

## 69. Friedrich Asinger und Otto Berg: Über die Isomerisierung der olefinischen Doppelbindung durch Metallcarbonyle\*)

[Aus dem Hauptlaboratorium der Leuna-Werke]

(Eingegangen am 24. November 1954)

Das bei der Roelen-Reaktion als Katalysator für die Hydroformylierung auftretende Kobaltcarbonyl ist imstande, die Lückenbindung im olefinischen Reaktionspartner zu verschieben. Unter bestimmten Versuchsbedingungen kann die Bindungsisomerisierung so weitgehend sein, daß es zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes zwischen den einzelnen Olefin-Isomeren kommt. Nickelcarbonyl ist nicht imstande, Bindungsisomerisierung zu bewirken, während Eisenpentacarbonyl je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger deutliche Verschiebung der Lückenbindung hervorrufen kann.

In vorliegender Arbeit wird über einen neuartigen Fall von Doppelbindungs-isomerisierung berichtet, der von uns gelegentlich der Durchführung von Arbeiten auf dem Gebiete der Roelen-Reaktion beobachtet wurde und in seiner

\*) Die vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1942 im Hauptlaboratorium der Leuna-Werke ausgeführt und lag sowohl als interner Laboratoriumsbericht aus dem Jahre 1942 vor, als auch als Manuskript, welches im Frühjahr 1945 in den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ veröffentlicht werden sollte. Infolge der bekannten Umstände zu dieser Zeit kam es aber nicht mehr dazu. Durch die langjährige Abwesenheit des einen von uns (A.) im Auslande, wurde die Publikation der Arbeit bis jetzt verzögert.

Wir erheben auf Grund der in dieser Arbeit angegebenen Beobachtungen aus dem Jahre 1942 den Anspruch, die Ersten gewesen zu sein, die exakt nachwiesen, daß während der Roelen-Reaktion eine Isomerisierung der olefinischen Doppelbindung durch das Kobaltcarbonyl bzw. den Kobaltcarbonylwasserstoff hervorgerufen wird.

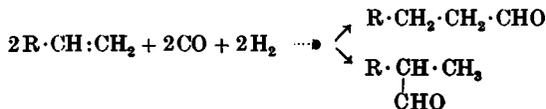
Die im Laufe des Jahres 1942 von uns gemachten Feststellungen der bindungsisomerisierenden Wirkung von Metallcarbonylen führten zu der Anmeldung eines Patentes am 13. 9. 1942, das inzwischen auch erteilt wurde. (Dtsch. Bundes-Pat. 869206, Kl. 12 o, ausg. 2. 3. 1953; C.1953, 7401.) Weiterhin sind unsere Beobachtungen aus dem Jahre 1942 über einen werksinternen Laboratoriumsbericht aus dem gleichen Jahre amerikanischen Forschern aus dem Office of Synthetic Liquid Fuels, Bureau of Mines, Pittsburgh Pennsylvania (Henry H. Storch, Norma Columbic und Robert B. Anderson) zur Kenntnis gelangt, welche in ihrem Buch „The Fischer-Tropsch and Related Synthesis“ (Pittsburgh 1951, Verlag John Wiley and Sons, Inc. New York; Chapman and Hall Limited London) im Kapitel 5, S. 444 (The Oxo Process) eine Tafel mit unseren experimentellen Ergebnissen aus diesem Laboratoriumsbericht anführen mit Nennung unserer Namen.

Am 29. 10. 1948 hat Herr Dr. Oskar Klopfer, damals noch Angehöriger der Leuna-Werke, auf einem Kolloquium im Chemischen Institut der Universität in Rostock, ohne wenigstens einen von uns um seine Einwilligung zu bitten, unseren internen Laboratoriumsbericht aus dem Jahre 1942 vorgetragen (Angew. Chem. 61, 266 [1949]).

In der seit Kriegsende verstrichenen Zeit haben sich insbesondere A. J. M. Keulemans, A. Kwantes und Th. van Bavel (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67, 298 [1948]) mit der Roelen-Reaktion befaßt und dabei Resultate erhalten, die nur durch eine während der Hydroformylierung vor sich gehende Bindungsisomerisierung erklärt werden können. Wir veröffentlichen unsere Versuchsergebnisse und die Auslegung derselben wortwörtlich genau so, wie sie in dem für die „Berichte“ bestimmten Manuskript vom Februar 1945 vorlagen, obwohl wir uns bewußt sind, daß die von uns nach dem damaligen Stand der Erkenntnisse gemachten Erklärungsversuche über das unterschiedliche Verhalten der Metallcarbonyle heute nicht mehr in jeder Hinsicht werden standhalten können.

Art bei näherer Bearbeitung vielleicht geeignet erscheint, einen tieferen Einblick in die Vorgänge bei der Doppelbindungsisomerisierung allgemein zu geben.

Die von Otto Roelen 1938 entdeckte<sup>1)</sup> gleichzeitige Anlagerung von Wasserstoff und Kohlenoxyd unter Druck an die olefinische Doppelbindung in Gegenwart von Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthesekatalysator und einer Temperatur von etwa 150° führt bekanntlich nach folgender Reaktionsgleichung zur Bildung von Aldehyden (Roelen-Reaktion)



Würde die Regel von Markownikoff zutreffen, wie sie z. B. bei der Addition von Jodwasserstoffsäure gültig ist, so würde man unter der Voraussetzung, daß man als Ausgangsmaterial ein einheitliches Olefin mit endständig angeordneter Lückenbindung verwendet, praktisch nur einen  $\alpha$ -methylverzweigten Aldehyd erhalten. Schon seit längerer Zeit lagen interne Beobachtungen vor, die zeigten, daß aus definierten endständig ungesättigten Olefinen höhermolekularer Natur über die Roelen-Reaktion und anschließende Reduktion der Aldehyde hergestellte Alkohole bzw. aus solchen durch dehydrierende Alkalischmelze gewonnene Fettsäuren Schmelzpunkte zeigten, die so niedrig waren, daß es sich weder um reine  $\alpha$ -methylverzweigte Verbindungen noch um Gemische solcher mit geradkettigen Produkten handeln konnte.

Auf Grund von Untersuchungen zur Aufklärung dieser Abweichungen, über die hier nicht näher berichtet werden soll, kamen wir zu der Überzeugung, daß es bei der Roelen-Reaktion unter Verwendung eines höhermolekularen einheitlichen Olefins mit endständig angeordneter Doppelbindung nicht bloß zur Bildung der beiden theoretisch zu erwartenden isomeren Aldehyde kommt, sondern daß eine größere Anzahl isomerer Aldehyde entsteht ( $\alpha$ -äthyl-,  $\alpha$ -propyl-,  $\alpha$ -butyl- usw. verzweigte Aldehyde), deren Auftreten nur auf eine während der Roelen-Reaktion simultan verlaufende Bindungsisomerisierung zurückgeführt werden kann. Die Bearbeitung dieser Frage zeigte eindeutig, daß das isomerisierende Agens das Kobaltcarbonyl war, welches imstande ist, bereits bei relativ niedriger Temperatur Doppelbindungsisomerisierung zu bewirken. Läßt man auf ein endständig ungesättigtes Olefin, z. B. Dodecen-(1), Kobaltcarbonyl unter einem Kohlenoxyddruck von 100 atü (bei Zimmertemperatur gemessen) bei 150° in einem Edeltahlautoklaven 1 Stde. einwirken, so kommt es zur Bildung von sämtlichen theoretisch möglichen isomeren geradkettigen Dodecylenen.

Das Kobaltcarbonyl kann auch erst während der Reaktion durch die Einwirkung von Kohlenoxyd auf metallisches Kobalt gebildet werden. Dabei ist es gleichgültig, ob das Kobalt als reines Metallpulver vorliegt oder auf Trägermassen aufgebracht ist; wesentlich ist nur, daß es zur Carbonylbildung kommen kann.

Überraschenderweise ist nun aber das Nickelcarbonyl unter den gleichen Umständen nicht in der Lage, eine Doppelbindungsisomerisierung bei endständig ungesättigten Olefinen hervorzurufen, während das Eisenpentacarbonyl, je nach den Versuchsbedingungen, schwach oder stark isomerisierend

<sup>1)</sup> Amer. Pat. 2327066 [1943] (C. A. 1944, 550<sup>1</sup>), Belg. Pat. 436625, Franz. Pat. 860289, Norw. Pat. 70167.

wirkt. Es liegt nahe, das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Metallcarbonyle mit ihrem verschiedenen inneren Aufbau in Zusammenhang zu bringen, wodurch gleichzeitig der Vorgang bei der Bindungsisomerisierung an sich näher beleuchtet werden kann.

Der Vorgang der katalytischen Verschiebung der Doppelbindung kann in den bisher untersuchten Fällen so erklärt werden, daß es durch eine Reihe von schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vor sich gehenden Anlagerungs- und Abspaltungsreaktionen unter Beteiligung der Lückenbindung allmählich zur Bildung sämtlicher bindungsisomerer Olefine kommt.

So läßt sich z. B. die Isomerisierung der Doppelbindung bei der katalytischen Dechlorierung der Alkylchloride über Aluminiumoxyd so erklären, daß durch das Aluminiumoxyd auch die Wiederanlagerung von Chlorwasserstoff katalytisch beschleunigt wird. Bei dieser Wiederanlagerung von Chlorwasserstoff kommt es aber zur Bildung zweier Chloride, welche wieder, diesmal unter Bildung zweier Olefine, dechloriert werden u.s.f., so daß dadurch alle theoretisch möglichen geradkettigen Olefine entstehen<sup>3)</sup>.

In gleicher Weise nimmt P. Baumgarten<sup>3)</sup> bei der von ihm aufgefundenen Wanderung der Lückenbindung unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure bei Temperaturen unter 0° an, daß diese Bindungsisomerisierung durch wechselweise Anlagerung und Abspaltung von Schwefelsäure erfolgt.

Hingegen erhält man bei der thermischen Cracking von Paraffin, trotz der hohen Temperatur und gegebenenfalls der Anwesenheit von Wasserdampf, olefinische Bruchstücke mit weitgehend endständiger Doppelbindung, da dabei mangels geeigneter Katalysatoren keine Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser erfolgen kann.

In derselben Weise kann man sich die Vorgänge auch bei der Doppelbindungsisomerisierung durch Kobaltcarbonyl vorstellen. Während das Nickelcarbonyl  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  Edelgaskonfiguration besitzt, fehlt dem Kobaltcarbonyl  $\text{Co}(\text{CO})_4$  ein Elektron, um Edelgaskonfiguration anzunehmen. Die ungerade Kernladungszahl des Kobalts ( $Z=27$ ) bedingt also den Radikalcharakter der Gruppe  $\text{Co}(\text{CO})_4$ , die erst durch Hinzufügung von z. B. Wasserstoff in die Verbindung  $\text{CoH}(\text{CO})_4$  mit abgeschlossener Schale übergeht.

Die Bildung von Kobaltcarbonylwasserstoff tritt nach Beobachtungen von Hieber und Mitarbb. z. B. aus dem Tetracarbonyl unter Wasserstoff- und Kohlenoxyddruck bei höheren Temperaturen ein<sup>4)</sup>. Bei Abwesenheit von freiem Wasserstoff unter den Bedingungen der vorliegenden Arbeit werden die  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Radikale mit der Doppelbindung des Olefins in Wechselwirkung treten, die zu lockeren Addukten führt, die ihrerseits einem Zerfall unter Verlagerung der Doppelbindung unterliegen.

Nickelcarbonyl zeigt unter den Versuchsbedingungen keine Tendenz zu irgendeiner Radikalbildung. Es bildet auch keinen normalen Nickelcarbonylwasserstoff, da es elektronenkonfigurativ abgesättigt ist. Es vermag also nach den obigen Vorstellungen keine isomerisierende Wirkung auf die Doppelbindung auszuüben, was mit dem Experiment übereinstimmt.

Eine interessante Zwischenstellung nimmt in dieser Reihe das Eisenpentacarbonyl ein, das als einmetallisches Carbonyl ebenfalls Edelgaskonfiguration

<sup>3)</sup> Vergl. F. Asinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1249 [1942].

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 977 [1942].

<sup>4)</sup> W. Hieber, H. Schulten u. R. Marin, Z. anorg. allg. Chem. 240, 264 [1939]; W. Hieber, Chemie 55, 7 [1942].

besitzt und als solches keine Bindungs-Isomerisierung hervorrufen sollte, von dem aber mehrkernige Eisencarbonyle bekannt sind, denen in Bezug auf die Doppelbindungs-Isomerisierung die gleichen Eigenschaften zuzuschreiben sind wie dem Kobaltcarbonyl.

Erhitzt man Dodecen-(1) mit frisch dest. Eisenpentacarbonyl unter einem bei Zimmertemperatur gemessenen Kohlenoxyddruck von 100 atü 1 Stde. auf 150°<sup>5)</sup>, so tritt zwar eine deutlich feststellbare, aber doch im Vergleich zum Arbeiten mit Kobaltcarbonyl verhältnismäßig geringfügige Doppelbindungs-Isomerisierung ein. Steigert man die Temperatur auf 200° und hält den Kohlenoxyddruck durch Abblasen auf den Stand, der sich bei 150° einstellte, nämlich etwa 160 atü, so tritt eine Isomerisierung ein, die der durch Kobaltcarbonyl hervorgerufenen ähnlich ist. Die gleiche Isomerisierung erreicht man aber bereits bei 150°, wenn man das Olefin in einem Autoklaven mit Eisenpentacarbonyl allein, ohne Aufdrücken von Kohlenoxyd, erhitzt.

Offensichtlich dissoziiert das Eisenpentacarbonyl unter den Versuchsbedingungen (in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Kohlenoxyddruck mehr oder weniger weitgehend) in Radikale wie Eisentetra- und -tricarbonyl, die dann, wie das Kobaltcarbonylradikal, die Bindungs-Isomerisierung verursachen. Wie Hieber<sup>6)</sup> gefunden hat, kommt beiden Eisencarbonylradikalen hohe Reaktionsfähigkeit zu, die sich besonders beim Tricarbonyl in spontanen Additionsreaktionen äußert<sup>7)</sup>.

Bei den Isomerisierungsversuchen mit Eisenpentacarbonyl tritt bei jenen Fällen, bei denen eine starke Verschiebung der Doppelbindung zu beobachten ist, gleichzeitige Polymerisation des Olefins in einem Ausmaße von etwa 20–25 % ein<sup>8)</sup>.

Bei der Destillation des nach der oxydativen Ozonolyse erhaltenen Fettsäuregemisches zeigte sich, daß bei Verwendung von Dodecen-(1) als Ausgangsprodukt für die Isomerisierung praktisch keine Undecylsäure und nur wenig Decylsäure gebildet wurde, daß also das Olefinisomere mit der Lage der Doppelbindung in Stellung 1 bzw. 2 gegenüber den anderen Isomeren nurmehr in untergeordneter Menge vorhanden war. Aus diesem Grunde ist anzunehmen, daß das Polymerisat bevorzugt aus dem Dodecenisomeren mit endständiger oder nahezu endständiger Lage der Doppelbindung entstanden ist. Deshalb

<sup>5)</sup> Der Druck steigt dann bis auf etwa 160 atü an.

<sup>6)</sup> W. Hieber u. F. Sonneckalb, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 558, 2421 [1928]; W. Hieber, Naturwissenschaften 18, 33 [1930].

<sup>7)</sup> Die gleichen oder ähnliche Wirkungen müßte einerseits auch Iridiumcarbonyl, das dem Kobaltcarbonyl und andererseits Ruthenium- bzw. Osmiumcarbonyl, die dem Eisen carbonyl analog gebaut sind, hervorbringen. Wie sich auch noch andere bekannte Metallcarbonyle verhalten, wird zu gegebener Zeit, auch zur Erhärtung der in vorliegender Arbeit angedeuteten Vorstellungen über den Vorgang der Doppelbindungs-Isomerisierung untersucht werden.

<sup>8)</sup> Daß Metallcarbonyle, z. B. Eisencarbonyl auf ungesättigte Substanzen bei höheren Temperaturen polymerisierend wirken können, wird in dem Dtsch. Reichs-Pat. 523033 (I. G. Farbenindustrie A. G.; C. 1931 I, 3607) angegeben. Es wird darin angezeigt, daß beim langsamen Erhitzen von Leinöl mit Eisencarbonyl auf 300° die Viscosität des Öles enorm ansteigt.

verläuft die Doppelbindungs-Isomerisierung mit Eisencarbonyl im Endergebnis nicht als Gleichgewichtsreaktion, wie dies beim Arbeiten mit Kobaltcarbonyl der Fall ist, da durch Herausnahme gewisser Isomere durch bevorzugte Polymerisation das Gleichgewicht gestört wird.

Bei Verwendung von Kobaltcarbonyl kommt es dagegen praktisch zur Bildung eines Gleichgewichtsgemisches der isomeren Dodecene in der gleichen Weise, wie dies bereits vor einiger Zeit, z. B. bei der katalytischen Dechlorierung von Dodecylchlorid über Aluminiumoxyd, festgestellt wurde<sup>9)</sup>.

Auf Grund der Tatsache, daß nach der oxydativen Ozonolyse des dabei gebildeten Dodecengemisches ein etwa äquimolares Gemisch aus Carbonsäuren mit 6–10 C-Atomen erhalten wurde, wurde damals der Schluß gezogen, daß im Gleichgewichtszustand ein äquimolares Gemisch sämtlicher isomere Dodecene mit innenständiger Doppelbindung vorhanden sei.

Dieser Schluß trifft jedoch nur bei der Dechlorierung von ungeradzahligen Alkylchloriden zu. Bei Alkylchloriden mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen deutet die Bildung eines äquimolaren Säuregemisches nach der oxydativen Ozonolyse des durch katalytische Dechlorierung erhaltenen Olefingemisches darauf hin, daß das isomere Olefin mit symmetrischer Lage der Doppelbindung nur in halber Konzentration vorhanden ist, da aus ihm bei der Ozonolyse die doppelte Menge an einheitlicher Fettsäure entsteht wie aus den anderen Olefinen. Im Falle der katalytischen Dechlorierung des Dodecylchlorids bildet sich also nur ein äquimolares Gemisch aus Dodecen-(2,3,4 und 5), während das Dodecen-(6) mit symmetrischer Lage der Doppelbindung in der halben Menge entsteht als die anderen Dodecene, was beim Vorliegen einer Gleichgewichts-Isomerisierung auch gefordert werden muß<sup>10)</sup>.

### Beschreibung der Versuche

Dodecen-(1) wurde durch thermische Spaltung von Stearinsäure-dodecylester gewonnen<sup>11)</sup>.

Durch oxydative Ozonolyse<sup>12)</sup> ergab sich, daß das erhaltene Dodecen zu etwa 95% aus Dodecen-(1) bestand.

### Isomerisierungsversuche

Die Versuche mit Kobaltcarbonyl wurden jeweils so durchgeführt, daß Dodecen-(1) in Form einer etwa 35-proz. Lösung in Cyclohexan mit dem kobalthaltigen Material entweder unter Stickstoffdruck (Blindversuche) oder unter Kohlenoxyddruck auf verschiedene Temperaturen erhitzt und bei der betreffenden Temperatur in einem Edeldrehautoklaven<sup>13)</sup> immer 1 Stde. belassen wurde. Die Anheizzeit betrug dabei ebenfalls in allen Fällen 1 Stunde. Für die Versuche wurde teils reines Kobaltmetall verwendet, welches zuvor durch Reduktion von Kobaltoxyd bei 400° und 200 atü Wasserstoffdruck im gleichen Autoklaven hergestellt wurde, oder Kobalt, welches auf Kieselgur aufgebracht war und ebenfalls vorher reduziert wurde. Bei den Versuchen mit Nickel wurde gleich verfahren.

Nach der Reduktion des Metalls wurde der Autoklav jeweils gründlich mit Kohlenoxyd durchgespült, dann evakuiert und das Dodecen eingesaugt. Die Versuche mit Nickelcarbonyl wurden in einem Autoklaven durchgeführt, der noch kein Kobalt enthalten hatte. Bei den Isomerisierungsversuchen mit Eisenpentacarbonyl wurde das Olefin ebenfalls in

<sup>9)</sup> F. Asinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1247 [1942].

<sup>10)</sup> Auf diese Tatsache hat mich Herr Dr. H. Richter, Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohleforschung, Mülheim/Ruhr, hingewiesen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke. <sup>11)</sup> Vergl. F. Asinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1259 [1942].

<sup>12)</sup> Vergl. F. Asinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 656 [1942].

<sup>13)</sup> Dieser bestand aus einem Chrom-Molybdän-Vanadin Stahl (Krupp P 469).

Übersicht über die Versuchsergebnisse

ccm <i>n</i> -Dodecen-(1)*	Autoklaventfüllung		Reaktions-temperatur	Art des Gases	Druck in atü bei 25°	Zusammensetzung des Dodecengemisches nach der Reaktion in Mol.-%
	Katalysator					
400	100 ccm Kobalt auf Kieselgur <sup>14)</sup>		300°	N <sub>2</sub>	200	Δ 1 Δ 2 Δ 3 Δ 4 Δ 5 Δ 6 7.0 46.0 30.0 8.0 6.0 3.0
400	100 ccm Kobalt auf Kieselgur <sup>14)</sup>		200°	N <sub>2</sub>	200	identisch mit Ausgangsprodukt
400	100 ccm Kobalt auf Kieselgur <sup>14)</sup>		150°	N <sub>2</sub>	200	identisch mit Ausgangsprodukt
260	100 ccm Kobalt auf Kieselgur <sup>14)</sup>		200°	CO	100	Δ 1 Δ 2 Δ 3 Δ 4 Δ 5 Δ 6 4.0 17.0 22.0 24.0 23.0 10.0
260	100 ccm Kobalt auf Kieselgur <sup>14)</sup>		150°	CO	100	8.0 29.0 24.0 19.0 14.0 5.0
260	20 g Kobaltnmetall aus Oxyd		150°	CO	100	4.0 26.0 27.0 19.0 17.0 7.0
260	20 g Kobaltnmetall aus Oxyd		100°	CO	100	identisch mit Ausgangsprodukt
260	20 g Nickelmetall aus Oxyd		150°	CO	100	identisch mit Ausgangsprodukt
260	100 ccm Nickel auf Kieselgur		150°	CO	100	identisch mit Ausgangsprodukt
150	50 g Eisenpentacarbonyl		150°	CO	100	Δ 1 Δ 2 Δ 3 Δ 4 Δ 5 Δ 6 75.0 8.0 7.0 6.0 3.0 Spuren
150	50 g Eisenpentacarbonyl		150°			5.0 24.0 28.0 27.0 16.0
150	50 g Eisenpentacarbonyl		200°	CO	100 <sup>15)</sup>	10.0 25.0 28.0 25.0 12.0

\*) In Form einer 85-proz. Lösung in Cyclohexan

<sup>14)</sup> Der Kobaltgehalt der Kieselgur betrug ungefähr 25%.<sup>15)</sup> Dabei wurde der Kohlenoxyddruck nach Erreichung der Temperatur auf 160 atü verringert.

Form einer 35-proz. Lösung in Cyclohexan mit frisch dest. Eisenpentacarbonyl versetzt und 1 Stde. bei der betreffenden Temperatur belassen.

Nach beendeten Versuchen wurde zur Entfernung des Kobaltcarbonyls der Autoklaveninhalt bei 50° mit 5-proz. Schwefelsäure geschüttelt und nach Waschen mit Wasser das Olefin destilliert, während beim Arbeiten mit Nickel- bzw. Eisencarbonyl der Autoklaveninhalt nach Behandeln mit Tierkohle durch Destillation bei Normaldruck von Cyclohexan befreit wurde. Dabei destillierte das Nickelcarbonyl vor, das Eisencarbonyl nach dem Cyclohexan, z. Tl. gleichzeitig mit diesem über. Das Dodecen wurde dann unter vermindertem Druck rektifiziert.

Die Bestimmung des Ausmaßes der Bindungs-Isomerisierung wurde durch Ozonisation und Rektifikation der durch oxydative Aufspaltung aus den Ozoniden erhaltenen Säuren in der üblichen Weise durchgeführt<sup>12</sup>).

Beim Erhitzen des Olefins mit dem kieselsäurehaltigen Kobaltkatalysator auf 300° unter Stickstoffdruck trat ebenfalls schon eine, wenn auch geringere Verschiebung der Doppelbindung ein. Diese ist auf die Anwesenheit der Kieselsäure zurückzuführen, die ja bekanntlich isomerisierend auf die Doppelbindung wirkt. Bei 200° oder bei der für die Doppelbindungs-Isomerisierung mit Hilfe von Kobaltcarbonyl noch ausreichenden Temperatur von 150° geht aber durch die Kieselsäure keine Isomerisierung vor sich. Bei 100° findet auch bei Anwesenheit von Kobalt- oder Eisencarbonyl keine Bindungs-Isomerisierung mehr statt.

In der Tafel sind die einzelnen Versuche und deren Ergebnisse zusammengestellt.

#### Berichtigung

Jahrg. 87 [1954], Heft 4, S. 466. 27. und 28. Zeile von unten lies:

„tropfenweise zu einer Mischung von 450 ccm 95-proz. Ameisensäure und 11 g 30-proz. Formaldehydlösung“ statt:

„tropfenweise zu 450 ccm 95-proz. Ameisensäure“.

*Ulrich Hörlein*