

18. Sep. 1942

Angabe *310000820*

Merseburg

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Erfinder:
W. Tsingen
W. Berg.

Joseph von ...
Y. ...
...
CO

773 149 IV 120.

Unser Zeichen: O.Z. 13662

Ludwigshafen a. Rhein, den 11. September 1942.
Fr/Va.

10364

Verfahren zum Verschieben der Doppelbindung in olefinischen Kohlenwasserstoffen.

Es ist bekannt, dass olefinische Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen, vorzugsweise unter dem Einfluss von Katalysatoren, wie Aluminiumoxyd; zum Teil unter Verschiebung der Doppelbindung in Isomere übergehen können.

Es wurde nun gefunden, dass man die Doppelbindung in olefinischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen in gerader Kette unter wesentlich milderer Bedingungen verschieben kann, wenn man die Kohlenwasserstoffe der Einwirkung von Metallcarbonylen unter Bedingungen aussetzt, unter denen die olefinischen Doppelbindungen chemisch nicht verändert werden.

Das Verfahren lässt sich am einfachsten in der Weise ausführen, dass man einem olefinischen Kohlenwasserstoff ein Metallcarbonyl zusetzt und das Gemisch sich selbst überlässt oder es erwärmt. Durch Erhitzen z.B. auf 100 - 300° wird die Wanderung der Doppelbindung ganz wesentlich beschleunigt. Da bei höheren Temperaturen die Gefahr besteht, dass das Carbonyl zerfällt.

zerfällt, empfiehlt es sich erforderlichenfalls unter erhöhtem Druck und in Anwesenheit von Kohlenoxyd zu arbeiten. Von den leicht zugänglichen Carbonylen ist das Kobaltcarbonyl weitaus am wirksamsten. Es folgt dann das Eisencarbonyl, das seinerseits wirksamer als Nickelcarbonyl ist. Im allgemeinen genügt ein Zusatz von wenigen Hundertteilen, z.B. 1-5 %, des Carbonyls, oder Bruchteilen davon, z.B. 0,1 - 0,5 %, bezogen auf den olefinischen Kohlenwasserstoff, um die Verschiebung zu bewirken.

Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise kann man den gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoff mit Zusatz eines Metallcarbonyls in einem geschlossenen Gefäß solange erhitzen, bis der gewünschte Grad der Verschiebung erreicht ist. Man kann auch, insbesondere wenn es sich um höhermolekulare Olefine handelt, das Carbonyl gasförmig bei erhöhter Temperatur durch das flüssige Olefin perlen lassen. Die Verschiebung lässt sich auch kontinuierlich bewirken, indem man eine Mischung des Kohlenwasserstoffs mit dem Carbonyl durch entsprechend erhitzte Gefäße leitet.

Anstatt den zu behandelnden Olefinen die Carbonyle als solche zuzusetzen, kann man diese sich erst im Umsetzungsgefäß bilden lassen. Beispielsweise kann man in dem Olefin zur Carbonylbildung befähigte Metalle oder Metallverbindungen suspendieren oder lösen und Kohlenoxyd einleiten oder aufpressen. Es bildet sich dann eine genügende Menge des Carbonyls, um eine Verschiebung zu bewirken.

Aus

- 3 -

Aus den behandelten Olefinen lassen sich die Metallcarbonyle leicht durch physikalische Methoden, z.B. durch Oberflächenabsorption, Auswaschen oder Vertreiben mit einem anderen Gas, oder auch durch chemische Umsetzungen, z.B. durch Behandeln mit verdünnten Säuren, abtrennen. In manchen Fällen stört der geringe Gehalt der Olefine an Metallcarbonylen die Weiterverarbeitung nicht, sodass sich eine Abtrennung erübrigt.

Nach dem vorliegenden Verfahren kann man die Doppelbindung in geradkettigen oder verzweigten aliphatischen oder auch in alicyclischen Kohlenwasserstoffen verschieben. So erhält man beispielsweise beim Erhitzen von α -Butylen mit Kobaltcarbonyl ein Gemisch von α - und β -Butylen. Bei höhermolekularen Olefinen mit endständiger Doppelbindung bleibt die Wanderung nicht bei der Nachbarstellung stehen, sondern setzt sich mit steigender Umsetzungsdauer immer weiter bis in die Mitte fort, sodass man Mischungen von Olefinen erhält, die die Doppelbindung in den verschiedensten Stellungen enthalten.

Man kann auch Gemische olefinischer Kohlenwasserstoffe der Einwirkung der Carbonyle unterwerfen. Auf diese Weise lässt sich beispielsweise die Klopfestigkeit von Benzinen erhöhen.

Beispiel 1.

In einem Druckgefäß erhitzt man n-Dodecylen-1, dem 2 % Kobaltcarbonyl zugesetzt sind, eine Stunde lang auf 150° , während man gleichzeitig Kohlenoxyd unter 100 Atmosphären Druck aufpresst. Das erhaltene Erzeugnis besteht aus 8,1 % Dodecylen-1, 27 % Dodecylen-2, 23 % Dodecylen-3, 18,1 % Dodecylen-4, 13,3 % Dodecylen-5 und 10,3 % Dodecylen-6.

Das gleiche Ergebnis erzielt man, wenn man dem Olefin 7,5 % seines Gewichtes an feinverteiltem metallischem Kobalt

zusetzt.

zusetzt. Das im Laufe einer Stunde mit dem aufgespressten Kohlenoxyd gebildete Kobaltcarbonyl reicht aus, um die gleiche Verschiebung zu bewirken.

Beispiel 2.

Dodecylen-1 wird im Druckgefäß mit 0,5 % seines Gewichts auf Kieselgur niedergeschlagenen metallischen Kobalts 1 Stunde lang erhitzt, während man gleichzeitig Kohlenoxyd unter 100 Atmosphären aufpresst. Die Zusammensetzung des so behandelten Dodecydens ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle:

Temperatur	% Dodecylen-1	-2	-3	-4	-5	-6
150°	3	24	25	18	16	13,5
250°	3	15	20	22	21	18,5

Beispiel 3.

Dodecylen-1 wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise mit Eisencarbonyl zusammen erhitzt.

Es ergibt sich dabei die aus der folgenden Zusammenstellung ersichtliche Verschiebung der Doppelbindungen:

Verteilung in Mol-% der Stellung der Doppelbindung zwischen

Temp.	Druck	C ₆ +C ₇	C ₅ +C ₆	C ₄ +C ₅	C ₃ +C ₄	C ₂ +C ₃	C ₁ +C ₂
150°	100 Atm.	4,2 %	5,1 %	5,7 %	8,9 %	17,8 %	58,2 %

Beispiel 4.

Beispiel 4.

Ein zwischen 100 und 160° siedendes Erzeugnis der Hydrierung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff mit folgenden Kennzahlen: Oktanzahl = 3, $d_{20} = 0,731$, OH-Zahl = 13,4, CO-H. = 44,2, Säurezahl = 1,1, Jodzahl = 71,8 und 41 % Absorbierbarem an Phosphorschwefelsäure, wird flüssig mit 3 % eines auf voluminöser Kieselgur aufgetragenen Kobaltkatalysators unter Aufpressen von Kohlenoxyd unter 70 Atmosphären Druck im Laufe von 2 Stunden auf 150° erhitzt. Man hält 2 Stunden auf dieser Temperatur und lässt wiederum 2 Stunden abkühlen. Nach dem Erhitzen haben sich die oben angeführten Konstanten praktisch nicht verändert mit Ausnahme der nach der I.G.-Motor-Methode bestimmten Oktanzahl, die auf 20 gestiegen ist.

Patentanspruch:

Verfahren zum Verschieben der Doppelbindungen in olefinischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen in gerader Kette, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kohlenwasserstoffe der Einwirkung von Metallcarbonylen unter ~~solchen Bedingungen aussetzt, dass die olefinischen Doppelbindungen chemisch nicht verändert werden.~~

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

F. P. H., Farben und Lacke, I. G. Farbenindustrie