

3441 - 30/5.01 - 16

000215

Oxo - Process

Research Results

000216

Kondensationsversuch Nr. 77

IV 164

Ausgangsprodukt: C<sub>4</sub>-Aldehyd, Fraktion 16 aus Destillation Nr. 22  
73,5 - 74° COZ 345.

500 g des Aldehyds werden mit 1400 g Ather verdünnt und im Laufe von etwa 1 1/2 Stunden mit 800 ccm einer 15,6igen Pottaschelösung versetzt, wobei man die Temperatur zwischen 6 und 8 ° hält. Bei dem Abdampfen des Athers geht fast aller Aldehyd mit über, so dass Kaliumcarbonat unter diesen Bedingungen die Kondensation nicht zu bewirken vermag.

~~000217~~

Kondensationsversuch Nr. 76

IV 161

Ausgangsprodukt: synth. Propionaldehyd COZ 416.

Der Aldehyd wird mit 25 g Aluminium - iso-propylat versetzt,

Nach kurzer Zeit heftiger Reaktion, die nach einer halben Stunde abklingt. Man lässt über Nacht stehen und wäscht das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser aus.

Analyse: OHZ 166

COZ 41

---

NZ 2

$n_{20}^D$  1.4268

000218

Kondensationsversuch Nr. 75

-IV 160

Ausgangsprodukt : C<sub>4</sub>-Aldehyd aus Destillation Nr. 22, Fraktion 15  
73,5° COZ 360.

402 g des Aldehyds werden mit 100 ccm 10%iger Kalilauge kondensiert.  
Reaktionsdauer 15 Stunden. Nach der Aufarbeitung werden erhalten:  
360 g Aldolprodukt ( COZ 190)

000219

Kondensationsversuch 74 IV/157,158.

Ausgangsprodukt: C<sub>4</sub>- Aldehyd , Fraktion 11 der Destillation Nr. 22  
(IV 159 ) Fraktionen 71,8<sup>o</sup> bis 72,0<sup>o</sup> ( d<sub>24</sub> 0,794 ;  
D  
n<sub>20</sub> 1,3765; COZ 370; )

Angewandt: 387 g Aldehyd.

100 ccm lössige Kalilauge

Reaktionsdauer 3 Stunden.

Erhalten werden 356 g Kondensationsprodukt mit der COZ 178.

Nach der üblichen Hydrierung zeigt das Produkt COZ 14

OHZ 524

JZ 31,5

NZ 14 .

Bei der Destillation unter Zusatz von Jod werden aus 289,7 g angewandten Aldolproduktes erhalten:

48 g iso-Butyraldehyd und eine wässrige Schicht von 8,5 ccm.

Der Aldehyd zeigt COZ 332. Es wird im Vakuum weiter destilliert.

Fraktion 1: bis 80<sup>o</sup>/24 mm / 58,7 g(COZ 212; JZ 179 )

Fraktion 2: bis 115<sup>o</sup>/ 15mm 30,6 g(COZ 184; JZ 160 )

Rückstand: 118,5 g(COZ 17, JZ 46)

000220

Kondensationsversuch Nr. 73 IV/155,156.

Ausgangsprodukt: iso-Butyraldehyd der aus der Zersetzungsdestillation von Kondensationsprodukt 72 gewonnen wurde.  
(COZ 354 )

Angewandt: 163,4 g Aldehyd .

Der Aldehyd wird mit 50 ccm 10%iger Kalilauge kondensiert. Es werden erhalten 147,8 g Kondensationsprodukt ( COZ 108, JZ 95, NZ 17  
15 ccm dieses Aldolproduktes wurden, wie bei Versuch 72 hydriert.  
Das Hydrierprodukt zeigte OHZ 558, NZ 28, COZ 9 und JZ 15.

Ein anderer Teil wurde mit Jod versetzt und erneut der Spaltdestillation unterworfen. Es werden erhalten:

19,8 g Destillat ( COZ 285, )

44,7 g Rückstand ( OHZ 43 COZ 12,5 JZ 44,5 und NZ 13)

000221

Kondensationsversuch Nr. 72

IV/148, 149, 150.

Ausgangsprodukt: Synth. C<sub>4</sub> - Aldehyd ( COZ 379 ; d<sub>20</sub> 0.775; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.37<sub>38</sub>)

388,5 g Aldehyd werden portionsweise mit insgesamt 100 ccm 10%iger Kalilauge versetzt und längere Zeit kräftig durchgeschüttelt (Wärmeentwicklung). Anschliessend wird mit Schwefelsäure neutralisiert, gewaschen und getrocknet. Es werden 352 g Kondensationsprodukt erhalten.

Analyse: OHZ 208

NZ 2

COZ 184

J-Z 124

Der Literatur entsprechend wurde das Aldol durch Destillation nach Jodzusatze in den Olefinaldehyd überführt.

angewandt: 276,5 g

Bei der Destillation tritt jedoch Zerfall in Butyraldehyd ein, was darauf schliessen lässt, dass der ursprüngliche Aldehyd iso-Butyraldehyd gewesen ist. Es wird erhalten:

171,2 g Butyraldehyd (iso) (COZ 354 n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.3747)

Bei 150 - 160° unter Normalbedingung (100° / 15 mm) werden etwa 5 g Destillat erhalten. Zwischen 120 und 135° / 6mm gehen 64,2 g eines viskosen Produktes über (NZ 3; OHZ 1861 COZ 3; JZ 28).

Eine Probe des oben erhaltenen Aldols wurde der Hydrierung unterworfen. Angewandt: 15 ccm (Co-Mischkontakt, H<sub>2</sub> 180°, 150 atü)

Analyse: vor der Hydr. nach der Hydr.

COZ 184 1,5

OHZ 208 455

NZ 2 0

000222

Oxo-Synthese-Versuch Nr. 62 mit Cumarin

IV/ 21

Angewandt: 100 g Cumarin

750 ccm Benzol

Kobaltnischkontakt.

Es werden nur wenige Liter Wassergas bei Synthesetemperatur aufgenommen. Nach dem Filtrieren erhält man ein dunkelbraunes Reaktionsprodukt mit der COZ 20 . Eine weitere Untersuchung erfolgte nicht.

000223

Destillation von Butyraldehyd ( synth. ) in der halbtechnischen  
2 m Kolonne .

IV / 128,129

Ausgangsprodukt: B 1202

Einsatz 46,8 kg

Es werden erhalten:

Fraktion 1	9.140 g	COZ 318,	JZ -	, NZ --	, OHZ ---
Fraktion 2	1.478 g	COZ 159,	JZ 6,5,	NZ 46	, OHZ 65
Fraktion 3	1.022 g	44,5	28	20	4
Fraktion 4	1.038 gr	22	24,5	11	11
Fraktion 5	2.365 g	14	13	10	11

Ausgangsprodukt: B 1203

Einsatz 47,9 kg

Es werden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion 1	8.065 g	COZ 321		
Fraktion 2	796 g	COZ 63,	JZ 38,5	, OHZ 0
Fraktion 3	1.438 g	169	65	34

000224

Feinfraktionierung von C<sub>4</sub>-Aldehyd (Dest.Nr. 22) IV 159

Ausgangsmaterial: Der über 67° siedende Vorschnitt von  
Destillation Nr. 20.

Einsatz 10 Liter . Es werden 500 ccm Fraktionen aufgefangen.

Fraktion :	bis Kp	Dichte	COZ
1	67,5°	-	-
2	68,5°	-	-
3	69°	-	-
4	69°	-	-
5	70°	-	-
6	70°	-	-
<del>7</del>	<del>71°</del>	<del>-</del>	<del>-</del>
8	71°	-	-
	71,5°	-	-
<del>10</del>	<del>71,8°</del>	<del>-</del>	<del>369,</del>
11	-	-	- "
12	72,5°	-	-
13	73°	0,797/24°	344
14	73,5°	-	310
15	73,5°	-	360
16	74,0°	-	345
17	-	-	-
18	74,0°	0,797/25°	-

000225

Feinfraktionierung von C<sub>4</sub>-Aldehyd (Dest. 21) IV 151

Einsatz 5 Liter Fraktion 67 - 70° aus B 1200 und 1202

Bei starkem Rücklauf werden je 500 ccm Fraktion geschnitten.

Fraktion: bis Kp.	d <sub>20</sub>	n <sub>D</sub> <sup>23</sup>	COZ
1	68°	0,787	1,3740 336
2	69°	0,787	1,3740 356
3	69°	0,787	1,3740 350
4	71,2°	-	-
5	72,8°	0,790	1,3755 351
6	73,0°	0,791	1,3760 357
7	73,8°	0,791	1,3768 360
8	74,5°	0,797	1,3801 350

000226

Feinfraktionierung von C<sub>4</sub>-Aldehyd (Dest. 2o ) IV 146/147.

Ausgangsmaterial: Rohaldehyde B 1199, 1200, 1202, 1203.

Die Aldehyde wurden zunächst in ein unter und ein über 67° siedenden Anteil zerlegt.

Fünf Liter der Fraktion bis 67° werden vorsichtlich mit Kalziumchlorit getrocknet und in einer grossen Kolonne bei starkem Rücklauf in 1/2 Liter Fraktionen geschnitten.

Analyse:

Fraktion	bis Kp.	d <sub>20</sub>	n <sub>20</sub>	COZ
1	64°	0,775	1.3738	379
2	67,5°	0,781	1.3738	350
3	67,5°	0,781	1.3742	312
4	69°	0,783	1.3750	363
5	69,5°	0,784	1.3751	398
6.	71,2°	0,785	1.3756	338
7	72,8°	0,793	1.3762	336
<del>8</del>	<del>74°</del>	<del>0,793</del>	<del>1.3780</del>	-
9	74,5°	0,791	1.3780	-

In der Literatur werden angegeben für C<sub>4</sub>-Aldehyd:

	d <sub>20</sub>	n <sub>20</sub>	Kp.
normal	0,817	1.384	73-74°
iso	0,793	1.373	63-64°

000227

Kondensationsversuch Nr. 81.

IV 177/178.

...

Ausgangsprodukt: C<sub>4</sub>-Aldehyd (iso) Fraktionen 2,3,6 u.7. aus  
Destillation Nr. 20 .

1599 g Aldehyd werden nach Zusatz von 800 ccm Äther mit  
320 ccm 10%iger Kalilauge kondensiert. Nach zweistündigem  
Schütteln bleibt die Mischung noch 15 Stunden stehen. Bei der  
Aufarbeitung werden erhalten:

1625 g Produkt ( COZ 181; OHZ 243; NZ 5 )

1556 g dieses Produktes werden der Vakuum-Destillation unter-  
worfen. Es gehen über:

bis 52 ° / 35 mm            143 g  
bis 122° / 35 mm            263,6 g  
bis 122° / 25 mm            263,8 g

Rückstand: 466,1 g

Analyse: Fraktion	COZ	OHZ	NZ	JZ
----------------------	-----	-----	----	----

<del>1</del>	<del>318</del>	<del>168</del>	<del>17</del>	<del>-</del>
--------------	----------------	----------------	---------------	--------------

2	204	194	14	134
---	-----	-----	----	-----

3	186	248	5	117
---	-----	-----	---	-----

Rückstand:	75	139	0,4	50,5
------------	----	-----	-----	------

000228

Kondensationsversuch Nr. 80

IV/ 172,175,176.

Ausgangsprodukt: C<sub>4</sub>-Aldehyd, Fraktion 10 + 11 aus Destillation Nr. 22 COZ 369.

Angewandt:

500 gr Aldehyd

Der Aldehyd wird nach Verdünnung mit 1400 g ( 1960 ccm ) Äther mit 800 ccm 15%iger Kalilauge bei einer Temperatur von 6-8° in etwa 1 1/2 Stunden kondensiert. Nach dem Aufarbeiten erhält man 503 g Kondensationsprodukt NZ 10; COZ 216 Das erhaltene Produkt wird nach Zusatz von etwas Jod der Destillation unterworfen. ( N<sub>2</sub>-Strom)

Angewandt:

478,7 g .

Es gehen über :

Bis 82° 202,5 g , davon 18 g wässrige Schicht ( COZ 260  
~~d 24 0,799, n<sub>20</sub><sup>D</sup> 1.3805)~~

Im Kolben verbleiben 220 g ( NZ 3, OHZ 53, COZ 72, und JZ 96, 208,5 g dieses Rückstandes ( Olefin-Aldehyd ) werden der Vakuum Destillation unterworfen.

Es gehen über:

bis 86° / 15mm

61,1 g (COZ 205; OHZ 13; NZ 11;  
JZ 164 )

bis 150° / 10mm

25 gr (COZ 124; OHZ 76; NZ 5 und  
JZ 137 )

Als Rückstand verblieben 122,3 g ( COZ 7; OHZ 65; NZ 2 u. JZ 40

000229

Kondensationsversuch Nr. 79

IV/ 170, 171.

Ausgangsprodukt: C<sub>4</sub>-Aldehyd, Fraktion 13 aus Destillation Nr. 22  
72,5 bis 73° COZ 344.

335 g Aldehyd werden mit 170 ccm Äther verdünnt und mit 70 ccm  
10%iger Kalilauge versetzt. Es wird zwei Stunden geschüttelt  
und nach 15 stündigem weiterem Stehen aufgearbeitet. Nach Ab-  
dampfen des Äthers werden erhalten:

~~340 g Kondensationsprodukt (OHZ 28; COZ 199; NZ 9)~~

Das Produkt wird im Vakuum fraktioniert.

Einsatz 309,2 g

Es werden erhalten:

Fraktion 1 bis 100° / 140 mm 60,6 g

Fraktion 2: 125° / 22 mm 124 g

---

Rückstand 80,7 g

000230

III/ 129,Bo, 131.

Versuche über die Beständigkeit von Propion-Aldehyd.

Versuch Nr. 11 und 11a. Anwendung von Kieselgur.

1 Liter desgleichen Aldehyds, der auch zu Versuch 10 benutzt worden war, wurde mit 20 g gereinigter Kieselgur versetzt und im Autoklaven 5 Stunden auf 110° erhitzt.

Analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3643	1.3785
COZ	447	424
OHZ	16	43
<del>NZ</del>	<del>6</del>	<del>17</del>
VZ	28	38
<del>EZ</del>	<del>22</del>	<del>21</del>

Das Produkt wurde der Destillation unterworfen.

Einsatz : 511,5 g

Fraktion 1 bis 56° 383,1 g

" 2 " 80° 61,2 g

" 3 " 90° 3,9 g

Rückstand 59,4 g

Analyse:

Fraktion:	1	2	3	Rückstand
COZ	431	422	282	138
OHZ	27	9	-	114
NZ	5	15	-	218
VZ	54	40	-	104
EZ	49	25	-	141

Versuch Nr. 11a.

Ein analoger Versuch wurde im bombenrohr durchgeführt.

Versuchsbedingungen wie vor.

b.w.

000231

analyse:	vorher	nachher
$n_D^{20}$	1.3643	1.3678
COZ	447.	443.

000232

III/ 124

Versuche über die Beständigkeit von Propion-Aldehyd.

Versuch Nr. 10a Anwendung von Thoriumoxyd.

Im Bombenrohr wurde Propion-Aldehyd mit Thoriumoxyd, das durch Fällung mit  $\text{NH}_3$  hergestellt wurde, 5 Stunden bei  $110^\circ$  behandelt.

Analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3643	1.3692
CO <sub>2</sub>	447	442

18,6 g wurden der Destillation unterworfen.

~~Fraktion 1 bis  $56^\circ$  16,9 g (CO<sub>2</sub> 448;  $n_{20}^D$  1.3651)~~

Rückstand: 1,2 g.

000233

III/ 122,123

Versuche über die Beständigkeit von Propion-Aldehyd.

Versuch Nr. 10. Verwendung von Kontakt Nr. P. 3520.

frisch destilliert  
 600 ccm Aldehyd wurden mit Kobaltkontakt Nr. P. 3520, normal  
 gefällt und reduziert aus 6 g Metall 5 Stunden bei 110° behandelt.

analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3643	---
COZ	447	242
OHZ	16	134
NZ	6	18
VZ	28	64
EZ	22	46

Das Produkt wurde destilliert.

Einsatz: 340 g

Fraktion 1 bis 56°	5,3 g
" 2 " 80°	30 g
" 3 " 90°	54 g
Rückstand	198 g

analyse:

Fraktion	1	2	3	Rückstand
COZ	383	390	318	181
OHZ	13	14	59	165
NZ	16	6	10	29
VZ	25	8	14	74
EZ	5	2	4	45

000234

111/ 120, 121

Versuche über die Beständigkeit von Propion-Aldehyd.

Versuch Nr. 9a und 9 b      Verwendung von Kobaltmetall und Kobalt  
auf Kieselsäure.

Versuch Nr. 9a.

In einem Bombenrohr wurde Propion-Aldehyd mit einer nichtgewogenen Menge Kobaltpulver, das aus Kobaltkarbonat durch Reduktion gewonnen war, 5 Stunden bei 110° behandelt.

Der Aldehyd schien nach dieser Behandlung kaum verändert.

analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3730	1.3902
CO <sub>2</sub>	430	352

~~29.5 g wurden der Destillation unterworfen.~~

Fraktion 1_ bis 56°	20,7 g	( $n_{20}^D$ 1.3705 )
Rückstand	8,6 g	( $n_{20}^D$ 1.4352 )

Versuch Nr. 9 b.

Bei diesem Versuche wurde Propion-Aldehyd mit einer nicht bestimmten Menge Kobalt-Kieselsäure-Kontaktes Nr. 1. 3520, normal reduziert, 5 Stunden bei 110° behandelt.

Nach beendeter Erhitzung konnte Wasserbildung in Rohr festgestellt werden. Ausserdem war Kobalt vom Aldehyd angegriffen worden.

analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3730	1.4575
CO <sub>2</sub>	430	243

000235

III/ 118, 119

Versuche über die Beständigkeit von Propion-Aldehyd

Versuch Nr. 9. Anwendung von Kobalt auf Kieselgur.

Zur Durchführung dieses Versuches wurde ein Kobaltkontakt Nr. P 352c aus 100 Kobalt und 200 Kieselgur bestehend hergestellt.

Einsatz: 1 Liter Aldehyd.

Kontakt enthaltend 10 g Metall

Der Aldehyd wurde nach Zusatz des Kontaktes im Autoklaven 5 Stunden auf 110° erhitzt.

analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3730	1.4296
COZ	450	280
OHZ	90	119
NZ	37	16
VZ	61	62
EZ	24	46

Das Produkt wurde der fraktionierten Destillation unterworfen.

Einsatz: 624 g . . . . . wurden erhalten:

<del>Fraktion 1 bis 56°</del>	<del>54 g</del>
" 2 " 80°	192,6 g
" 3 " 90°	57 g
Rückstand	312 g

analyse:

Fraktion	1	2	3	Rückstand
COZ	370	361	312	190
OHZ	23	31,5	42	136
NZ	12	5,5	36	26
VZ	51	27,5	64	112
EZ	39	22	28	86
$n_{20}$	1.3782	1.3861	1.4078	1.4482

000236

III/114

Versuche über die Beständigkeit von Propion-Aldehyd

Versuch Nr. 8a. Mit Magnesiumoxyd.

70 ccm des gleichen Aldehyds der auch zu den früheren Versuchen  
verwandt worden war, wurde mit 3,3 g Magnesiumoxyd versetzt  
und im Bombenrohr 5 Stunden auf  $110^{\circ}$  erhitzt.

Der Geruch des Reaktionsproduktes war stark verändert. Eine  
Analyse ergab:

	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3730	1.4428
COZ	430	174

000237

III/ 112, 113, ~~114~~

Versuche über die Beständigkeit von Propion-aldehyd.

Versuch Nr. 8. Mit magnesiumfreiem Kobaltkontakt.

Für diesen Versuch wurde ein Kobaltkontakt nachstehender Zusammensetzung angefertigt.

Kontakt Nr. P. 3517 100 Co, 15 ThO<sub>2</sub>, 200 Kgr., ausgewaschen mit 12 Liter Wasser, normal reduziert.

Angewandt: 1000 ccm Aldehyd

Kobaltkontakt aus 10 g Metall.

Temperatur 110°, Reaktionsdauer 5 Stunden.

Analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3730	1.4396
COZ	430	211
OHZ	90	169
NZ	37	13
VZ	61	88
EZ	24	75

Das Produkt wurde fraktioniert destilliert.

Einsatz: 311 g

Fraktion 1 bis 80°	52,4 g
" 2 " 90°	32 g
Rückstand	221,1 g

Analyse:			Rückstand
Fraktion	1	2	
$n_{20}^D$	1.3980	1.4160	1.4488
COZ	311	282	178
OHZ	56	65	161
NZ	19	13	13
VZ	46	44	120
EZ	27	31	102

000238

III/ 106, 107, 108, 109.

Versuche über die Beständigkeit von Propion-aldehyd.

Versuch Nr. 7 ohne Anwendung von Agentien.

In demselben Autoklaven in dem Versuch 5 und 6 durchgeführt worden waren, wurde neuerlich Propion-aldehyd ohne Katalysator 5 Stunden lang auf 110° erhitzt. Auch nach diesem Versuche war das Reaktionsprodukt schwach getrübt von geringen Kontaktspuren, die aus der Autoklavenwand stammten.

Analyse:

	vorher	nachher
$n_D^{20}$	1.3730	1.3804
COZ	430	340
OHZ	90	4
NZ	37	8
VZ	61	16
EZ	24	8

Anschliessend wurde das Produkt fraktioniert.

Einsatz 374,8 g.

Fraktion 1 bis 56° 266,5 g

"	2 "	80°	64,2 g
"	3 "	90°	11 g
Rückstand			31,5 g

Analyse:

Fraktion	1	2	3	Rückstand
COZ	316	250	348	358
OHZ	0	0	0	172
NZ	3	5	40	94
VZ	13	12	47	153
EZ	10	7	7	59

~~Versuch Nr. 7~~

b.w.

000239

~~Versuch Nr. 7a~~

Zu den Autoklavenversuchen wurden zwei Parallelversuche in Glasrohren gemacht.

Versuch Nr. 7a

Der Aldehyd wurde in einem Bombenrohr 5 Stunden lang und auf ungefähr die gleiche Temperatur wie bei den Autoklavenversuchen erhitzt. Die Temperatur konnte jedoch nicht kontrolliert werden.

analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3730	1.3729
CO <sub>2</sub>	43o	4oo

Der Aldehyd verträgt scheinbar mehrstündiges Erhitzen in sauberen Gefässen mit indifferenten Wand ohne Veränderung.

Versuch Nr. 7 b.

Versuch Nr. 7a wurde analog wiederholt.

Die Temperatur betrug 140°, die Reaktionsdauer 5 Stunden.

Analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.373o	13752
CO <sub>2</sub>	43o	41o

Das Ergebnis von Versuch 7a bezüglich der Beständigkeit des Propion-Aldehyd beim Erhitzen in Gefässen mit indifferenten Wand wird bestätigt.

000240

III/ 104, 105

Versuche über die Beständigkeit von Propion-Aldehyd.  
Versuch Nr. 6 ohne Anwendung von Agentien.

Wie bei Versuch 5 wurde Propion-Aldehyd in dem Autoklaven erhitzt, der vorher zu Versuch 5 benutzt wurde. Der Autoklav ~~vorher~~ wurde nochmals gründlich gereinigt.

Temperatur 110°.

Dauer: 5 Stunden.

	vorher	nachher
CO <sub>2</sub>	430	351
OHZ	90	68
NZ	37	11
VZ	61	26
<del>EZ</del>	<del>24</del>	<del>15</del>
$n_{20}^D$	1.3730	1.3995

Das Reaktionsprodukt wurde anschliessend fraktioniert destilliert.

Einsatz: 355,7 g

Fraktion 1 bis 56° 106,5 g

" 2 " 80° 149,5 "

~~Fraktion 3 " 90° 46,3 " (beginnende Zersetzung)~~

Rückstand: 61,7 g.

Die Analyse ergab:

Fraktion	1	2	3	Rückstand:
$n_{20}^D$	1.3740	1.3730	1.3820	1.4472
CO <sub>2</sub>	405	412	362	210
OHZ	13	15	6	260
NZ	3	3	13	38
VZ	13	12	27	108
EZ	10	9	14	70

Versuche über die Beständigkeit von Propion-Aldehyd  
 Versuch Nr. 5 ohne Anwendung von Agentien.

Ausgangsprodukt: Synth. Propion-Aldehyd.

1/2 Liter Propion-Aldehyd wurde in einem Autoklaven, der vorher mit grösster Sorgfalt gereinigt worden war, 5 Stunden lang auf 110° erhitzt. Nach beendeter Reaktion zeigte der Aldehyd schon im Geruch dass er stark verändert worden war. Spuren von Kontakt konnten darin gefunden werden. Die Gegenüberstellung der Analysenwerte des Ausgangsmaterials und des veränderten Aldehyds ergibt folgende:

	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3730	1.3409
COZ	430	226
OHZ	90	122
NZ	37	11
VZ	61	81
EZ	24	70
RhZ	1,7	12,4

Das Produkt wurde der fraktionierten Destillation unterworfen.

Einsatz: 350 g      Siedebeginn: 47°

<del>Fraktion</del>	<del>1 bis 80°</del>	<del>79 g</del>
"	2 " 100°	60 g
"	3 " 138°	70 g
"	4 " 150°	30,3 g
"	5 " 160°	29 g
Rückstand		83 g

Bei den Fraktionen 2 bis 5 ging mit dem Destillat auch Wasser über.

Analyse:

Fraktion	1	2	3	4	5	Rückstand
$n_{20}^D$	1.3838	1.3967	1.4270	1.4350	1.4357	1.4481

000242

Fraktion	1	2	3	4	5	Rückst.
GOZ	368	332	285	252	228	38
OHZ	29	88	45	48	79	309
NZ	4	4	20	27	32	9
VZ	8	15	37	70	89	220
EZ	4	11	17	43	57	211

000243

III/ 94,95

Versuche über die Beständigkeit von Propion-aldehyd.

Versuch Nr. 4 Einwirkung von Magnesiumoxyd.

500 g synth. Propion-aldehyd wurden nach Zugabe von 50 g  
Magnesiumoxyd im Autoklaven 5 Stunden lang auf 110° erhitzt.

Analyse :

	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3730	1.4578
COZ	430	154
OHZ	90	138
RhZ	1,7	24
NZ	37	6
<del>VZ</del>	<del>61</del>	<del>74</del>
EZ	24	68

Das Produkt wurde anschliessend mit Wasserdampf destilliert.

Einsatz: 90 ccm.

Mit dem Wasserdampf gingen über 55 ccm. ( $n_{20}^D$  1.4602)Rückstand 10 ccm. ( $n_{20}^D$  1.4508)



000245

Analyse	vorher	nachher
$n_D^{20}$	1.3630	1.4459
COZ	467	208

Bei der Destillation ging bis  $90^\circ$  nichts über. Der Aldehyd war durch die Behandlung stark verändert worden.

Versuch 19c.

Katalysator: Kobaltpulver aus Oxalat.

Reaktionsdauer 5 Stunden

Temperatur  $150^\circ$ .

Analyse:	vorher	nachher
$n_D^{20}$	1.3630	1.4452
COH	467	250

Bei der Destillation wurde erhalten:

Fraktion bis $135^\circ$	(COZ 239 )
" " $145^\circ$	(COZ 225 ; NZ 6; OHZ 9;)
Rückstand	(COZ 158; NZ 9; OHZ 82)

Versuche über die Beständigkeit von Propion-Aldehyd.

Versuch Nr. 18 a. und b. Katalysator P 3524.

Versuch Nr. 18a

Im Bombenrohr wurde Propion-Aldehyd mit Katalysator P 3524 ,

normal reduziert, der vor der Anwendung gemulvert wurde, 5 Stunden

bei  $110^{\circ}$  behandelt. Die Brechung bei  $20^{\circ}$  stieg dabei von 1.3630

auf 1.4160.

31 g wurden destilliert.

Fraktion 1 bis  $56^{\circ}$  4,6 g

" 2 bis  $80^{\circ}$  10 g

" 3 bis  $90^{\circ}$  2,8 g

---

Rückstand 13 g

Versuch Nr. 18 b

Wiederholung von Versuch Nr. 18 a .

Analyse:                    vorher                    nachher

$n_{20}^D$                         1.3630                    1.4245

COZ                        467                        217

---

44 g wurden destilliert.

Fraktion 1 bis  $56^{\circ}$  1,5 g

" 2 bis  $80^{\circ}$  12 g

" 3 bis  $90^{\circ}$  5,3 g

Rückstand 24,3 g

000247

III/167,

Versuche über die Beständigkeit von Propion-Aldehyd.

Versuch Nr. 18. Ohne Anwendung von Agentien.

1/2 Ltr. frisch destillierter Aldehyd ( C<sup>4</sup>Z 467 ) wurde in einem Autoklaven 5 Stunden auf 110° erhitzt. Das Reaktionsprodukt zeigte  $n_{20}^D$  1.3913; C<sup>4</sup>Z 151; O<sup>4</sup>HZ 79; N<sup>4</sup>Z 11; V<sup>4</sup>Z 46; E<sup>4</sup>Z 35.

367.5 g ergaben bei der Destillation

Fraktion 1 bis 56°	108 g
" 2 bis 80°	172 g
" 3 bis 90°	8 g
Rückstand	76 g

000248

III/160, 161

Versuche über die Beständigkeit von Propion-Aldehyd.

Versuch Nr. 17.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wie Nr. 16 durchgeführt.

Der Autoklav wurde jedoch vor Beginn des Aufheizens mit Kohlensäure ausgespült. Eine Analyse wurde nicht durchgeführt. Zur Destillation wurden eingesetzt 391 g.

Fraktion 1 bis 80° 158,8 g

" 2 bis 90° 47 g

Rückstand 184 g

Versuch Nr. 17a.

Wiederholung von Nr. 16a und b. Das Bombenrohr wurde jedoch vor dem Zuschmelzen nicht mit Kohlensäure ausgespült.

Analyse:                    vorher                    nachher

$n_{20}^D$                     1.3630                    1.4081

COZ                    467                    353

50 g wurden destilliert.

Fraktion 1 bis 56° 11,1 g

" 2 bis 80° 14,05 g

Rückstand 23 g

Versuche über die Beständigkeit von Propion-Aldehyd.

Versuch Nr. 16. Unter Verwendung von P 3524.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wie Nr. 14 und 15 durchgeführt. auch die Ausgangsmaterialien und Mengen waren gleich.

Analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3630	1.4296
CO <sub>2</sub>	467	334
OHZ	0	110
NZ	5	15
VZ	24	61
EZ	19	46

Versuch Nr. 16a.

Der Versuch wurde unter gleichen Bedingungen wie 14a und 15a durchgeführt.

Analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3630	1.4040
CO <sub>2</sub>	467	338

53.5 g wurden destilliert.

~~Fraktion 1 bis 56° 16.5 g~~

" " 2 bis 80° 11.8 g

Rückstand 23.4 g

Versuch Nr. 16 b.

Der Versuch wurde als Parallelversuch zu 16a unter gleichen Bedingungen durchgeführt, jedoch wurde das Bombenrohr unter Beachtung besonderer Vorsicht zugeschmolzen. (80°)

Analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3630	1.4310
CO <sub>2</sub>	467	240

Zur Destillation wurden 33.4 g eingesetzt.

b.w.

090250

Fraktion 1 bis 56°	geht nichts über
" 2 bis 80°	8,2 g
Rückstand	28,8 g

000251

III/150, 151, 152.

Versuche über die Beständigkeit von Propion-alddehyd.

Versuch Nr. 15. Verwendung von P 3524.

Der Versuch wurde unter genau gleichen Bedingungen und mit dem gleichen Ausgangsmaterial wie Nr. 14 durchgeführt.

analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3630	1.4210
COZ	467	305
OHZ	0	142
NZ	5	16
VZ	24	59
EZ	19	43

~~434 g wurden zur Destillation eingesetzt.~~

Fraktion 1 bis 56°	Spuren
" 2 bis 80°	181 g
" 3 bis 90°	25 g
Rückstand	226 g

Versuch Nr. 15a.

~~Der Versuch wurde unter gleichen Bedingungen und Ausgangsmaterialien wie 14 a im Bombenrohr durchgeführt.~~

analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3630	1.4097
COZ	467	314

22.4 g wurden destilliert. Es gingen über bis 56° 6.1 g.

Der Rückstand betrug 14.9 g.

000252

III/ 143, 144, 145

Versuche über die Beständigkeit von Propion-aldehyd.

Versuch Nr. 14. unter Verwendung von Kontakt P 3524.

Einsatz: 1 Ltr. aldehyd, frisch destilliert.

Kontakt-Nr. P 3524, 16 g Metall enthaltend.

Reaktionszeit: 5 Stunden

Temperatur 110°

Analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3630	1.4298
COZ	467	276
OHZ	0	155
NZ	5	21
VZ	24	71
EZ	19	50

Zur Destillation eingesetzt 485 g.

Fraktion 1 bis 56° geht nichts über

" 2 " 80° 146 g

" 3 " 90° 51 g

Rückstand 285 g

Versuch Nr. 14 a.

Parallelversuch unter gleichen Bedingungen wie vor im Bombenrohr.

Analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3630	1.3820
COZ	467	423

21.5 g wurden destilliert.

Fraktion 1 bis 56° 16.1 g

" 2 " 80° 1.2 g

Rückstand 3.2 g

000253

III/14a, 141.

Versuche über die Beständigkeit von Propion-Aldehyd.

Versuch Nr. 13. Verwendung von Kontakt P 3516.

Der hierfür angefertigte Katalisator P 3516 bestand aus 100 Co ,  
15 ThO<sub>2</sub> , 200 Agr. und wurde bei der Herstellung mit 3 Ltr. Wasser  
ausgewaschen. Er war normal reduziert.

Einsatz: 1 Ltr. Aldehyd, frisch destilliert.

Kontakt aus 10 g Metall

Reaktionszeit 3/4 Stunden

Temperatur 110°

analyse:	vorher	nachher
n <sub>20</sub>	1.3650	1.3902
CO <sub>2</sub>	467	380
OH <sub>2</sub>	0	68
NZ	5	14
VZ	24	35
EZ	19	21

470 g wurden destilliert.

Fraktion 1 bis 56° 178 g

" 2 " 80° 166 g

" 3 " 90° 26 g

Rückstand 99 g

Eine Untersuchung der Fraktionen sollte nicht erfolgen.

Versuche über die Beständigkeit von Propion-aldehyd

Versuche Nr. 12a und 12 b . Anwendung von Kontakt P 3524.  
und Thoriumoxyd

Versuch 12a.

Wie bei Versuch 12 wurde Propion-aldehyd mit Kontakt P 3524  
5 Stunden bei  $110^{\circ}$  in Reaktion gebracht. Die Einwirkung der  
Autoklavenwand wurde jedoch durch Verwendung eines Bombenrohres  
ausgeschaltet. Das Produkt zeigte nach der Reaktion schwache  
Kobaltfärbung.

Anal. se:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3643	1.4128
CO <sub>2</sub>	447	337

24.2 g wurden destilliert. Es gingen über bis  $56^{\circ}$  5.6 g  
( CO<sub>2</sub> 331;  $n_{20}^D$  1.3660 ) als Rückstand verblieben 18.5 g  
( CO<sub>2</sub> 316;  $n_{20}^D$  1.4250 )

Versuch Nr. 12 b.

Propion-aldehyd wurde im Bombenrohr mit Thoriumoxyd, das mit  
Soda gefällt worden war, 5 Stunden bei  $110^{\circ}$  zur Reaktion gebracht.

Analyse:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3643	1.4183
CO <sub>2</sub>	447	276

000255

111/134,135

Versuche über die Beständigkeit von Procion-Aldehyd

Versuch Nr. 12 Einwirkung von Kobalt-Kieselgur-Kontakt-

Für diesen Versuch wurde ein Kobalt-Kieselgur-Kontakt, der  
Zusammensetzung 100 Co, 200 ~~KXX~~ gereinigte Kieselgur, gefällt  
mit Ammoniumcarbonat Nr. P 3524, normal reduziert, hergestellt.

Einsatz: 1 Ltr. Aldehyd

Kobaltkontakt aus 16 g Metall

Reaktionszeit 5 Stunden

Temperatur 110°.

Anal. se:	vorher	nachher
$n_{20}^D$	1.3645	1.4429
CO <sub>2</sub>	447	209
OLE	16	109
NZ	6	25
VZ	23	81
EZ	22	56

431.1 g wurden destilliert. Bis 20° gingen 14,6 g über, der  
Rückstand betrug 413.9 g.

Anal. se	Destillat	Rückstand
$n_{20}^D$	1.4125	1.4446
CO <sub>2</sub>	231	204
OLE	30	107
NZ	25	24
VZ	46	74
EZ	21	50

Herstellung von Dodecylnitrat aus synth.  $C_{12}$ -Alkohol.

Angewandt: 1220 g absolute Salpetersäure.

300 g  $C_{12}$ -Alkohol (OHZ 276; = 92%ig)

Reaktionstemperatur  $-5^{\circ}$ .

Die Nitrierung wurde durch Eintropfen des Alkohols in die Salpetersäure unter Rühren und Kühlung vorgenommen. Nach dem Waschen und Trocknen 320 g Reaktionsprodukt, das im Vakuum destilliert wird. Zwischen  $290 - 320^{\circ}$  ( auf Normalbedingungen umgerechnet) gehen 163 g über. Bei plötzlichem Aufheben des Vakuums verpufft das Reaktionsprodukt und wird zu einer harzartigen, schwarzglänzenden Masse.

Das Destillat ergab in 10%iger Lösung in  $\alpha$ -Methylnaphthalin eine Cetanzahl von 34.5.

Der Stockpunkt des Destillats wurde zu  $-31.5^{\circ}$  gefunden.

000257

III/ 317.318.

## Darstellung von Hexylnitrat aus synth. Hexylalkohol.

In 900 g absoluter Salpetersäure die mit etwas Harnstoffnitrat versetzt worden war, wurden bei  $-2^{\circ}$  200 g synth. Hexylalkohol unter Rühren eintropfen lassen und das Reaktionsprodukt danach unverzüglich auf Eis gegeben. Nach dem Auswaschen wird das Produkt destilliert und siedet fast ganz zwischen  $185$  und  $195^{\circ}$  (OHZ 0; VZ 0.5; NZ 0.5; Stockpunkt unter  $-90^{\circ}$ ; 11.25% Stickstoff) Stickstoffanalyse unsicher. Das Produkt wurde in verschiedenen Mischungen mit  $\alpha$ -Methylnaphthalin zur Cetanzahlbestimmung gegeben.

Prozente Nitrat	Cetanzahl
5	22
<del>7</del>	<del>28,5</del>
10	48
20	nicht messbar über 100 (geschätzt 150)

000258

III/250

Kondensations-Versuch Nr. 76

Ausgangsmaterial: C<sub>8</sub>-Aldehyd ( COZ 207 = 94.8%ig; OHZ 19; NZ 20;  
VZ 32; d<sub>20</sub> 0.826; n<sub>D</sub> 20 1.4196.)

62.5 Ltr. des Aldehyds wurden in 15 Ltr.-Chargen verarbeitet. Zu jeder Charge wurden 7 Ltr. 40%iger Kalilauge ohne zu kühlen zugegeben. Anschliessend wurde 4 Stunden im Mischer gerührt.

Das Produkt zeigte nach der Aufarbeitung :

COZ 45; OHZ 195; NZ 8 .

000259.

III/80, 87, 88

Versuche über die Beständigkeit von Propion-Aldehyd.

Versuch Nr. 3 Einwirkung von Kobaltnischkontakt .

Ausgangsprodukt: Snth. Propion-Aldehyd (COZ 325; NZ 7; VZ 19;

OHZ 25; RhZ 2,0;  $d_{20}^D$  0.829;  $n_{20}^D$  1.4026)

Einsatz: 1 Liter Aldehyd

Kobaltnischkontakt enthaltend 10 g Metall .

Der Aldehyd wurde 5 Stunden lang im Autoklaven bei  $110^{\circ}$  in Anwesenheit des Kobaltkontaktes erhitzt. Nach der Behandlung ergab sich folgende Analyse:

COZ 188

OHZ 100

RhZ 50

NZ 9

VZ 63

EZ 54

440.7 g des Produktes werden destilliert.

Fraktion 1 bis  $62^{\circ}$  95.4 gFraktion 2 "  $115^{\circ}$  74.6 g" 3 "  $140^{\circ}$  113.5 gRückstd. 127.4 g

Analyse:

Fraktion	1	2	3	Rückstd.
COZ	197	82	268.5	117
OHZ	38	98	7	246
Nz	5.5	6	12	16
VZ	21	20	35	182
EZ	15.5	14	23	166

000260

III/ 211-213.

Versuche zur Molekülvergrößerung bei der Oxo-Synthese.

Versuch Nr. 3.

Dieser Versuch ist eine Wiederholung von Versuch Nr. 2.

Der Natronkalk wurde jedoch vor der Verwendung durch Erhitzen scharf getrocknet.

Bei der Oxo-Synthese nahm dieser Ansatz ziemlich lebhaft Wasser-  
gas auf ( mindestens 250 NL. )

Das Produkt wurde anschliessend bei 180° mit Wasserstoff ~~erhitzt~~ <sup>hydrolysiert</sup>.

Nach der Reaktion wurde filtriert. Man erhielt 560.7 g. Infolge unvollständiger Hydrierung war das Produkt noch etwas kobalt-  
haltig. Bei längerem Stehen schied sich ausserdem ein zunächst gallertiger, später kristalliner Niederschlag aus. Er wurde ab-  
filtriert.

Analyse:

NZ 6 ; COZ 2; OHZ 190;

555.7 g wurden destilliert i.V. ( Temperaturen auf Normal-  
bedingungen umgerechnet. )

Fraktion 1 bis 160°	95.2 g	NZ o	OHZ 42
Fraktion 2 bis 190°	114.4 g	NZ o	OHZ 430
Fraktion 3 bis 200°	81.7 g	NZ o	OHZ 410
Fraktion 4 bis 310°	70.7 g	NZ o	OHZ 164
Fraktion 5 bis 320°	38.6 g	NZ o	OHZ 238
Rückstand	120.5 g		

Die Ausbeute an höhermolekularem Alkohol ist auch bei diesem Versuch gering.

000261

III/ 202, 203

Versuche zur Molekülvergrößerung bei der Oxo-Synthese.

Versuch Nr. 2.

Einsatz: 850 ccm Hexen wie bei Versuch 1  
Kobaltnischkontakt aus 12 g Metall  
250 g Natronkalk.

Das Gesamt Volum betrug 1 Liter.

Reaktionstemperatur 130 °.

Innerhalb drei Stunden wurde bei 125 bis 130° nur eine sehr kleine Wassergasaufnahme festgestellt. Auch nach Ersatz des Wassergases durch frisches lief die Reaktion nicht an. Das filtrierte Reaktionsprodukt zeigte eine CO<sub>2</sub> von 6 . Der Versuch wurde wegen des Misslingens nicht weiterverfolgt.

---

000262

III/197 - 199  
207, 208.

Versuche zur gleichzeitigen Molekülvergrößerung bei der Oxo-Synthese. Versuch Nr. 1.

Bei diesem Versuch sollte durch gleichzeitige Kondensation bei der Oxo-Synthese in einem Zuge aus Hexen ein Alkohol C<sub>14</sub> gewonnen werden.

Ausgangsprodukt: Hexen aus Crackoel RHZ 97; JZ 153; S.P.L. 95%  
- Calcium-Oxyd, Magnesiumoxyd.

1 Liter Crackoel C<sub>6</sub> ( 687.5 g werden mit Kobaldmischkontakt aus 12 g Metall sowie mit 230 g Calciumoxyd und 50 g Magnesiumoxyd versetzt.

Bei der Reaktion wurde zunächst starke Wassergasaufnahme festgestellt. Wegen Undichtigkeit des Autoklaven konnte auch ~~eine nur angenäherte Messung nicht erfolgen.~~ Nach Ablassung des Wassergases wurde mit Wasserstoffhydriert, wobei ein Druckabfall von insgesamt 174 atü festgestellt wurde. Nach der Filtration wurden 573,5 g alkoholisches Produkt erhalten, das eine OHZ 307 und NZ 0 aufwies.

Zur Destillation im Vakuum wurden 570.5 g eingesetzt.

Fraktion	Temp./Druck	Menge	NZ	OHZ
Fraktion 1 bis 150 °		2.7 g		
" 2 "	88 °/24mm	100.4 g	o	468
" 3 "	95 °/23 mm	160.6 g	o	476
" 4 "	128 °/7mm	47.2 g	o	400
" 5 "	135 °/1.5mm	101.8 g	o	225
" 6 "	180 °/ 5mm	41.4 g	1	153
Rückstand		82.7 g	o	53

Für den C<sub>7</sub>Alkohol berechnet sich die OHZ zu 482.

" " C<sub>14</sub> " " " " " " 261.

Es sind daher nur geringe Mengen C<sub>14</sub>Alkohol entstanden.

000263

III/ 337.

Nitrier-Versuch Nr. 7.

Ausgangsmaterial: Hexylalkohol (OHZ 498;  $n_{20}^D$  1.4215

Konzentrierte Salpetersäure.

Bei minus 2° wurden 200 g des Hexylalkohols in 600 g Salpetersäure eingerührt. Reaktion war nicht feststellbar. Nach beendeter ~~Reaktion~~- Zugabe wurde in Wasser gegeben und ausgewaschen. Erhalten: 190 g.

Analyse: OHZ 475;

NZ 1

$n_{20}^D$  1.4201

Eine Reaktion hat somit nicht stattgefunden.

Aufarbeitung der Fraktion 95 - 95.5 °, die bei der Destillation von Sekundär-Produkten bei der Synthese von Propion-Aldehyd anfällt.

Ausgangsprodukt: OHZ 506; NZ 0;

100 g dieser Fraktion wurden mit dem gleichen Volumen Pyridin versetzt und langsam durch Zugabe von 140 g Benzoylchlorid verestert. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wurden noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und das Produkt dann in Wasser gegossen und ausgewaschen. Anschliessend wurde destilliert.

Es wurde erhalten:

~~Ein Vorlauf bis 130°~~

eine Hauptfraktion etwa 230 bis 240° im Gewicht von 89.6 g.

Eine Fraktion bis etwa 270° siedend 35.1 g

" " " " 300° " 7.2 g

" " " " 358° " 11.4 g

Bei der Destillation des Vorlaufes bis 130° wurde bei 102° eine Fraktion erhalten ( 11.5 g ) die im wesentlichen aus Diäthylketon bestand. ( COZ 280; für Pentanon berechnet sich COZ 325).

Analyse der Hauptfraktion ergab:

NZ 6            VZ 359        d<sub>20</sub> 1.024

Für Benzoesäure-propylester berechnet sich: ( Literaturangabe)

VZ 341    d<sub>25</sub> 1.021; Kp. 231°

Die Fraktion bis 270° ergab NZ 8,5; VZ 358

" " " 300° "    NZ 45; VZ 378

" " " 358° "    NZ 242; VZ 334 M01-Gew. 225.5

000265

III/ 173,174

Veresterung von Schmierölsäure mit C<sub>7</sub>-Alkohol

Ausgangsprodukt: Fettsäure aus Schmieröel gewonnen (Jacob) NZ 136  
C<sub>7</sub>-Alkohol, synth. ( NZ 0; OHZ 461 )

421,3 g der Fettsäure werden mit 124,5 g C<sub>7</sub>-Alkohol vermischt und im Ölbad unter Durchleiten von Stickstoff auf 160° erhitzt.

Veresterungsverlauf:	NZ	VZ	EZ	OHZ
5 Stunden	51	97	46	51
13 "	26	83	57	-
25 "	25.5	112	86.5	-

Die Veresterung wurde danach abgebrochen.

000266

III/ 115,116

Veresterungsversuch zur Herstellung eines Wachses.

Ausgangsprodukte:  $C_{18}$  Alkohol (OHZ 200 = 96.6%ig )

$C_{19-20}$  Fettsäure ( NZ 131)

Einsatz: 85 g Alkohol

130 g Fettsäure

Die Komponenten werden zusammengegeben und im Oelbad unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff auf 180 bis 190° erhitzt.

Veresterungsverlauf:	NZ	VZ	EZ
8 Stunden	21	75	54
16 "	19	88	69
24 "	17	84	67
32 "	14	78	64

Nach dieser Zeit wird die Reaktion abgebrochen. Die für 100%igen Ester berechnete EZ beträgt 101.5. Das Produkt enthält daher etwa 63% Ester.

Die Ausbeute beträgt somit etwa 72% d.Th. an reinem Ester.

000267

III/ 72,73

Veresterung von C<sub>14-18</sub> Fettsäure mit C<sub>18</sub> Alkohol.

Ausgangsprodukt: Synth. Fettsäure C<sub>14-18</sub> (NZ 200)  
Alkohol C<sub>18</sub> (OHZ 200)

256,4 g Fettsäure werden mit 207 g des Alkohols versetzt und in einem Oelbad unter Durchleiten von Stickstoff auf 200° erhitzt.

Veresterungsverlauf:	NZ	VZ	EZ
12 Stunden	8	115	107
20 Stunden	9	103	94
27 Stunden	5	117	112

Ausbeute: 351 g (EZ 112 = ca. 99% ) entsprechend 94.9% d.Th.

033238

III/ 408

Nitrierversuch Nr. 16.

Ausgangsprodukt: Alkoholgemisch aus Schmieröl durch Oxo-Synthese erhalten. Nr. V 111 + V 117. (OHZ 40)

912.5 g des Alkohols wurden in 1825 g Nitriersäure 60%  $H_2SO_4$ ;  $HNO_3$  bei  $0^\circ$  eingerührt, wobei die Kühlung des Reaktionsgemisches durch Einwerfen von Trockeneisstückchen vorgenommen wurde. Beim Waschen mit Wasser bildete sich eine sehr beständige Emulsion, so dass es nur gelang, eine kleinere Menge zur Analyse zu gewinnen.

Analyse:

OHZ 6

~~NZ-16~~

Stockpunkt unter  $-25^\circ$

Nitrierversuch Nr. 13.

Ausgangsprodukt: Alkohole durch Oxo-Synthese aus Kondensatöl der Eisensynthese, Fraktion 150-340° gewonnen. (OHZ 138) Nr.V 189

406 g des Alkoholgemisches wurden in 1620 g Nitriersäure (60%  $H_2SO_4$ ; 40%  $HNO_3$ ) bei - 3° eingerührt.

Nach der üblichen Aufarbeitung wurden erhalten:

440 g Esterprodukt ( OHZ 0; NZ 0.5; Stockpunkt - 17.5°)

Die Cetanzahl einer 20% igen Lösung in  $\alpha$ -Methylnaphthalin wurde zu 66 bestimmt.

000270

III/ 359

Nitrierversuch Nr. 12.

Ausgangsprodukt: Alkoholgemisch aus Dieselöl durch Oxosynthese  
gewonnen (OHZ 97 ) Nr. V 181.

625 g des Alkoholgemisches wurden in 2.5 Kg Nitriersäure  
(60%  $H_2SO_4$  ; 40%  $HNO_3$  ) bei  $-5^\circ$  eingerührt. Nach der Aufarbei-  
tung wurden 654 g Reaktionsprodukt erhalten.

Analyse:

OHZ 0

NZ 3

Stockpunkt  $-4^\circ$

~~Eine 20%ige Lösung in  $\alpha$ -Methylnaphthalin ergab eine Cetanzahl~~  
von 51 .

000271 III/ 349,350.

Nitrierversuch Nr. 11.

Ausgangsmaterial: Synth. C<sub>8</sub>-Alkohol ( OHZ 450; )

240 g des Alkohols wurden in 960 g Nitriersäure ( 60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 40% HNO<sub>3</sub> ) bei - 5° eingerührt.

Das Produkt wurde mit Wasser und Bicarbonat neutral gewaschen, eine Emulsionsbildung trat nicht ein.

Ausbeute: 304 g ( OHZ 0 )

294.2 g wurden im Vakuum destilliert.

Fraktion 1 bis 84°/12 mm 26.5 g (OHZ 1; NZ 0.5; )

Fraktion 2 bis 89°/11 mm 201 g (OHZ 1; NZ 0.5; )

Rückstand: 66.2 g (OHZ 0.5; NZ 0.5)

In der Literatur wird angegeben Kp.<sub>20</sub> 110-112 °

Eine 10%ige Lösung der Substanz in α-Methylnaphthalin ergab eine Cetanzahl von 45 .

Nitrierversuch Nr. 10.

Ausgangsprodukt: C<sub>12</sub>-Crackoel

200 g C<sub>12</sub>-Crackoel wurden bei - 5 ° in 800 g Nitriersäure (60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 40% HNO<sub>3</sub>) eingerührt. Der Aufarbeitung standen Schwierigkeiten entgegen, da das Produkt in Wasser sehr stark zu Emulsionsbildung neigte. Die Ausbeute betrug daher nur 167.8 g.

Analyse:

NZ 4.7

JZ (Cortese) 7.6

Stockpunkt unter - 25°

Stickstoff 6.21 %

---

Die Cetanzahl einer 20% igen Lösung in  $\alpha$ -Methylnaphthalin wurde zu 32.5 gefunden.

000273

III/ 339, 340.

Nitrierversuch Nr. 9.

Da sich eine Nitrierung mit konzentrierter Salpetersäure alleine als nicht durchführbar erwiesen hatte, wurde versucht, mit möglichst wenig Schwefelsäure im Nitriergemisch auszukommen.

Angewandt: Hexylalkohol

Nitriergemisch aus gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure.

200 g des Hexylalkohols wurden bei  $-5^{\circ}$  in 640 g des Säuregemisches eingerührt. Danach wurde noch 2 1/2 Stunde ohne Kühlung weitergerührt.

~~Ausbeute: 254 g (OHZ 36)~~

212.7 g wurden destilliert. Es wurden erhalten:

Fraktion 1 bis $185^{\circ}$	60.1 g	(NZ 0.5; OHZ 55; )
" 2 " $195^{\circ}$	133.2 g	(NZ 0.5; OHZ 17; )
Rückstand	18.9 g	( NZ 1; OHZ 5; )

000274 III/ 338

Nitrierversuch Nr. 8

Dieser Versuch wurde als Vergleichsversuch zu Nr. 7 durchgeführt. Als einziger Unterschied wurde in diesem Falle bei Raumtemperatur ohne Kühlung zu nitrieren versucht.

Einsatz: 200 g Hexylalkohol

Erhalten: 192 g Reaktionsprodukt

Analyse: OrZ 450; NZ 1;  $n_{20}^D$  1.4190;

Eine Nitrierung von Alkohol mit technisch anfallender konzentrierter Salpetersäure alleine scheint also nicht möglich.

000275

III/ 335,336

Nitrierversuch Nr. 6.

Ausgangsprodukt: Hexylalkohol (OHZ 496 ) synth.

200 g Hexylalkohol wurden bei 0° in 800 g Nitriersäure (60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40% HNO<sub>3</sub>) eingerührt. Nach erfolgter Zugabe wurde noch eine Stunde bei minus 3° weiter reagieren lassen. Nach dem glattverlaufenen Auswaschen wurde ein erheblich helleres Produkt erhalten als bei einem früheren Versuch mit absoluter Salpetersäure:

Ausbeute: 260 g Salpetersäureester (OHZ-21; NZ 0; n<sub>20</sub><sup>D</sup> 1.4230  
232,3 g wurden destilliert. Es wurde eine Fraktion von  
-180--195° im Gewicht von 200.2 g aufgefangen. Der Rückstand  
betrug 30.4 g.

Analyse:

OHZ 20

NZ 0

n<sub>20</sub><sup>D</sup> 1.4232

Nach einjährigem Stehen ergab das Produkt

	gefunden	berechnet
C	49.0	49.0
H	8.95	8.85
N	9.51	9.53

000276

IV/37, 38

Oxo-Synthese-Versuch Nr. 70.

Ausgangsprodukt: Zimtsäureäthylester

400 g. Zimtsäureäthylester wurden mit Hydrierbenzin auf ein Liter aufgefüllt und nach Zusatz von Kobaltnischkontakt, bei  $125^{\circ}$  und 100/140 atü. mit Wassergas behandelt. Eine Gasaufnahme wurde festgestellt. Nach etwa 3 Stunden wird die Reaktion abgebrochen und eine Probe des filtrierten Reaktionsproduktes analysiert. Es ergab sich:

CO<sub>2</sub> 2,1

JZ 5,6

Oxosynthese ist also offenbar doch nicht eingetreten.

030277

II/47

Sulfonierungsversuch Nr. 17.

Ausgangsprodukt: Hydrierprodukt von Kondensationsversuch 36  
Rückstand über  $260^{\circ}$  siedend (OHZ 208 )  
224,4 g (265ccm) wurden in dem gleichen Volumen Ather gelöst  
und durch Zutropfen von 64 ccm Chlorsulfonsäure sulfoniert,  
wobei nicht gekühlt wurde. Es wurde noch anschließend eine  
Stunde schwach erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis  
gegossen und mit Natronlauge neutralisiert . Man erhielt  
ein gallertiges Reaktionsprodukt, das nach dem Abdampfen des  
Wassers im Vakuum bei etwa  $50^{\circ}$  312.2 g Sulfonat ergab.

Kondensationsversuch Nr. 38.

Ausgangsprodukt: Synth. Aldehydgemisch  $C_{10-14}$  ( $n_{20}^D 1.4329$ )  
 3 Liter des Aldehydgemisches wurden in einer Mischapparatur  
 mit 1 Liter 30 %iger Kalilauge eine Stunde lang verrührt.  
 Die Endtemperatur erreichte 50 Grad. Nach dem Aufarbeiten  
 erhielt man 2,55 Liter eines Kondensationsproduktes, das  
 folgende Analysenwerte ergab.

OHZ 56

NZ 4

$d_{20}$  0.831

$n_{20}^D$  1.4452

~~Das Produkt wird anschliessend bei 180° mit Wasserstoff~~  
 und 150 atü  
 unter Verwendung von Kobaltmischkontakt hydriert.  
 Das filtrierte und entmetalisierte Reaktionsprodukt wird  
 im Vakuum bis 260° ( auf Normalbed. umgerechnet ) desdi-  
 lliert.

Einsatz: 2310 ccm

Reaktion bis 260° 1030 ccm

Rückstand 1280 ccm

Analyse:	Desdilut	Rückstand
NZ	0	2
OHZ	97	172
$d_{20}$	0.778	0.872
$n_{20}^D$	1.4298	1.4588
Viskosität bei 20°	---	17.2E°
" " 30°	---	9.3E°
" " 50°	---	3.4E°
" " 80°	---	1.6E°

000279

II/39, 48, 43

Kondensationsversuch Nr, 42

Ausgangsprodukt: Synthetischer Aldehyd C<sub>8</sub> (n<sub>20</sub><sup>D</sup> 1.4198)  
 3 l Aldehyd ( 2478 g) wurden durch Zusatz von ein Liter  
 10%iger Kalilauge innerhalb 3 Stunden kondensiert, wobei  
 die Temperatur bis 60° anstieg. Nach dem Auswaschen und  
 trocknen werden 2495 ccm ( 2216 g) ~~min~~ Kondensationspro-  
 dukt erhalten.

Analyse:

NZ	2
OHZ	113
d	0.898
n <sub>20</sub> <sup>D</sup>	1.4572

1795 ccm des Produktes wurden mit Kobaltmischkontakt und  
 Wasserstoff bei 180° wie üblich hydriert. Das Hydrierprodukt  
 wurde im Vakuum bis 220° ( auf Normalbed. unger.) destilliert.

Angewandt: 1585 ccm

Faktion bis 220° 730<sup>o</sup>ccm

Rückstand 855 ccm

Analyse:	Destillat	Rückstand
NZ	0	3
OHZ	387	250
d <sub>20</sub>	0.825	0.874
n <sub>20</sub> <sup>D</sup>	1.4310	1.4539

700 ccm des oben erhaltenen Kondensationsproduktes (n<sub>20</sub><sup>D</sup> 1.4572)  
 würde mit 116,7 g wasserfreiem Zinkchlorid versetzt und 8 Stun-  
 den am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Waschen des reak-  
 tionsproduktes erhält man 555 ccm (482.5 g) einer Substanz

000280

die nachstehende Analysenwerte lieferte:

	Vorher	nachher
NZ	2	16
CHZ	113	5
JZ	—	102
$d_{20}^D$	0.898	0.879
$n_{20}^D$	1.4572	1.4685

000281

II/45

Sulfonierungsversuch Nr. 16

Ausgangsprodukt: Der über  $260^{\circ}$  siedende Anteil des Hydrier-  
produktes von Kondensationsversuch 34. (ONZ 187)  
1350 ccm des Alkoholgemisches wurden mit 287 ccm Chlor-  
sulfonsäure sulfoniert. Nach Aufgiessen des Reaktionsproduktes  
auf Eis, Neutralisieren und Eindampfen im Vakuum wurden  
1733 g Sulfonat erhalten.

000282

II/42

Kondensationsversuch Nr. 43

Ausgangsprodukt: C<sub>8</sub>-Aldehyd

Dieser Versuch wurde angestellt, um den Einfluss starker Kondensationsmittel bei höherer Temperatur festzustellen.

150 ccm C<sub>8</sub> Aldehyd wurden mit 300 ccm 40%iger Kalilauge sieben Stunden lang am Rückflusskühler gekocht.

Analyse:

NZ	15
OHZ	176
JZ.	35
d <sub>20</sub>	0.901
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1.4609

---

20

000282

I/ 416

Kondensationsversuch Nr. 4

Ausgangsprodukt : Synth. C<sub>10</sub>-Aldehyd .

400 ccm des Aldehyds werden mit dem gleichen Volumen methanolischer Natriummethylat-Lösung, die 5 % Natrium enthielt , tropfenweise versetzt. Nach 48 stündigem Stehen wird aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Leichtsiedenden im Vakuum werden 305 ccm Kondensationsprodukt erhalten.

Analyse:

OHZ 145

NZ 10

000284

I/ 438, 450, 451.

Kondensationsversuch Nr. 12.

Ausgangsprodukt: Synth C<sub>7</sub>-Aldehyd.

1 Liter des Aldehyds wurde mit 1 Liter 30%iger Kalilauge versetzt und ohne zu Kühlen zwei Stunden lang damit geschüttelt. Nach der Aufarbeitung wurden 730 ccm Kondensationsprodukt ( NZ 11; OHZ 124; ) erhalten. Das Produkt wurde anschliessend bei 185° und 150 atü mit Wasserstoff unter Zusatz von Nickelkontakt hydriert, es war nach der Filtration gelbbraun-gefärbt.

Analyse:

NZ 7,

~~OHZ-173-~~d<sub>20</sub> 0.873n<sub>D</sub><sup>D</sup><sub>20</sub> 1.4456

Das Hydrierprodukt wurde anschliessend im Vakuum fraktioniert.

Fraktion	bis	Menge	NZ	OHZ	n <sub>20</sub> <sup>D</sup>
1	73°/3 mm	57 ccm	15	309	1.4271
2	115°/3mm	30 "	104	252	1.4362
3	125°/3mm	125 "	93	207	1.4450
4	135°/3mm	48 "	8	148	1.4480
5	155°/1mm	29 "	11	236	1.4509
6	170°/1mm	79 "	7	191	1.4558
7	190°/1mm	72 "	5	160	1.4537
Rückstand		100 "	6	89	1.4600

000285

I/449-, 468

Kondensationsversuch Nr. 14.

Ausgangsprodukt: Synth. C<sub>7</sub>-Aldehyd. ( $n_{20}^D$  1.4119 )

2 mal je 1.2 l des Aldehyds wurden mit dem gleichen Volumen 40%iger Kalilauge versetzt und zwei Stunden lang kräftig geschüttelt. Nach dem Auswaschen wurden ungefähr 2 l Kondensationsprodukt erhalten.

Analyse:

NZ 40

OHZ 212

~~d<sub>15</sub> 0.899~~

$n_{20}^D$  1.4585

Das Produkt wurde mit Wasserstoff bei 185° und 150 atü mit Kobaltnischkontakt reduziert. Das entmetallisierte und ausgewaschene Hydrierprodukt zeigte:

NZ2

OHZ 278

~~d<sub>20</sub> 0.875~~

$n_{20}^D$  1.4513

000286

I/ 485 , 492

Kondensationsversuch Nr. 26

Ausgangsprodukt : Syntn. Aldehydgemisch C<sub>6-12</sub> (  $n_{20}^D$  1.4186 )

2 l des Aldehyds wurden mit 1 Liter 40%iger Kalilauge versetzt und eine Viertelstunde lang kräftig durchgeschüttelt. Nach 48 stündigem Stehen wird das Produkt aufgearbeitet. Zunächst wurde die Lauge abgetrennt, dann das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure und anschliessend mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.

Erhalten: 1.75 l Kondensationsprodukt (  $n_{20}^D$  1.4462 )

1.74 l wurden im Vakuum von einem leichtsiedenden Vorlauf von 0.38 l durch Destillation befreit. Der Rückstand - 1.36 l - zeigte:

NZ 39

OHZ 118

$d_{20}$  0.887

$n_{20}^D$  1.4538

1.35 l des Produktes wurden der Hydrierung mit Wasserstoff bei ~~185° und 150 atü unter Verwendung von Kobaltmischkontakt unter-~~worfen.

Nach der Filtration wurde das Produkt durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entmetallisiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dann wurde im Vakuum das bis 290° ( auf Normalbedingungen umgerechnet ) siedende abgetrennt.

Destillat bis 290° siedend 250ccm

Rückstand: 760 ccm

~~Die Analyse des hochsiedenden im Rückstand enthaltenen Kolkmaterials~~

Die Analyse des Rückstandes ergab:

NZ 23; OHZ 194;  $d_{20}$  0.892;  $n_{20}^D$  1.4586

000287

I/ 486, 494.

Kondensationsversuch Nr. 27.

Ausgangsprodukt: Synth. Aldehydgemisch C<sub>6-12</sub> ( $n^D_{20}$  1.4186 )

3 1/2 l des Aldehyds wurden mit insgesamt 500 ccm Natriummethylat-Lösung in Methanol, die 5% Natrium enthielt, in kleinen Portionen versetzt. Die Kondensation schreitet unter sehr starker Wärmeentwicklung fort und war nach 2 stündigem Stehen beendet. Nach der Aufarbeitung wurden 3.25 l Kondensationsprodukt erhalten:

NZ 20

OHZ 109

 $d_{20}$  0.853 ~~$n^D_{20}$  1.4428~~

Im Vakuum wurde sodann das beim Erhitzen im Wasserbad noch destillierbare abgetrieben. Als Rückstand verblieben: 2.16 l mit folgenden

Daten:

NZ 29

OHZ 148

 $d_{20}$  0.880 $n^D_{20}$  1.4540

Das Produkt wurde anschliessend der Hydrierung unter üblichen Bedingungen unterworfen. Das hydrierte Produkt wird nach der Filtration und Auswaschen bis 290° (auf Normalbed. umgerechnet) im Vakuum geschnitten.

Destillat 500 ccm ( NZ 38; OHZ 236;  $d_{20}$  0.834;  $n^D_{20}$  1.4329 )Rückstand: 1200 ccm ( NZ 15; OHZ 233;  $d_{20}$  0.886;  $n^D_{20}$  1.4578 )

000288

I/ 488, 489, 493-.

Kondensationsversuch Nr. 28.

Ausgangsprodukt: Synth. Aldehydgemisch C<sub>6-12</sub> (  $n_D^{20}$  1.4186. )

In ein Liter des Aldehyds wurde langsam gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Es beginnt sofort eine Temperatursteigerung, die sich schliesslich 72° nach 25 Minuten erreicht. Bereits nach 10 Minuten setzte unter Trübung Wasserabscheidung ein. Nach beendeter Reaktion wurde die wässrige Schicht abgetrennt, sie hatte ein Volumen von 150 ccm. Die Analyse des Reaktionsproduktes ergab:

NZ 2; OHZ 100;  $d_{20}$  0.868;  $n_D^{20}$  1.4564 ;

Der Rest des Produktes wurde unter den üblichen Bedingungen mit Kobaltnitratkontakt und Wasserstoff hydriert. ~~Nach der Filtration~~ wurde mit verdünnter Schwefelsäure entmetallisiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Im Vakuum wurde dann das bis 290° (auf <sup>en</sup> Normalbedingung umgerechnet) Siedende abgetrennt.

Die Fraktion bis 290° gab bei der Analyse: NZ 15; OHZ 367;  $n_D^{20}$  1.4289

Der Rückstand zeigte: NZ 125; OHZ 235;  $n_D^{20}$  1.4734.

000289

I / 495,496-

Kondensationsversuch Nr. 29.

Ausgangsprodukt: Synth. Aldehydgemisch C<sub>6-12</sub> ( $n_{20}^D$  1.4186)

Kondensationsmittel: Auflösung von 5 g Natriummetall in 150 ccm des Vorlaufs, bis 290° siedend, des hydrierten Produktes von Kondensationsversuch 26. Alkohole im wesentlichen der Molekülgrößen C<sub>6-12</sub>.

900 ccm des Aldehyds wurden mit der Gesamtmenge des Alkoholats versetzt. Die Temperatur stieg bis auf 87°. Nach etwa 18 stündigem Stehen wurde aufgearbeitet und leicht siedendes bis 60° / 20 mm abdestilliert.

Destillat: 135 ccm

Kondensationsprodukt: 570 ccm ( NZ 10; OHZ 138; d<sub>20</sub> 0.867;  $n_{20}^D$  1.4480)

000290

I/497.

Kondensationsversuch Nr. 30.

Ausgangsprodukt: Synth. Aldehydgemisch C<sub>10-14</sub>.

Kondensationsmittel: Alkoholat ( 4l<sup>o</sup> ccm ) aus dem leichtsiedenden Vorlauf des hydrierten Kondensationsproduktes 27 durch Zusatz von 18 g Natrium erhalten.

2.3 l eines neutralölhaltigen Aldehydgemisches C<sub>10-14</sub> das etwa 20 - 30% Aldehyde enthielt, wurde durch Zusatz des oben beschriebenen Alkoholats kondensiert. Geringe Erwärmung.

Nach Stehen über Nacht wurde aufgearbeitet. Das leichtsiedende wird auf dem Wasserbad im Vakuum abgetrieben. Es hinterbleiben 680 ccm Kondensationsprodukt mit folgenden Daten:

NZ 19

OHZ 130

d<sub>20</sub> 0.844

n<sub>20</sub> 1.4470

000291

I/ 498.

Kondensationsversuch Nr. 31.

Ausgangsmaterial: Synth. Aldehydgemisch C<sub>10-14</sub> wie bei Nr. 30

1.5 l des stark neutralölhaltigen Aldehyds wurden mit 1.5 l 40%iger Kalilauge versetzt und 1/2 Stunde kräftig geschüttelt. Erwärmung wurde nicht festgestellt. Es bleibt über Nacht stehen. Nach der Aufarbeitung wurde das leichtsiedende im Vakuum auf dem Wasserbad abdestilliert. Es hinterblieben: 250 ccm Kondensationsprodukt.

Analyse:

NZ 7

---

OHZ 77

d<sub>20</sub> 0.845

n<sub>D</sub><sup>D</sup><sub>20</sub> 1.4503

000292

I/ 499

Kondensationsversuch Nr. 32.

Ausgangsprodukt: Synth. C<sub>8</sub>- Aldehyd mit Natriumsulfat getrocknet.

Kondensationsmittel: Sulfurylchlorid.

200 ccm des Aldehyds wurden mit einer Auflösung von 3 ccm Sulfurylchlorid in etwas Hydrierbenzin versetzt. Die Temperatur erreichte 35°. Man liess 48 Stunden stehen.

Nachdem das Produkt säurefrei gewaschen worden war, ~~war, Xergab, die~~  
~~Untersuchung~~ und im Vakuum das Leichtsiedende abgetrieben worden war, wurden 175 ccm Produkt erhalten :

Analyse

NZ-19

UnZ 27

d<sub>20</sub> 0.887

n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4445

000292

I/ 410, 411, 412, 413.

Kondensationsversuch Nr. 3.

Ausgangsprodukt: Synth. C<sub>11</sub>-Aldehyd.

400 ccm des Aldehyds wurden mit dem gleichen Volumen einer 5%igen Auflösung von Natrium in Methanol tropfenweise versetzt. Es wurde über Nacht gelinde erwärmt und gerührt. Das Kondensationsprodukt enthielt wie eine Probedestillation zeigte, keinen unveränderten Aldehyd mehr. Es zeigte:

NZ 36.5

OHZ 163

Da sich eine Probe im Handversuch leicht mit Kaliumpermanganat oxydieren liess, wurde eine etwas grössere Menge in Aceton gelöst und nach Abstumpfung der freien Säure mit etwas Natriumlauge mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Färbung oxydiert.

Nach der Filtration wird mit Bisulfit-Salzsäure ~~gewaschen~~ anschließend mit Wasser gewaschen.

Analyse:

NZ 42

OHZ 129

C 78.51 %H 13.14 %

Eine Probe des oben erhaltenen Kondensationsproduktes mit der OHZ 163 wurde mit Aethylmagnesiumbromid umgesetzt, um das entsprechende Glycol zu erhalten. Nach dem Reaktion wurde jedoch nur eine Substanz mit der NZ 30 und OHZ 170 erhalten, wahrscheinlich ist kein Umsatz erfolgt.

Mit dem gleichen Kondensationsprodukt wurde ein Wasserabspaltungsversuch mit ZnCl<sub>2</sub> durchgeführt. Bei der Reaktion mit der halben Gewichtsmenge wasserfreien Zinkchlorids während 8 Stunden bei 150° wurde ein stark verharztes Reaktionsprodukt mit der NZ 101, JZ 78.8 und OHZ 12 erhalten..

000294

IV/95, 96, 97.

Kondensationsversuch Nr. 70

Austragsprodukt: Butyraldehyd, synth. (COZ 360)

4 l Aldehyd wurden durch langsame Zugabe von 1 Liter 10%iger Kalilauge kondensiert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei unveränderter Butyraldehyd (COZ 274) überging. Der Rückstand zeigte die COZ 16. Er wurde im Vakuum destilliert.

Einsatz: 539,8 g      Siedebeginn: 36°/45 mm

Fraktion 1 bis 70°/40 mm ,	20.5 g	OHZ	COZ	JZ
" 2 bis 115°/ 80 mm	128 g	62	298	105
<del>" 3 bis 135°/ 24 mm</del>	<del>207 g</del>	<del>211</del>	<del>169</del>	<del>109</del>
Rückstand	123,3 g	227	29	21

520 g des gleichen Produktes, wie es zu vorstehender Destillation benutzt wurde, wurde nach Verdünnung mit Toluol und Zusatz einer Spur p-Toluolsulfosäure 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Neutralwaschen und abdestillieren des Toluols wurde ein dunkelbrauner Rückstand erhalten, der in dünner Schicht aufgetragen keinerlei trocknende Eigenschaften aufwies.

000295

IV/70, 71

Versuch der Kondensation von Methyl-Äthyl-acrolein.

Ausgangsprodukt: Methyl-äthyl-acrolein durch Kondensation von Propionaldehyd gewonnen. (NZ 10; OHZ 33; COZ 267; JZ 230)

200 ccm des Acroleins wurden mit 250 ccm Benzin vermischt und mit einer Auflösung von 10 g Natriummetall in 100 ccm Alkohol versetzt. Dabei trat starke Wärmeentwicklung ein. Es wurde über Nacht stehen gelassen. Nach dem Einrühren in Wasser wurde säurefrei gewaschen. Das Benzin, sowie das nicht umgesetzte Acrolein wurde dann abdestilliert. Der hellgelbe, zähflüssige Rückstand zeigte in dünner

---

Schicht aufgetragen trocknende Eigenschaften und ergab;

NZ 109

$n_D^{20}$  1.4992

000296

IV/31, 32

Oxosyntheseversuch Nr. 67

Ausgangsprodukt: Zimtsäureäthylester (NZ 0; VZ 298)

400 g Ester wurden mit Hydrierbenzin auf 1 Liter verdünnt und nach Zusatz von Kobaltnischkontakt bei 125° und 150 atü mit Wassergas zur Reaktion gebracht. Innerhalb von 2 1/4 Stunden wurden nur wenig Wassergas aufgenommen. Das Produkt wurde anschliessend durch Behandeln bei 180° und 150 atü mit Wasserstoff unter Belassung des gleichen Kontaktes hydriert.

Das filtrierte Reaktionsprodukt wog nach Entfernung des Lösungsmittels 382 g. Es zeigte:

NZ 0

VZ 120

OHZ 84

Für den zu erwartenden Oxyester berechnet sich OHZ und VZ zu 268.

000297

IV/25, 28, 29, 30

Oxosyntheseversuche Nr. 63, ~~64~~, 65.

Bei diesen Versuchen sollte festgestellt werden, ob Wasser, Kobaltnischkontakt mit Wassergas bei 200° und 150 atü zur Reaktion zu bringen waren.

Versuch Nr. 63

Einsatz: 500 cm<sup>3</sup> reduzierter Kobaltnischkontakt,  
500 cm<sup>3</sup> Wasser.

Innerhalb 4 Stunden wurden bei 200° nur schwach Wassergas verbraucht. Das filtrierte Reaktionsprodukt, das einen aldehydartigen Geruch besass, gab eine NZ von ~~1.5 und eine COZ von 7.5.~~

Versuch Nr. 65

1 Liter Wasser und 500 cm<sup>3</sup> Mischkontakt wurde wie vor reagieren gelassen. Innerhalb 7 Stunden wurde nur schwach Wassergas aufgenommen. Das filtrierte Reaktionsprodukt zeigte NZ 1.9; COZ 10.

Versuch Nr. 66

~~Der Versuch wurde in gleicher Weise wie Nr. 65 durchgeführt, doch wurde die Änderung der Gaszusammensetzung nach der Reaktion festgestellt.~~

Bei Ablassen des Autoklaven wurden 3 Proben bei 71, 35, und 5 atü gezogen.

Analyse	71	35	5 atü
CO <sub>2</sub> %	15.2	14.7	16.8
CO	37.5	36.3	35.5
H <sub>2</sub>	27.8	27	23.5
CH <sub>4</sub>	5.5	5.3	6.3
N <sub>2</sub>	14.2	15.1	16.1

000298

	71	35	5 atü
O <sub>2</sub>	o.1	o.2	o.2
s.KW	o.7	1.4	1.6
C-Z	1.o	1.o	1.o

000299

IV/4

## Nitrierversuch Nr. 23.

Ausgangspunkt: Alkoholgemisch mit der OHZ-190/200, gewonnen durch Oxosynthese einer Fraktion 100-200 ° von Eisensyntheseprodukt mit anschließender Hydrierung.

Etwa 400 l des Alkoholgemisches wurden in Portionen von etwa 25 kg durch Eintropfen in 80-100 kg Nitriersäure (60 %  $H_2SO_4$ , 40 %  $HNO_3$ ) nitriert. Die Temperatur wurde dabei durch Zugabe von Trockeneis zwischen + 2 und - 2° gehalten.

Das nach dem Abtrennen der Säure erhaltene Produkt wurde durch Waschen mit Lauge und Wasser aufgearbeitet. Es gab folgende Analysenwerte:

NZ	0,5
VZ	10
OHZ	0
Stockpunkt	unter - 25°
Dampfdruck	0,03 kg/cm <sup>2</sup> bei 40°
<del>Korrosion</del>	<del>20 mg Abnahme bei Zink</del>
Viskosität	1,03 P bei 20°

Die Cetanzahl einer 10%igen Lösung in  $\alpha$ -Ethyl-naphthalin wurde zu 23 gefunden.

000300

II/ 162, 163, 164.

Aufarbeitung eines hydrierten Wicköls von C<sub>9</sub>-Aldehyd.

Nach der Filtration zeigte das hydrierte Wicköl im Gewicht von 1225 g NZ 4; OhZ 224; COZ 9,5; d<sub>20</sub> 0.852; n<sup>D</sup><sub>20</sub> 1.4495.

1 1/2 Liter des noch kobalthaltigen Produktes wurden im Vakuum destilliert.

Fraktion 1 bis 70°/5mm	302,3 g	im wesentlichen aus C <sub>9</sub> -Alkohol bestehend.
" 2 " 65°/1mm	41,5 g	" " " C <sub>9+10</sub> "
" 3 " 80°/unter 1mm	54,6 g	" " " C <sub>11+12</sub> "
" 4 " 100°	" " 38,3 g	" " " C <sub>13+14</sub> "
" 5 " 150°/2mm	148,7 g	" " " C <sub>15+16</sub> "
" 6 " 155°/unter	" " 141,4 g	" " " "
Rückstand:	498,4 g	

Eine zweite Destillation wurde in gleicher Weise mit vorher entmetallisiertem Produkt durchgeführt.

~~analyse: NZ 4; OhZ 202; d<sub>20</sub> 0.849; n<sup>D</sup><sub>20</sub> 1.4485~~

Einsatz:	g	OhZ	d <sub>20</sub>	n <sup>D</sup> <sub>20</sub>
Fraktion 1 bis 88°/15mm	704 g	405	0.828	1.4303
" 2 " 65°/1 mm	804 g	375	0.825	1.4326
" 3 " 130°/7 mm	141 g	148	0.830	1.4399
" 4 " 145°/6 mm	227 g	131	0.834	1.4431
" 5 " 166°/4,5mm	774 g	182	0.841	1.4482
" 6 " 195°/8 mm	432 g	196	0.846	1.4520
Rückstand:	1640 g	87	NZ 0,8;	

000301

II/ 152, 153,

Aufarbeitung von Produkt A 97 ( oxo-Syntheserversuch zur Gewinnung von Butyr-Aldehyd-diäthylacetal aus Propylen und Äthylalkohol.

Das entmetallisierte, gewaschene und getrocknete Propyl wird im Vakuum destilliert.

Einsatz: 464,8 g

Siedebeginn: 25°/35mm

Fraktion 1 bis 55°/52mm 33 g 00Z 122

" 2 " 58°/7mm 49,4 g " 51

" 3 " 80°/2mm 104,1 g " 163

" 4 " 132°/1mm 101,5 g " 68

000302

II/145.

Darstellung von Acetal aus  $C_8$ -Aldehyd und  $C_{20-28}$ -Alkohol.

128 g Synth.  $C_8$ -Aldehyd wurden mit 650 g des hydrierten Kondensationsproduktes von Versuch 38 versetzt und nach Verdünnung mit 1 Liter Benzol und Zusatz von etwas p-Toluolsulfosäure 4 Stunden erhitzt. Es bildeten sich 16,5 ccm Wasser. Nach Abtreiben des Benzols wurde versucht, im Vakuum zu destillieren. Es ging dabei nur wenig über. Als Rückstand verblieb ein Produkt mit NZ 2; OZ 35.

000000

11/ 142,

Einwirkung von weisser Lauge auf ein Kondensationsprodukt.

Ausgangsmaterial: Kondensationsprodukt C<sub>16</sub> von Kondensations-  
versuch 48 ( NZ 11; OHZ 125; COZ 106; JZ 47,3 )

100 ccm des Kondensationsproduktes wurden 9 Stunden mit 200 ccm  
15%iger Kalilauge gekocht. Nach dem Abtrennen der Lauge wurde  
diese angesäuert, wobei sich ein Oel mit NZ 280; OHZ 64; COZ 27;  
JZ 8,8 ausschied.

Das gewaschene und getrocknete Kondensationsprodukt selbst  
zeigte NZ 20; OHZ 119; COZ 103; JZ 42,1.

000304

11/ 126, 127, 128,  
129, 130, 138.

Kondensationsversuch Nr. 50.

Ausgangsprodukt: Synth. Kohaldehyd C<sub>16-17</sub>, von dem die Neutral-  
öle bis zur Siedelage des C<sub>16</sub>-Kohlenwasser-  
stoffes abdestilliert wurden. (NZ 6; COZ 44,5;  
i.V. ....  
d<sub>20</sub> 0.822;

Versuch 1

n<sup>D</sup><sub>20</sub> 1.4448)

2,38 l Aldehyd wurden mit 2 l 30%iger Kalilauge im Mischer  
zur Reaktion gebracht, wobei die Temperatur bis auf 81° stieg.

Die entstandene Emulsion konnte nur mittels Zentrifuge getrennt  
werden. Das Kondensationsprodukt zeigte NZ 2; OHZ 11; d<sub>20</sub> 0.818;

n<sup>D</sup><sub>20</sub> 1.4488. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt. Das Produkt

wurde anschliessend mit Kobaltmischkontakt unter normalen

Bedingungen mit Wasserstoff aushydriert. Das hydrierte Produkt

zeigte nach der Filtration NZ 1; OHZ 192; d<sub>20</sub> 0.843; n<sup>D</sup><sub>20</sub> 1.4457

Das Produkt wurde im Vakuum destilliert. Einsatz: 100 ccm.

Siedebeginn: 60 Grad 2 mm

Fraktion 1 bis 120°/2mm 46 ccm NZ 2; OHZ 78;

" 2 bis 150°/2mm 19 ccm " 1; OHZ 109;

Rückstand: 35 ccm " 2; OHZ 117;

Versuch Nr. 2.

Bei diesem Versuche wurde der gleiche Kohaldehyd verwandt, je-  
doch wurde das Neutralöl nicht soweit gehend abdestilliert.

Analyse des Aldehyds:

NZ 5,5; COZ 40; d<sub>20</sub> 0.816; n<sup>D</sup><sub>20</sub> 1.4442;

2,46 l Aldehyd wurden mit 2 l 30%iger Kalilauge 5 Stunden im  
Mischer zur Reaktion gebracht. Höchsttemperatur 85°. Das Ge-  
misch trennte sich ohne Anwendung der Zentrifuge.

Analyse:

NZ 0; OHZ 8; d<sub>20</sub> 0.815; n<sup>D</sup><sub>20</sub> 1.4480

Analyse des hydrierten Produktes: NZ 2; OHZ 61; n<sup>D</sup><sub>20</sub> 1.4482.

Versuch Nr. 3.

000305

Bei diesen Versuche wurde überhaupt das Neutralöl vom Konaldehyd nicht entfernt. 00Z 33.

2,24 l Aldehyd wurden mit 2 l 30%iger Acetallauge wiederum 5 Stunden im Mischer zur Reaktion gebracht. Höchsttemperatur  $76^{\circ}$ . Die gebildete Emulsion konnte nur mittels Zentrifuge getrennt werden. Ausbeute nicht bestimmt.

Analyse :

NZ 2

OKZ 6

$d_{20} 0.799$

$n_{D20} 1.4431$

000200

II/ 118,119.

## Veresterungsversuch Nr. 13

Behandlung eines C<sub>7</sub>-Aldehyds mit Essigsäureanhydrid.Ausgangsprodukt: Synth. C<sub>7</sub>-Aldehyd ( NZ 9; COZ 223; d<sub>20</sub> 0.811  
n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4148 )

228 g des Aldehyds wurden nach Zusatz von etwa 400 g Essigsäureanhydrid und 238 g entwässerten Natriumacetats 16 Stunden im Ölbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Abtreiben des überschüssigen Anhydrids und der Essigsäure wird das Natriumacetat ausgewaschen und das Produkt anschliessend im Vakuum fraktioniert.

Siedebeginn		NZ	VZ
60°/15 mm			
Fraktion 1 bis 78°/15 mm	83,1 g	7	360
" " 2 " 86°/15 mm	53 g	4	368
" " 3 " 118°/15 mm	28,6 g	6	395
" " 4 " 110°/ 5 mm	53,3 g	5	490
Rückstand:	20,5 g	10	305

000307

11/115, 116

Veresterungsversuch Nr. 11

Acetyl ester aus C<sub>14</sub>-Kondensationsprodukt.

380,5 g eines Kondensationsproduktes C<sub>14</sub> wurden mit 256 g Essigsäureanhydrid und 85 g entwässerten Natriumacetat ersetzt und 7 Stunden im Ölbad am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der gebildeten Essigsäure und des überschüssigen Anhydrids wird ein Rückstand erhalten, der <sup>im die verdau</sup> eine GGZ von 109; NZ 5; VZ 202; aufweist.

Im Vakuum wurde das Produkt in eine bis 172° /2mm siedende Fraktion und einen Rückstand getrennt. Das Destillat wurde einer erneuten Vakuumdestillation unterworfen.

Siedebeginn: 52° / 40mm.

		NZ	VZ	GHZ
Fraktion 1 bis 96°/25mm	97 g	15	361	0
" 2 " 70°/1mm	31,2 g	12	347	0
" 3 " 107°/1mm	54,5 g	6	182	0
<del>" 4 " 172°/2mm</del>	<del>132,1 g</del>	<del>1</del>	<del>204</del>	<del>0</del>

*Rückstand*

000308

II/117,122

Veresterungsversuch Nr. 12

Ausgangsprodukt: Kondensationsprodukt C<sub>14</sub> wie bei Versuch Nr. 11.

413,8 g des Kondensationsprodukts wurden nach Zusatz von 925 g Essigsäureanhydrid und 293 g Natriumacetat durch 10 stündiges Erhitzen im Ölbad acetyliert. Nach dem Abdestillieren der Essigsäure und des Anhydrids und Auswaschen des Rückstandes ergibt die Analyse:

COZ 0

VZ 198

---

 NZ 4
 

---

Bei der Vakuumdestillation wurde erhalten:

Siedebeginn: 45°/2mm	NZ	VZ	GRZ
Fraktion 1 bis 82°/2mm	33,2 g 19	310	0
" 2 " 100°/1,5mm	39,1" 15	203	0
" 3 " 131°/1 mm	82,3" 3	142	0
" 4 " 160°/1 mm	56,5" 3	220	0
<del>Rückstand</del>	<del>73,6" 2,5</del>	<del>157</del>	<del>0</del>

000309

II/252, 253, 254,

## Oxo-Synthese mit Dicyclopentadien.

Austauschprodukt: Dicyclopentadien durch Selbstpolymerisation aus dem Monomeren gewonnen.

500 g. Dicyclopentadien wurden in 1/2 l Hydrierbenzin gelöst und mit Kobaltnischkontakt aus 40 g Kobaltmetall versetzt. Die Mischung wurde bei 150 atü. und 120-130 ° mit Wassergas behandelt. Die mässige Wassergasaufnahme scheint überschläglich kaum zur Absättigung einer Doppelbindung zu reichen. Nach Filtration und Abdampfen des Hydrierbenzins wurde ein Produkt mit der  $\rho_{02}$  11,5 und der Rh.Z. 124 erhalten. Eine Probe von 100 g wurde im Vakuum destilliert.

Siedebeginn:		$\rho_{02}$	Rh.Z.
37° / 200 mm	-		
Fraktion 1 bis 112° / 100 mm,	45 g	11	190
Fraktion 2 bis 110° / 145 mm,	10 g	20,3	187
Fraktion 3 bis 90° / 2 mm	9 g	150	67,5
Rückstand	34 g	Mol.Gew. 358	

Der Rückstand stellte ein braunes Harz dar.

000310

II/211, 218, 219, 220

Darstellung~~en~~ von Ölsäure-äthylester .

Versuch 1.

Ausgangsprodukt: Käufll.Ölsäure, im Vakuum destilliert NZ 177.5

564,6 g Ölsäure wurden zu einem Gemisch, dass auf 600 g absolutem Äthylalkohol und 300 g conc. Schwefelsäure bestand, zugefügt. Nach Stehen über Nacht wird ein weiterer Liter absoluter Äthylalkohol zugegeben und das Gemisch 5 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Mischung wird auf Eis gegossen, gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 535 g = 86.7 % d.Th.

Analyse: ber.

NZ 3	o
------	---

VZ 180	18,5
--------	------

JZ 81.8	81.6
---------	------

Rh.Z 72.7	81.6	destilliert 73.5
-----------	------	------------------

$n_{20}^D$	0.870
------------	-------

$n_{20}^D$	1.4522
------------	--------

Versuch Nr. 2

~~Ausgangsprodukt: Ölsäure-käufll., nicht destilliert NZ 177.5~~

Ansatz 1 564,5 g Ölsäure wird mit einem Gemisch aus 400 g Alkohol abs. und 150 g Schwefelsäure über Nacht reagieren lassen, dann wurde noch eine Mischung aus 150 g Schwefelsäure conc. und 200 g abs. Alkohol zugegeben. Nach Zusatz von noch 1 Liter Alkohol wird 4 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt.

Ansatz 2 929.5 g Ölsäure wie oben mit 657 g Alkohol + 247 g Schwefelsäure über Nacht reagieren lassen, dann Mischung als 247 g Schwefelsäure und 494 g Alkohol zufügen, nach Zugabe von 1650 ccm Alkohol 4 Stunden am Rückfluss erhitzen.

000311

Die beiden vereinigten Ansätze wurden zusammen aufgearbeitet und ergaben 1536 g Ester ( NZ 5; VZ 182 ) = 93,7 % d.Th.

Der Rohester von beiden Versuchen wurde zusammen gegeben und gemeinsam unter Anwendung einer Quecksilberpumpe i.V. destilliert.

Es wurden erhalten im Hochvakuum:

Fraktion	bis	NZ	VZ	OHZ	$d_{20}$	$n_{20}^D$	Rh.Z	Mol.Gew.
1	127°	2	189	o	0.862	1.4440	48	-
2	153°	2	190	o	0.868	1.4500	64	291.
3	163°	4	187	o	0.869	1.4517	73.1	309.5
4	178°	2	176	o	0.873	1.4538	74.9	-

000312

II/358

Kondensationsversuch Nr. 61

Ausgangsmaterial: C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Aldehydgemisch H 109 wie bei Versuch  
Nr. 60

100 ccm des Aldehyds wurden wie bei Versuch 60 mit 50 ccm  
24%iger Kalilauge unter Röhreninnerhalb einer halben Stunde  
versetzt. Die Temperatur wurde dabei bei 50° gehalten. Nach dem  
die Temperatur weiter 1 Stunde bei 50° gehalten worden war, fiel  
beider Aufarbeitung wurde ein Produkt mit folgenden Daten an:

NZ 5

ORZ 152

COZ 138

d<sub>20</sub> 0.906

~~n<sub>D</sub> 1.4513~~

<sup>20</sup>  
Mol-Gew. 182

Die Einwirkung bei erhöhter Temperatur ist offensichtlich  
stärker und führt zu Wasserabspaltung.

000313

II/ 346,347

Kondensationsversuch Nr. 60.

Bei diesen Versuche sollte festgestellt werden, ob bei niedriger Temperatur 24%ige Kalilauge noch Aldehyd zu kondensieren vermag.

Ausgangsmaterial: Aldehydgemisch  $C_4 - C_6 H_{10}O$

Reaktionstemperatur:  $-5^{\circ}$

100 ccm des Aldehydgemisches wurden auf  $-5^{\circ}$  vorkühlt und unter Röhren bei dieser Temperatur tropfenweise innerhalb einer halben Stunde mit 50 ccm 24%iger Kalilauge versetzt. Man liess noch eine Stunde bei dieser Temperatur weiter reagieren, das Gemisch wurde sodann in Wasser gegossen, auswaschen und das Reaktionsprodukt abgetrennt und getrocknet.

Analyse	vorher	nachher
HZ	11	1
OHZ	0	214
COZ	340	180
$d_{20}^D$	0.804	0.944
$n_{20}^D$	1.3909	1.4543

Die Kondensation dürfte unter diesen Bedingungen bis zum Aldol fortgeschritten sein.

000314

II/353-355, 359.

Fein-Fraktionierung von Synth. Butyraldehyd in der halbtechn.  
2 m-Kolonne zur Isolierung der Isomeren.

42.05 kg bereits destillierter Butyraldehyd wurde in  
Fraktionen von je 2 l bei hohem Rücklauf fein geschnitten.

Fraktion bis	$\rho$	COZ	$d_{20}$	$n_{20}^D$	
1	60.4	1590	378	0.790	1.3779
2	61.8	1536	372	0.793	1.3778
3	62.0	1530	385	0.793	1.3775
4	62.2	1626	385	0.794	1.3771
5	62.6	1648	386	0.794	1.3769
6	62.6	1633	388	0.802	1.3791
<del>7</del>	<del>63.0</del>	<del>1685</del>	<del>387</del>	<del>0.802</del>	<del>1.3798</del>
8	63.2	1623	386	0.803	1.3789
9	63.8	1641	388	0.804	1.3799
10	64.4	1611	388	0.805	1.3781
11	65	1673	385	0.806	1.3809
12	65.6	1593	383	0.807	1.3809
13	66	1553	382	0.806	1.3809
14	66.6	1570	362	0.806	1.3815
15	67.2	1583	358	0.807	1.3819
16	67.4	1590	357	0.808	1.3825
17	67.6	1686	359	0.810	1.3828
18	67.6	1620	360	0.811	1.3831
19	68.0	1610	353	0.811	1.3833
20	68.2	494	332	0.815	1.3848
Rückstd.		8879	115	0.849	1.4165 NZ 31, OHZ 27

Die Gesamtmenge des erhaltenen Aldehyds betrug 31.12 kg  
verloren gingen 2,05 kg

Daten des C<sub>4</sub>-aldehyds nach Länge :

	n	iso
$d_{20}$	0.817	0.794
$n_{20}^D$	1.3843	1.3730

000315

750 ccm des erhaltenen Destillationrückstandes wurden im Ölbad ohne Anwendung von Vakuum destilliert. Dabei gingen bis  $120^{\circ}$  415 ccm über mit einer COZ von 124. Das Destillat wurde erneut fraktioniert.

Einsatz 405 ccm

Fraktion 1 bis  $75^{\circ}$  44 ccm COZ 305

" 2 bis  $97^{\circ}$  115 ccm COZ 208

" 3 bis  $103^{\circ}$  29 ccm COZ 118,5

Rückstand 217 ccm COZ 71

806313

II/ 337,33, 33,

Einfluss der Hydrierung auf 3/7/20-Acetal .

Versuch N 108

1 Liter des Acetals entsprach 337 g wurden nach Mischen  
von Kobaltchlorid mit der Hydrierung bei 110 - 200° mit  
bei 12 atm  
Kobaltstoff unterworfen. Der Acetalgehalt bei 10:

10° 9; 0,9; 0,165;  $d_{40}^0$  0,842;  $n_{D,20}^0$  1,4171; Mol. G. 122,5  
Ber. 138

Im Verlauf von 10 Stunden wurden 72,6 g des Acetalstoffes  
vernommen. Zur Bildung eines Acetalstoffes berechnet sich in  
den Acetalstoffbedarf von 12,6 g.

Nach Filtration des Acetalstoffes restlicher Acetalstoff  
ermittelt mit  $n_{D,20}^0$  0,8298;  $d_{40}^0$  0,791;  $n_{D,20}^0$  1,4032.

Bei der Destillation ergab sich:

bis 78°	158,5 g	14	0	27	0	$d_{40}^0$ 0,794	$n_{D,20}^0$ 1,4099
bis 160°	263,5 g	0	40	-	-	0,779	1,4089
bis 170°	188,5 g	0	54	-	-	0,765	1,4127
Rückstand	63,2 g	0	50	-	-	0,811	1,4284

Fraktion 2 ergab ein Mol-Gew. von 133,6.

Fraktion 3 sei te ein Mol-Gew. von 146,2.

Für einen 3/7/20-Ether berechnet sich das Mol-Gew. zu 144

000317

II/340,-342

Oxosynthese unter Verwendung von Gasol H. 109.

Ausgangsprodukt: Gasol Ruhrbenzin (X 9.6% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; 20% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)

Einsatz: etwa 1.5 Kg Gasol

Kator: Kobaltmischkontakt in 2.5 l Hierierbenzin (250-320°)  
aufgeschlämmt. In Verlauf von 3 Stunden wurden bei 125° und 150 atü  
etwa 200 Nl Wassergas aufgenommen. Nach dem Abkühlen wurde bis  
auf 50 atü abgelassen und mit frischem Wassergas aufgefüllt.  
Bei neuerlichem Erhitzen keine Gasaufnahme mehr.

Der gebildete Aldehyd wurde unter Luftabschluss durch Filtration  
vom Kontakt getrennt. Er war stark ~~kobalthaltig~~ kobalthaltig.

Im schwachen Vakuum wird der Aldehyd abdestilliert.  $K_p$  bis 130°.  
Da nach einiger Zeit ein flockiger Niederschlag ausfällt, wird  
erneut destilliert.

Ausbeute: Aus 2-3 Kg Gasol 800 ccm Aldehyd.

Analyse:

NZ 11

OHZ 0

CO<sub>2</sub> 340 $n_{20}^D$  1.3909 $d_{20}^4$  0.804

000318

II/247, 248

Veresterung von synth. Fettsäure mit synth. Alkohol.

Ausgangsprodukte: Synth. Fettsäuregemisch C<sub>14-18</sub> (NZ ~~221~~ 223)

Synthetischer Alkohol C<sub>7</sub> (OHZ 481)

Einsatz: 1958 g Fettsäure

904 g Alkohol

Die beiden Substanzen wurden zusammengegeben und unter Durchleiten von Stickstoff auf 140° erhitzt. Es destillierten 133 ccm Wasser über (ber. 140 ccm). Das erhaltene Produkt wog 2698 g.

Analyse: NZ 32

OHZ 17

VZ 164

EZ 132

Für den Ester aus C<sub>16</sub>-Säure und C<sub>7</sub>-Alkohol berechnet sich die Esterzahl zu 158.

Eine Probe von 100 g wurde versuchsweise der Vakuumdestillation unterworfen.

~~Probe 100g~~

Fraktion 1 bis 44°/2mm	4.8 g (NZ 4; OHZ 446)
" 2 " 180°/1 mm	11.5 g (NZ 77; VZ 176; OHZ 27; EZ 99)
" 3 " 220°/1mm	76.4 g (NZ 30; VZ 172; OHZ 5; EZ 142)

Rückstand 7.3 g

~~Probe 100g~~

Die verbliebene Hauptmenge der Substanz wurde darauf auch destilliert, es wurde erhalten: t.

Fraktion 1 bis 360° auf Normalbed. umger.	(OHZ 316; NZ 15; VZ 43;)
" 2 " 161° Vakuum unter 1 mm	(NZ 64; VZ 189; EZ 125)
" 3 " 172° " " "	" " (NZ 31; VZ 173; EZ 142)
" 4 " 181° " " "	" " (NZ 13; VZ 165; EZ 152)
" 5 " 200° " " "	" " (NZ 3; <del>136X</del> VZ 156; EZ 153)

000319

Kondensationsversuch 41.

II/37, 46<sup>38</sup>

Ausgangsprodukt: Synth. Aldehydgemisch C <sup>10-14</sup>, *neutralisierbar*  
 Kondensationsmittel: gesättigte Kaliumcarbonatlösung  
 angewandt: 3 l <sup>2421 g</sup> Aldehyd + 1.1 l Kaliumcarbonatlösung.

Die Komponenten werden im Mischer gemischt.

Probe Nr	Zeit	t	$n_D^{20}$
1	1 Std.	49 <sup>0</sup>	1.4322
2	2 Stdn.	67 <sup>0</sup>	1.4340
3	5 "	87 <sup>0</sup>	1.4372
4	7 "	92 <sup>0</sup>	1.4408

Die Temperaturerhöhung wird nicht durch Reaktionswärme, sondern durch die intensive Durchmischung erzeugt.

Aufarbeitung wie üblich. Verlust beim Trocknen: 93 g

Ausbeute: 2475 ccm = 2118 g

Das Produkt zeigt folgende Daten:

NZ 2; OHZ 11; d <sub>20</sub> 0.823; n <sub>20</sub> 1.4412; JZ 26.7;

C 81.15%

H 14.29%

1.2 l werden wie üblich der Hydrierung unterworfen. (180<sup>0</sup>, H ~~150-atü, Kobaltniskontakt~~). Aus dem Reaktionsprodukt wird

das gelöste Kobalt durch Waschen mit verd. Schwefelsäure

und Nachwaschen mit Wasser entfernt. Dann wird im Vac. das

leicht siedende bis 260<sup>0</sup> (auf Normalbed. umger.) abgetrieben.

Destillat: 523 ccm. Rückstand: 487 ccm.

OH-Zahl 14 249

NZ 0 3

d <sub>20</sub> 0.788 0.850

n <sub>20</sub> 1.4306 1.4508

300320

Kondensationsversuch 45.

II/57, 58, 59, 60, 61

Ausgangsprodukt: Gemisch aus 1000 g synth. C<sup>9</sup>-Aldehyd und 735 g synth. C<sup>4</sup>-Aldehyd.

Kondensationsmittel: 10 %ige Kalilauge

Das Aldehydgemisch wird 2. mal mit je 100 ccm der Lauge versetzt. Zunächst keine Reaktion, daher werden weitere 500 ccm Lauge zugegeben. Dabei tritt sehr starke Wärmeentwicklung auf. Nach dem Abklingen wird noch weitere 1000 ccm Lauge zugefügt und das Ganze 1 Stunde lang im Mischer verrührt.

Bei der üblichen Aufarbeitung werden ~~16~~ 1564 g Kondensationsprodukt erhalten. (NZ 3; OHZ. 153;  $d_{20}^D$  0.897;  $n_{20}^D$  1.4496)

Das Produkt wird der Hydrierung mit Kobaltnischkontakt (L80<sup>o</sup>, H<sub>2</sub>, 150 atü) unterworfen. Nach der Filtration werden 1425 g Hydrierprodukt erhalten und der Destillation im Vakuum unterworfen. (Temperaturangaben auf Normalbedingungen umgerechnet)

Fraktion	Temperatur	g	OH-Zahl	NZ
1	bis 270 <sup>o</sup>	1013 g	454	0
2	bis 320 <sup>o</sup>	84.9 g	358	0
<del>3</del>	<del>bis 340<sup>oo</sup></del>	<del>64.9 g</del>	<del>355</del>	<del>2</del>
4	bis 360 <sup>o</sup>	75.1 g	315	2
5	360 bis 346 <sup>o</sup>	40.8 g	221	6 JZ. 16.4
6	bis 350 <sup>o</sup>	36.1 g	119	8 JZ. 25.5

Fraktion 5 und 6 waren schon etwas zersetzt, da bei der Destillation Wasserbildung auftrat.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

Fraktion	1	2	3	4	5	6
C		71.75	72.20	72.30	72.60	75.0
H		12.81	12.74	12.67	12.52	12.40

000321

Die Fraktion 1 wird einer erneuten Fraktionierung unterworfen.

Einsatz 1060 com = 880 g

Es werden dabei erhalten:

Siedebeginn 82°

Fr. 1a bis 125° 259 g

" 1b bis 103°/30mm 102.4 g

" 1c bis 115°/30mm 318.9 g

" 1d bis 130°/30mm 134.0 g

Rückstand 58.4 g

Nach der Siedelage würde in den einzelnen Fraktionen im wesentlichen folgende Molekülgrößen der Alkohole enthalten sein:

Fr. 1a C -ol

" 1b C -ol

Fr. 1c C -ol

Fr. 1d C -ol

Der Rückstand dürfte Gemische C -C enthalten.

Die Fraktionen ergaben folgende OH-Zahlen:

1a OHZ 559 NZ 0

1b " 402 " 0

1c " 415 " 0

1d " 405 " 0

Rückstd. 399 " 4

000322

Kondensationsversuch 46.

II/68 72, 73

Ausgangsmaterial: C -Aldehyd (B528)

Kondensationsmittel: 40%ige Kalilauge

2,5 l C -Aldehyd (2030)g werden mit 800cm der Lauge versetzt.

Beim Schütteln starke Wärmeentwicklung. Nach dem Abklingen der Reaktion wird noch 1.42 l Kalilauge zugefügt und 1 1/2 Stunden im Mischer durchgemischt. Nach der Aufarbeitung erhalten:

1860 ccm Produkt = 1617 g (NZ 0; OHZ 120; d  $^{20}$  0.870; n  $^{20}$  1.4520;)

Das gesamte Reaktionsprodukt wird in der üblichen Weise mit Wasserstoff und Kobaltnischkontakt bei 180°/150 atü reduziert.

Ausbeute 1471g = 1730 ccm. Bei der Filtration im Druckfilter

gehen 178 g durch Verunreinigung verloren. Nach dem ~~Trocknen~~ Entmetallisieren

mit verd. Schwefelsäure, waschen und trocknen werden

1245 g = 1430 ccm erhalten. (NZ 2; OHZ 275; d  $^{20}$  0.870; n  $^{20}$  1.4468)

Destillation i.v. :

Fraktion I bis 82°/26mm 170.3 g

" II " 78/12 mm 54.0 g

Rückstd. 969.0 g

Analyse der Fraktionen:

Frakt.	D		NZ	OHZ.
	d $^{20}$	n $^{20}$		
I	0.817	1.4240	0	428
II	0.828	1.4268	0	469
Rückstd.	0.844	1.4535	1	268

000322

II/499,500  
III/78, 79, 89, 102

Versuche über die Beständigkeit von Propionaldehyd. 90, 91

Versuch Nr. 1. Anwendung von Kobaltmischkontakt.

1 Liter synth. Propionaldehyd wird im Autoklaven mit einer Menge von bei 400° reduziertem Kobaltmischkontakt, die 10 g Metall entspricht, ~~XXXXXXXX~~ 11 Stunden bei 130° behandelt. Das Reaktionsprodukt wird vom Kontakt abfiltriert. Dieser ist dunkelgrau geworden. Der Geruch des Aldehyds ist stark verändert.

Analyse:	vorher	nachher
CO-Z	325	155
OHZ	25	82
NZ	7	17
VZ	19	51
RH-Z	2	15
d <sub>20</sub>	0.829	0.878
n <sub>D</sub> <sub>20</sub>	1.4026	1.4542

497.7 g werden zunächst ohne, dann mit Vakuum destilliert.

Fraktion 1. bis 71°	59.1 g
" 2 " 70°/170 mm	102.7 g
" 3 " 79°/105 mm	241.2 g

Rückstand 88.2 g

Die Fraktion 3 hat einen eigentümlichen an Crotonaldehyd erinnernden Geruch. (vermutlich Methyläthacrolein)

Analyse:

Fraktion	1	2	3	Rückstd.
COZ	113	58	262	55
OHZ	62.5	91	12	213
NZ	12.5	7.5	18.5	42
VZ	17.5	14.5	32.5	185
EZ	5	7	14	143

090324

Die Fraktionen 2 und 3 wurden näher untersucht.

In Fraktion 2 sollte Propylalkohol nachgewiesen werden.

30 g wurden mit 10g Benzoylchlorid und 50 ccm Pyridin verestert

~~Methylacrylat~~ - Bei der destillativen Aufarbeitung gingen

2 Fraktionen über die Esterzahlen von 309 und 302 aufwiesen.

(Siedepunkt 230-275°) Die für den Propylester berechnete

EZ beträgt 341.

Von Fraktion 3 wurde die Hälfte in die Bisulfitverbindung

überführt. Die Bisulfitverbindung wurde mit ~~Methyl~~ Säure zerlegt,

gewaschen und getrocknet.

Analyse:	gef.	für Methyläthylacrolein Literaturangabe oder berechnet
COZ	282	285.5
OHZ	2	-0-
NZ	20	0
$d_{20}$	0.864	0.856 bis 0.858
$n_{20}^D$	1.4495	1.4464 bis 1.4454
Mol.gew.	104.2	<del>98.08</del> 98.08
Rhodanzahl	12.5	259
C	71.55	73.41
H	10.50	10.28
Kp.	—	137°

000325

11/66, 69, 70, 71

Hydrierung von Dickölen die bei der Destillation von  $C_8$ -Aldehyd erhalten wurden:

Ausgangsmaterial: Dicköl von  $C_8$ -Aldehyd B 329

Analyse: NZ 39

OHZ 42

COZ 62

$d_{20}$  0.867

$n_{20}^D$  1.4467

C 76,3 %

H 12,99 %

Nach der Hydrierung ( $180^\circ$ ,  $H_2$ , 150 atü, Kobaltmischkontakt) wurde das Produkt mit verd. Schwefelsäure entmetallisiert. Es gab folgende Analysenwerte:

~~OHZ 166~~

NZ 32

COZ 7.5

$d_{20}$  0.843

$n_{20}^D$  1.4440

1760 ccm wurden im Vakuum in eine Fraktion bis  $138^\circ/7$  mm (870 ccm) und einem Rückstand von 890 ccm (NZ 15; OHZ 115; COZ 1.5;  $d_{20}$  0.861;  $n_{20}^D$  1.4555) geschnitten.

Das Destillat wurde im Vakuum erneut in Fraktionen geschnitten, wobei ungefähr die Siedel- oder die Anblitzpunkte dienten.

Einsatz: 865 ccm

Fraktion 1	bis $90^\circ/14$ mm (Siedeltemp des $C_8$ -ols)	142 ccm = 115,4 g
"	2 " $96^\circ/12$ mm " " $C_9$ -ols	320 ccm = 258,2 g
"	3 " $98^\circ/13$ mm " " $C_{10}$ -ols	102 ccm = 81,9 g
Fraktion 4	" $102^\circ/2,5$ mm " " $C_{11}$ -ols	124 ccm = 101,5 g
Rückstand		177 ccm

b.w.

000326

analyse:

Fraktion	1	2	3	4	Wickst. no
OHZ	328	318	191	44	<del>35</del> 83
NZ	3	9	51	140	41
$d_{20}$	0.821	0.822	0.831	0.833	0.835
$n_{20}^D$	1.4305	1.4312	1.4332	1.4345	1.4418

## Ausführungsbeispiel.

Darstellung von Heptylalkohol aus Hexen durch Oxosynthese unter Verwendung von Kobaltcarbonyl als Katalysator.

700 ccm ( 474 g ) einer aus Crackbenzin geschnittenen Fraktion der Siedelage 65- 75° (  $d_{20} 0,678$  ) wurden mit 300 ccm einer Auflösung von Kobalt-tetracarbonyl in einer von 64 - 67° siedenden Fraktion von Paraffinkohlenwasserstoffen mit einem Kobaltgehalt von 2,5 g Kobalt, entsprechend g Kobaltcarbonyl /l versetzt. Die Mischung wurde in einem Autoklaven bei 130° mit einem aus Wasserstoff und Kohlenoxyd bestehenden Gasgemisch bei einem Druck bis 170 atü zur Reaktion gebracht. Innerhalb 4 Stunden wurden etwa 160 Normal-Liter Gas aufgenommen.

Der gebildete Oenanthaldehyd wurde durch Behandeln mit Wasserstoff bei 180° und 125 atü nach Zugabe von Kobalt-Thorium-Magnesium-Katalysator mit einem Kobaltgehalt von 4 g in den Heptylalkohol überführt. Die Reduktion war nach 3 1/2 Stunden beendet. Innerhalb dieser Zeit wurden rund 85 Normal-Liter Wasserstoff aufgenommen. Das Reaktionsprodukt wurde durch Filtration von dem Katalysator getrennt. Es wog 759,1 g und hatte eine Neutralisationszahl von 0 und eine Hydroxylzahl von 310. Es enthielt daher etwa 64,5 % des gewünschten Heptylalkohols. Zur vollständigen Gewinnung desselben wurde ~~er~~ er in üblicher Weise durch Verestern mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin in den Benzoesäure-heptylester überführt. Man erhielt aus 741 g des eingesetzten Hydrierproduktes 1140 g rohen Ester, von dem 1107,5 g zur Vakuumdestillation angesetzt wurden. Nach einem Vorlauf von 113 g wurden zwischen ~~130/2 mm~~ 130°/ 2 mm und 150°/ 4 mm 2 Fraktionen im Gesamtgewicht von 813,1 g und einer Esterzahl von 238 und 247 erhalten. Insgesamt wog die darin enthaltene Estermenge 771 g.

000328

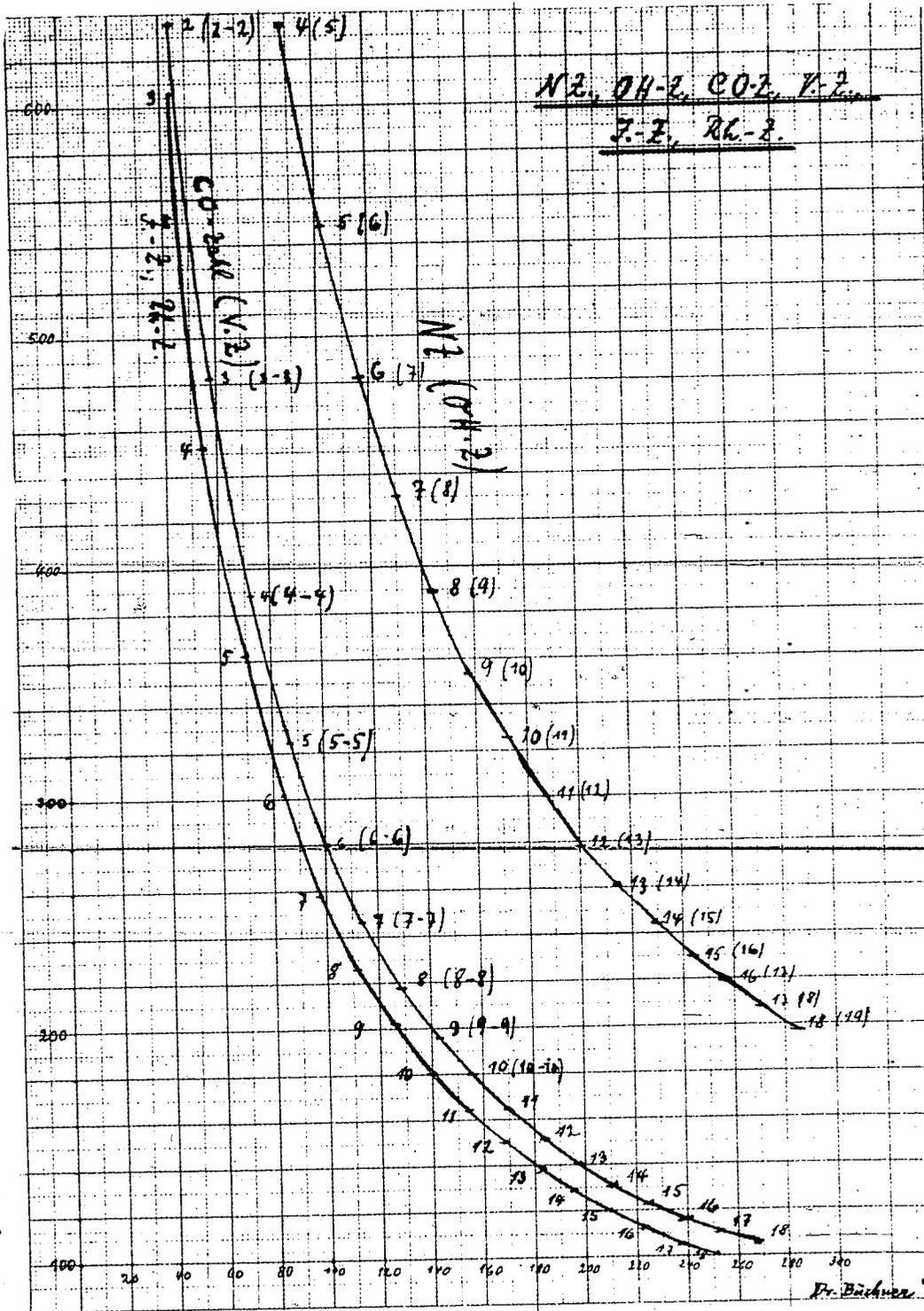
Errechnung der zur Oxosynthese benötigten Gasmenge

aus der Jodzahl.

$$\text{Aufzunehmende Gasmenge (Liter)} = \frac{\text{g Subst.} \times \text{Jodzahl}}{566}$$

N1

506329



728

Dr. Buchner, G.V.

000230

II/271, 272, 273, 274, 275, 279, 160

Oxosynthese Versuch Nr. 2 mit Dicyclopentadien

820 cmm Dicyclopentadien wurden nach Verdünnung mit 1/2 l Hydrierbenzin und Zusatz von Kobaltnischkontakt aus 32 g Kobalt, der frisch reduziert worden war, der Oxosynthese bei 125 bis 130° unterworfen. Innerhalb 3 1/4 Stunden wurde in stürmischer Reaktion etwa 160 NL Wassergas aufgenommen. Nach dem Abkühlen des Autoklaven zeigte eine Gasprobe, dass das Kohlenoxyd aus dem Gas fast völlig verbraucht war. Vor der Reaktion wurden 50.4 % nachher 72.7 % Wasserstoff gefunden. Nach Füllung mit frischem Wassergas wurde daher die Reaktion fortgesetzt. Innerhalb 5 Stunden dabei etwa 252 NL Wassergas aufgenommen. In der nach dem Abkühlen des Autoklaven gezogenen Gasprobe waren noch 7.7 % Kohlenoxyd vorhanden. Der Wasserstoffgehalt war von 50.6 auf 53.9 % gestiegen. Es wurde daher nochmals ~~mit frischem Gas weitergeführt~~ mit frischem Gas weitergeführt. Dabei wurden nochmals 72 NL Wassergas aufgenommen. Die Gasanalyse zeigte vorher 37% CO nachher 35.3 % Co; 48.2 % H<sub>2</sub> nachher 40.2 % H<sub>2</sub>. Die Gesamtaufnahme betrug 464 NL Gas.

Nachtrag.

000331

III/ 439, 440 , 455.

## Oxosyntheseversuch Nr. 48

Einfluss geringer Sauerstoffmengen auf den Syntheseverlauf.

Ausgangsprodukte: G<sub>6</sub>-Cracköl JZ( Cortese ) 209 ;S.P.L. 94 Vol.%

Kobaltcarbonyllösung Nr. 10

720 ccm des Cracköls wurden nach Zugabe von 290 ccm der Carbonyllösung mit einem Wassergas, das 1,4 % Sauerstoff enthielt, zur Reaktion gebracht. Nach Erreichen der Synthesetemperatur war der Druck auf 96 atü gestiegen, es wurde nunmehr nur mit reinem Wassergas auf 130 atü nachgedrückt, und der Verbrauch mit reinem Wassergas ergänzt. Innerhalb von 2 1/4 Stunden wurden etwa 150 Nl Wassergas aufgenommen. Eine Probe des nach der Reaktion gezogenen Restgases ergab 0,1 % O<sub>2</sub> ; 23,4 % CO<sub>2</sub>; 25,6 % CO; 27,4 % H<sub>2</sub> und 21,3 % N<sub>2</sub>. Nach dem Abkühlen wurde mit etwas Kobaltnischkontakt versetzt und bei 180 ° und 110 atü mit Wasserstoff zum Alkohol reduziert. Dabei wurden im Verlauf von 2 Stunden etwa 60 Nl Wasserstoff aufgenommen. Nach der Filtration wurden ( mit etwas Spülflüssigkeit ) 944 g Hydrierprodukt erhalten, dass eine OHZ von 298; NZ 0; COZ 0 aufwies.

704 g wurden im Vakuum destilliert.

Fraktion bis	g	NZ	COZ	OHZ	%C <sub>7</sub> -pl	gC <sub>7</sub> -ol
1 - 114°/136 mm	239,9	0	0	82	17	40,9
2 - 109°/ 43 mm	373,5	0	1	465	96,6	361
3 - 149°/ 7 mm	11	0	3	294	61	6,8
Rückstand	53,5	0	1	178	37	19,8

Die Gesamtausbeute an Alkohol beträgt 428,4 g entsprechend 93 % d.Th. auf den Olefingehalt nach der Cortese-Jodzahl bezogen.

*M. Rechner*

000332

III/127

Entchlorierungsversuch Nr 8.

Ausgangsprodukt: Chlorierungsprodukt Nr 4 ( 24.6 % Chlor)

200 g des Chlorproduktes wurden mit 43 g gebranntem Kalk versetzt und im Oelbad auf 225° erhitzt. Nach 2 Stunden war der Chlorgehalt auf 14.7 % gesunken, nach 5 Stunden betrug er nur noch 6.7%. Das Produkt wurde zusammen mit dem Reaktionsprodukt von Vers. 10 aufgearbeitet. *N. N. N. N.*

000332

Oxosynthese mit Oelsäure-Äthylester.

II/221 bis 226

Ausgangsmaterial: Oelsäure-Äthylester aus Oelsäure dargestellt.

Analyse:	gef.	berechnet
NZ	3	0
VZ	180	180.5
OHZ	0	0
Jod-Z.	81.8	81.6
Rhodan-Z.	72.7	"
Mol.Gew.	304	310
$d_{20}$	0.876	
$n_{20}^D$	1.4522	

Reaktionsbedingungen: Kobaltnischkontakt aus 30 g Metall, 125°

Wassergas 100-125 atü

(876 g)

1 Liter des Esters wurde mit 1/2 Liter Hydrierbenzin verdünnt und der Oxosynthese unter obigen Bedingungen unterworfen. Nach Erreichung der Synthesetemperatur wurde im Verlauf von etwa 3/2 Stunden ca. 110 Normalliter Wassergas aufgenommen.

Das Produkt wurde anschliessend unter Verwendung des gleichen Kontaktes mit Wasserstoff bei 185° und 125 atü hydriert. Nach dem Abdampfen des Benzins wurden 840 g ~~Äthylester~~ Oxymethyl-Stearinsäure-erhalten, der schwach gefärbt war.

Analyse:	gef.	Berechnet
NZ	0	0
VZ	158	162.5
EX OHZ	161	162.5
Mol.Gew.	347	345.3
$d_{20}$	0.896	

Bei einer Probedestillation im Vakuum wurde eine kleine Menge Destillat mit verminderter OHZ erhalten. Die als Rückstand verbliebene Hauptmenge ergab die gleichen Analysenwerte wie das

000334

nicht destillierte.

Nach einem orientierenden Vorversuch wurden 640 g des erhaltenen Oxymethyl-stearinsäure-äthylesters durch Kochen mit 116 g Kaliumhydroxyd in Alkohol verseift. Nach dem Aufarbeiten wurden 615 g Oxymethylstearinsäure erhalten.

Analyse	gefunden	berechnet
NZ	145	179.5
VZ	153	179.5
OHZ	173	179.5
EZ	8	0
Mol.gew.	311.5	317.3
$d_{20}$	0.932	
$n_{40}^D$	1.4548	
Stockpkt.	$\approx +27^\circ$	

000335

II+301 - 306, 307

Oxosyntheseversuch mit Dicyclopentadien Nr. II 104

Ausgangsprodukt: Dicyclopentadien, aus dem Monomeren durch Selbstpolymerisation gewonnen.

2220 ccm des Ofefins ( 216g = 16,4 Mol ) wurden in 3300 ccm Hydrierbenzin gelöst und mit reduziertem Kobaltmischkontakt aus 32 g Kobalt versetzt. Die Mischung wurde im Autoklaven der Oxosynthese bei 130° und 125 atü unterworfen. Das zur Verwendung gelangende Wassergas hatte 7,0 % CO<sub>2</sub>; 0,3 % O<sub>2</sub>; 37,7%CO ; 48,4 % H<sub>2</sub>; 6,3 % N<sub>2</sub>.

Im Verlauf von etwa 3 Stunden wurden ungefähr 350 Nl Gas aufgenommen. Das aus dem Autoklaven nach der Reaktion abgelassene Gas ergab 5,5 % CO<sub>2</sub>; 0,1 % O<sub>2</sub>; 9,8 % CO; 69,4 % H<sub>2</sub>; 13,6 % N<sub>2</sub>

Wegen des verarmten Kohlenoxydgehaltes wurde frisches Wassergas auf den Autoklaven aufgepresst und weiter gefahren. Dabei wurden unter gleichen Bedingungen innerhalb 5 Stunden nochmals ungefähr 575 Nl ~~Wassergas~~ Gas aufgenommen. Das nach dem Abkühlen entnommene Restgas zeigte 11 % CO<sub>2</sub>; 0,1 % O<sub>2</sub>; 8 % CO; 56,9 % H<sub>2</sub>; 21,8 % N<sub>2</sub>; Da auch diesmal das Gas während der Reaktion an Kohlenoxyd verarmt war, wurde eine dritte Anlagerung nach Auffüllung mit frischem Wassergas durchgeführt. Dabei wurden unter wiederum gleichen Bedingungen innerhalb 5 Stunden 182 Nl Gas aufgenommen. Das aus dem Autoklaven entnommene Restgas ergab diesmal 6,1 % CO<sub>2</sub>, 0,1 % O<sub>2</sub>; 32,9 % CO; 48,3 % H<sub>2</sub>; und 10,5 % N<sub>2</sub>; Insgesamt waren während der Reaktion 1107 Nl Gas aufgenommen worden.

Das Reaktionsprodukt wurde anschliessend durch Behandeln mit Wasserstoff bei 185° und 120-130 atü reduziert. Dabei wurden im Verlauf von etwa 342 Stunden rund 405 Nl Wasserstoff aufgenommen. Das Reaktionsprodukt bildete nach dem Öffnen des Autoklaven eine zähflüssige schwarze Masse. Dieselbe wurde durch Extraktion mit

000336

Aceton und Abdampfen des Lösungsmittels von dem Kontakt befreit.  
Das erhaltene hellgelbe Harzprodukt zeigte COZ 29, OHZ 3e6, NZ 6,  
VZ 66, EZ 6e. Es enthielt noch Spuren von Kobalt und wog 2643 g.

000337

II/ 308, bis 312

Oxosyntheseversuch H 105 mit Dipenten.

Ausgangsprodukt: Käufll. Dipenten ( $d_{20} 0.858$ ; J.-Rh. Z 209)  
" ber. 373

500 ccm (427 g) Dipenten wurden mit 500 ccm Hydrierbenzin verdünnt und nach Zusatz von Kobaltmischkontakt aus ca. 24 g Co der Oxosynthese mit Wassergas bei  $125^{\circ}$  und 130 atü unterworfen. Im Verlauf von etwa 4 Stunden wurden dabei rund 75 Nl Wassergas das ist etwa die Hälfte der nach der Jodzahl zu erwartenden ~~mf~~ Menge aufgenommen. Möglicherweise hat nur eine der Doppelbindung reagiert. Das im Autoklaven nach der Reaktion vorhandene Restgas enthielt ~~7~~  $7.2\% \text{ CO}_2$ ;  $37.7\% \text{ CO}$ ;  $40.4\% \text{ H}_2$ ;

Das Reaktionsprodukt wurde anschliessend bei  $180^{\circ}$  und 115 atü mit Wasserstoff hydriert. Dabei wurden innerhalb  $4 \frac{1}{2}$  Stunden rund 39 Nl Wasserstoff aufgenommen. Nach Filtration und abdampfen des Verdünnungsmittels erhielt man 410 g alkoholisches Produkt, das J.-Rh.Z. 97, COZ 1,2; OHZ 159; NZ 4; aufwies.

402 g des Produktes wurden im Vakuum destilliert.

Siedebeginn  $62^{\circ}/15 \text{ mm}$

Fraktion bis	g	NZ	COZ	OHZ	J-RHZ	$d_{20}$	$n_{20}^D$
1 $65^{\circ}/15 \text{ mm}$	121,4	1	0	4	137,5	0.825	1.4495
2 $41^{\circ}/2.5 \text{ mm}$	47.8	0	0	8	130,5	0.808	1.4530
3 $96^{\circ}/1 \text{ mm}$	81,7	0	1	212	54,2	0,902	1.4671
4 $110^{\circ}/\text{unter } 1 \text{ mm}$	80,7	2	0	320	43	0,933	1.4725
Rückstand		7	0	346	33.9	1.008	1.4909

000338

Darstellung von C<sub>8/11/11</sub>-Acetal.

II/96, 97

Ausgangsprodukt: Synth. C<sub>8</sub>-AldehydSynth. C<sub>11</sub>-Alkohol (OHZ 308; d<sub>20</sub> 0.837; n<sub>40</sub><sup>D</sup> 1.4341;)

160 g C<sub>8</sub>-Aldehyd und 623 g C<sub>11</sub>-Alkohol werden zusammengegeben, wobei Erwärmung bis auf etwa 40° eintritt. Es werden einige Blasen HCl-Gas eingeleitet 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Waschen mit Bicarbonatlösung und Wasser wird im Vacuum destilliert.

Fraktion 1 bis 260° unter Normalbed. siedend	293.2 g
" 2 bis 160° bei Vac. unter 1 mm	54 g
" 3 bis 220° " " " "	337.4 g
Rückstd.	21.3 g

Analyse:

Frakt.	NZ	OHZ	CO-Z	d <sub>20</sub>	n <sub>20</sub> <sup>D</sup>
1	---	0	224	---	---
2	0	94	---	0.834	---
3	0	22	---	0.846	---
Rückstd.	0	0	---	0.860	---

Die Elementaranalyse der das Acetal enthaltenden Fraktion 3  
ergab:

C 79.06 (ber. 79.3)

H 13.65 (ber. 13.65)

Darstellung von C<sub>8</sub>-aldehyd-dimethylacetal.

II/494,  
495

CO0339

Ausgangsprodukt: C<sub>8</sub>-Aldehyd (NZ 9; CO-Z 187; =85.6 %ig)

880 g des Aldehyds werden mit 1.5 l abs. Methanol versetzt. Starke Wärmeentwicklung. Es werden dann einige Blasen HCl-Gas in das Gemisch eingeleitet und etwa 48 Stunden stehen gelassen. Nach beendeter Reaktion wird zunächst der Methanolüberschuss auf dem Wasserbad abgetrieben und dann unter Anwendung von Vakuum bis 185° (unter Normalb. weiter destilliert. Das Acetal geht anschliessend bis 202° über.

Es wurden erhalten:

Vorlauf ~~1170~~ 1375 g (CO-Z 17) nach der CO-Z noch 107g unveränderten Aldehyd enthaltend

Acetalfraktion	529.1 g	(CO-Z 48; OH-Z 26; d <sub>20</sub> 0.849; n <sub>20</sub> 1.4209)
Rückstand	109.8 g	(CO-Z 19; OHZ 0; NZ 1; VZ 20)

Unter Berücksichtigung des im Vorlauf enthaltenen unveränderten Aldehyds ergibt sich eine Ausbeute von 60.3%

000340

Darstellung von Propionaldehyd-diäthyl-Acetal IV/16,17.

3 Liter synth. C<sub>3</sub>-Aldehyd werden mit 6 Liter absolutem Alkohol gemischt und kurze Zeit HCl-Gas eingeleitet. Es wird eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Vor der Aufarbeitung wird die Salzsäure durch Zugabe fester Soda abgestumpft. Es wird filtriert und anschliessend destilliert.

Nach Auffangen eines kleinen Vorlaufs geht die Hauptmenge im Gewicht von 200 g von 120-125° über. Als Rückstand verbleiben 210 g. Die Ausbeute beträgt 76,2 % d.Th.

Analyse: NZ 1,

VZ 3,5

OHZ 4

Stockpunkt unter minus 70°

Flammpunkt unter plus 20°

Korrosion 7,3 mg Abnahme

In einem weiteren Ansatz wurde statt des absoluten Alkohols der übliche 96%ige verwendet. Zur Wasserentziehung wurde entwässertes Calciumchlorit zugesetzt.

Angewandt: 640 g C<sub>3</sub>-Aldehyd (95 %ig )

1050 g Äthyl-Alkohol (96%ig)

200 g Calciumchlorit, wasserfrei,

Nach Einleitung der Reaktion durch Salzsäuregas wurde die Reaktion solange fortgesetzt bis sich das Calciumchlorit gelöst hatte. Nach beendeter Reaktion wird die Chlorcalciumlauge abgetrennt, das Produkt gewaschen, getrocknet und destilliert. Von 115-123° gehen 690,4 g Acetal entsprechend einer Ausbeute von etwa 50% über.

000341

Darstellung von Propionaldehyd-diäthyl-Acetal. IV/13, 14

Angewandt: 1500 ccm synth. Propionaldehyd = 1200 g

3000 ccm Äthylalkohol, abs.

In die Aldehyd-Alkoholmischung wird eine halbe Stunde lang langsam HCl-Gas eingeleitet. Die Acetalisierung schreitet unter beträchtlicher Wärmeentwicklung fort. Es wird noch  $1 \frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Die Aufarbeitung wurde im Gegensatz zu früheren Versuchen einfach durch Abdestillieren des nicht umgesetzten Alkohols versucht ohne vorher die Salzsäure zu neutralisieren.

Das Produkt zersetzte sich beim Erhitzen. Es wurde der Aldehyd wieder gewonnen.

630342

Acetalisierung von Crotonaldehyd mit synth. C<sub>7</sub>-Alkohol

586 g synth. C<sub>7</sub>-Alkohol ( 556 g 100%iger Alkohol enthaltend) ..  
werden mit 200 ccm Toluol und ein etwa 1-2 g p-Toluolsulfosäure  
am Rückflusskühler unter Verwendung eines Wasserabscheiders  
zum Sieden erhitzt. Innerhalb 4 Stunden lässt man dazu 140 g  
Crotonaldehyd zutropfen. Hiernach werden noch weitere 17 Stunden  
erhitzt. Es bilden sich 44 ccm Wasser. Nach dem Auswaschen  
der Toluolsulfosäure wird das Toluol zusammen mit nicht umge-  
setzten Alkohol bis 190° abgetrieben. Es hinterbleibt ein  
dunkles Produkt mit rockenen Eigenschaften.

000343

Acetalisierungsversuch von Propionaldehyd mit IV/162  
iso-Propylalkohol mittels Aluminiumisopropylat .

75 g synth. Propionaldehyd werden mit 155 g iso-Propylalkohol  
gemischt und nach Zusatz von 25 g Aluminiumisopropylat 72  
Stunden sich selbst überlassen. Da keine Reaktion festgestellt,  
wurde 9 Stunden am Rückfluss erhitzt.  
Produkt wurde nicht aufgearbeitet.

000344

IV/23

Versuch zur Darstellung von Propionaldehyd-di-isopropylacetal.

250 g Propionaldehyd wurden mit 1 Liter iso-Propylalkohol versetzt und nach Zugabe von 250 g destillierten Aluminiumisopropylats und Einleiten einiger Blasen HCl-Gas 10 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Das Aluminiumpropylat löste sich dabei in der Mischung auf. Nach beendeter Reaktion war in der Mischung der Geruch nach Propionaldehyd völlig verschwunden. Das Produkt wurde nicht weiter aufgearbeitet.

000345

II/ 156, 157, 165.

Darstellung von C<sub>10</sub>/7/7-Acetal und dessen Hydrierung.

Ausgangsprodukt: Synth. C<sub>10</sub>-Aldehyd  
 " C<sub>7</sub>-Alkohol.

468 g C<sub>10</sub>-Aldehyd werden mit 694 g C<sub>7</sub>-Alkohol versetzt und nach Zugabe von 1 Liter Benzol und zwei Spatelspitzen p-Toluolsulfosäure einige Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird im Vakuum ein Vorlauf der bis 230° (auf Normalbed.umger.) siedet, abgetrennt. (NZ 0,5; OHZ 364; COZ 15;  $d_{20}$  0.825; ) . Das zurückbleibende Acetal im Gewicht von 672,6 g zeigte NZ 0; OHZ 15; COZ 1;  $d_{20}$  0.828;  $n_D^{20}$  1.4430

Das Acetal wurde bei 160° mit Kobaltmischkontakt und Wasserstoff bei 150 atü 2 Stunden lang hydriert. Es zeigte danach  $d_{20}$  0.817;  $n_D^{20}$  1.4351; NZ 0; OHZ 63;

Destillation im Vakuum.

Einsatz: 427,2 g

Siedebeginn: 54°/1mm

		OHZ	COZ	NZ	$d_{20}$	$n_D^{20}$
Fraktion 1 bis 64°/1mm	54,8 g	458	0	0	0.824	1.4281
" 2 bis 110°/1mm	199,8 g	15	0	0	0.814	1.4355
Rückstand	172,6 g	0	0	0	0.819	1.4381

Fraktion 2 ergab bei der Elementaranalyse C 79,1% ; H 13,9%;

Der Rückstand war völlig geruchlos und ergab C 79,13% ; H 13,88%;

000346

II/ 143, 154

Versuch zur Herstellung von C<sub>7/10/10</sub>-Acetal und Hydrierung.

228 g C<sub>7</sub>-Aldehyd wurden mit 680 g Alkohol C<sub>10</sub> (OHZ 337,) versetzt und nach Zusatz von 1 l Benzol und zwei Spatelspitzen p-Toluolsulfosäure zum Sieden erhitzt. Das gebildete Wasser wurde aufgefangen und gemessen. Nach vier Stunden hatten sich 49 ccm Wasser gebildet. Die berechnete Wassermenge beträgt 36 ccm.

Das nach dem Abtreiben und Waschen erhaltene Produkt zeigt  
COZ 0;  $d_{20}^D$  0.846;

Es wird bei 120° unter Anwendung von Kobaltnischkontakt hydriert. Das filtrierte Reaktionsprodukt zeigte COZ 5,5;  
 $d_{20}^D$  0.847;  $n_{20}^D$  1.4478.

Ein Teil wurde der Vakuum-Destillation unterworfen. Bis zur Siedelage von 300° (auf Normalbedingungen umgerechnet) gingen 19 g über ( $n_{20}^D$  1.4420). Es wurde daher im Hochvakuum weiterdestilliert. Dabei gingen 72 g über. Die Hauptmenge war nicht destillierbar und wog 274 g. Da eine Aufspaltung wie beabsichtigt, nicht eingetreten war, wurde das Produkt nicht weiter untersucht.

990347

Darstellung der Acetylcster höherer O x o -alkohole.

Sämtliche aufgeführten Ester wurden durch 6 stündiges Erhitzen der betreffenden Alkohole mit einem Ueberschuss Essigsäureanhydrid auf 165-170<sup>o</sup> (Oelbadtemperatur) dargestellt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Abtreiben des überschüssigen Anhydrids und der gebildeten Essigsäure. Das so als Rückstand erhaltene Produkt ist schon recht rein. Es wurde im Vakuum destilliert. Die Acetylcster der Oxoalkohole sind wasserklar und ~~mit~~<sup>zu</sup> dem Ester aus C<sub>18</sub>-ol (dieses Produkt allerdings undestilliert) noch bei Zimmertemperatur flüssig. Die Ester zeigen die gleiche Siedelage wie die Ausgangsalcohole.

Acetylcster aus C<sub>11</sub>-ol.

Ausgangsprodukt: Synth. Alkohol C<sub>11</sub> (OH-Zahl 313 = ca. 96 %iger)

Angewandt: 400 g Alkohol = 384 g 100 %iger

275 g Essigsäureanhydrid (1,2 fache th. Menge)

Nach beendeter Reaktion wird bis 36 /10mm abgetrieben. Der zurückbleibende Rohester hat OH-Zahl 0.

Bei der Destillation gehen über:

bis 115<sup>o</sup> /7 mm 361.5 g (NZ 2; VZ 256; EZ 254; = 96.9 %iger Ester)

~~bis 121 /5 mm 98.1 g (NZ 5; VZ 251; EZ 246; = 94 %iger Ester)~~

Rückstand 25 g (NZ 8; VZ 209; EZ 201; = 77 %iger Ester)

Im Destillat waren insgesamt 442 g 100 %iger Ester enthalten.

Ausbeute: ca 92 % d. Th.

Acetylcster aus C<sub>12</sub>

Ausgangsprodukt: Synth. Alkohol C<sub>12</sub> (OH-Zahl 286 = ca. 95 %iger)

Angewandt: 401 g Alkohol = 381 g 100 %iger

252 g Essigsäureanhydrid (1.2 fache Menge d. Th.)

Nach dem Abtreiben des Anhydrids und der Essigsäure wie oben gehen über:

bis 127<sup>o</sup> /4mm 398.2 g (NZ 0; VZ 246; ~~NXZ~~ EZ 246; = 100 %iger Ester)

000348

bis 134 /4 mm 64.5 g (NZ 2; VZ 236; EZ 234; = 95 %iger Ester)  
 Rückstand 11 g (NZ 12; VZ 215; EZ 203; = 82.5 %iger Ester)  
 Im Destillat waren insgesamt 460 g Ester von 100% enthalten.  
 Ausbeute: ca 98 % d. Th.

Acetyllester aus C<sup>13</sup> -ol.

Ausgangsprodukt: Synth. C<sup>13</sup> -Alkohol (OH-Zahl 269; = 96 %ig)

Angewandt: 400 g Alkohol = 384 g 100% iger

236.5 g Essigsäureanhydrid ( 1.2 fache th. Menge)

Nach dem Abtreiben des Leicht siedenden gehen über:

bis 124 /3 mm 340.3 g (OH-Zahl 0; NZ 2; VZ 225; EZ 223; 96.5%ig)

bis 136 /3mm 84.8 g (NZ 2; VZ 228; EZ 226; = 98 %iger Ester)

Rückstand 30.2 g (NZ 2; VZ 219; EZ 217; = 94 % iger Ester)

Im Destillat waren insgesamt 413 g 100 %iger Ester enthalten.

Ausbeute: ca 89 % d. Th.

Acetyllester aus C<sup>15</sup> -ol.

Ausgangsprodukt: Synth. C<sup>15</sup> -Alkohol (OH-Zahl 252; = 98 %ig)

Angewandt: 400 g Alkohol = 392 g 100% iger

~~400 g Essigsäureanhydrid~~

Nach dem Abtrennen des Leicht siedenden hinterblieb der Rohester.

(NZ 1; VZ 201; EZ 200; OH-Zahl 0;  $d_{20}^D = 0.871$ ;  $n_{40}^D = 1.4325$ ; = 96%ig)

Der Siedepunkt wurde zu 154 /5mm gefunden.

Acetyllester aus C<sup>16</sup> -ol.

Ausgangsprodukt: Synth. C<sup>16</sup> -Alkohol ( OH-Zahl 229; = 99%ig)

Angewandt: 400 g Alkohol

400 g Essigsäureanhydrid

Der nach dem Abtrennen des Leicht siedenden hinterbleibende

Rohester zeigte: NZ 0 ;  $d_{20}^D = 0.808$ ;  $n_{40}^D = 1.4343$

VZ 195  $Kp.=165 /5mm$

OH-Zahl 0 Er war etwa 99 %ig.

900349

Acetyllester aus C<sub>17</sub>-ol.

Ausgangsprodukt: Synth. C<sub>17</sub>-Alkohol (OH-Zahl 219;)

Angewandt: 330 g Alkohol

330 g Essigsäureanhydrid

Der nach dem Abtrennen des leichtsiedenden hinterbleibende

Rohester (345.5 g) zeigte:

NZ 0; VZ 176; OH-Zahl 0;  $n_D^{20} = 1.4280$ ;  $d_4^{20} = \text{ca. } 0.94$  %ig.  $d_4^{20} = 0.863$

Acetyllester aus C<sub>18</sub>-ol.

Ausgangsprodukt: Synth. C<sub>18</sub>-Alkohol (OH-Zahl 207)

Angewandt: 400 g Alkohol

400 g Essigsäureanhydrid

Der nach dem Abtreiben des leichtsiedenden hinterbleibende

Rohester zeigte:

NZ 0.5; VZ 185; OH-Zahl 0;  $d_4^{20} = \text{ca. } 0.876$  ~~0.876~~  $d_4^{20} = 0.867$ ;  $n_D^{20} = 1.4271$

Fp- +7.5°

Zusammenstellung der Daten nach C-Zahl der Alkohole.

C-Zahl	11	12	13	15	16	17	18
<u>Alkohol</u>							
OH-Zahl	313	286	269	252	229	219	207
%-Gehalt	96	95	96	98	99	100	98
Dichte/20°	0.839	0.841	0.842	0.839	0.841	0.845	0.844
Brechung	1.4418	1.4449	1.4449	1.4420	1.4439	1.4367	1.4370
bei Temp. 20	20	20	20	40	40	60	60
Kp. b. 760	256	272	286	306	325	338	350
<u>Ester</u>							
NZ	2	0	2	1	0	0	0.5
VZ	256	246	225	201	195	176	185
EZ gef.	254	246	223	200	195	176	184.5
EZ ber.	262	246	231	207	197	188	179.5
%-Gehalt	96.9	100	96.5	96	99	94	---
Dichte/20°	0.870	0.869	0.866	0.871	0.868	0.863	0.867
Brechung	1.4315	1.4345	1.4360	1.4325	1.4343	1.4280	1.4271
bei Temp. 20	20	20	20	40	40	60	60
Kp. 760	254	276	288	312	328	---	---

000350

I/ 464, 465

Acetalisierungsversuch Nr. 6

Herstellung von C<sub>7</sub>-Aldehyd - dimethylacetal

Einsatz: 1000 g C<sub>7</sub>-Aldehyd

1.500 ccm Methanol

Die Reaktion wurde durch Einleiten einiger Blasen HCl Gas in Gang gesetzt. Nach etwa 4 Stunden wird die Salzsäure durch Zugabe von festem Natrium neutralisiert. Nach dem Filtrieren wurde dann sofort destilliert. Nach einem Vorlauf bis 160° wurde erhalten:

Fraktion 1 bis 178° 750 ccm

" 2 " 185° ca. 500 ccm

Fraktion 2., die ~~als~~ reines Acetal <sup>sein</sup> ~~erhalten~~ sollte ergab bei der

Analyse OHZ 15; NZ 3; d<sub>20</sub> 0.845; C 66.93%; H 12.38 %;

berechnet "67.45 "12.59

Die Fraktion 1 ergab bei der Untersuchung im Prüfmotor eine Oktanzahl ~~von 0~~. Es trat dabei Korrosion des Vergasers ein.

Fraktion 2 reichte zur Oktanzahlbestimmung nicht aus

000351

II 133.126

Darstellung von C<sup>8</sup>-aldehyd-dimethyl-acetal.

Ausgangsprodukt: Synthet. C<sup>8</sup>-Aldehyd CO-Zahl 205 = 93.8 % ig  
 NZ 12  
 d 20 0.826  
 n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4189

Angewandt: 512.8 g Aldehyd = 4 Mol  
 1000 ccm abs. Methanol

Es wurde langsam HCl-Gas eingeleitet, die Temperatur stieg dabei bis auf 55°. Nach halbtägigem Stehen wurde das Produkt mit Wasser, Bikarbonat und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen fraktioniert.  
 Fraktion I von 23°/20mm bis 65°/22mm 30 g (CO-Zahl ~~166~~ 165, 168

II bis 70.5°/16mm	37.2 g (CO-Zahl <del>53</del> <del>117</del> 112 122
III bis 78.5°/16mm	107 g CO-Zahl <del>51</del> 47, 59
<del>4</del> bis 81°/16mm	82 g <del>50</del> 27, 33
5 87/16 mm	173 g 37, 57
6 92/16 mm	176 g 44, 54

Frakt.	1	2	3	4	5	6
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1.4150	1.4168	1.4172	1.4173	1.4180	1.4182
NZ	28	40	23	5	0	0
OH-Zahl	22	36	25	8	3	5

II/185-187

aldehyd  
 Darstellung von C<sup>8</sup>-Dimethylacetal.

Zur Erzielung besserer Ausbeute wurde das obige Verfahren abgewandelt.

Angewandt: 3385.1 g Aldehyd C<sup>8</sup> wie oben  
 ca 5000 ccm abs. Methanol.

Nach in Gangsetzen der Reaktion durch Einleiten von Salzsäuregas wird 48 stdn. stehen gelassen. Alkohol und unveränderter Aldehyd werden dann zunächst unter gew. Druck, dann im Vakuum als Vorlauf gewonnen. Zwischen 185 und 205° (umgerechnet) werden 2081 g Acetal

000352

erhalten, das folgende Daten aufwies: Im Kolben 45 g Rückstand.  
NZ 6; OH-Zahl 11; CO-Zahl nicht bestimmbar;  $d_{20} = 0.854$ ;  $n_D^{20} = 1.4195$

Elementaranalyse:

C gef. 67.94 ber. 68.9

H " 12.42 " 12.65

Der oben angefallene Vorlauf wurde erneut durch Einleiten von HCl-Gas zum reagieren gebracht. Es trat wiederum Wärmeentwicklung auf. Nach 30 stündigen Stehen wurde zunächst das Methanol abgetrieben dann im Vakuum bis  $185^{\circ}$  abgeschnitten. Zwischen  $185-205^{\circ}$  ging dann das neugebildete Acetal über. Es wog 525 g. Im Kolben verblieben 137 g Rückstand.

~~Gesamtausbeute an Acetal 2606 g = 57% d. Th.~~

000353

II/325

Darstellung von Butyraldehyd-dimethylacetal.

Wegen der nicht eindeutigen Ergebnisse bei der Darstellung  
(II/313)  
von C<sup>4/7/7</sup>-acetal sollte die Verwendbarkeit des synth. Butyr-  
aldehyds zur Acetalbildung überprüft werden.

Angewandt: 226.8 g Butyraldehyd (gleiche iso-Fraktion wie II/313)  
404 g abs. Methanol

Die Reaktion wurde mit HCl-Gas katalysiert. Nach Stehen über Nacht  
wird ausgewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 241 g Acetal = 66% d.Th.

000354

Darstellung von C<sub>4</sub>/7/7 -Acetal

— 11/313 bis 318

Ausgangsprodukte: Synth. Butyraldehyd (iso-Fraktion) COZ 372; NZ 3.7; d<sub>20</sub> 0.796; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.3661; Kp. 61,6°;)

Synth. C<sub>7</sub><sup>20</sup>-Alkohol (OnZ 481; Kp. 176° = 100%ig)

Angewandt: 1493 g Aldehyd entsprechend 1430 100%igem.

4615 g Alkohol.

Der Aldehyd wird in Portionen von etwa 300 ccm dem Alkohol zugesetzt. Nach einiger Zeit tritt Erwärmung ein. Ist aller Aldehyd zugegeben, so wurden 5 Spatelspitzen p-Toluolsulfosäure zugesetzt. Die Mischung wurde danach trübe und nach einiger Zeit setzte sich Reaktionswasser ab. Nach 16 stündigen Stehen wurden etwa ein Liter Benzol zugefügt und das Gemisch am Rückflusskühler unter Verwendung eines Wasserabscheiders 7 Stunden erhitzt. Die

erhaltene Wassermenge betrug 336 ccm, was auf einen 94%igen Umsatz schliessen liess. Nach Ablauf der 7 Stunden wurden 83 g frischer Aldehyd zum Ersatz des mit dem Wasser übergegangenen Aldehyds, sowie zum Umsatz des noch nicht angegriffenen Alkohols zugesetzt. Nach weiteren 8 1/2 stündigen Erhitzen war die Gesamtmenge des gebildeten Reaktionswassers auf 384 ccm angewachsen. Zur Auf-

arbeitung wurde zunächst das Benzol abdestilliert. ~~Es gingen dabei 309 g über mit einer CO-Zahl von 20 (entspr. 23 g C<sub>4</sub>-Aldehyd). Die Destillation wurde anschliessend im Vakuum fortgesetzt. Bis etwa 120° (auf Normalbedingungen umger.) wurden erhalten 572,3 g~~

Fraktion 1. bis 120° auf Normalbed. umger. 572,3 g

Fraktion 2 bis 152° auf Normalbed. umger. 143,6 g

" 3 " 192° " " " 676,2 g

" 4 " 218° " " " 1741 g

" 5 " 223° " " " 1757 g

" 6 " " " " 862 g

" 7 " 120°/4mm " " " 403 g

Rückstand " " " " " 125 g

Die Fraktionen waren von Nr. 3 an zunehmend gefärbt.

000355

## Analyse:

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	Rückstd.
NZ	1	0	0	0	0	-	0	0
OHZ	41	142	402	212	167	-	102	5
COZ	27	30	-	-	-	-	-	-

Da in Fraktion 4 die Hauptmenge des Acetals vermutet wurde, wurden  
 400 g davon nochmals <sup>i.V.</sup> fraktioniert. (Temperaturen auf Normalbed. umger.)

Es gingen über:

Fraktion 1	bis 180°	204.1g	(OHZ 314)
" 2	" 186°	29.1 g	(OHZ 148)
" 3	" 188°	105.5g	(OHZ 163)
Rückstand		56.5 g	(OHZ 9)

Von der oben erwähnten Fraktion 4 wurden weitere 568 g ~~xxxxx~~ mit 86.5 g frischem Butyraldehyd versetzt und nach Zugabe einer Spatelspitze p-Toluolsulfosäure und 500 ccm ~~xxxxx~~ Benzol ~~xxxxx~~ erhitzt. Nach 5 Stunden hörte die spärliche Wasserbildung ganz auf. Es hatten sich 5.2 ccm gebildet. Das Benzol wurde sodann abdestilliert.

In Vakuum wurde dann bis auf ca 185° ( auf Normalbed. umger.) abgeschnitten.

Es gingen über 464 g (NZ 0; OHZ 264). Als Rückstand verblieben 110 g (NZ 0; OHZ 9)



