

0.74240 126/120

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unsere Zeichen: O.Z. 13 972 H/T  
Ludwigshafen/Rh., den 2. Februar 1943

## Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Es ist bekannt, dass man durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine in Gegenwart von Metallen der B. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere von Kobalt, bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Aldehyde, Ketone und Alkohole, herstellen kann. Zur einheitlichen Gewinnung von Alkoholen kann das erhaltene Erzeugnis einer Hydrierung unterworfen werden. Diese Alkohole sind, wenn man von geradkettigen, endständigen Olefinen ausgeht, ihrer Konstitution nach ein Gemisch, das vorwiegend aus geradkettigen und  $\alpha$ -methylverzweigten neben Anteilen stärkerverzweigter Verbindungen besteht.

Für viele Zwecke sind aber gerade sehr stark verzweigte sauerstoffhaltige Verbindungen erwünscht, z.B. für die Herstellung von ölartigen Estern, die für die Herstellung von Spezialschmiermitteln dienen. Auch zu Umsetzungen auf dem Gebiet der Weichmacher sind starkverzweigte sauerstoffhaltige Verbindungen sehr gut geeignet. Falls nun dafür aber als Ausgangsstoffe nur Olefine mit vorwiegend gerader Kette und endständiger Doppelbindung zur Verfügung stehen, lassen sich die gewünschten verzweigten Verbindungen sehr gut nach der vorliegenden Erfindung herstellen.

Es wurde nämlich gefunden, dass man aus geradkettigen, endständigen Olefinen stark verzweigte sauerstoffhaltige Verbindungen herstellen kann, wenn man das olefinische Ausgangsmaterial vor der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit Kobaltcarbonyl oder mit Kobalt oder Kobaltverbindungen und Kohlenoxyd bei schwach erhöhter Temperatur, vorzugsweise über 100°C, unter Bedingungen zusammenbringt, bei denen eine Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff höchstens in untergeordnetem Masse erfolgt. Man bleibt zu diesem Zwecke bei Anwesenheit von Wasserstoff unterhalb den Temperaturen, bei denen Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff eintritt, oder arbeitet mit wasserstoffarmen Gemischen oder mit Kohlenoxyd allein. Kobaltcarbonyl kann auch für sich allein verwendet werden, doch wirkt zweckmässig auch in diesem Fall in Gegenwart von Kohlenoxyd unter Druck gearbeitet, um einer Zersetzung des Carbonyls entgegenzuwirken.

Auch aus einem geradkettigen Olefin mit mittelständiger Doppelbindung kann man durch eine solche Vorbehandlung sauerstoffhaltige Verbindungen herstellen, deren Kohlenstoffgerüst nicht dem bei dem gewöhnlichen Verlauf der Kohlenoxyd- und Wasserstoffanlagerung zu erwartenden Produkt entspricht, sondern einen höheren Verzweigungsgrad aufweist.

Der für die Behandlung mit Kohlenoxyd verwendete kobalthaltige Stoff kann fest angeordnet oder in Staubform im Olefin aufgeschlämmt oder, z.B. in Form fettsaurer Salze, darin gelöst sein. Oft ist es zweckmässig, denselben kobalthaltigen Stoff zu benutzen, der für die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff als Katalysator verwendet wird. Die Behandlung mit Kohlenoxyd erfolgt

folgt bei Temperaturen zwischen 80 und 250° und darüber, zweckmässig bei 150 bis 180°. Bei Herstellung des Carbonyls in Gegenwart des Olefins muss der Kohlenoxyddruck über etwa 40 Atm. betragen. Das verwendete Kohlenoxyd kann auch mit inerten Gasen vermischt sein und auch Verunreinigungen, wie z.B. schwefelhaltige Verbindungen, oder auch Wasserstoff in untergeordneten Mengen enthalten.

Die Behandlung mit Kohlenoxyd kann vollständig getrennt von der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff erfolgen. So kann man den kobalthaltigen Ausgangsstoff zuerst mit Kohlenoxyd unter hohem Druck behandeln und den Katalysator für die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff nach Entspannen des Kohlenoxyddrucks zugeben und mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff weiterarbeiten, oder ein solches durch Nachpressen von Wasserstoff oder einem wasserstoffreichen Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff herstellen.

Als sehr zweckmässig hat es sich erwiesen, die nach der Kohlenoxydbehandlung oder nach der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Entspannen anfallenden Abgase durch eine Wäsche mit dem Ausgangsstoff oder einem Teil desselben von flüchtigen Kobaltverbindungen zu befreien. Diese Massnahme kann man nun in sehr einfacher Weise mit dem vorliegenden Verfahren vereinigen, indem man den in der Wäsche mit dem Kobaltcarbonyl beladenen, olefinischen Ausgangsstoff auf eine Temperatur von 100° und darüber bringt und dann die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff durchführt. Man kann den durch die Gaswäsche mit Kobaltcarbonyl beladenen Ausgangsstoff unmittelbar mit Kohlenoxyd bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck behandeln; zweckmässig führt man ihn aber dabei noch über

über einen fest angeordneten kobalthaltigen Stoff oder setzt noch vorteilhafter den für die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff benötigten kobalthaltigen Katalysator zu und führt die erhaltene Mischung der Behandlung mit Kohlenoxyd zu. Der Katalysator für die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, der auch zur Überführung des Umsetzungsprodukts in Alkohole durch eine anschliessende Hydrierung mit Wasserstoff allein dienen kann, wird nach erfolgter Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bzw. nach der Hydrierung vom Umsetzungsprodukt abgetrennt, z.B. durch Filtration, und nach Vermischung mit Ausgangsstoff oder einem Teil davon wieder verwendet, worauf die Behandlung mit Kohlenoxyd neuerdings erfolgen kann.

Bei fortlaufender Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff ist es zweckmässig, die Behandlung mit Kobalt oder Kobaltcarbonyl und Kohlenoxyd ebenfalls fortlaufend auszuführen. Man verfährt dabei zweckmässig so, dass sich die letztere Behandlung der fortlaufenden Ausführungsform der Kohlenoxyd- und Wasserstoffanlagerung möglichst anpasst. Wird zum Beispiel das im Kreislauf geführte Kohlenoxyd in einem Hochdruckgefäss dem eingesetzten Olefin entgegengeführt, so ist es besonders zweckmässig, den carbonylhaltigen Gaskreislauf einer Wäsche mit fortlaufend ein- und austretendem Ausgangsstoff oder einem Teil davon zu unterziehen. Ein weiterer Teil des Ausgangsstoffs kann, wie oben beschrieben, zur Entfernung der flüchtigen Kobaltverbindungen aus den Abgasen bei Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff verwendet werden. Das zur Gaswäsche benutzte kobalthaltige Olefin kann dann in der oben angeführten Weise mit Kohlenoxyd, zweckmässig in Gegenwart weiterer kobalthaltiger Stoffe, behandelt werden.

Man erhält so sauerstoffhaltige, meist stark verzweigte Verbindungen, wie Aldehyde oder Alkohole. Diese können auch in bekannter Weise, z.B. durch Oxydation oder Dehydrierung mit Atzalkalien, in entsprechend stark verzweigte Säuren übergeführt werden, die ebenfalls technisch wertvoll sind, z.B. zur Herstellung von Esterölen wie auch auf dem Gebiet der Weichmacher. Durch Umsetzung der stark verzweigten Säuren mit den nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten stark verzweigten Alkoholen werden stark verzweigte Ester erhalten. Die Säuren lassen sich auch in Säureamide und andere Abkömmlinge überführen, die sich für viele Zwecke sehr gut eignen.

Die Art der Verzweigung der durch die neue Massnahme aus einem endständigen geradkettigen Olefin hergestellten Alkohole ist am besten aus folgenden Beispielen zu entnehmen.

Beispiel 1.

100 Teile eines Dodecylens mit endständiger Doppelbindung werden mit 4 Teilen eines Katalysators, der aus etwa 30 % Co, 2 % ThO<sub>2</sub>, 2 % MgO und 66 % Kieselgur besteht, in einem Druckgefäss 15 Minuten lang mit Kohlenoxyd bei 160° und 100 Atm. Druck behandelt. Nach Abkühlung und Entspannung wird in bekannter Weise die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei 135° ausgeführt. Das durch anschliessende Hydrierung bei 190° mit Wasserstoff bei 200 Atm. erhaltene Alkoholgemisch setzt sich wie folgt zusammen:

Konstitution des Tridecyl- alkoholgemischs	Zusammensetzung des Tridecylalkohol- gemischs	
	gemäss vorliegendem Verfahren erhalten	nach der bisher- gen Herstellung
normal	3 %	48 %
α-methylverzweigt	24 %	32 %
α-äthylverzweigt	25 %	10 %
α-propylverzweigt	18 %	7 %
α-butylverzweigt	16 %	3 %
α-amylverzweigt	14 %	-

In der Spalte 3 der obigen Tabelle ist die Zusammensetzung des Alkoholgemischs enthalten, das aus dem gleichen Olefinohne die Vorbehandlung erhalten wird, wenn also die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff unmittelbar ausgeführt wird. Das durch die Vorbehandlung mit Kohlenoxyd vor der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit nachfolgender Hydrierung hergestellte Alkoholgemisch enthält aber viel stärker verzweigte Alkohole.

#### Beispiel 2.

Eine Olefinfraktion von 200 bis 220° mit überwiegend endständiger Doppelbindung und einem Olefingehalt von 45 %, wobei der Rest aus gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, wird mit 5 % staubförmigem Katalysator von der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 1 versetzt. Die erhaltene Aufschlammung wird bei 150° durch ein Hochdruckrohr von 200 mm Durchmesser und 8 m Höhe von oben nach unten geführt, und unten werden fortlaufend 90 Liter/h Flüssigkeit abgezogen. Die Flüssigkeit füllt das Rohr bis zu 2/3 der Höhe. Im Gegenstrom zur eingeführten Mischung werden 50 Ncbm/h Kohlenoxyd bei 100 Atm. im Kreislauf geführt. Das so behandelte Olefin wird fortlaufend in einen zweiten Hochdruckraum gebracht, wo es mit Kohlenoxyd und Wasserstoff behandelt wird. Um den Gaskreislauf bei der Kohlenoxydbehandlung und der Anlagerungsreaktion frei von Kobaltcarbonyl zu halten, wird das die beiden Hochdruckräume verlassende Gas mit je einem Drittel des frischen Ausgangsstoffs gewaschen. Diese beiden Drittel werden vereinigt und dem Hochdruckraum zur Kohlenoxydbehandlung zugeführt, nachdem ihnen vorher das dritte Drittel, in dem der Katalysator aufgeschlämmt wurde, zugesetzt wurde. Nach der Anlagerung von Kohlenoxyd-Wasserstoff wird anschliessend im

im Wasserstoff fortlaufend hydriert und vom Katalysator abgetrennt. Das durch Destillation von dem gesättigten Kohlenwasserstoff abgetrennte Gemisch von Tridecylalkoholen besteht aus folgenden isomeren Alkoholen:

1 Konstitution des Tridecyl- alkoholgemischs	2 Zusammensetzung des Tridecylalkohol- gemischs		3
	gemäss vorliegen- dem Verfahren	ohne Vorbehandlung mit Kohlenoxyd	
normal	10 %	50 %	
α-methylverzweigt	23 %	29 %	
α-äthylverzweigt	21 %	11 %	
α-propylverzweigt	18 %	6 %	
α-butylverzweigt	15 %	4 %	
α-amylverzweigt	13 %	-	

#### Patentansprüche.

1. Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Kohlenstoffverbindungen mit mindestens 4 C-Atomen in gerader Kette, die olefinische Doppelbindungen enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass der Ausgangsstoff vor der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Kobaltcarbonyl oder von Kobalt oder anderen Kobaltverbindungen und Kohlenoxyd unter Druck bei schwach erhöhter Temperatur, vorzugsweise über 100°C, ausgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das olefinische Ausgangsmaterial zur Auswaschung von Kobaltcarbonyl aus den bei der Behandlung gemäss Anspruch 1 mit Kobaltcarbonyl oder mit Kobalt oder Kobaltverbindungen und Kohlenoxyd oder aus den bei der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff entstehenden Abgasen benutzt.