

eingig. 1944 me

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

330000975

Unser Zeichen : O.Z.14 633

Ludwigshafen a.Rh., 1. März 1944 J/Zi.

Verfahren zur Herstellung einwertiger Alkohole.

Es ist bekannt, daß man Aldole oder die z.B. durch Kondensation von Ketonen mit Aldehyden, insbesondere mit 1 Mol Formaldehyd, in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel erhältlichem 1,3-Ketole zu 1,3-Glykolen reduzieren kann. Die Reduktion kann mittels Wasserstoffs bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von Nickelkatalysatoren ausgeführt werden.

Es ist ferner bekannt, daß man Aldehyde und Ketone sowie Glykole zu einwertigen Alkoholen von der gleichen Kohlenstoffatomzahl reduzieren kann. Man hat auch schon Glykole mit tertiär gebundenen Hydroxylgruppen, wie z.B. 2-Methylpentandiol-(2,4), sowie mehrwertige Alkohole mit mehr als zwei Carbinolgruppen an einem Kohlenstoffatom, wie z.B. Pentaerythrit, durch Hydrierung in einwertige Alkohole mit einer geringeren Kohlenstoffatomzahl übergeführt.

Es wurde nun gefunden, daß man Aldole oder 1,3-Ketole, die durch Reduktion in 1,3-Glykole mit einer primär und einer sekundär gebundenen Hydroxylgruppe übergeführt werden können, zu einwertigen Alkoholen mit einer geringeren Kohlenstoffatomzahl umsetzen kann, wenn man auf sie in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren, die neben einem hydrierend wirkenden Metall oder Metalloxyd noch Sauerstoffverbindungen von Elementen der 4. oder bezw. und 6. Gruppe enthalten, Wasserstoff bei höheren Temperaturen, als zur Umwandlung in die entsprechenden 1,3-Glykole erforderlich ist, einwirken läßt. Als Metalle oder Metalloxyde für den Hydrierkatalysator kommen hauptsächlich Metalle der 1. und 8. Gruppe des period. Systems, wie z.B. Kupfer oder Nickel, und ihre Oxyde in Betracht. Als Sauerstoffverbindungen von Elementen der 4. oder bezw. und 6. Gruppe des period. Systems sind insbesondere die Oxyde des Siliciums und des Chroms vorteilhaft. Die erforderlichen Temperaturen werden im einzelnen Falle zweckmässig durch einen Vorversuch ermittelt. In der Regel liegen sie um etwa 20 bis 100° höher als die für die Umwandlung in 1,3-Glykole geeigneten. Die Behandlung erfolgt zweckmässig unter erhöhtem Druck von z.B. 50 bis 300 at.

Daß die genannten Aldole und 1,3-Ketole durch Hydrierung in einwertige, insbesondere primäre Alkohole überführbar sind, ist sehr überraschend, da man hätte annehmen sollen, daß bei der Hydrierung dieser Stoffe bei schärferen Bedingungen als sie für die Bildung von Glykolen geeignet sind, Zersetzungen unter Bildung komplizierter Gemische von Kohlenwasserstoffen eintreten würden.

Es wurde weiter gefunden, daß man ebenfalls einwertige Alkohole geringerer Kohlenstoffatomzahl erhält, wenn man nicht unmittelbar von den Aldolen bzw. 1,3-Ketolen, sondern von ihren Reduktionsprodukten, den entsprechenden 1,3-Glykolen ausgeht, die ebenfalls eine primär und eine sekundär gebundene Hydroxylgruppe enthalten.

Die Umsetzung lässt sich vorteilhaft in fortlaufender Arbeitsweise durchführen, indem man die erwähnten Aldole oder 1,3-Ketole bzw. die entsprechenden 1,3-Glykole bei den genannten Temperaturen mit Wasserstoff vorzugsweise unter Druck durch ein mit dem Katalysator beschicktes Umsetzungsgefäß leitet.

U.a. kann man nach den Verfahren in vorteilhafter Weise die Ketone aufarbeiten, die bei der synthetischen Herstellung von Alkoholen aus Wassergas als Nebenprodukt entstehen.

Beispiel 1.

In einem Autoklaven werden 600 Gewichtsteile 2.2.4-Trimethylpentanol-(1)-on(3) mit 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kupferchromit unter einem Wasserstoffdruck von 200 at auf 170° erhitzt. Die Temperatur wird im Verlauf von 8 Stunden allmählich bis auf 200° gesteigert, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgt. Beim fraktionierten Destillieren des Autoklaveninhalts werden 575 Gewichtsteile Isobutanol vom Siedepunkt 107 bis 108° erhalten.

Beispiel 2.

240 Gewichtsteile 2,2-Dimethyl-butanol-(1)-on-(3) werden im Autoklaven mit 30 Gewichtsteilen pulverförmigem Kupferchromit unter einem Druck von 200 at bei Temperaturen bis zu 200° in der gleichen Weise wie nach Beispiel 1 hydriert. Aus dem Umsetzungserzeugnis erhält man durch fraktionierte Destillation 88 Gewichtsteile Äthanol vom Siedepunkt 77 bis 78° und 148 Gewichtsteile Isobutanol vom Siedepunkt 107 bis 108°.

Beispiel 3.

600 Gewichtsteile 2,2,4-Trimethyl-pentandiol-(1.3) wer-

den im Autoklaven mit 36 Gewichtsteilen eines pulverförmigen, bei 550° mit Wasserstoff reduzierten Nickel-Kieselgur-Katalysators unter einem Druck von 200 at und bei einer Temperatur von 250° bis zur Druckkonstanz hydriert. Durch fraktionierte Destillation des Autoklaveninhalts erhält man 534 Gewichtsteile Isobutanol vom Siedepunkt 107°.

Beispiel 4.

600 Gewichtsteile 2-Methyl-butandiol-(1,3) werden im Autoklaven mit 58 Gewichtsteilen eines pulverförmigen und bei 550° mit Wasserstoff reduzierten Nickel-Kieselgur-Katalysators bei 250° einem Wasserstoffdruck von 200 at unterworfen, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgt. Durch fraktionierte Destillation des Umsetzungserzeugnisses erhält man 276 Gewichtsteile nichtumgesetztes 2-Methylbutandiol-(1,3), 63 Gewichtsteile Äthanol vom Siedepunkt 77 bis 78° und 109 Gewichtsteile n-Propanol vom Siedepunkt 96°.

Beispiel 5.

In einen Reaktionsofen, der mit 0,4 Raumteilen Kupferchromit beschickt ist, wird stündlich 0,1 Raumteil 2,2,4-Trimethylpentanol-(1)-on(3) bei 185°, einem Wasserstoffdruck von 200 at und einem Wasserstoffdurchgang von stündlich 1000 Raumteilen (drucklos gemessen) eingespritzt. Beim Destillieren des fortlaufend gebildeten Umsetzungserzeugnisses werden stündlich 0,075 Raumteile Isobutanol erhalten.

Patentansprüche.

1) Verfahren zur Herstellung einwertiger Alkohole, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Aldole oder 1,3-Ketole, die durch Reduktion in 1,3-Glykole mit einer primär und einer sekundär gebundenen Hydroxylgruppe übergeführt werden können, bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren, die neben einem hydrierend wirkenden Metall oder Metalloxyd noch Sauerstoffverbindungen von Elementen der 4. oder bezw. und 6. Gruppe enthalten, Wasserstoff bei höheren Temperaturen, als sie zur Überführung in die entsprechenden 1,3-Glykole erforderlich sind, einwirken läßt.

2) Verfahren zur Herstellung von einwertigen Alkoholen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anstelle der bezeichneten Aldole oder 1,3-Ketole die entsprechenden 1,3-Glykole mit einer primär und einer sekundär gebundenen Hydroxylgruppe verwendet.