

18. Okt. 1943

330000944

Merseburg

G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

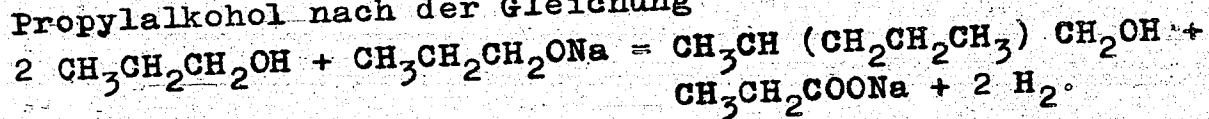
*Dr. G. Herold }
D. F. Götter } Kopia
Dr. Wenzel } 19.8.43*

Unser Zeichen: O.Z.14417

Ludwigshafen a.Rh., 29. September 1943.
Lu/W

Verfahren zur Herstellung von höher molekulären Alkoholen.

Es ist bekannt, dass z.B. Propyl- oder Butylalkohol, wenn man sie mit ihren Alkoholaten auf höhere Temperatur erhitzt, in dimere Alkohole übergehen. Die Umsetzung verläuft z.B. beim Propylalkohol nach der Gleichung



Man erhält also aus 3 Mol Alkohol 1 Mol des dimeren Alkohols und daneben 1 Mol Fettsäure.

Es wurde nun gefunden, dass man die Menge der entstehenden Fettsäure wesentlich verringern und mit weniger Alkalimetall auskommen kann, wenn man die Umsetzung unter Anwendung einer geringeren als der berechneten Menge Alkoholat und in Gegenwart eines wasserbindenden Mittels durchführt. Dabei werden Temperaturen bis zu etwa 260°, vorzugsweise solche zwischen 170 und 250°, benutzt.

Das Alkoholat kann als solches dem umzusetzenden Alkohol zugeführt werden, doch wird es am besten im Umsetzungsgefäß durch Zugabe von Alkalimetall erzeugt.

Für die Umsetzung können beliebige Alkohole, z.B. gerad- oder verzweigt-kettige, aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Alkohole, verwendet werden, und zwar auch länger-kettige Alkohole, wie beispielsweise Hexyl-, Octyl-, Dodecyl-, Cetyl-, Oleylalkohol und ähnliche. Es ist angezeigt, sie vor der Umsetzung zu entwässern.

Der Umsetzung können Alkohole von einheitlicher oder auch verschiedener Molekulargröße und Art unterworfen werden. So kann man beispielsweise Octylalkohol für sich oder mit Nonyl- und Decylalkohol gemischt anwenden. Man kann auch geradkettige Alkohole im Gemisch mit verzweigten umsetzen. Ebenso kann man

14417

- 2 -

cyclische Alkohole untereinander oder mit aliphatischen zur Umsetzung bringen. Man kann Gemische synthetisch gewonnener oder natürlich vorkommender Alkohole von etwa dem gleichen Siedebereich als Ausgangsstoffe verwenden.

Die Alkohole können in reinem Zustand oder auch in Gegenwart von Begleitstoffen umgesetzt werden, z.B. in Gegenwart von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie sie bei gewissen Synthesen von Alkoholen entstehen.

Als wasserbindende Mittel kommen solche in Frage, die bei den Umsetzungstemperaturen (etwa 150 bis 260°, zweckmässig zwischen 170 und 250°) Wasser aufzunehmen oder zu binden vermögen, z.B. Erdalkalioxyde, Carbide, Hydride oder Nitride der Erdalkalimetalle, des Magnesiums oder Aluminiums u.a. Sie werden vorteilhaft in feinverteilter Form angewandt und durch Rühren dauernd in Schwebelage gehalten. Man kann jedoch auch grössere Stücke, z.B. in Türmen angeordnet, benutzen und die umzusetzenden flüssigen Alkoholgemische darüber rieseln lassen. Die Menge des wasserbindenden Mittels richtet sich nach der Menge des abzuspaltenden Wassers (je Mol entstehenden dimeren Alkohols ist 1 Mol Wasser zu binden). Es kann jedoch auch ein Überschuss des Mittels angewandt werden. Bei Anwendung eines grossen Überschusses kann man es noch einmal einsetzen und gegebenenfalls im Anschluss daran frisches wasserbindendes Mittel zufügen.

Während bisher auf 2 Mol Alkohol 1 Mol Alkoholat angewandt wird oder, als Alkalimetall berechnet, 33 Äquivalenten Alkalimetall auf 100 Mol Alkohol, wird nach der vorliegenden Erfindung erheblich weniger benutzt, etwa zwischen $\frac{3}{4}$ und $\frac{1}{50}$, im allgemeinen zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{30}$ dieser Menge (8 bis etwa 1 Äquivalent Natrium auf 100 Mol Alkohol).

Beispiel 1.

542 Teile n-Butylalkohol, 2 Teile Natrium und 96 Teile etwa 80%iges gepulvertes Calciumcarbid werden in einem Druckgefäss kräftig geschüttelt. Die sich bildenden Gase, in der Hauptsache Wasserstoff neben geringen Mengen Acetylen, werden entspannt; hierbei wird die Temperatur bis auf 250° gesteigert. Nach Erreichung dieser Temperatur wird das Gemisch noch 24 Stunden lang weiter erhitzt und darauf abgekühlt. Beim Aufarbeiten werden 213 Teile dimerer Alkohol, 10,3 Teile Buttersäure und 13,4 Teile dimere Säure erhalten.

Es werden 381 Teile Butylalkohol (70,3 %) umgesetzt und 161 Teile nicht umgesetzter Butylalkohol (29,7 %) wiedergewonnen. Die Ausbeute an dimerem Alkohol beträgt 56 %, bezogen auf die umgesetzten Mengen Butylalkohol.

Arbeitet man nach dem bisherigen Verfahren mit einem Zusatz von 33 Äquivalenten Natrium auf 100 Mol Alkohol (56,2 Teile Natrium auf 542 Teile Alkohol), so erhält man 143 Teile Buttersäure, 157 Teile dimeren Alkohol und keine dimere Säure, d.h. es werden 438 Teile Butylalkohol (81 %) umgesetzt und 104 Teile (19 %) Butylalkohol unverändert zurückerhalten. Die Ausbeute an dimerem Alkohol, bezogen auf den umgesetzten Alkohol, beträgt 35,8 %.

Beispiel 2.

864 Teile eines geradkettigen Nonylalkohols werden mit 3,8 Teilen Natrium und 85 Teilen wasserfreiem, geglühtem Kalk zusammengegeben, unter starkem Rühren langsam auf 240° erhitzt und 48 Stunden lang bei dieser Temperatur belassen. Hierbei wird ein Enddruck von 2,5 Atm. erreicht. Beim Aufarbeiten erhält man 158 Teile (30 Mol.-% des angewandten Alkohols) dimeren Alkohol, 156 Teile (30,8 Mol.-%) Carbonsäure und 302 Teile (35 Mol.-%) nicht umgesetzten Ausgangsalkohol.

Wenn man an Stelle von Kalk feingepulvertes Calciumcarbid anwendet, erhält man 250 Teile (57,5 Mol.-% des angewandten Alkohols) dimeren Alkohol und 39 Teile (9,3 Mol.-%) mono- und dimere Carbonsäuren. 400 Teile (46,4%) des Alkohols werden zurückerhalten.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von höher molekularen Alkoholen aus niedriger molekularen Alkoholen in Gegenwart von Alkoholaten, dadurch gekennzeichnet, dass man weniger als 1 Mol Alkoholat auf 2 Mol Alkohol anwendet und in Gegenwart eines wasserbindenden Mittels bei Temperaturen unterhalb 260° arbeitet.