



Klassierung: 12o, 11

SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT

Gesuch eingereicht: 25. Februar 1956, 13 Uhr

EidGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Patent eingetragen: 31. März 1960

Patentschrift veröffentlicht: 13. Mai 1960



Zusatzpatent zum Hauptpatent Nr. 333913

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Basel

Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure oder substituierter Bernsteinsäure

Prof. Dr. Giulio Natta, Mailand, und Prof. Dr. Piero Pino, Pisa (Italien), sind als Erfinder genannt worden

Das Hauptpatent betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure, indem man Acetylen mit Kohlenoxyd und Wasser in Gegenwart eines kohalhaltigen Katalysators und eines Lösungsmittels, das sowohl Acetylen als auch Wasser löst, bei Temperaturen von 80—200° C und Drucken über 30 atm. zu Produkten, die mindestens 60% freie Bernsteinsäure enthalten, in neutralem bis saurem Medium kondensiert, und daß man aus den erhaltenen Produkten die Bernsteinsäure isoliert.

Es wurde nun gefunden, daß außer Acetylen auch substituiertes Acetylen mit Kohlenoxyd und Wasser unter Bildung der entsprechenden substituierten Bernsteinsäuren reagieren kann.

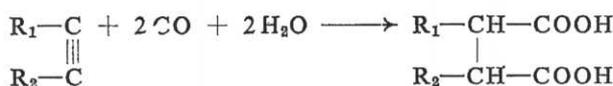
Das vorliegende Verfahren ist dadurch gekenn-

zeichnet, daß man ein Monoacetylen der Formel



mit Kohlenoxyd und Wasser in Gegenwart einer solchen Metallverbindung der VIII. Gruppe des periodischen Systems, welche eine Carbonylverbindung des Typus  $Me_m(CO)_n$  zu bilden vermag, in welchem m und n größer als 1 sind, in einem Lösungsmittel, welches das Acetylen der genannten Formel, Wasser und den Katalysator zu lösen vermag, bei Temperaturen von 80—250° C und Drucken von 100—500 atm. in neutralem bis saurem Medium reagieren läßt.  $R_1$  und  $R_2$  bedeuten Wasserstoff oder einen Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest; Verbindungen der obigen Formel sind demnach z. B. Äthylacetylen, Phenylacetylen, Diphenylacetylen usw.

Die Reaktion findet gemäß der Formel statt:



Die folgende Tabelle zeigt Carbonylverbindungen der Elemente der VIII. Gruppe des periodischen Systems:

| Metall | m=1                 | m=2                               | m=3                                | m=4                                |
|--------|---------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Fe     | Fe(CO) <sub>5</sub> | Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> | Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> | —                                  |
| Co     | —                   | Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> | —                                  | Co <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> |
| Ru     | Ru(CO) <sub>5</sub> | Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> | Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> | —                                  |
| Os     | Os(CO) <sub>5</sub> | Os <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> | —                                  | —                                  |
| Ir     | —                   | Ir <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> | —                                  | —                                  |
| Ni     | Ni(CO) <sub>4</sub> | —                                 | —                                  | —                                  |

Solche Carbonylverbindungen, in denen m größer als 1 ist, können direkt in die Reaktion eingeführt oder sie können aus andern Metallverbindungen bzw. aus den einfachen Carbonylverbindungen

(m=1) während der Reaktion gebildet werden. Vor allem kommen von den Metallen der VIII. Gruppe diejenigen der ersten großen Periode, also Co und Fe, in Betracht, die andern Metalle der VIII. Gruppe

sind Edelmetalle, die wegen ihres hohen Preises technisch weniger in Frage kommen. Durch die Umwandlung in höher molekulare Carbonylverbindungen entstehen sehr wirksame Katalysatoren, welche  
 5 speziell die Synthese der Bernsteinsäure und der substituierten Bernsteinsäuren (in folgendem kurz Bernsteinsäuren genannt) begünstigen. Kobaltcarbonylverbindungen sind besonders geeignet, gegebenenfalls kann man auch Eisenverbindungen, insbesondere  
 10 Eisencarbonyle, verwenden. Nickel ist dagegen als Katalysator für die vorliegende Reaktion nicht wirksam, da es keine Carbonylverbindungen mit einem  $m$  höher als 1 bildet. Es kann als Katalysator-  
 15 komponente für die vorliegende Reaktion nicht verwendet werden. Versuche haben nämlich ergeben, daß bei der Anlagerung von Kohlenoxyd an Acetylenverbindungen die bisher meist verwendeten Nickelkatalysatoren nicht geeignet sind, um die  
 20 Synthese von insbesondere größeren Mengen von Bernsteinsäuren in einem neutralen bis sauren Medium durchzuführen, wie dies bei der vorliegenden Erfindung der Fall ist. Wie aus dem Vergleichsversuch (siehe Beispiel 2) zu ersehen ist, erhält man  
 25 in einem neutralen bis sauren Medium mit Nickelkatalysatoren Anlagerungsprodukte, die keine oder nur sehr geringe Mengen an Bernsteinsäuren enthalten, während ein großer Teil des CO in CO<sub>2</sub> verwandelt wird.

Die Dauer der Reaktion beträgt je nach dem  
 30 verwendeten Acetylen und je nach der Temperatur und dem Druck wenige Minuten bis einige Stunden; z. B. erfolgt die Bildung von gewöhnlicher Bernsteinsäure aus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CO bei 200 atm. und etwa 110° C schon in 30 Minuten mit einem Umsatz  
 35 von über 60% der Theorie.

Als Lösungsmittel kommen generell aliphatische und alicyclische Ketone oder Äther in Frage, wie z. B. Aceton, Methyläthylketon, Cyclopentanon, Äthylenglycoldimethyläther, Dioxan u. a., in Betracht.  
 40

Die Reaktion zur Herstellung der Bernsteinsäuren wird vorteilhafterweise in einer einzigen homogenen, flüssigen Phase durchgeführt, welche den Katalysator, das Lösungsmittel, das Wasser und das  
 45 Acetylen enthält.

Man kann das Verfahren vorteilhaft kontinuierlich durchführen, indem man die Reaktionsprodukte aus der Reaktionslösung abtrennt. Die Mutterlaugen, welche das Lösungsmittel, den Katalysator und gegebenenfalls einen Teil der Bernsteinsäuren enthalten, werden in den Reaktionsapparat mit den neu hinzuzufügenden Ausgangsstoffen und Lösungsmitteln (zur Deckung der Verluste) mindestens teilweise zurückgeführt.  
 50

Es zeigte sich ferner, daß es, um die Wirksamkeit der Katalysatoren in der Lösung aufrechtzuerhalten, zweckmäßig ist, alle Operationen betreffend die Trennung der Bernsteinsäuren, die Zufügung von Acetylen oder Monoacetylenverbindungen zu den  
 60 Mutterlaugen bzw. die Wiedersättigung mit Acetylen

von 2—20 atm. und die Zurückführung der Lösung in eine CO-Atmosphäre in Abwesenheit von O<sub>2</sub> durchzuführen. Der Partialdruck des Kohlenoxyds muß dabei höher sein als der Zersetzungsdruck der in der Lösung enthaltenen katalytisch wirkenden  
 65 Metallcarbonylverbindungen. Er ist abhängig von der Temperatur, bei der die verschiedenen Operationen stattfinden, und zwar genügen bei 0° Drucke von z. B. etwa 1 atm., während bei höheren Temperaturen vorteilhafterweise höhere CO-Drucke ange-  
 70 wendet werden müssen, z. B. bei 10—30°-Drucke von einigen atm., z. B. 3—10 atm., und bei 50 bis 60° C-Drucke von 20—30 atm.

Den Mutterlaugen werden vorteilhafterweise Acetylen oder eine Monoacetylenverbindung in Abwesenheit von O<sub>2</sub> und vorteilhafterweise in Gegenwart von CO zugefügt, im Falle des Acetylens, indem man die Mutterlaugen mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bis zu einem Partialdruck von 2—20 atm. sättigt.  
 75

Es zeigte sich weiterhin, daß bei der vorliegenden Synthese die Wirksamkeit des Katalysators rasch abnimmt, wenn die Konzentration der Bernsteinsäuren in der Reaktionslösung relativ hoch wird, z. B. wenn im Falle der Bernsteinsäure deren Gehalt in der Reaktionslösung mehr als 30—35 Gew.-%  
 85 beträgt. Es ist daher vorteilhaft, mit geringer Konzentration zu arbeiten, was man durch entsprechend geregeltes Abführen der Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsgefäß erreichen kann.

Auch bei der Berücksichtigung des letzten  
 90 Punktes kann unter Umständen ein langsames Abnehmen der Wirksamkeit des Katalysators eintreten. Man kann diesem Nachteil dadurch abhelfen, daß man eine frische Metallcarbonylverbindung der Reaktionslösung zufügt. Man kann aber auch nach Ab-  
 95 trennen der Bernsteinsäuren das in der Flüssigkeit enthaltene Metallsalz der Bernsteinsäuren, z. B. das bernsteinsäure Kobalt oder Eisen, mit Kohlenoxyd und Wasserstoff bei einer Temperatur von 120 bis 200° C in die entsprechende Metallcarbonylverbin-  
 100 dung, z. B. in Kobalt oder Eisencarbonyl, verwandeln und letztere enthaltende Flüssigkeit wieder in die Reaktionsapparatur zurückführen.

Auf gleiche Weise kann man, wenn bernsteinsäure Salze zur Verfügung stehen, diese in dem zu-  
 105 zusetzenden Lösungsmittel aufschlämmen und mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in die Carbonylverbindungen umwandeln.

Bei der kontinuierlichen Bernsteinsäuresynthese hat es sich als zweckmäßig erwiesen, Cyclopentanon als Lösungsmittel zu verwenden. Das letztere wird bei der Reaktion selbst als Nebenprodukt gebildet und braucht daher nicht bezogen zu werden. Es hat außerdem den Vorteil, einen hohen Siedepunkt zu besitzen, so daß Verluste wegen Verdampfung sehr  
 115 gering sind.

#### Beispiel 1

In einen schwingenden Autoklaven mit 1710 cm<sup>3</sup> Inhalt werden 10 g [Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, 90 g Wasser, 198 g Aceton und 0,294 Mol Phenyl-acetylen eingeführt.  
 120

Nachdem die Luft durch wiederholtes Auswaschen mit Kohlenoxyd ausgetrieben wurde, drückt man 200 atm. Kohlenoxyd in den Autoklaven ein und erwärmt diesen auf 140° C unter dauernder Bewegung. 5  
Nachdem diese Temperatur erreicht ist, stellt man eine Verringerung des Druckes fest, welche nach etwa 4 Stunden aufhört. Man läßt nun den Autoklaven auf etwa 20° C abkühlen. Die Gase werden abgelassen und die Reaktionsprodukte aus dem 10  
Autoklaven herausgenommen. Die flüssigen Produkte (etwa 332 g), welche eine saure Reaktion aufweisen, werden bei gewöhnlichem Druck bei Temperaturen zwischen etwa 55—100° C destilliert. Der Destillationsrückstand wird mit Alkali behandelt 15  
und dann angesäuert, wobei man 0,074 Mol Phenyl-Bernsteinsäure (razemische) von einem Schmelzpunkt von 166° C erhält. Die Ausbeute an Phenyl-Bernsteinsäure gegenüber dem verwendeten Phenylacetylen beträgt etwa 25%, gegenüber dem verwendeten Kohlenoxyd etwa 57%.

### Beispiel 2

In einem schwingenden Autoklaven des gleichen Inhaltes von 1710 cm<sup>3</sup> werden 10 g Fe(CO)<sub>5</sub>, 90 g Wasser, 198 g Aceton eingefüllt. Nach Auswaschen 25  
mit Kohlenoxyd werden 0,762 Mol Acetylen eingeführt und Kohlenoxyd bis zu einem Druck von 200 atm. eingepreßt und dann den sich in Bewegung befindlichen Autoklaven auf 130° C erwärmt. Man beobachtet eine Abnahme des Druckes, welche nach 30  
etwa 4 Stunden aufhört. Man läßt den Autoklaven auf etwa 20° C abkühlen. Die Gase werden abgelassen und die Reaktionsprodukte aus dem Autoklaven herausgenommen. Letztere (etwa 320 g) weisen eine saure Reaktion auf und werden bei gewöhnlichem 35  
Druck bei Temperaturen zwischen 55—100° C destilliert. Das Destillat enthält 4,082 g (0,0552 Mol) Monocarbonsäure (Propion und Akrylsäure), entsprechend 19,5% des umgesetzten Acetylens. Ferner 3 g (0,0337 Mol) Cyclopentanon, entsprechend 40  
14,2% des umgesetzten Acetylens. Im Destillationsrückstand sind 20,3 g (0,1732 Mol) Bernsteinsäure enthalten, entsprechend 24% des umgesetzten Acetylens. Aus der Analyse ergibt sich, daß 34% des Acetylens nicht reagiert haben, und daß die Reaktionsprodukte etwa 74% Bernsteinsäure enthalten. 45

Zum Vergleich werden in einen gleichen Autoklaven mit 1710 cm<sup>3</sup> Inhalt 10 g Ni(CO)<sub>4</sub>, 90 g Wasser und 198 g Aceton eingefüllt. Nach Auswaschen mit Kohlenoxyd führt man 0,961 Mol Acetylen ein. Dann wird Kohlenoxyd mit 200 atm. 50  
Druck eingepreßt. Man erwärmt den Autoklaven in Bewegung und stellt fest, daß eine Kohlenoxyd-Absorption erst über 200° erfolgt. Man hält den Autoklaven etwa 4½ Stunden bei Temperaturen zwischen 200 und 217° C in Bewegung. Dann wird der 55  
Autoklav auf etwa 20° C abgekühlt. Die abgehenden Gase enthalten 15,4% Acetylen, das nicht reagiert hat. Die Flüssigkeit weist eine saure Reaktion auf und enthält 0,737 Mol Monocarbonsäure und

0,033 Mol Monocarbonylverbindungen. Die vorhandenen Säuren wurden als Natronsalze isoliert und aus letzteren durch Ansäuern und Extraktion mit Äther mit nachfolgender Destillation 50 g einer Mischung von Akryl- und Propionsäure erhalten, entsprechend etwa 0,68 Mol Monocarbonsäure. Ein 65  
Teil der Akrylsäure polymerisiert während dieser Behandlung und kann nicht wieder gewonnen werden. Aus diesen Produkten konnte keine Bernsteinsäure isoliert werden.

### Beispiel 3

Beispiel einer kontinuierlichen Arbeitsweise (siehe Zeichnung) 70

Eine Mischung, enthaltend 90% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 5% CO und 5% andere Gase (N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> usw.), wird durch den Kompressor 2 auf etwa 8 Atü gebracht und in die Absorptionskolonne 3 von unten eingeführt. In letztere wird von oben die Kreislauf- 75  
lösung eingeführt, welche aus der Trennanlage 9 stammt und Cyclopentanon, Bernsteinsäure und kleine Mengen Propion- und Akrylsäure nebst Carbonylverbindungen des Co enthält. Die so erhaltene C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> enthaltende Lösung fließt am untern Ende der Kolonne aus und wird durch den Kompressor 4 auf etwa 300 atm. komprimiert und in die Reaktions- 80  
kolonne 5 eingeführt. Das für die Reaktion benötigte CO wird durch den Kompressor 1 ebenfalls auf etwa 300 atm. gebracht und in die Reaktionskolonne eingeführt. Letztere ist so dimensioniert, daß die Reaktionsflüssigkeit etwa 1 Stunde darin verbleibt. Die Reaktionskolonne wird mittels einer in einem Heizmantel zirkulierenden Flüssigkeit auf 110—120° C 85  
gehalten, welche bei 15 in den Heizmantel eintritt. Am Kopf der Reaktionskolonne wird das nicht reagierende CO ausgelassen und nach Passieren der Kühler 12 und des Abscheiders 6, wo die in dem Kühler kondensierten Flüssigkeiten sich von den Gasen ab- 90  
scheiden, durch die Pumpe 7 wieder in den Reaktionsapparat zurückgeführt. 95

Die Reaktionsflüssigkeit wird am oberen Teil der Reaktionskolonne 5 entnommen und durch die Leitung 16 einem Expansionsgefäß 8 zugeführt, worin sie auf einen mittleren Druck von 20—30 Atm. expandiert wird, wobei man die Lösung so warm hält, daß keine Kristallisation stattfinden kann. Dann wird die Lösung in die Filter 9 abgelassen und darin durch flüssiges NH<sub>3</sub> auf 0° C abgekühlt. Die hierbei 100  
ausgeschiedene Bernsteinsäure wird abwechselnd aus den zwei Filtern herausgenommen und mit Aceton ausgewaschen. Die Mutterlauge wird durch die Leitung 17 in die Absorptionskolonne 3 mittels der Pumpe 11 zurückgeführt. Das für die Reaktion erforderliche Wasser sowie das Lösungsmittel und der Katalysator, welche die Verluste ersetzen sollen, werden der zurückzuführenden Mutterlauge im Gefäß 10 zugeführt, durch welches die Mutterlauge geleitet werden. 18 ist die Zuführung von frischem 105  
Wasser, Lösungsmittel und Katalysator in das Gefäß 10. 110  
115

Um das Ansammeln von inertem Gas (z. B.  $N_2H_2$ ) und von sekundären Produkten (z. B. Propion- und Akrylsäure, Cyclopentanon) in der Apparatur zu vermeiden, wird ein Teil der Flüssigkeit und der Gase bei den Hähnen 13 und 14 abgelassen.

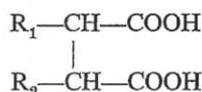
Die Apparate 8, 9 und 10 sind dauernd unter einer CO-Atmosphäre gehalten, indem man sie durch die Leitung 19 mit dem CO-Gasometer 20 verbindet.

#### Beispiel 4

In einen schwingenden Autoklaven von 1710 cm<sup>3</sup> Inhalt werden 7,13 g bernsteinsaures Co, 251 g Aceton, 45 g Wasser und 0,270 Mol Acetylen eingefüllt. Es wird dann eine Mischung von CO und  $H_2$  im Verhältnis 4: 1 mit einem Druck von 250 atm. in den Autoklaven eingeführt und dieser dauernd geschüttelt und dann erwärmt. Bei 170° C beginnt die Absorption, welche nach etwa 5 Stunden beendet ist. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur werden die Gase abgelassen. Aus deren Analyse ergibt sich, daß alles Acetylen reagiert hat. Aus dem Autoklaven werden 320 g einer Flüssigkeit herausgenommen, die etwa 18,1 g (0,1535 Mol) Bernsteinsäure enthält, entsprechend einer Ausbeute von 45,5% des eingeführten Acetylens (wobei die ursprünglich durch das bernsteinsaure Kobalt eingeführte Bernsteinsäure abgezogen wurde). Ferner enthält die Flüssigkeit noch 3,01 g (0,0406 Mol) Propion- und Akrylsäure, entsprechend einer Ausbeute von 15% des eingeführten Acetylens, und Spuren von Carbonylverbindungen. Die Reaktionsprodukte betragen etwa 22 g, davon sind 18,1 g Bernsteinsäure, entsprechend einem Gehalt von etwa 80%.

#### PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



worin  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl- oder Alkylaryl-Rest ist, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Monoacetylen der Formel



mit Kohlenoxyd und Wasser in Gegenwart einer solchen Metallverbindung der VIII. Gruppe des periodischen Systems, welche eine Carbonylverbindung des Typus  $Me_m(CO)_n$  zu bilden vermag, in welcher m und n größer als 1 sind, in einem Lösungsmittel, welche das Acetylen der genannten Formel Wasser und den Katalysator zu lösen vermag, bei Temperaturen von 80—250° C und Drucken von 100 bis 500 atm. in neutralem bis saurem Medium reagieren läßt.

#### UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator eine Kobalt- oder Eisenverbindung verwendet.

2. Verfahren gemäß Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart einer Kobalt- oder Eisen-carbonylverbindung stattfindet.

3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man Bernsteinsäure durch Reaktion zwischen Acetylen, Kohlenoxyd und Wasser in Gegenwart einer Eisencarbonylverbindung herstellt.

4. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man Phenylbernsteinsäure durch Reaktion zwischen Phenylacetylen, Kohlenoxyd und Wasser in Gegenwart einer Kobaltcarbonylverbindung herstellt.

5. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion mit Kohlenoxyd in einer einzigen homogenen, flüssigen Phase durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man kontinuierlich arbeitet und das Reaktionsprodukt mindestens teilweise aus der Reaktionslösung abtrennt, und daß man die übrigbleibende Flüssigkeit (Mutterlauge), welche Lösungsmittel, Katalysator und den Rest der Reaktionsprodukte enthält, mit neuen Ausgangsstoffen und neuem Lösungsmittel versieht und in das Reaktionsgefäß zurückführt.

7. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Abtrennen der Reaktionsprodukte und die Zurückführung der Mutterlauge in Gegenwart von Kohlenoxyd und in Abwesenheit von Sauerstoff durchführt.

8. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die abgetrennten Reaktionsprodukte in Gegenwart von Kohlenoxyd mit dem neu hinzuzufügenden Lösungsmittel wäscht.

9. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Abtrennung der Reaktionsprodukte der Mutterlauge Acetylen oder Monoacetylen-Verbindungen zufügt, und daß man dann die so behandelte Lösung in das Reaktionsgefäß zurückführt.

10. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Acetylen oder die Monoacetylenverbindung, welche in die von den Reaktionsprodukten abgetrennte Mutterlauge eingeführt wird, Kohlenoxyd mit einem Partialdruck von mindestens 0,2 atm. enthält.

11. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bis zu einer Konzentration von 30—35 Gew. % an Bernsteinsäure oder substituierter Bernsteinsäure in der Reaktionsflüssigkeit ablaufen läßt.

12. Verfahren gemäß Patentanspruch, wobei bernsteinsaure Metallsalze gebildet werden, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Abtrennung von mindestens einem Teil der Bernsteinsäure oder der substituierten Bernsteinsäure das in der Mutterlauge enthaltene Metallsalz der Bernsteinsäure mit Kohlen-

oxyd und Wasserstoff bei einer Temperatur von 120 bis 200° C in eine Metall- oder Metallhydrocarbonylverbindung umwandelt und die die letztere enthaltende Flüssigkeit wieder in das Reaktionsgefäß zurückführt.

13. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Cyclopentanon verwendet.

14. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionslösung mindestens zeitweise unter einem Partialdruck von Kohlenoxyd

gehalten wird, der höher ist als der Zersetzungsdruck der in der Lösung enthaltenen katalytisch wirkenden Metallcarbonylverbindungen.

15. Verfahren nach Unteranspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionslösung zeitweise bei Temperaturen zwischen 50—80° C unter einem Kohlenoxyddruck von etwa 20—30 atm. gehalten wird.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken  
Aktiengesellschaft (Gampel)

