

## MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 671.241

1360

## Procédé pour la production de composés organiques oxygénés.

Société : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 23 octobre 1928, à 13<sup>h</sup> 54<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 31 août 1929. — Publié le 10 décembre 1929.

(4 demandes de brevet et de brevets additionnels déposées en Allemagne : brevet, le 5 novembre 1927, brevets additionnels, les 30 novembre 1927, 13 janvier et 29 mai 1928. — Déclaration du déposant.)

On a trouvé, d'après la présente invention, que l'on peut obtenir des produits organiques oxygénés de grande valeur, en faisant agir au-dessous de 100° sur les hydrocarbures aliphatiques ou hydroaromatiques, du monoxyde de carbone sous pression, en présence de chlorure d'aluminium anhydre ou en présence d'autres agents qui favorisent l'introduction du monoxyde de carbone dans la molécule organique, tels que le bromure d'aluminium, le fluorure de bore, le chlorure de zinc, etc..., à l'état anhydre. La pression peut varier dans de vastes limites. Lorsqu'on part d'hydrocarbures aliphatiques il est avantageux d'opérer sous des pressions comprises entre 80 et 150 atmosphères. La réaction s'effectue déjà à froid, lentement, cependant pour l'accélérer, il est indiqué d'élever la température.

Les hydrocarbures en question peuvent être traités seuls ou mélangés entre eux ou (et) avec d'autres composés. On peut partir par exemple des mélanges bon marché d'hydrocarbures tels que ceux que constituent les fractions du pétrole, par exemple l'éther de pétrole, la ligroïne, le pétrole lampant, la vaseline, ainsi que les huiles de goudron de lignite, les produits de la liquéfaction du charbon, etc...

En outre, on a trouvé, d'après la présente invention, que l'on peut également obtenir des produits organiques oxygénés, en partant, au lieu des hydrocarbures non substitués, de leurs dérivés, par exemple de leurs dérivés halogénés, de leurs éthers, etc... Les produits ainsi obtenus possèdent des propriétés analogues à celles qu'ont les produits obtenus avec les hydrocarbures non substitués. Ils s'en distinguent pourtant par leur teneur plus élevée en acides organiques. La pression et la température peuvent varier dans de vastes limites, mais il est recommandable d'employer des températures modérées, par exemple comprises entre 30 et 60°, pour éviter des réactions parasites.

*Exemple 1.* — Introduire 5 parties en poids de pentane normal et 2 parties de chlorure d'aluminium anhydre dans un vase à haute pression muni d'un agitateur. Chasser l'air par introduction répétée de monoxyde de carbone comprimé et détente subéquente. Introduire ensuite ce gaz sous pression d'environ 120 à 150 atmosphères et chauffer le vase, tout en agitant, à environ 60°. L'absorption du monoxyde de carbone commence une fois que la température a dépassé 50° et la pression s'abaisse à partir de ce moment en 5 à 6 heures jusque vers 50 à 60 atmosphères. On introduit à nou-

Prix du fascicule : 5 francs.

veau du monoxyde de carbone sous pression, on agite, et on répète cette opération, jusqu'à ce que la pression ne diminue plus. Le produit de la réaction forme deux couches liquides. On sépare la couche supérieure qui consiste en pentane inaltéré (environ 20 % de la quantité initiale). La couche lourde et visqueuse, inférieure, est formée par la combinaison moléculaire du produit de la réaction avec le chlorure d'aluminium. On la verse sur de la glace, on acidifie par l'acide chlorhydrique et on distille à la vapeur d'eau. La majeure partie du produit de la réaction est entraînée par la vapeur. On sépare de l'eau et on l'extrait par agitation avec la lessive de soude. L'acidification de l'extrait sodique par l'acide sulfurique dilué provoque la séparation d'une huile sentant la rance, bouillant entre 190 et 300°, qui consiste essentiellement en un acide carboxylique  $C^6H^{12}O^2$  bouillant entre 190 et 191°. (Le chlorure de cet acide bout à environ 140°, l'amide correspondante fond vers 79°, et bout entre 231 et 232°). L'huile une fois traitée par la lessive de soude est soumise à la distillation fractionnée. Une partie notable passe entre 114 et 116° sous forme d'un liquide incolore à odeur éthérée intense. Cette fraction qui répond à la formule  $C^6H^{12}O$ , est identique à l'éthyl-isopropylcétone. La fraction principale bout entre 116 et 250°. Elle se présente sous forme d'huile incolore, à odeur agréable, rappelant celle du menthol. Elle constitue un mélange de cétone à poids moléculaire plus élevé résultant probablement de la condensation de la cétone simple, susindiquée sous l'influence du chlorure d'aluminium. La proportion de cétone à point d'ébullition élevé est d'autant plus forte que la température adoptée pour la réaction est plus élevée.

On peut aussi remplacer le pentane par d'autres hydrocarbures aliphatiques, par exemple par le butane, l'hexane, l'heptane, etc., ou par des mélanges d'hydrocarbures, tels que l'éther de pétrole, la ligroïne, le pétrole, la vaseline, la paraffine, etc..

*Exemple 2.* — Faire agir vers 50°, tout en agitant, sous pression de 120 atmosphères, comme à l'exemple 1, du monoxyde de carbone sur un mélange de 300 kg. de butane normal et de 300 kg. de chlorure d'alumi-

nium anhydre, jusqu'à ce que la pression ne diminue plus. On traite ultérieurement le produit de la réaction comme à l'exemple 1 et l'on obtient une huile consistant pour environ 90 % en cétones bouillant entre 100 et 240°, et pour environ 10 % en acides carboxyliques bouillant entre 140 et 200°. Lorsqu'on élève la température de la réaction par exemple à 80°, la teneur du produit de la réaction en composants à point d'ébullition élevé augmente.

*Exemple 3.* — Traiter vers 50°, tout en agitant, un mélange de 500 kg. d'éther de pétrole bouillant entre 35 et 50° et de 500 kg. de chlorure d'aluminium anhydre par du monoxyde de carbone sous pression de 120 atmosphères, jusqu'à ce que celle-ci ne diminue plus. On traite ultérieurement comme à l'exemple 1 et l'on obtient environ 300 kg. d'une huile incolore à odeur agréable ayant une composition et des propriétés analogues à celles de l'huile obtenue selon l'exemple 1, en partant du pentane normal.

*Exemple 4.* — Traiter vers 50°, tout en agitant, un mélange de 500 kg. de benzine lourde bouillant entre 150 et 200° et de 300 kg. de chlorure d'aluminium anhydre par du monoxyde de carbone sous pression de 150 atmosphères, jusqu'à ce que celle-ci ne diminue plus. On parvient à isoler environ 400 kg. d'une huile foncée à odeur particulière, qui peut être séparée en différentes fractions par distillation fractionnée. Les fractions à bas point d'ébullition possèdent une odeur aromatique agréable.

*Exemple 5.* — Traiter vers 50°, tout en agitant, un mélange de 800 kg. d'un pétrole exempt d'oléfines, bouillant entre 150 et 300° et de 600 kg. de chlorure d'aluminium anhydre par du monoxyde de carbone sous pression de 150 atmosphères, jusqu'à ce que la pression ne diminue plus.

On parvient à isoler du produit de la réaction environ 600 kg. d'une huile noire dont environ 30 % sont une huile jaune-clair à odeur agréable, entraînable par la vapeur d'eau. La partie non distillable à la vapeur est foncée et visqueuse et peut servir d'huile lubrifiante.

*Exemple 6.* — Introduire 100 kg. de cyclohexane et 60 kg. de chlorure d'aluminium anhydre, dans un vase à haute pression

muni d'un agitateur. Chasser l'air comme à l'exemple 1. Introduire du monoxyde de carbone sous pression de 120 atmosphères et chauffer à environ 70°, tout en agitant.

5 La réaction débute peu après, accompagnée d'une légère élévation de la température et d'un abaissement rapide de la pression jusqu'à 20 atmosphères. On introduit à nouveau du monoxyde de carbone, tout en agitant, pour rétablir la pression de 120 atmosphères et on répète cette opération jusqu'à ce que la pression ne diminue plus. Le produit de la réaction forme deux couches. La couche supérieure qui contient 15 le cyclohexane inaltéré est séparée et peut être employée pour l'opération suivante. La couche inférieure, colorée en brun foncé est formée par la combinaison du produit de la réaction avec le chlorure d'aluminium. On 20 verse sur de la glace et on distille à la vapeur d'eau après addition d'acide chlorhydrique. La majeure partie du produit de la réaction est entraînée par la vapeur et forme une couche huileuse dans le vase de séparation. 25 On la sépare de l'eau pour la soumettre à la distillation fractionnée dans le vide. Elle distille presque complètement entre 100 et 150°, sous pression de 12 mm. Les fractions obtenues sont des huiles à odeur agréable 30 légèrement colorées renfermant environ 12 % d'oxygène à l'état combiné.

La partie du produit de la réaction non entraînée par la vapeur constitue une huile foncée, visqueuse. On peut aussi remplacer le cyclohexane par d'autres carbures hydroaromatiques, par exemple par l'hexahydrotoluène, les hexahydroxylènes ou par des mélanges de carbures hydroaromatiques provenant des huiles minérales, des produits 40 de la liquéfaction du charbon, d'huiles de goudron de lignite, etc...

*Exemple 7.* — Introduire 100 kg. de pentane normal et 100k g. de bromure d'aluminium anhydre dans un vase à haute pression, muni d'un agitateur. Chasser l'air 45 comme à l'exemple 1 et agiter ensuite à la température ambiante sous pression d'environ 120 atmosphères de monoxyde de carbone. Au bout de 15 heures, la pression s'est abaissée à 45 atmosphères. On rétablit 50 la pression initiale comme à l'exemple 6, jusqu'à ce qu'elle ne diminue plus.

Le produit de la réaction forme deux couches. La couche supérieure qui consiste en pentane inaltéré est séparée. La couche 50 inférieure est formée par la combinaison du produit de la réaction avec le bromure d'aluminium. On verse sur de la glace, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on distille à la vapeur d'eau. On reprend le distillat formant deux couches par l'éther et on soumet la couche étherée, après séchage, à la distillation fractionnée. La fraction qui distille entre 114 et 116° sous forme d'un liquide incolore à odeur intense, représente 60 une partie notable du tout. Elle répond à la formule  $C^6H^{12}O$  et se trouve être identique à l'éthylisopropylcétone. Les fractions à point d'ébullition plus élevé consistent également en cétones résultant probablement 70 de la condensation de la cétone susindiquée sous l'influence du bromure d'aluminium. On peut aussi remplacer le pentane normal par n'importe quels autres carbures aliphatiques ou hydroaromatiques, par exemple 75 par le butane, l'hexane, l'heptane, le cyclohexane, l'hexahydrotoluène, les hexahydroxylènes ou par des mélanges de carbures aliphatiques ou hydroaromatiques provenant d'huiles minérales, de produits de la 80 liquéfaction du charbon, d'huiles de goudron de lignite, etc... On peut de même remplacer le bromure d'aluminium par d'autres substances qui favorisent l'introduction du monoxyde de carbone dans la molécule orga- 85 nique, telles que le fluorure de bore, le chlorure de zinc, etc...

*Exemple 8.* — Introduire, tout en refroidissant, 300 kg. de chlorure d'aluminium anhydre dans 500 kg. de chlorure de butyle 90 normal. Dès que le dégagement de gaz chlorhydrique diminue, on place le tout dans un vase à haute pression muni d'un agitateur. On introduit ensuite du monoxyde de carbone sous pression d'environ 120 95 atmosphères, on agite en maintenant la température vers 50° et on introduit de temps en temps de nouveau du monoxyde de carbone sous pression, jusqu'à ce que celle-ci ne diminue plus. Le produit de la réaction 100 forme 2 couches. La couche supérieure qui consiste en chlorure de butyle inaltéré est séparée et peut être employée dans l'opération suivante. La couche inférieure,

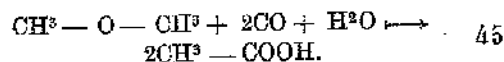
plus foncée est formée par la combinaison du produit de la réaction avec le chlorure d'aluminium. On la verse sur de la glace, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on distille à la vapeur d'eau. On extrait l'huile entraînée, par agitation avec de la lessive de soude diluée. On acidifie l'extrait avec de l'acide sulfurique et on reprend par l'éther. Après élimination de ce dernier, on obtient une huile sentant le rance qui consiste essentiellement en un acide carboxylique  $C^8H^{10}O^2$ , accompagné d'homologues supérieurs. En dehors de ces acides on peut également constater la présence de cétones.

15 *Exemple 9.* — Traiter pendant 5 heures vers 45-50°, selon la méthode indiquée à l'exemple 8, un mélange de 100 kg. de chlorure d'éthyle et de 150 kg. de chlorure d'aluminium anhydre par du monoxyde de carbone sous pression de 50 atmosphères. Le produit de la réaction traité ultérieurement comme celui obtenu à l'exemple 8, renferme environ 50 kg. d'acide propionique. Le reste consiste essentiellement en cétones.

25 On peut aussi remplacer le chlorure d'éthyle par d'autres carbures aliphatiques ou hydroaromatiques halogénés par exemple par le chlorure d'isobutyle, le chlorure de cyclohexyle, etc... On peut de même remplacer le chlorure d'aluminium anhydre par d'autres substances facilitant l'introduction du monoxyde de carbone dans la molécule organique telles que le bromure d'aluminium, le fluorure de bore, etc... anhydres.

30 *Exemple 10.* — Chauffer pendant 4 heures à 180° 100 kg. de la combinaison moléculaire bouillant à 121°, formée par l'éther diméthylque et le fluorure de bore, avec du monoxyde de carbone, sous pression de

150 atmosphères dans un autoclave muni d'un agitateur. On parvient à isoler du produit de la réaction de l'acide acétique avec un rendement égal à 60 % du rendement calculé d'après l'équation :



Lorsqu'on remplace la combinaison moléculaire susindiquée par 100 kg. de la combinaison moléculaire que forme l'éther diéthylque avec le fluorure de bore, la fixation du monoxyde de carbone s'effectue déjà à 120°. On obtient alors de l'acide propionique avec un rendement égal à 60 % du rendement théorique, ainsi que de faibles proportions d'acides à point d'ébullition plus élevé.

#### RÉSUMÉ.

L'invention concerne :

1° Un procédé pour la production de composés organiques, oxygénés, de grande valeur, en partant de carbures aliphatiques ou hydroaromatiques ou de leurs dérivés, consistant à faire agir sur lesdits points de départ du monoxyde de carbone sous pression, en présence d'agents qui favorisent l'introduction du monoxyde de carbone dans la molécule organique.

2° Les produits oxygénés susceptibles d'être obtenus selon le procédé défini sous 1°, en tant que nouveaux, et leurs applications industrielles.

Société :

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par présentation

Diérrr.