

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 Autoklaveneinhalt bei 50° mit 5-proz. Schwefelsäure geschüttelt und nach Waschen mit Wasser das Olefin destilliert, während beim Arbeiten mit Nickel- bzw. Eisencarbonyl der Autoklaveneinhalt 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 durchgeführt¹²).

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