

Man/Am
3 525

Exp 50/11e
50R

Verfahren zur Kondensation hochmolekularer Aldehyde

Niedrigmolekulare Aldehyde bis zu etwa drei Kohlenstoffatomen lassen sich einerseits mit Hilfe von starken Alkalien und andererseits durch Behandlung mit hochalkalischen Alkalien zu höheren Verbindungen verschiedener Art kondensieren. Im ersteren Fall entstehen unter vollständiger Verharzung höchstmolekulare Stoffe unbekannter Konstitution, während im zweiten Fall eine geordnete Kondensation in der Weise erfolgt, dass zwei oder auch mehr Moleküle zu chemisch wohldefinierten Verbindungen zusammentreten. Derartige Kondensationen hat man bisher vorwiegend mit niedrigmolekularen Aldehyden, z.B. mit Formaldehyd, Acetaldehyd oder Propylaldehyd, durchgeführt.

Über die Kondensation höhermolekularer Aldehyde mit beispielsweise 10 oder noch mehr Kohlenstoffatomen ist bisher nichts bekannt geworden, insbesondere deshalb nicht, weil derartige hochmolekulare Aldehyde nicht oder nur unter grossen Schwierigkeiten zur Verfügung standen. Nachdem durch die Anlagerung von Wasserdampf an olefinische Kohlenwasserstoffgemische z.B. der Erdbispaltung oder Kohlenoxydhydrirung höhere Aldehyde bzw. Aldehydgemische in beträchtlicher Menge verfügbar sind, wurde versucht, diese Stoffe durch Behandlung mit schwachen Alkalien in der üblichen Weise zu kondensieren. Überraschenderweise konnten hiermit jedoch keine befriedigende Erfolge erzielt werden. Es zeigte sich vielmehr, dass im Gegensatz zu niedrigmolekularen Aldehyden die Kondensation höhermolekularer Aldehyde nur mit starken Alkalien genügend schnell zu Ende geführt werden kann. In diesen Fällen müssen die Kondensationsmittel, wie z.B. Kalilauge, in einer solchen Stärke zur Anwendung gebracht werden, welche bei niedrigen Aldehyden zur vollständigen und sofortigen Verharzung führt. Trotz der hohen Kondensationsmittel-Konzentration verläuft die Umsetzung der höheren Aldehyde bei angemessener Reaktions-Geschwindigkeit ohne unerwünschte Nebenreaktionen,

wie z.B. Verharzung oder Polymerisation. Die optimale Konzentration des Kondensationsmittels ist in gewisser Weise von der Molekülgröße der zur Verarbeitung kommenden Aldehyde abhängig, derart, dass bei erhöhter Kohlenstoffzahl erst mit höheren Kondensationsmittel-Konzentrationen brauchbare Umsatzgeschwindigkeiten zu erzielen sind.

So reicht etwa 10 %ige Kalilauge vollständig aus, um Acetaldehyd heftig zu kondensieren, wobei unerwünschte Nebenreaktionen nicht zu vermeiden sind. Die gleiche Laugekonzentration vermag jedoch C₉-Aldehyd nur unvollständig umzusetzen. Zur vollständigen Kondensation von C₁₄-Aldehyd ist sogar eine Laugekonzentration von etwa 30 % erforderlich.

Ähnliche Verhältnisse gelten für die Kondensations-Temperatur.

Bei der Verarbeitung niedrigmolekularer Aldehyde ist jede übermäßige Temperatursteigerung sorgfältig zu vermeiden und meist mit Kühlung des Reaktionsgemisches zu arbeiten. Vornehmlich zeigt sich, dass höhere Aldehyde nur unter Anwendung von erhöhten Temperaturen in befriedigender Weise kondensiert werden können. In C₁₅-Aldehyd reagiert beispielsweise bei 15 bis 20° (Zimmertemperatur) selbst mit 40 %iger Kalilauge nur langsam und erlaubt erst bei 40 - 50° ausreichende Umsatzgeschwindigkeiten.

Wenn auch Kalilauge für die erfindungsgemäße Kondensation vornehmlich in Frage kommt, lassen sich auch andere Kondensationsmittel anwenden, wie z.B. Alkoholate, Erdalkaliden, Zinkchlorid, Ammoniak, Amine, Pyridin u.s.w. Bei der Kondensation kann die Stärke des Kondensationsmittels während der Umsetzung erhöht werden. Die verwendeten Kondensationsmittel, insbesondere Alkalilaugen, lassen sich durch Dekantation in einfachster Weise von den Reaktionsprodukten abtrennen und für neue Reaktionschargen verwenden.

Die praktische Ausführung der erfindungsgemäßen Aldehyd-Umsetzung lässt sich in verschiedener Weise vornehmen. Man kann absatzweise oder kontinuierlich arbeiten. Im letzteren Fall wird das Kondensationsmittel mit den zur Verarbeitung

kommenden Aldehyden im Gegenstrom zusammengebracht. Hierbei kann man die Reaktion mit schwachen bzw. schon gebrauchten Kondensationsmitteln oder bei niedrigen Umsetzungstemperaturen beginnen und mit höheren Konzentrationen bzw. erhöhten Temperaturen beenden.

Die zur Verarbeitung kommenden Aldehyde bzw. Aldehydenische enthalten meist mehr oder weniger grosse Mengen an Kohlenwasserstoffen (Neutralble). Diese Beimengungen nehmen zwar an der Reaktion nicht teil, sie sind jedoch unerwünscht, weil sie die Reaktionsgeschwindigkeiten herabsetzen. Zur Vermeidung dieser Nachteile ist es vorteilhaft, wenn man die Konzentration des zur Verarbeitung kommenden Aldehydes durch Entfernung, insbesondere Abdestillierung, der nicht an der Reaktion teilnehmenden Verbindungen und Verunreinigungen, wie z.B. der Kohlenwasserstoffe, vorher erhöht.

Besondere Bedeutung besitzt das neue Verfahren zur Weiterverarbeitung derjenigen Produkte (Oxoverbindungen), die durch Anlagerung von Wassergas an olefinische Kohlenwasserstoffgemische gewonnen werden können. Hierbei sind die aus olefinischen Fraktionen der Kohlenoxydhydrirung hergestellten Oxoverbindungen besonders wichtig. Man kann sie entweder als scharf geschnittene Fraktionen bzw. Einzelaldehyde oder als aufeinander folgende Siedegemische gewinnen.

Anhand des nachfolgenden Ausführungsbeispiels möge das Verfahren genauer erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

In einem Mischbehälter wurden 3 000 ccm eines Aldehydenisches der Molekülgrösse $C_{10}-C_{14}$ mit 1 100 ccm kaltgesättigter Kaliumcarbonatlösung intensiv gerührt. Im Laufe dieser Behandlung zeigte der Brechungsindex, der ein gutes Kriterium für den erfolgenden Umsatz ist, nur geringe Änderungen. Unter langsamer Temperatursteigerung wurden folgende Werte beobachtet:

10251

Behandlungsdauer: Std.	Brechungsindex: $n_D/20$	Temperatur: °C	256
1	1,4322	49	
2	1,4340	67	
5	1,4372	87	

Mit der verwendeten Kaliumcarbonatlösung konnte mithin selbst nach 5-stündiger Reaktionsdauer kein vollständiger Umsatz erzielt werden. Aus diesem Grunde wurde anstelle der Kaliumcarbonatlösung mit dem gleichen Volumen einer 30 wigen Kalilauge bei 50 - 70 °C weiterbehandelt. Bereits nach 2-stündiger Reaktion erreichte man ein Produkt mit folgenden Eigenschaften:

- GI-Zahl = 17
- Neutralzahl = 5
- Dichte $D_{20/4} = 0,822$
- Brechungsindex $n_D/20 = 1,4442$

Diese Zahlen zeigen, dass die gewünschte Kondensation praktisch vollständig erreicht war.

Da die niedrigelektrischen Aldehyde (bis etwa zum Propylaldehyd) hinsichtlich der Konzentration des Kondensationsmittels untereinander keine Unterschiede aufweisen und mit hohen Konzentrationen sofort verharzen, war es in hohem Maße überraschend, dass bei dem technisch bisher nicht gut bekannten höheren Aldehyden mit erhöhter Konzentration des Kondensationsmittels keine regellose Verharzung sondern geordnete Kondensationen zu erreichen sind.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Kondensation höherer Aldehyde mit mehr als drei Kohlenstoffatomen durch Behandlung mit alkalischen oder anderen Kondensationsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass mit hohen Kondensationsmittel-Konzentrationen sowie mit erhöhter Behandlungstempe-

ratur gearbeitet wird, wobei man sowohl die Konzentration des Kondensationsmittels als auch die Behandlungstemperatur der Molekülgröße anpasst.

2.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kondensationsmittel starke Alkallilauge, insbesondere konzentrierte Kalilauge, verwendet.

3.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Kondensationsmittel nach Abtrennung der entstandenen Reaktionsprodukte zu weiteren Kondensationen verwendet und gegebenenfalls anfänglich mit schwachen bzw. schon gebrauchten Kondensationsmitteln und niedrigen Temperaturen die Reaktion beginnt, worauf mit stärkeren bzw. frischen Kondensationsmitteln und erhöhten Temperaturen die Reaktion zu Ende geführt wird.

4.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man aus rohen Aldehydemischen die an der Kondensation nicht teilnehmenden Verbindungen, wie z.B. Kohlenwasserstoffe, in geeigneter Weise, z.B. durch Destillation, vorher abtrennt.

5.) Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 4 auf die Kondensation von aldehydischen Produkten durch Anlagerung von Wassergas an olefinische Kohlenwasserstoffgemische, insbesondere solche der synthetischen Kohlenoxydhydrierung, erhalten wurden.