol-1, dessen Konstitution durch Vergleichssynthese aus der Dimethyl-isopropyl-essigsäure sichergestellt wurde (Dr. Vierhapper).



2,2,3-Trimethyl-butanol-1

Nach demselben Schema entsteht aus Isobutylen Isoamylalkohol, aus Trimethyl-äthylen 2,3-Dimethylbutanol-1, aus Propylen n-Butanol und aus 2,4-Dimethyl-penten-2 das 2-iso-Propyl-3-methylbutanol-1 (vgl. O.Z. 14875).



Propylen

Die Tatsache, dass aus Propylen nach dem Oxoverfahren normal- und iso-Butylalkohol entstehen, war der Anlass, dass wir uns seit Juli 1942 näher mit diesem speziellen Ansatz beschäftigten, da sich hiermit eine neue, zusätzliche Basis für Isobutylalkohol eröffnet. Die Arbeiten gingen auf eine Anregung von Dr. Müller-Cunradi zurück und führten zu den beiden Anmeldungen O.Z. 14084 und 14083 gemeinsam mit Dr. Schwartz und Dr. Conrad.

Während wir die bisher geschilderten Reaktionen meist in Autoklaven und mit auf Träger niedergeschlagenen Kobaltkontakten in Suspension durchführten, gingen wir bei den Propylenumsätzen zu einer Rieselapparatur in Op.140 über. Zunächst verwendeten wir festangeordnete, kobalthaltige Kontakte, bei denen aber durch den Kobaltaustrag in Form von Kobaltcarbonyl die Lebensdauer nicht befriedigte.

Diese Schwierigkeit konnten wir dadurch beseitigen, dass wir zwei Oefen mit gleichem Kobaltkontakt im periodischen Wechsel sowohl als Oxierungs- als auch als Hydrierofen fuhren (vgl. O.Z. 14189). Besser bewährte sich aber der Verzicht auf festangeordneten Kontakt zu Gunsten einer Lösung von Kobaltsalz im Reaktions-Butanolgemisch als Lösungsmittel. Das Rieselprinzip wurde an sich beibehalten und die Oefen mit Bimsstein ausgesetzt. Die Kobaltkonzentration, gelöst als Naphthenat, im Butanolgemisch betrug 0.04%. Oefen mit 30 mm ϕ , die 450 ccm Bimsstein enthielten, wurden stündlich mit 100 ccm Butanolgemisch mit 0.04% Kobalt und 70 ccm Propylen (flüssig) bei 160° und 200 Atü Wassergasdruck belastet. Unter diesen Bedingungen war der Umsatz des Propylens vollständig. Der Austrag des Oxierungs- ofens, ein noch Kobalt enthaltendes Alkohol-Aldehydgemisch, wurde nach dem Entspannen des Wassergasdruckes nochmals über Bimsstein, diesmal aber unter H_2 -Druck bei 120° gefahren, wobei 90% des in Lösung vorhanden gewesenen Kobalts in Form von Metall auf dem Bimsstein niedergeschlagen wurden. Der Austrag aus diesem Vorhydrierofen, der lediglich zur Kobaltabscheidung dient, wurde anschliessend über Kupfer-Chromit-Kontakt bei 180°C nach dem Rieselverfahren vollens reduziert. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wurde jeweils durch Destillation an einer Jantzenkolonne auf seine Zusammensetzung geprüft. Das Butanol-Gemisch besteht zu praktisch gleichen Teilen aus normal- und iso-Butylalkohol, etwa 15% waren bei diesen Versuchen noch höhersiedender Rückstand.

Da auf Vorschlag von Dr. Müller-Cunradi das Dehydrierungspropylen nach dem Verfahren von Dr. Conrad (vgl. J 71241 IV d/120) zum Ausgangsmaterial der Reaktion dienen sollte, wurde im März 1943 mit dem Bau einer grösseren Oxierungsapparatur in Nachbarschaft zum Dehydrierungsbetrieb in Op.266 begonnen. Diese sollte nicht mehr nach dem Rieselprinzip sondern nach dem Sumpfphaseverfahren, jedoch auch mit gelösten Kontakt arbeiten. Die Anlage wurde mit 45 mm Oefen montiert, aber sonst so ausgelegt (Pumpen, Abscheider, Kolonne), dass auch mit 90 mm Oefen gefahren werden kann. Dem Oxierungs- ofen werden von unten Propan-Propylen-Gemisch

und Kobaltsalzlösung durch Pumpen zugeführt, während gleichzeitig Wassergas durch eine Umlaufpumpe durch das Ofenprodukt gedrückt wird. Das Oxierungs-Gemisch läuft über einen Kühler in einen Abscheider über, aus dessen oberen Teil das Umlaufgas wider angesaugt wird. Das Reaktionsgemisch wird dann nach einer Teilentspannung wie bei dem Versuchen in Op.140 auf einen mit Bimsstein ausgesetzten Vorhydrierofen gepumpt und danach wird das Gemisch an Kupfer-Chromit Kontakt Vollends durchhydriert. Das nunmehr im Alkoholgemisch noch enthaltene Propan wird an einer Druckkolonne kontinuierlich abgetrennt. Die Apparatur war im September 1944 im Anfahren begriffen, als durch einen Fliegerangriff der messtechnische Teil durch Brand zerstört wurde. Weitere Teile ausser den Druckwagen haben aber nicht gelitten. Die Anlage ist ausser für die Oxierung von Propylen natürlich auch für die Oxierung jedes anderen Olefins geeignet.

Zusammenfassung.

Der konstitutionelle Ablauf der Oxoreaktion wurde an einheitlichen Olefinen wie Ceten und Dodecylen geprüft. Man erhält unabhängig von der Einheitlichkeit des Ausgangsolefins eine Vielzahl von isomeren Oxoalkoholen bzw. -Säuren.

Spezielle Oxierungen wurden durchgeführt mit Olefinen aus Vorlauf-1-Ketonen, Fischer-Synthese-Olefinen, Di- und Triisobutylen, Krackolefinen und mit ungesättigten, sauerstoffenthaltenden Olefinen. Letztere führten nicht zu einheitlichen Oxoprodukten.

Durch Umsatz von Olefinen mit Ammoniak und Kohlenoxyd konnten Saureamiden gewonnen werden.

Beim Isobutylen und allgemein bei Olefinen mit Doppelbindungen zwischen tertiären und quaternären Kohlenstoffatomen wurde gefunden, dass die Anlagerung des Formylrestes einheitlich an das tertiäre Kohlenstoffatom erfolgt.

Der Aufbau hocklopfester Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Oxoreaktion ausgehend von Isobutylen, Trimethyläthylen, 2.4-Dimethyl-penten-2, Diisobutylen und Tetramethyläthylen wurde bearbeitet und dabei gefunden, dass das Kohlenstoffgerüst dieser Verbindungen einer Zunahme seines Verzweigungsgrades

durch eine der Anlagerung vorausgehende
Doppelbindungsverschiebung ausweicht.

Im Gegensatz zur Oxoreaktion führten 1,3.
Dioxane des Tetramethyläthylens, Trimethyläthylens
und des 2,4-Dimethyl-penten-2 durch Hydrierung zu
den gewünschten höherverzweigten primären Alkoholen.

Die Oxierung des Propylens wurde eingehender in
einer Rieselapparatur in Op.140 bearbeitet und in
Op.266 eine Sumpfphaseapparatur für ca. 5 Ltr.
Propylen (flüssig) pro Stunde erstellt. Propylen
liefert gleiche Teile Normal- und Isobutyraldehyd
bzw. nach Hydrierung die zugehörige Alkohole.

gez. Nienburg.