



Doctoral Thesis

Ueber Kobaltcarbonyle und die Oxosynthese mit halogenierten Olefinen

Author(s):

Elmakhzangi, Mohamed Hosni

Publication Date:

1962

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000136104> →

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. 3271

Über Kobaltcarbonyle und die Oxosynthese mit halogenierten Olefinen

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

MOHAMED HOSNI EL-MAKHZANGI

B. Sc. Ingenieur-Chemiker der Alexandria-Universität, Alexandria,
ägyptischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Buchdruckerei H. Akerets Erben AG, Dielsdorf, Schweiz, 1962

Zusammenfassung

Die Oxosynthese mit halogenierten Olefinen wurde bei verschiedenen Temperaturen und Gaszusammensetzungen untersucht.

A. Um die katalytischen Einflüsse der Kobaltcarbonyle auf den Ablauf der Oxoreaktion aufzuklären, wurden Dikobaltoctacarbonyl sowie Kobalhydrogencarbonyl hergestellt und der Einfluß der Reaktionsvariablen auf Umsatz und Ausbeute untersucht.

1. Eine Analysen- und Bestimmungsmethode für die verschiedenen bei der Synthese von Kobaltcarbonylen auftretenden Nebenprodukte wurde ausgearbeitet.
2. Es wurde der Einfluß der verschiedenen Reaktionsbedingungen, wie Reaktionsdauer, Gesamtdruck, Partialdruckverhältnis und Synthesetemperatur, auf den Umsatz und die Selektivität der Dikobaltoctacarbonyl-Synthese untersucht.
3. Durch Verwendung eines Promotors konnte festgestellt werden, daß die Synthese des Dikobaltoctacarbonyls ohne Induktionsperiode abläuft und bei einer 20 °C niedrigeren Temperatur anspringt. Obwohl der Promotor eine Erhöhung des Umsatzes bewirkt, bleibt er ohne Einfluß auf den Synthesedruck.
4. Es wurde das Verhalten von Kobalhydrogencarbonyl in n-Heptan bei niedrigen Temperaturen untersucht. Das Kobalhydrogencarbonyl ist bei den gewählten Temperaturen relativ stabil. Der Zerfall verläuft nach einer Reaktion zweiter Ordnung. In Gegenwart von Vinylidenchlorid wurde die zeitliche Konzentrationsabnahme des Kobalhydrogencarbonyls in n-Heptan in Abhängigkeit der Temperatur studiert. Die kinetischen Untersuchungen zeigten, daß dieser Vorgang nach einer Reaktion erster Ordnung verläuft. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie ergab einen Wert von 19 kcal/Mol.

B. Es gelang erstmals, eine Hydroformylierung halogener Olefine unter Bildung der entsprechenden halogenierten Aldehyde durchzuführen.

1. Es konnte gezeigt werden, daß sich Kobalhydrogencarbonyl bei Normalbedingungen mit stöchiometrischen Mengen von 1,1-Dichloräthylen wie auch von Vinylchlorid zu Oxoprodukten umsetzt.
2. Die Hydroformylierung von Vinylchlorid mit Synthesegas und Dikobaltoctacarbonyl unter milden Oxosynthesebedingungen liefert als Hauptprodukt α -Monochlorpropionaldehyd sowie Acrolein und Propionaldehyd als Nebenprodukte.
3. Weiter wurde der Einfluß der Reaktionsvariablen auf die Haupt- und Nebenreaktionen studiert. Es zeigte sich, daß die Selektivität der Oxoreaktion mit Vinylchlorid durch die Reaktionstemperatur und das Partialdruckverhältnis von Wasserstoff und Kohlenoxyd bestimmt wird.

Bei Umsätzen von 60% Vinylchlorid konnten Ausbeuten an α -Monochlorpropionaldehyd von 90% erreicht werden.

4. Die Befunde gestatteten, einen Hydroformylierungsmechanismus mit halogenierten Olefinen aufzustellen, der die Verteilung der Reaktionsprodukte aus Vinylchlorid und 1,1-Dichloräthylen zu erklären vermag.
- C. Um die Hydroformylierungsprodukte der chlorierten Äthylene identifizieren zu können, wurden die entsprechenden chlorierten Propionaldehyde auf synthetischem Wege hergestellt.
Die Synthese von α -Monochlor- und α,α -Dichlorpropionaldehyd wurde dabei etwas eingehender studiert.