

Indwighamfen.

Patent-Abteilung.

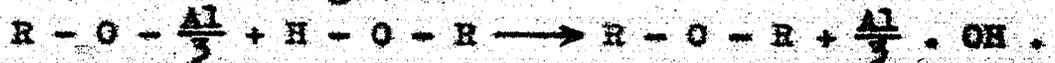
M *is*

J. Schneider
" " Britefisch
" " Fauer
J. Hennrich v. Puchgale
an Patentbüro

Hd./Br./Schu. 18. Dezember 1942. H.

Neuanmeldung: "Verfahren zur Herstellung von Äthern".

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten in Leuna zur Weiterverarbeitung von Alkoholen haben wir eine neue, einfache Art der Herstellung von Äthern aus Alkoholen gefunden. Sie besteht darin, dass man aus Aluminiumalkoholat, ausgehend von Synol- und Oxo-Alkoholen C₆ bis C₁₂, durch Erhitzen mit dem gleichen freien Alkohol in verhältnismässig guter Ausbeute die entsprechenden Äther bekommt. Offenbar ist die dabei sich abspielende Reaktion die folgende:

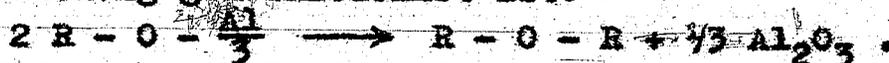


Wir halten diese Arbeitsweise für sehr wichtig, da sie eine wesentliche Verbesserung der technischen Herstellungsmöglichkeiten für Äther bietet.

Wir legen Ihnen anbei einen Vorschlag für eine Anmeldung vor und bitten, uns Ihren Entwurf baldmöglichst zugehen zu lassen.

Wir haben das Verfahren bis jetzt praktisch nur mit Aluminiumalkoholat ausgeführt. Bei Verwendung von Natriumalkoholat verläuft die Reaktion völlig anders, und wir glauben auf Grund dieses Versuches, dass die Metalle mit alkalisch reagierenden Hydroxyden, d.h. die Alkali- und Erdalkalimetalle, nicht dafür in Betracht kommen. Magnesium könnte unter Umständen noch verwendet werden.

Bei unseren Arbeiten haben wir weiter gefunden, dass sich ausser der oben erwähnten Reaktion auch noch eine andere abspielt, die durch die folgende Gleichung gekennzeichnet ist:



Diese Reaktion scheint sich besonders bei phenolartigen Körpern abzuspielen, ebenso bei niedrigen aliphatischen Alkoholen, wofür wir einen Hinweis in der Literatur fanden. Wir sind dabei, auch diese Herstellungsart weiterzuverfolgen, und werden Ihnen gegebenenfalls darüber eine weitere Anmeldung einreichen.

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung

J. Hennrich

Anlage.

Herrn H. Heindel
Herrn F. Bönke
Herrn H. Heindel
Kopie
19.12.42

Durchschlag für:

Durchschlag

-8. Feb. 1943

320000912

~~Marsburg~~
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 13 969 Lu/T
Ludwigshafen/Rh., den 1. Februar 1943

Dr. G. Glend } Kopie 8/11
" Brunde }

Verfahren zur Herstellung von Äthern.

Es wurde gefunden, dass man Äther herstellen kann, indem man Verbindungen aus Hydroxylgruppen enthaltenden organischen Verbindungen und Metallen, deren Hydroxyde mit Wasser keine alkalisch wirkenden Lösungen liefern, mit organischen Verbindungen umsetzt, die freie Hydroxylgruppen enthalten.

Die Hydroxylgruppen enthaltenden Ausgangsstoffe und die Metallverbindungen können den verschiedensten Gruppen organischer Verbindungen angehören. Beispielsweise seien niedrig- und höhermolekulare aliphatische Alkohole mit 4 bis 12, 15 und mehr Kohlenstoffatomen genannt, ferner cyclische Alkohole, z.B. Cyclopentanol oder Cyclohexanol und ihre Alkylabkömmlinge, ferner aromatische Oxyverbindungen, z.B. Mono- und Polyoxybenzole und -naphthaline und ihre Alkylabkömmlinge, weiterhin gemischt aliphatisch-aromatische Verbindungen, wie Benzyl- und Phenyläthylalkohol. Auch mehrwertige Alkohole können für das Verfahren herangezogen werden, z.B. Glykole oder Glycerin. Die genannten Ausgangsstoffe können noch andere Atome oder Gruppen enthalten, beispielsweise Halogenatome, Ketogruppen usw.

Als Metallverbindungen kommen vor allem solche des Aluminiums in Betracht, das auch mit höheren aliphatischen Alkoholen leicht

Alkoholate

Alkoholate liefert. Man kann jedoch auch andere Metallverbindungen verwenden, beispielsweise von Magnesium, Eisen, Mangan, Zink, Cadmium, Blei usw. Dabei kann man entweder nur die Verbindung eines einzigen Metalls oder auch Gemische von verschiedenen Metallverbindungen benutzen.

Man kann die Metallverbindungen der Hydroxylverbindungen entweder mit der gleichen oder mit einer beliebigen anderen Hydroxylverbindung umsetzen, z.B. die Metallverbindung eines niedrigmolekularen aliphatischen Alkohols mit einem höhermolekularen Alkohol, oder die Metallverbindung eines höhermolekularen aliphatischen Alkohols mit einem Phenol, oder ein Metallphenolat mit einem mehrwertigen aliphatischen Alkohol usw.

Im allgemeinen sollen die Stoffe zur Umsetzung als flüssiges Gemisch vorliegen. Wenn die Ausgangsstoffe bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mischbar sind, kann man die Umsetzung ohne Verdünnungsmittel ausführen; man kann aber auch Verdünnungsmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe, zugeben. Besonders wenn die Ausgangsstoffe sich nicht ineinander lösen oder die Einwirkung zu lebhaft ist, empfiehlt es sich, ein Verdünnungsmittel anzuwenden.

Die Umsetzung verläuft im allgemeinen bei erhöhter Temperatur, beispielsweise bei 200°, 300° und höher, doch können manche Verbindungen auch bei niedrigerer Temperatur umgesetzt werden. Um bei leicht flüchtigen Ausgangsstoffen die notwendige Umsetzungstemperatur zu erreichen, kann man erhöhten Druck anwenden. Sind sie weniger flüchtig, so kann man die Umsetzung auch bei gewöhnlichem Druck ausführen. In manchen Fällen ist jedoch auch dabei die Anwendung von Druck vorteilhaft.

Man arbeitet im allgemeinen mit den berechneten Mengen der Ausgangsstoffe, doch kann man, um die Umsetzung einer bestimmten Verbindung möglichst vollständig zu gestalten, den anderen Ausgangsstoff im Überschuss anwenden.

Die Aufarbeitung des Umsetzungsgemischs gestaltet sich in den meisten Fällen dadurch sehr einfach, dass eine unlösliche Metallverbindung ausfällt, die frei von organischen Stoffen ist. Man kann sie abfiltrieren und dann erst die Flüssigkeit aufarbeiten, oder es können nach der Umsetzung zuerst die Reste des noch vorhandenen Alkoholats durch Zugabe von Wasser zersetzt und die dabei entstehenden Metallhydroxyde gemeinsam mit dem bei der Umsetzung entstandenen Niederschlag entfernt werden. Auch kann man das Metall durch Behandeln mit Säuren oder Laugen in lösliche Verbindungen überführen und so entfernen.

Da im allgemeinen die zur Umsetzung gelangenden organischen Metallverbindungen, insbesondere die Aluminiumverbindungen aliphatischer Alkohole, gegen Wasser empfindlich sind, ist es notwendig, die Anwesenheit grösserer Mengen Wasser zu verhindern. Vorteilhaft ist es, auch kleine Mengen Wasser völlig auszuschliessen.

Beispiel 1.

Ein Aluminiumalkoholat, erhalten durch Umsetzung von 5,5-Dimethyl-3-methylhexanol-1 mit Aluminium, wird mit dem gleichen Alkohol umgesetzt. Auf 1000 Teile des Alkoholats werden 950 Teile des reinen Alkohols angewandt. Das flüssige Alkoholat ist mit dem Alkohol mischbar. Das flüssige Gemisch wird 12 Stunden lang in einem Druckgefäss auf 320° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch mit verdünnter Salzsäure behandelt, die ölige Schicht mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter vermindertem Druck de-

stilliert. Dabei werden 870 Teile des aus dem Alkohol gebildeten Äthers erhalten, das sind etwa 50 % der berechneten Menge. Der Äther siedet zwischen 290 und 300°, der Sauerstoffgehalt beträgt 5,5 % (berechnet 5,9 %).

Ausser dem Äther entstehen noch 410 Teile Olefin mit 9 Kohlenstoffatomen und 90 Teile Olefin mit 18 Kohlenstoffatomen. Der Rest (450 Teile) besteht aus unverändertem Ausgangsalcohol und kann erneut umgesetzt werden.

Beispiel 2.

Von n-Hexylalkohol wird durch Umsetzung mit der Hälfte der für die völlige Alkoholatbildung berechneten Menge von angeätztem Aluminium in das Aluminiumalkoholat übergeführt. 2000 Teile des Gemischs werden nun auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene, das Aluminium enthaltende Niederschlag durch Abfiltrieren von den organischen Bestandteilen getrennt. Die letzten Teile werden durch Auswaschen mit Pentan herausgeholt und zu der Flüssigkeit gegeben. Bei der Destillation unter vermindertem Druck werden 1020 Teile Dihexyläther erhalten, was etwa 57 % der berechneten Menge entspricht. Der Äther siedet zwischen 100 bis 110° bei 15 mm Druck. Ferner werden 256 Teile Hexylen, 200 Teile Hexylalkohol, 50 Teile Dodecylen und 225 Teile hochsiedender Rückstand erhalten.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Äthern, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen aus organischen Hydroxylverbindungen und Metallen, deren Hydroxyde mit Wasser keine alkalischen Lösungen liefern, mit organischen Hydroxylverbindungen umsetzt.