

15. Feb. 1943

320000916

Morseburg

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

*Dir. H. Kowald } Kopic 16/21
Bunde }*

Unser Zeichen: O.Z. 13 983 Lu/T
Ludwigshafen/Rh., den 8. Februar 1943

Verfahren zur Herstellung von organischen Sauerstoffverbindungen.

Es wurde gefunden, dass man neue sauerstoffhaltige organische Verbindungen erhält, wenn man die durch Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff über Katalysatoren, die Metalle der Eisengruppe, vorzugsweise Eisen, enthalten, bei mittleren Drucken unterhalb von 250° entstehenden sauerstoffhaltigen Erzeugnisse unter milden Bedingungen und gegebenenfalls unter Zusatz von Hydroxylgruppen oder Aldehydgruppen enthaltenden Verbindungen einer wasserabspaltenden Behandlung unterwirft. Beispielsweise leitet man die Ausgangsstoffe in Dampfform bei erhöhter Temperatur über feste, wasserabspaltend wirkende Katalysatoren, z.B. Tonerde, Bauxit, Thoriumoxyd usw. Man kann ~~auch, besonders wenn man niedriger molekulare Ausgangsstoffe anwendet,~~ die Wasserabspaltung mit sauren Katalysatoren, z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, bewirken und dann die gebildeten Sauerstoffverbindungen abtreiben.

Ferner kann man die Ausgangsstoffe mit Alkalimetall erhitzen und auf diese Weise höhermolekulare sauerstoffhaltige Endstoffe erzeugen.

Für die Umsetzung können entweder die unmittelbar gewonnenen Erzeugnisse aus der genannten Quelle oder Fraktionen davon angewandt werden. Auch kann man verschieden hoch siedende Fraktionen miteinander gemischt der wasserabspaltenden Behandlung unterwerfen. Schliesslich kann man auch Gemische aus den sauerstoffhaltigen Ausgangsstoffen

fen mit Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen, z.B. geraden oder verzweigten, aliphatischen oder cyclischen, einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen (Äthanol, Butanol, Dekamol, Dodekanol, Glykol, Glycerin, Polyglykolen, Zuckern) oder ihren Abkömmlingen (Mono-, Di- und Triäthanolamin, Diaminopropanol und ähnlichen) oder Aldehyden als Ausgangsgut anwenden. Gewünschtenfalls kann man die entstandenen Verbindungen, soweit sie noch freie Hydroxylgruppen enthalten, mit anorganischen oder organischen Säuren verestern. Im allgemeinen ist es nicht erforderlich, die in dem Ausgangsstoff vorhandenen mehr oder minder grossen Mengen Kohlenwasserstoffe abzutrennen, ja für manche Verwendungszwecke können diese Kohlenwasserstoffe sogar von Vorteil sein.

Die neuen Verbindungen können, soweit sie niedrigmolekular sind, als Lösungsmittel, die mittleren als Weichmacher für Lacke und die höhermolekularen als Weichmacher für Kunstmassen verwendet werden. Manche können auch als Duftstoffe Anwendung finden.

Beispiel 1.

850 Teile eines durch Anlagerung von Wasserstoff an Kohlenoxyd bei 25 Atm. und etwa 190° in Gegenwart einer geringen Menge Kalium und Aluminium enthaltenden Eisenkatalysators gewonnenen, zwischen 140 und 155° siedenden Gemischs mit einem Gehalt von 55% sauerstoffhaltigen Verbindungen werden mit 310 Teilen eines Aldehydgemischs der mittleren Kohlenstoffatomzahl 12 vermischt, 2 Stunden lang mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt und 15 Stunden stehen gelassen. Dann wird das gebildete Wasser abdestilliert; die mit übergehenden Kohlenwasserstoffe werden nach dem Abtrennen des Wassers wieder in das Gefäss zurückgeführt. Man erhält nach dem Abtreiben der bis 200° siedenden Anteile 650 Teile einer als Weichmachungsmittel für Kunststoffe anwendbaren Flüssigkeit.

Beispiel 2.

Beispiel 2.

Aus einem auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise gewonnenen Gemisch synthetischer Verbindungen werden die von 100 bis 115° siedenden Anteile abgetrennt und auf folgende Weise weiterverarbeitet: 168 Teile des Gemischs und 50 Teile Schwefelsäure von der Dichte 1,84 werden langsam auf etwa 125° erhitzt. Bei etwas über 100° beginnen Dämpfe zu entweichen, die in eine Trennkolonne geführt werden. Die gesamten Dämpfe werden kondensiert. Der wässrige Anteil wird fortlaufend abgezogen und von noch vorhandenen organischen Verbindungen befreit; diese werden in das Umsetzungsgefäß zurückgeführt. Der ölige Anteil wird von nicht umgesetzten Ausgangsstoffen abgetrennt. Man erhält auf diese Weise etwa 48 Teile eines hydroxylgruppenfreien sauerstoffhaltigen Erzeugnisses.

Beispiel 3.

Aus einem auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise durch Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff gewonnenen Erzeugnis werden die von 100 bis 135° siedenden Anteile mit 60 %igem wässrigem Methanol ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Methanols werden 300 Teile des Rückstands mit 50 Teilen wasserfreiem Aluminiumsulfat auf 235 bis 240° bei einem Druck von 25 Atm. etwa 7 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten werden die flüssigen Anteile abgeführt und durch Destillation voneinander getrennt. Es werden 106 Teile eines Gemischs hydroxylgruppenfreier Sauerstoffverbindungen gewonnen.

Beispiel 4.

Aus einem unter Verwendung eines 0,1 % Arsen enthaltenden Eisenkatalysators aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei etwa 190° gewonnenen Syntheserzeugnis wird aus dem zwischen 140 und 160° siedenden Anteil durch Umsetzung mit Borsäure, Entfernen des Neutralöls und Verseifung ein Gemisch hydroxylgruppenhaltiger Verbindungen gewonnen. Es wird

auf folgende Weise weiterverarbeitet:

540 Teile des Gemischs werden mit 57,5 Teilen Natriumspänen versetzt. Wenn der grösste Teil des Natriums in Lösung gegangen ist, wird das Gemisch langsam solange zum Sieden erhitzt, bis die Umsetzung beendet ist. Die Masse wird nun in einem Druckgefäss unter Bewegung 10 Stunden lang auf 185 bis 195° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Gemisch mit Wasser behandelt. Der wasserunlösliche Anteil ist höhermolekular und liefert beim Behandeln mit sulfonierenden Mitteln ein wasserlösliches Sulfonat von guter Netz Wirkung.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von organischen Sauerstoffverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff über Katalysatoren, die Metalle der Eisengruppe enthalten, bei mittleren Drucken unterhalb 250° entstehende sauerstoffhaltige Verbindungen, gegebenenfalls unter Zusatz von Hydroxylgruppen oder Aldehydgruppen enthaltenden Verbindungen, unter milden Bedingungen einer wasserabspaltenden Behandlung unterwirft.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT