

a-Fall

271708 IV d/ 120

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O. Z. 13284

Ludwigshafen a. Rhein, den 3. März 1942. Fr/Va.

## Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.

Es ist bekannt, dass man durch Behandeln von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren, insbesondere von Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems, sauerstoffhaltige Verbindungen, insbesondere Aldehyde oder Ketone oder deren Hydrierungsprodukte erhält.

Es wurde nun gefunden, dass sich diese Umsetzung besonders günstig gestaltet, wenn man die Katalysatoren nicht in metallischer Form, sondern in Form von in organischen Lösungsmitteln löslichen organischen Metallverbindungen anwendet.

Besonders geeignet für diesen Zweck sind beispielsweise die Kobalt-, Nickel- oder Eisensalze von höhermolekularen Fettsäuren, z.B. der Nonylsäure, Laurin- oder Ölsäure oder der entsprechenden verzweigten Fettsäuren, von Fettsäuregemischen natürlicher oder synthetischer Herkunft, z.B. solchen aus der Oxydation von natürlichem Paraffin oder von Kohlenwasserstoffen der Kohlenoxydhydrierung, sowie die Salze von substituierten Fettsäuren, z.B. von Alkoxyfettsäuren, wie *n*-Butoxybuttersäure, oder

von Aryloxyfettsäuren, wie Phenoxybuttersäure, ferner von ganz- oder teilweise hydrierten aromatischen Carbonsäuren, wie der Hexahydrobenzoesäure, hydrierter Phthalsäuren oder der Perhydroanthracenbenzylbenzoesäure, auch von anderen ringförmigen Säuren, z.B. von Naphthensäuren; auch andere metallorganische Verbindungen, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind, z.B. Metallenolate, wie die Metallverbindungen des Acetylacetons, sind geeignet. Auch Mischungen derartiger Verbindungen verschiedener Metalle können angewandt werden.

Die Katalysatoren können in einem besonderen inerten Lösungsmittel, besser jedoch in den für die Umsetzung vorgesehenen Ausgangsstoffen gelöst werden. Als inerte Lösungsmittel kommen beispielsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Äther, wie Tetrahydrofuran, in Betracht.

Neben diesen Metallverbindungen können noch Aktivatoren, z.B. schwer reduzierbare Metalloxyde, angewandt werden. Man kann auch zusätzlich zu den gelösten Katalysatoren noch unlösliche, fest angeordnete Katalysatoren verwenden, beispielsweise auf Träger aufgebrachte Metalle.

Die Katalysatormenge kann sehr klein gewählt werden; im allgemeinen genügt es, die gelöste Metallverbindung in einer Menge anzuwenden, die etwa 0,1 - 0,5 % des wirksamen Metalls, bezogen auf die eingesetzte Menge des Olefins, entspricht. Es können auch größere Mengen angewandt werden.

Das Verfahren eignet sich besonders für die Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen aus verflüssigten, flüssigen oder festen

festen Kohlenwasserstoffen mit olefinischen Doppelbindungen. Man kann auch von Mischungen verschiedener Olefine ausgehen, beispielsweise von den beim Kracken von Kohlenwasserstoffölen entstehenden Olefingemischen oder Anteilen davon, oder den bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff entstehenden Olefingemischen. Die Olefine können im Gemisch mit gesättigten Kohlenwasserstoffen angewandt werden.

Die für die Umsetzung geeigneten Temperaturen liegen für die Herstellung von Aldehyden aus olefinischen Kohlenwasserstoffen im allgemeinen zwischen etwa 80 und 200°, am besten zwischen 120 und 150°. Unterhalb von 80° gehen die Umsätze stark zurück; oberhalb etwa 200° bilden sich in zunehmendem Maße Alkohole oder, bei noch weiterer Steigerung der Temperatur, gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Das Verfahren wird zweckmäßig unter einem Druck von 50 Atmosphären bis zu 400 Atmosphären und darüber ausgeführt. Vorteilhaft arbeitet man bei einem Druck zwischen etwa 100 und 300 Atmosphären, wobei sich der Druckbereich von etwa 150 bis 300 Atmosphären als besonders geeignet erwiesen hat. Die Umsetzung kann diskontinuierlich ausgeführt werden, beispielsweise indem man die Lösung des Katalysators im Ausgangsstoff in Rührdruckgefäßen oder in Drehbomben mit Kohlenoxyd und Wasserstoff behandelt. Da sich Kohlenoxyd und Wasserstoff bei der Bildung von Aldehyden oder Ketonen in gleichmolekularem Verhältnis an der Umsetzung beteiligen, wendet man zweckmäßig Gase an, die Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 enthalten. Die Umsetzung gelingt auch,

wenn

wenn einer dieser Stoffe im Überschuss ist.

Die Anwendung gelöster Katalysatoren erleichtert besonders das Arbeiten im fortlaufenden Betrieb. Beispielsweise kann man eine Lösung des Katalysators im Ausgangsstoff durch einen mit Füllkörpern beschickten Turm rieseln lassen und ein Gemisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff im Gleich- oder Gegenstrom, zweckmäßig im Kreislauf, hindurchführen. Um eine möglichst innige Berührung der Umsetzungsteilnehmer zu bewirken, kann man das Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch durch poröse Platten oder Düsen fein verteilt in die Lösung pressen.

~~Durch die Verwendung gelöster Katalysatoren wird gegen-~~  
über der Verwendung metallischer fester Katalysatoren das Einbringen des Katalysators ausserordentlich erleichtert. Ferner gelingt es so, sehr einfach, die Umsetzungsbedingungen konstant zu halten, da die Aktivität des Katalysators gleichbleibt, während die metallischen Katalysatoren nach und nach in ihrer Aktivität nachlassen.

#### Beispiel 1.

In einem 3 Liter-Rührdruckgefäß presst man zu etwa 1 kg Diisobutylen, in dem etwa 1 Gewichtsprozent hexahydrobenzoesaures Kobalt gelöst ist, bei 120° ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 bis zu einem Höchstdruck von 200 Atmosphären auf. Man presst unter Aufrechterhaltung dieses Drucks so lange frisches Gasgemisch nach, bis nichts mehr aufgenommen wird. Insgesamt werden 21 Mol des Gasgemisches aufgenommen. Man lässt abkühlen, entspannt und destilliert, wobei man ein Gemisch

Gemisch von Aldehyden und Ketonen erhält. 90 % des eingesetzten Olefins werden so in Form von sauerstoffhaltigen Verbindungen gewonnen.

#### Beispiel 2.

In einem Rührdruckgefäß von 3 Litern presst man zu 1150 g eines Synthese-Benzins (Kp. 100 - 150°), das im wesentlichen aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 8 - 9 Kohlenstoffatomen besteht, 67 % Olefin enthält und in dem 0,5 % hexahydrobenzoesaures Kobalt gelöst sind, bei 150° ein Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch (Molverhältnis 1 : 1) unter 150 Atmosphären Druck, bis nichts mehr aufgenommen wird. Insgesamt werden 15 Mol des Gasmischs aufgenommen. Die so entstandenen Aldehyde und Ketone werden nach dem Abdestillieren aus dem Umsetzungsgemisch bei 180° unter 200 Atmosphären Druck katalytisch hydriert. Man erhält so in 77 %iger Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte Olefin, primäre und sekundäre Alkohole.

#### Beispiel 3.

In einer Rollbombe presst man zu 157 Gewichtsteilen Diisobutylen, in dem 1 % naphthensaures Kobalt gelöst ist, bei 120° ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Vol. Verhältnis 1 : 1 bis zu einem Höchstdruck von 200 Atmosphären, bis nichts mehr aufgenommen wird. Insgesamt werden etwa 45 Gewichtsteile des Gasmischs aufgenommen. Von dem eingesetzten Olefin werden so 83 % in Aldehyde und Ketone übergeführt.

Patentanspruch:

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, insbesondere von Aldehyden und Ketonen und gegebenenfalls von Alkoholen, durch Behandeln von Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man hier als Katalysatoren organische, in organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindungen der Katalysatormetalle verwendet.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. *Heldermann* ppa. *Klöpper*