

8805/4 63701 IVd / 180 vom 13. 11. 1943.

B49

G Verfahren zur Herstellung dreiwertiger Alkohole durch Hydrierung von Dimethylolketonen.

2079

Es ist bekannt, Aceton oder seine Homologen mit Formaldehyd oder seinen Polymeren bei Temperaturen unterhalb 60° und in Gegenwart starker Alkalien, d.h. bei einem p<sub>H</sub>-Wert von mindestens 10 zu Dimethylolketon zu kondensieren. Bei der Aufarbeitung der Kondensationsprodukte wird so vorgegangen, dass das Reaktionsprodukt zunächst mit Mineralsäure genau neutralisiert wird und dann das nicht umgesetzte Keton sowie das mit der Formaldehydlösung eingebrachte Wasser abdestilliert werden, wobei ein Öl hinterbleibt, das zur Entfernung des aus der Neutralisation entstehenden Salzes mit einem Alkohol aufgenommen wird, wobei das Salz ausfällt. Dieses wird abfiltriert und der zugesetzte Alkohol zweckmässig im Vakuum abgedampft. Das dabei zurückbleibende Dimethylolketon soll nach den Angaben der Literatur ohne weitere Reinigung als Ausgangsstoff für weitere Umsetzungen angewandt werden können.

Es wurde nun gefunden, dass ein so hergestelltes Dimethylolketon sich nicht oder nur mit geringer Ausbeute zu einem dreiwertigen Alkohol reduzieren lässt. Es zeigte sich vielmehr, dass es erforderlich ist, das in alkalischer Kondensation erhaltene Kondensationsprodukt aus Keton und Formaldehyd mit Mineralsäure nicht nur zu kondensieren oder bis auf einen Wasserstoffionengehalt anzusetzen, der einem p<sub>H</sub>-Wert von 2,8 - 4 entspricht, bevor das nicht umgesetzte Keton, sowie das Wasser abdestilliert werden. Erfolgt entsprechend den Angaben der Literatur lediglich eine Neutralisation des Umsetzungsgemisches, so tritt beim Verdampfen des Wassers infolge Temperatureinwirkung eine schädliche Veränderung des Kondensationsproduktes ein, die wohlseinbar auf eine Abspaltung von Formaldehyd unter Bildung von Monomethylolverbindungen, sowie auf Polymerisationsvorgänge zurückzuführen ist. Die Entfernung des Wassers ist aber erforderlich, da seine Anwesenheit die Hydrierung des Dimethylolketons zum dreiwertigen Alkohol stören würde. Das Ansetzen erfolgt zweckmässig mit Schwefelsäure.

6808

*Form*

~~Ebenso erwies es sich als zweckmässig, das bei der Neutralisation entstehende Salz abzuscheiden, bevor das Kondensationsprodukt der Hydrierung unterworfen wird.~~

Zu diesem Zweck wird nach dem Abdampfen des nicht umgesetzten Ketons und des Wassers ein bei der Hydrierung nicht störendes Lösungsmittel, wie Dioxan oder andere Alkohole wie Methyl-, Athyl- oder Propylalkohol zugesetzt, wodurch sich das Salz abscheidet, das abfiltriert wird.

Das Lösungsmittel kann, da es bei der Hydrierung nicht störend ist, in dem Hydriergut verbleiben. Es ist bereits vorgeschlagen worden und Gegenstand des Patents .....

(Patentanmeldung St 63 060 IVd/120) die Hydrierung der Dimethylketone bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren und freier Säure mit Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasen vorzunehmen.

Die Anwesenheit einer freien Säure wurde für unerlässlich gehalten, da andernfalls keine Hydrierung zu dreiwertigen Alkoholen eintreten würde. Es zeigte sich nun, dass die Anwesenheit einer freien Säure bei der Hydrierung des Dimethylketons zum dreiwertigen Alkohol nicht erforderlich ist, sofern bei der Aufarbeitung des durch Kondensation erhaltenen Dimethylketons das Umsetzungsgut nicht nur neutralisiert, sondern wie in der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagen wurde, bis auf einen pH-Wert von 2,8 - 4 angesäuert wird.

Ausgehend von einem so dargestellten Dimethylketon kann das Hydriergut nach dem Abdampfen des Wassers und dem Abtrennen des Salzes neutralisiert werden. Diese Arbeitsweise hat den Vorteil, dass die Verwendung säurebeständiger Apparaturen nicht erforderlich ist, was eine wesentliche Vereinfachung des technischen Verfahrens bedeutet.

Die Hydrierung kann je nach der Wirksamkeit des angewandten Katalysators bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck erfolgen. Es erwies sich als zweckmässig, die Hydrierbedingungen so zu gestalten, dass die Hydrierdauer möglichst kurz ist. Die Hydrierung wird zweckmässig kontinuierlich in flüssiger Phase durchgeführt.

Als Katalysatoren kommen für diese Hydrierung die üblichen Hydrierungskatalysatoren in Frage, wie z.B. reduziertes Nickel, mit Kupfer aktiviertes Nickel sowie CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, die durch gemeinsame Fällung von Kupfer- und Chromsalzen mit Ammoniak hergestellt sein können. Die Hydrierungskatalysatoren können sowohl für sich allein, als auch auf einem Trägermate-

*Asatz!*

*Grund die Hydrierung mit neutralen Medien vorgeschrieben*

erial niedergeschlagen, verwendet werden.

Die Druck- und Temperaturbedingungen sind von der Art des verwendeten Hydrierungskatalysators abhängig. Bei Anwendung eines  $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysators haben sich Temperaturen von etwa  $130-160^\circ$  und Drücke über 100 atü als zweckmässig erwiesen, während bei Anwendung eines mit Kupfer aktivierten Nickelkatalysators die Hydrierung schon bei Wasserstoffdrücken unterhalb 100 atü und bei Temperaturen unterhalb  $100^\circ$  zufriedenstellend verläuft. Bei Anwendung von Raney-Nickel gelingt es sogar, die Reduktion bei gewöhnlichem Druck und Zimmer- bzw. nur wenig erhöhten Temperaturen auszuführen.

Als Reduktionsmittel können sowohl reiner Wasserstoff als auch Wasserstoff enthaltende Gase verwendet werden, wie z.B. Gemische von Wasserstoff mit Stickstoff, Kohlenwasserstoffen oder Kohlensäure und gegebenenfalls auch Kohlenoxyd. Es ist vorteilhaft, die Reduktion mit einem Überschuss an Wasserstoff auszuführen, wobei die Reaktion bis zum Aufhören der Wasserstoffaufnahme durchgeführt wird, was an dem Aufhören des Abfalls des Wasserstoffdruckes zu erkennen ist.

Das Verfahren nach der Erfindung hat den besonderen Vorteil, dass es nicht erforderlich ist, von den gereinigten Dimethylolketonen auszugehen, vielmehr können die Rohprodukte unmittelbar der Hydrierung unterworfen werden.

Die erhaltenen dreiwertigen Alkohole haben in physikalischer und chemischer Hinsicht weitgehende Ähnlichkeit mit Glycerin. Sie sind zähflüssig bis glasig kristallin, schmecken süß, sind im Vakuum unzersetzt destillierbar, haben bei einem Druck von 12 mm Hg Siedepunkte von etwa  $170-230^\circ$ , sind in Wasser unbeschränkt löslich und gegen erhöhte Temperaturen unempfindlich. In Übereinstimmung mit Glycerin weisen die dreiwertigen Alkohole, die bei dem Verfahren nach der Erfindung anfallen, zwei primäre und eine sekundäre Alkoholgruppe auf, die sich in übereinstimmender Weise wie beim Glycerin ohne Schwierigkeiten verestern bzw. veräthern lassen.

Die erfindungsgemäss erhaltenen dreiwertigen Alkohole können als Austauschmittel für Glycerin verwendet werden, u.a. als Trockenmittel für Gase, als Heizbadflüssigkeit, als Weichmachungsmittel für Kunstharze, als Veresterungskomponente von Fettsäuren, wobei die entstehenden Fettsäureester den besten

180 Natürlich vorkommenden fetten Öhlen, wie Klauen- oder Knochenöl, hinsichtlich ihres Viskositätsverhältnisses und in ihrem Stockpunkt gleichkommen. Die dreiwertigen Alkohole lassen sich ferner mit Salpetersäure bzw. den üblichen Nitriergemischen in gleicher Weise wie Glycerin zu als Sprengstoff geeigneten Trinitraten in glatt verlaufenden Reaktion verestern.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung dreiwertiger Alkohole durch Hydrierung von Dimethylolketon, die durch alkalische Kondensation von Aceton oder seinen Homologen mit Formaldehyd bei tiefen Temperaturen erhalten worden sind, dadurch gekennzeichnet, dass nach der alkalischen Kondensation das Umsetzungsprodukt bis zu einem pH-Wert von 2,8 - 4 angesäuert, darauf das Anwendungswasser durch Destillation entfernt, sowie das aus dem Alkali entstandene Salz durch Zugabe eines bei der Hydrierung nicht störenden Lösungsmittels, wie Alkohol oder Dibsan, ausgefällt und abgetrennt wird, worauf das in dem Lösungsmittel gelöste Dimethylolketon in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck mit Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasen hydriert wird, nachdem zweckmässig das Hydriergut auf neutrale Reaktion gebracht ist.