



Doctoral Thesis

## Ueber die Anlagerung von Kohlenoxyd/Wasserstoff an Alkohole Oxosynthese mit Alkoholen

**Author(s):**

Friedli, Hansruedi

**Publication Date:**

1959

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000099224> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 2895

# Über die Anlagerung von Kohlenoxyd/Wasserstoff an Alkohole (Oxosynthese mit Alkoholen)

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER  
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

**Hansruedi Friedli**

dipl. Ingenieur-Chemiker ETH  
von Lützelfüh (Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer  
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Zürich 1959

Offsetdruck: Schmidberger & Müller

such mit Cyclohexen in unverdünnter Lösung eine Oxosynthese bei den gewohnten Bedingungen durchzuführen, scheiterte, indem er zu stürmisch verlief, als dass quantitative Aussagen gemacht werden könnten. Das Reaktionsprodukt enthielt praktisch keine freien Aldehyde. Der Umsatz war quantitativ.

Der Oxo-Versuch mit t-Butanol hat unerwarteterweise doch eine brauchbare Vergleichsmöglichkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten gebracht. Für den Alkohol und das Olefin muss gleiche Konfiguration vorliegen: es sind also i-Butanol und i-Butylen zu vergleichen. Das Olefin reagierte 16,5 mal schneller als der Alkohol. Da in der Technik bereits die normale Oxosynthese als langsame Reaktion gilt, wird durch diesen Vergleich die sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit der Alkohol-Oxosynthese hervorgehoben.

## 8 ZUSAMMENFASSUNG

1. Die in der Literatur beschriebenen Reaktionen von Alkoholen mit Kohlenoxyd/Wasserstoff in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren wurden nach ihren gemeinsamen Merkmalen gesichtet und daraus die Reaktionshypothese aufgestellt, es handle sich bei der Gesamtreaktion um drei parallel verlaufende Teilreaktionen: eine Carbonylierung der Alkohole zu den nächsthöheren Säuren, eine Reaktion, die aus Alkoholen die nächsthöheren Aldehyde bildet und als dritte Reaktion eine Kohlenwasserstoffbildung.
2. Auf Grund dieser Arbeitshypothese konnten Bedingungen gefunden werden, mit denen es gelang, die Carbonylierung quantitativ zu unterdrücken.
3. Die Produkte der aldehydbildenden Reaktion, die Art der katalysierenden Komplexe und die eingehaltenen Reaktionsbedingungen gestatten es, diese Reaktion als einen neuen Reaktionstyp, eine "Alkohol-Oxosynthese" anzusprechen.
4. Die Kenntnis der Chemie der Kobaltcarbonyle spielt für die beschriebene Synthese eine grosse Rolle. Einige wichtige Reaktionen, so die Bildung von Dikobaltoctacarbonyl und der Zerfall von Kobaltdihydrogencarbonyl, wurden studiert. Als wich-

tigstes Ergebnis im Zusammenhang mit der Alkohol-Oxosynthese ist zu erwähnen, dass Kobalhydrogencarbonyl bei Normalbedingungen mit stöchiometrischen Mengen Methanol zu Oxoprodukten umgesetzt werden kann.

5. Am Beispiel des Methanols wurde der Einfluss der Reaktionsvariablen (Versuchsdauer, Reaktionstemperatur, Katalysatorkonzentration, Gesamtdruck und Partialdruckverhältnis) auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produktenverteilung in Grenzen, in denen das Kobalt quantitativ in carbonylischer Form vorlag, untersucht. Das Partialdruckverhältnis und die Reaktionstemperatur beeinflussen stark die Selektivität der Synthese. So ist es möglich, durch Variation des Partialdruckverhältnisses von 5 bis 0.2 die Carbonylierung von 1 auf 36 % des Umsatzes anwachsen zu lassen. Die Temperatur beeinflusst auch die Hydrierung und Polymerisation des Primärproduktes Acetaldehyd.

6. Die höheren Alkohole lassen sich, wenn auch bedeutend langsamer als Methanol, ebenfalls der Oxosynthese unterwerfen. Die kinetischen Daten und die Produktenverteilung isomerer Alkohole sind für den Reaktionsmechanismus sehr aufschlussreich.

7. Die C-Zahl der n-Alkohole beeinflusst die Kinetik und die Selektivität der Synthese. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt in charakteristischer Art von ihr ab. Ein Zusammenhang mit der Synol (Oxyl)-Synthese wurde hervorgehoben. Bei gleichbleibendem Partialdruckverhältnis nimmt die Carbonylierungsausbeute mit steigender C-Zahl zu. In beiden Eigenschaften nehmen die Anfangsglieder der Reihe eine Ausnahmestellung ein.

8. Die Isomerieverhältnisse bezüglich der OH-Gruppe haben entscheidenden Einfluss auf die Synthese. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt von den primären zu den sekundären Alkoholen ab. Tertiäre Alkohole spalten quantitativ Wasser ab. Die entstehenden Olefine gehen hierauf die normale Olefin-Oxosynthese ein.

9. Es bestehen sowohl für die Reaktionsgeschwindigkeit wie die Produktenverteilung Parallelen zwischen der Oxosynthese der Alkohole und der Oxosynthese derjenigen Olefine, die man sich durch Dehydratation daraus gebildet denken kann. So sind primäre Alkohole mit Olefinen mit endständiger Doppelbindung, sekundäre Alkohole mit Olefinen, die ihre Doppelbindung im Innern des Moleküls haben, vergleichbar.

10. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkohol-Oxosynthese ist etwa 15 mal kleiner als diejenige des entsprechenden Olefins.