

Oberhausen-Holten, 23. Juli 1943

EI 3

Verfahren zur Herstellung von Carbonsäuren bzw.
Carbonsäuren Salzen aus Estern.

Es ist bekannt, durch Anwendung der Alkalischmelze Alkohole in Fettsäuren überzuführen, wobei die Umwandlung unter Gasabspaltung erfolgt. Bei der Behandlung von aliphatischen Säuren mit schmelzenden Alkalien tritt eine Aufspaltung zwischen dem Alpha- und Beta-C-Atom ein. Die Alkalischmelze von Estern wurde bisher nur mit dem Ziel der Aufspaltung der Esterbindung bei stabilen Acetylverbindungen durchgeführt, wobei Carbonsäuren einzig aus der Säurekomponente des Esters erhalten wurden.

Es wurde nun gefunden, daß es gelingt, sowohl die Säurekomponente wie die Alkoholkomponente von Estern in Carbonsäure Salze überzuführen, wenn die Schmelze mit der für die Neutralisation der Säurekomponente sowie für die Dehydrierung der Alkoholkomponente erforderlichen Menge Aetzalkali vorgenommen wird. Es empfiehlt sich, die Reaktion bei einem Anfangsdruck von mehr als 1 Atmosphäre, vorzugsweise bei 5 bis 20 atü, durchzuführen. Ueberraschendweise tritt bei dieser Ausführung der Alkalischmelze eine Spaltung der Carbonsäuren zwischen dem Alpha- und Beta-C-Atom nicht auf. Bei Estern sekundärer Alkohole findet entsprechend dem bekannten Verhalten solcher Alkohole eine Aufspaltung je nach der Stellung der OH-Gruppen statt, so daß in diesem Falle auch Säuren mit weniger C-Atomen anfallen.

Aus den durch das Verfahren erhaltenen Alkalisalzen können in bekannter Weise die Carbonsäuren freigesetzt werden. Da bei der Durchführung des Verfahrens aus den in den Estern enthaltenen Alkoholen wertvolle Säuren gewonnen werden, andererseits eine Spaltung der Säurekomponente der Ester nicht auftritt, so bietet das Verfahren eine völlig neuartige umfassende Möglichkeit für die technische Gewinnung von Carbonsäuren. Des weiteren erlaubt es in besonders einfacher Weise die Gewinnung von Seifen aus Estern hochmolekularer Carbonsäuren und ebensolcher Alkohole. Man kann hierfür natürlich vorkommende Ester von hochmolekularen Fettsäuren und Alkoholen, wie Talrat, oder synthetische Ester der genannten Zusammen-

setzung aus Produkten der Kohlenoxydhydrierung oder der katalytischen Wassergasanlagerung an Olefine verwenden. Die erfindungsgemäße Herstellung von Carbonsäuren oder carbonsauren Salzen aus Estern bietet besondere Vorteile für die Gewinnung von hochwertigen Toiletteseifen, da die Ester zuvor mühelos durch Destillation von den vorhandenen Neutralölen und Geruchsträgern befreit werden können. Durch Anwendung der berechneten Alkalimengen werden neutralgestellte Seifen erhalten, die nach Warmluftbehandlung ohne weitere nasse Aufbereitung auf Toiletteseifen verarbeitet werden können.

Ausführungsbeispiel 1

500 g Iso-Amylacetat wurden mit 235 g Aetznatron im 4 l-Autoklaven bei bis zu 329° steigender Temperatur und einem Stickstoffanfangedruck von 20 atü unter ständigem Rühren geschmolzen, wobei der Druck bis auf 103 atü anstieg. Die bis auf 20 atü abgelassene Gasmenge beträgt 227 Normalliter.

Nach dem Abkühlen wurde der Autoklav geöffnet und das erhaltene carbonsaure Salzgemisch herausgenommen. Man erhielt 724 g, das gepulvert und gemischt wurde. 100 g hiervon wurden im Destillierkolben mit 100 g Phosphorsäure 89 %ig versetzt und die in Freiheit gesetzten Fettsäuren aus dem Ölbad destilliert.

Man erhielt bis 121°C 50 g Essigsäure (77 %ig)
 bis 147°C 18 g Propionsäure
 bis 164°C 29 g Buttersäuren.

Ausführungsbeispiel 2

2 kg eines Esters, hergestellt aus synthetischen Säuren von der Laugung von Kohlenoxydhydrierungsprodukten im Dieselölsiedebereich und den in den Laugungskonzentraten vorhandenen höheren Alkoholen mit den Kenndaten:

- D₂₀ = 0,860
- n_D = 1,4480
- NZ = 0
- VZ = 131
- OHZ = 10

wurde mit 380 g 98 %igem Aetznatron wie im Beispiel 1 behandelt. Im Laufe von 3 Stunden wurden 246 l Wasserstoffgas abgelassen, während die Temperatur bis auf 320°C gestiegen war. Man erhielt 2,3 kg trockene, wasserfreie Seifenmasse vom pH-Wert 9,1, die

zerkleinert, mit 1/5 ihres Gewichts an Wasser versetzt und während 15 Stunden einem Warmluftstrom ausgesetzt wurde. Nach abermaligem Wasserzusatz und Zugabe von Verbesserungsmitteln wie Parfüm und Farbstoff erhielt man 2,5 kg Toilettenseife mit sehr guten Wascheigenschaften.

Ausführungsbeispiel 3

30 kg Ester, gewonnen durch Veresterung von durch Wassergasanlagerung an Dieselolefine und nachfolgende Hydrierung erhaltenen Rohalkoholen C_{12} bis C_{17} mit Fettsäuren, die aus auf dieselbe Weise ohne Hydrierung erhaltenen Aldehyden C_{12} bis C_{17} durch Oxydation mit Luft erhalten waren, mit folgenden Kenndaten:

$$D_{20} = 0,865$$

$$n_D^{20} = 1,4530$$

$$NZ = 1$$

$$VZ = 135$$

$$OHZ = 7$$

wurden bei 5 atü Stickstoffdruck und bei bis $320^{\circ}C$ ansteigender Temperatur mit 5,9 kg Aetznatron geschmolzen. Durch Gasentnahme wurde der Druck im Schmelzkessel gleichmäßig auf 5 atü gehalten. Man erhielt 35 kg wasserfreie Seife vom pH-Wert 9,0 und dem Fettsäuremolekularbereich C_{12} bis C_{17} , die wie im Beispiel 2 fertiggestellt wurde.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Gewinnung von Carbonsäuren oder carbonsauren Salzen aus Estern ohne Nebengewinnung von Alkoholen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Ester mit der für die Neutralisation der Säurekomponente und der für die Dehydrierung der Alkoholkomponente erforderlichen Menge Aetzalkali geschmolzen werden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Reaktion bei einem Anfangsgasdruck von mehr als einer Atmosphäre, vorzugsweise bei 5 bis 20 atü, vorgenommen wird.