

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Posteingang St. Abt.

Unser Zeichen : O.Z.14 547

17. JANUAR 1944

Ludwigshafen a.Rh., 6. Januar 1944 J/Zi.

*Dr. H. W. ...
Frau ...*

Verfahren zur Herstellung ungesättigter Verbindungen.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe kann man bekanntlich dadurch aus Alkoholen herstellen, daß man diese einer Wärmebehandlung in Gegenwart von wasserabspaltenden Stoffen unterwirft, z.B. von Oxyden des Aluminiums, Chroms, Wolframs, Thoriums, oder von Chloriden, wie Zinkchlorid, ferner von Phosphor- oder Arsensäure, sowie von schwefelsauren, vorzugsweise sauren schwefelsauren Salzen, wie Natrium- oder Kaliumbisulfat. Hierbei werden die Ausgangsstoffe, z.B. einwertige aliphatische Alkohole, durch Dehydratisierung in die entsprechenden Olefine mit der gleichen Kohlenstoffatomzahl und Wasser zerlegt.

Es wurde nun gefunden, daß man ungesättigte Verbindungen, insbesondere Olefine und Diolefine, durch Dehydratisierung von Hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen mit besonderem Vorteil herstellen kann; wenn man als wasserabspaltendes Mittel Festsäuren auf Kunstharzbasis anwendet, insbesondere solche, die in der Technik unter der Bezeichnung "Wofatite" bekannt geworden sind; diese wurden bisher hauptsächlich als wasserstoffionenaustauschende Stoffe verwendet.

Als Ausgangsstoffe eignen sich Verbindungen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, insbesondere aliphatische ein- und mehrwertige Alkohole mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen und cycloaliphatische Alkohole, wie Cyclohexanol oder Borneol usw. Aber auch andere hydroxylgruppenhaltige Verbindungen können in der angegebenen Weise dehydratisiert werden, z.B. Ketoalkohole, wie Diacetonalkohol, der in Mesityloxyd übergeht, oder Cyanhydrine, beispielsweise Äthylencyanhydrin, das in Acrylnitril umgewandelt wird, oder auch Oxy-säuren, z.B. Äpfelsäure, aus der Fumarsäure entsteht. In entsprechender Weise bilden sich aus Verbindungen mit mehreren Hydroxylgruppen Verbindungen mit mehreren Doppelbindungen. So gehen z.B. Glykole mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen in Diolefine über.

Das Verfahren kann bei gewöhnlichem, erniedrigtem oder er-

höhtem Druck und in einzelnen Ansätzen oder in fortlaufendem Betrieb ausgeführt werden. Beim Arbeiten in einzelnen Ansätzen kann man die Ausgangsstoffe mit den pulverförmigen, stückigen oder gekörnten Festsäuren in der Wärme verrühren. Die entstehenden ungesättigten Verbindungen destilliert man dann zusammen mit dem sich bildenden Wasser je nach ihrem Siedepunkt bei gewöhnlichem oder erniedrigtem Druck aus dem Umsetzungsgefäß ab.

Bei fortlaufendem Betrieb ordnet man die Festsäure in stückiger oder gekörnter Form in einer oder mehreren Schichten in einem zweckmässig länglichen, heizbaren Umsetzungsgefäß an, durch das man die Ausgangsstoffe hindurchführt. Man kann auch mehrere Umsetzungsgefäße nebeneinander oder hintereinander schalten.

Der Vorteil des neuen Verfahrens gegenüber den bekannten Arbeitsweisen besteht vor allem darin, daß man bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen arbeiten kann; es genügen schon Temperaturen von 60 bis 200°, um eine glatte, vollständige Umsetzung zu erzielen, vorzugsweise arbeitet man bei 80 bis 180°.

Die erhaltenen Erzeugnisse können als Ausgangsstoffe insbesondere für die Herstellung wertvoller Polymerisations- und Kondensationsprodukte Verwendung finden.

Beispiel 1.

60 Gewichtsteile Isopropylalkohol werden stündlich bei 150° über einen in einem länglichen Umsetzungsgefäß angeordneten stückigen Katalysator geleitet, der gewonnen wurde durch Behandlung eines durch Kondensation von Phenol, Kresol-~~...~~-sulfonsäure und Formaldehyd hergestellten Erzeugnisses mit verdünnter Salzsäure und anschließendes Auswaschen mit destilliertem Wasser, und der dann mit 10 %iger Salzsäure behandelt und mit destilliertem Wasser chlorfrei gewaschen wurde. Das Umsetzungswasser wird aus den abziehenden Dämpfen zusammen mit dem nicht umgesetzten Alkohol kondensiert und in einem Abstreifer gesammelt, während das gebildete Propylen in einer nachgeschalteten Tiefkühlung aufgefangen wird. Es werden stündlich 35 Gewichtsteile Propylen erhalten, was einem Umsatz von 83,5 % des angewandten Alkohols entspricht. Wenn man aus dem wässrigen Kondensat den nicht umgesetzten Alkohol durch Destillation wiedergewinnt und erneut für die Umsetzung verwendet, so wird auf diese Weise der Isopropylalkohol quantitativ in Propylen übergeführt.

Beispiel 2.

74 Gewichtsteile Isobutylalkohol werden stündlich in

der in Beispiel 1 beschriebenen Vorrichtung bei 160° über den gleichen Katalysator geleitet. Das entstandene Wasser und der nichtumgesetzte Alkohol werden in einem Abstreifer gesammelt, während das Isobutylene in einer Tiefkühlungsanlage kondensiert wird. Der im Abstreifer als obere Schicht erhaltene sowie der aus der unteren wässrigen Schicht durch Destillation abgetrennte nichtumgesetzte Isobutylalkohol wird erneut für die Umsetzung verwendet, wodurch der angewandte Isobutylalkohol restlos in Isobutylene umgewandelt wird.

Beispiel 3.

In einem mit Widmer-Kolonne und Rührer versehenen Umsetzungsgefäß werden 500 Raumteile Cyclohexanol mit 100 Raumteilen des gleichen Katalysators auf 100 bis 140° erhitzt. Hierbei destilliert ein Gemisch von Cyclohexen und Wasser fortlaufend ab. Durch Zugabe von Cyclohexanol wird in dem Kolben ein konstanter Flüssigkeitsstand gehalten. Das abdestillierte Cyclohexen wird vom Wasser abgetrennt und rektifiziert. Die Ausbeute an Cyclohexen beträgt $91,0\%$ der Theorie.

Beispiel 4.

300 Raumteile 1,3-Butylenglykol werden in einem Rundkolben, der mit einem Wasserabscheider versehen ist, bei 160 bis 170° mit 100 Raumteilen des in den vorhergehenden Beispielen angegebenen Katalysators verrührt. Das entstandene Wasser wird im Abscheider gesammelt, während das gleichzeitig gebildete Butadien durch Tiefkühlung kondensiert wird.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung ungesättigter Verbindungen durch Erhitzen hydroxylgruppenhaltiger Verbindungen in Gegenwart wasserabspaltender Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man als solche Festsäuren auf Kunstharzbasis, vorzugsweise sogenannte Wofatite, verwendet.