

DI. Dörr
Dr. Böckl
Dr. Steude

Neuere Ausarbeitung

174

00004841

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

00002

1735

75 957 Ed/120

Unser Zeichen: O.Z. 14417

Ludwigshafen a. Rh., 29. September 1943.

Dr. Wenzel
Dr. Gemassmer
Dr. Berg
Dr. Meusel
Dr. Bärlaus
Dr. Breywisch
Dr. Reisinger
Dr. Geiseler

30. 9. 43

Erfinder:

*Dr. Wenzel
Dr. Reisinger*

Neuer Patentanspruch

18. 7. 44

Lu/W

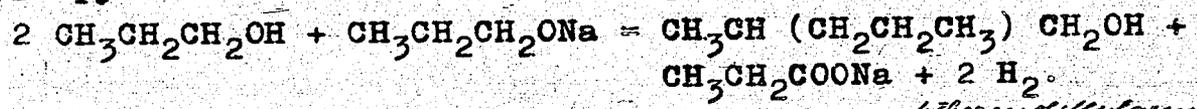
Wa

fahren zur Herstellung von höher molekularen Alkoholen.

CO

*Kü fann
24. 10. 43*

Es ist bekannt, dass z.B. Propyl- oder Butylalkohol, wenn man sie mit ihren Alkoholaten auf höhere Temperatur erhitzt, ^{Alkohole mit der doppelten Kohlenstoffatomzahl} in ~~dimere~~ Alkohole übergehen. Die Umsetzung verläuft z.B. beim Propylalkohol nach der Gleichung



Man erhält also aus 3 Mol Alkohol 1 Mol des ^{höhermolekularen} ~~dimeren~~ Alkohols und daneben 1 Mol Fettsäure.

Es wurde nun gefunden, dass man die Menge der entstehenden Fettsäure wesentlich verringern und mit weniger Alkalimetall auskommen kann, wenn man die Umsetzung unter Anwendung einer geringeren als der berechneten Menge Alkoholat und in Gegenwart eines wasserbindenden Mittels durchführt. Dabei werden Temperaturen bis zu etwa 260°, vorzugsweise solche zwischen 170 und 250°, benutzt.

Das Alkoholat kann als solches dem umzusetzenden Alkohol zugeführt werden, doch wird es am besten im Umsetzungsgefäß durch Zugabe von Alkalimetall erzeugt.

Für die Umsetzung können beliebige Alkohole, z.B. gerad- oder verzweigt-kettige, aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Alkohole, verwendet werden, und zwar auch länger-kettige Alkohole, wie beispielsweise Hexyl-, Octyl-, Dodecyl-, Cetyl-, Oleylalkohol und ähnliche. Es ist angezeigt, sie vor der Umsetzung zu entwässern.

Der Umsetzung können Alkohole von einheitlicher oder auch verschiedener Molekulargrösse und Art unterworfen werden. So kann man beispielsweise Octylalkohol für sich oder mit Nonyl- und Decylalkohol gemischt anwenden. Man kann auch geradkettige Alkohole im Gemisch mit verzweigten umsetzen. Ebenso kann man

Dr. 61
Dr. L
Dr. S
Dr. An
Dr. E
Dr.

Dr. Smeykal
Dr. Asinger
Dr. Ebeneder
Dr. Eckoldt
Dr. Grünert
Dr. Drechsel
Dr. Richter

cyclische Alkohole untereinander oder mit aliphatischen zur Umsetzung bringen. Man kann Gemische synthetisch gewonnener oder natürlich vorkommender Alkohole von etwa dem gleichen Siedebereich als Ausgangsstoffe verwenden.

Die Alkohole können in reinem Zustand oder auch in Gegenwart von Begleitstoffen umgesetzt werden, z.B. in Gegenwart von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie sie bei gewissen Synthesen von Alkoholen entstehen.

Als wasserbindende Mittel kommen solche in Frage, die bei den Umsetzungstemperaturen (etwa 150 bis 260°, zweckmässig zwischen 170 und 250°) Wasser aufzunehmen oder zu binden vermögen, z.B. Erdalkalioxyde, Carbide, Hydride oder Nitride der Erdalkalimetalle, des Magnesiums oder Aluminiums u.a. Sie werden vorteilhaft in feinverteilter Form angewandt und durch Rühren dauernd in Schwebelage gehalten. Man kann jedoch auch grössere Stücke, z.B. in Türmen angeordnet, benutzen und die umzusetzenden flüssigen Alkoholgemische darüber rieseln lassen. Die Menge des wasserbindenden Mittels richtet sich nach der Menge des abzuspaltenden Wassers (je Mol entstehenden dimeren Alkohols ist 1 Mol Wasser zu binden). Es kann jedoch auch ein Überschuss des Mittels angewandt werden. Bei Anwendung eines grossen Überschusses kann man es noch einmal einsetzen und gegebenenfalls im Anschluss daran frisches wasserbindendes Mittel zufügen.

Während bisher auf 2 Mol Alkohol 1 Mol Alkoholat angewandt wird oder, als Alkalimetall berechnet, 33 Äquivalenten Alkalimetall auf 100 Mol Alkohol, wird nach der vorliegenden Erfindung erheblich weniger benutzt, etwa zwischen $\frac{3}{4}$ und $\frac{1}{50}$, im allgemeinen zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{30}$ dieser Menge (8 bis etwa 1 Äquivalent Natrium auf 100 Mol Alkohol).

Beispiel 1.

542 Teile n-Butylalkohol, 2 Teile Natrium und 96 Teile etwa 80%iges gepulvertes Calciumcarbid werden in einem Druckgefäss kräftig geschüttelt. Die sich bildenden Gase, in der Hauptsache Wasserstoff neben geringen Mengen Acetylen, werden entspannt; hierbei wird die Temperatur bis auf 250° gesteigert. Nach Erreichung dieser Temperatur wird das Gemisch noch 24 Stunden lang weiter erhitzt und darauf abgekühlt. Beim Aufarbeiten werden 213 Teile ^{Butylalkohol} ~~dimerer~~ Alkohol, 10,3 Teile ^{won der doppelten Molekulargewicht} Buttersäure und 13,4 Teile ~~dimere~~ Säure erhalten.

Es werden 381 Teile Butylalkohol (70,3 %) umgesetzt und 161 Teile nicht umgesetzter Butylalkohol (29,7 %) wiedergewonnen. Die Ausbeute an ^{Wohl} ~~dimerem~~ Alkohol beträgt 56 %, bezogen auf die umgesetzten Mengen Butylalkohol.

Arbeitet man nach dem bisherigen Verfahren mit einem Zusatz von 33 Äquivalenten Natrium auf 100 Mol Alkohol (56,2 Teile Natrium auf 542 Teile Alkohol), so erhält man 143 Teile Butter-säure, 157 Teile ^{das ist nicht mit der doppelten Kohlenstoffatombenzahl} ~~dimerem~~ Alkohol, und keine ~~dimere~~ Säure, d.h. es werden 438 Teile Butylalkohol (81 %) umgesetzt und 104 Teile (19 %) Butylalkohol unverändert zurückerhalten. Die Ausbeute an ^{Wohl} ~~dimerem~~ Alkohol, bezogen auf den umgesetzten Alkohol, beträgt 35,8 %.

Beispiel 2.

864 Teile eines geradkettigen Nonylalkohols werden mit 3,8 Teilen Natrium und 85 Teilen wasserfreiem, geglühtem Kalk zusammengegeben, unter starkem Rühren langsam auf 240° erhitzt und 48 Stunden lang bei dieser Temperatur belassen. Hierbei wird ein Enddruck von 2,5 Atm. erreicht. Beim Aufarbeiten erhält man 158 Teile (30 Mol.-% des angewandten Alkohols) ^{Wohl} ~~dimerem~~ Alkohol, 156 Teile (30,8 Mol.-%) Carbonsäure und 302 Teile (35 Mol.-%) nicht umgesetzten Ausgangsalkohol.

Wenn man an Stelle von Kalk feingepulvertes Calcium-carbid anwendet, erhält man 250 Teile (57,5 Mol.-% des angewandten Alkohols) ^{Wohl} ~~dimerem~~ Alkohol und 39 Teile (9,3 Mol.-%) mono- und ~~dimere~~ ^{molekulare} Carbonsäuren. 400 Teile (46,4%) des Alkohols werden zurückerhalten.

Patentanspruch.

^{FF} Verfahren zur Herstellung von ~~höher-molekularen~~ Alkoholen aus niedriger molekularen Alkoholen in Gegenwart von Alkoholaten, dadurch gekennzeichnet, dass man weniger als 1 Mol Alkoholat auf 2 Mol Alkohol anwendet und in Gegenwart eines wasserbindenden Mittels bei Temperaturen unterhalb 260° arbeitet.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

FF mit der doppelten Kohlenstoffatombenzahl
FF Alkoholaten mit der doppelten Kohlenstoffatombenzahl

Abschrift

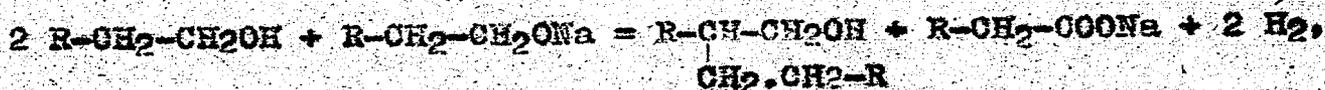
HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe No 219

Leuna Werke, 3.3.1943
Dr. We./Le.
00002433

an Patentabteilung Lu, über Patentbüro Me, über Herrn Dr. Brude

Betr.: Neuanmeldungen, Alkoholverarbeitung (Dimere Alkohole)

Wir hatten Ihnen bereits anlässlich einer früheren Besprechung in Lu Mitteilung davon gemacht, daß bei uns das Gebiet der Dimerisierung von Alkoholen zur Erzielung längerkettiger Alkohole aus kürzerkettigen bearbeitet wird. Wir haben die aus der Literatur bekannte Arbeitsweise nach "Guerbet" wesentlich verbessert. Nach Guerbet vollzieht sich die Dimerisierungsreaktion nach der Gleichung:



wonach also die Kondensation nur unter Anwendung von 33 Mol. % Natrium als Metall vor sich geht. Aus den Ausgangsalkoholen entstehen als unerwünschtes Nebenprodukt 33 % der monomeren Fettsäure.

Wir fanden nun, daß man die Menge der unerwünschten Fettsäure ganz erheblich erniedrigen kann, wenn man bedeutend weniger Alkalimetall nimmt und gleichzeitig mit einem Entwässerungsmittel arbeitet. Der Grund ist offenbar der, daß die Reaktion in zwei Stufen vor sich geht, nämlich



Wenn man also dafür sorgt, daß ein anderes, wasseraufnehmendes Mittel als Natrium zur Verfügung steht, so kann man mit wesentlich geringeren Mengen von Natrium auskommen.

Wir halten die Arbeitsweise vor allem im Zusammenhang mit unserer Synthesynthese für wichtig, bei der man geradkettige Alkohole von den verschiedensten Kettenlängen erhält, die sich wegen ihres einheitlichen Aufbaues besonders zur Herstellung von neuen kondensierten Alkoholen eignen. Die neuen Alkohole sind α -substituiert, man kann sie stets als ein C_n -Alkyl - C_n -Alkanol auffassen. Im Gegensatz hierzu sind die Oxo-Alkohole, zum Teil geradkettig, zum Teil methylverzweigt und in immer geringer werdendem Maße längerkettig alkylverzweigt. Die Alkohole, die nach der vorliegenden Arbeitsweise erhalten werden, bestehen dagegen aus homogenen, gleichkonstituierten Alkoholen des oben angegebenen Typus.

Beispiel 1:

542 Teile n-Butylalkohol wurden unter Zusatz von Natriummetall und Kalziumcarbid in den dimeren Butylalkohol mit 8 C-Atomen umgewandelt. Hierbei wurde wie folgt verfahren:

542 Teile n-Butylalkohol, 2 Teile Natrium und 96 Teile ca. 80 %iges feinstgepulvertes Kalziumcarbid wurden in einem Schüttelautoklaven zusammengebracht. Die sich bildenden Reaktionsgase, in der Hauptsache Wasserstoff neben geringen Mengen Acetylen wurden entspannt und hierbei die Temperatur bis auf 250° gesteigert. Nach Erreichung dieser Temperatur wurde das Gemisch noch 24 Stunden weitererhitzt und darauf abgekühlt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse ergab folgende Produkte:

213 Teile dimerer Alkohol C₈, 10,3 Teile Buttersäure, 13,4 Teile dimerer Säure C₈.

Es wurden 381 Teile Butylalkohol, d.h. 70,3 %, umgesetzt und 164 Teile Butylalkohol, also 29,7 %, als nicht umgesetzt wieder gefunden. Die Ausbeute an dimerem Alkohol beträgt 56 Gew. %, bezogen auf die umgesetzten Mengen Butylalkohol. (Versuch Nr. 35 vom 21.1.1943.)

Arbeitete man im Gegensatz hierzu nach dem Stand der Literatur mit 33 Mol. % Natrium = 56,2 Teile, so erhielt man bei der Aufarbeitung der Reaktionsmasse folgende Produktmengen:

143 Teile unerwünschte Buttersäure, 157 Teile des gesuchten dimeren Alkohols C₈, 0,0 Teile dimere Säure C₈. Es wurden demnach 438 Teile Butylalkohol (= 81 % des Einsatzes) umgesetzt und 104 Teile (= 19 Teile des Einsatzes) Butylalkohol unverändert wieder gefunden. Die Ausbeute an dimerem Alkohol, bezogen auf den umgesetzten Alkohol C₄ betrug 35,8 Gew. %. (Nach Versuch Nr. 53 vom 5.3.1943.)

Beispiel 2:

864 Teile eines geradkettigen C₉-Alkohols wurden auf folgende Weise in dimere Form übergeführt:

In einem Glaskolben wurden die 864 Teile Alkohol mit 3,8 Teilen Natrium und 85 Teilen wasserfreien, geblühten Kalke zusammengegeben, unter starkem Rühren langsam auf 240° erhitzt und 48 Stunden lang bei dieser Temperatur belassen. Hierbei wurde ein Enddruck von 2,5 ata erreicht. Bei der Aufarbeitung wurden folgende Produktmengen gefunden:

158 g = 30 Mol. % des Umsatzes dimerer C9-Alkohol
 156 " = 30,8 " " " " " Carbonsäure C9
 302 " = 35 " " " " Alkoholeinsatzes wurden als nicht umgesetzter
 C9-Alkohol wiedergefunden.

(Nach Versuch Nr. 30, Me 245.)

Beispiel 3:

Die gleiche Menge eines Alkohols; wie er in Beispiel 2 beschrieben wurde, wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen der Dimerisierung unterworfen. An Stelle von wasserfreiem Kalk wurde jetzt feingepulvertes Kalziumcarbid in entsprechender Menge angewandt. Hierbei ergaben sich bei der Aufarbeitung die folgenden Mengen an Reaktionsprodukten:

400 g = 46,4 % des Einsatzes an nicht umgesetztem C9-Alkohol
 250 " = 57,5 Mol. % des Umsatzes dimerer C9-Alkohol
 59 " = 9,3 " " " " " Carbonsäuren C9 + C18.