

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

7. 73 190 IV. d. / 120

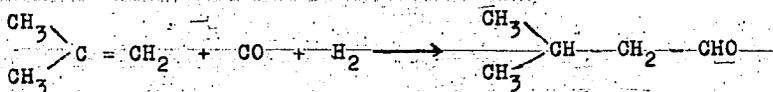
Unser Zeichen: O.Z.13669Ludwigshafen a. Rhein, den 17. September 1942.
Fr/Va.Verfahren zur Herstellung verzweigter aliphatischer Verbindungen.

Es ist bekannt, olefinische Verbindungen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur umzusetzen, wobei in erster Linie unter Anlagerung eines Formylrestes und eines Wasserstoffatoms an die olefinische Doppelbindung Aldehyde entstehen. Geht man von Olefinen aus, die unsymmetrisch aufgebaut sind, in denen also die Doppelbindung das Molekül nicht in zwei gleichartige Reste trennt, so ist die Bildung zweier isomerer Aldehyde zu erwarten. Tatsächlich ist auch bei der Umsetzung von Propylen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff die Bildung von n-Butyraldehyd und iso-Butyraldehyd und bei der des Penten-2 die des 2-Methylvaleraldehyds und des 2-Äthylbutyraldehyds beschrieben worden.

Es wurde nun gefunden, dass die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an die olefinische Doppelbindung nur in einer Richtung verläuft, wenn man solche olefinische Verbindungen als Ausgangsstoffe verwendet, in denen das eine doppelt gebundene C-Atom überhaupt kein Wasserstoffatom, das andere

jedoch

jedoch noch mindestens ein Wasserstoffatom trägt. Bei derartigen olefinischen Verbindungen lagert sich der Formylrest ausschließlich an das noch mindestens ein Wasserstoffatom tragende Kohlenstoffatom an, während ein Wasserstoffatom an das bisher wasserstofffreie Kohlenstoffatom tritt. Es entsteht daher bei Verwendung derartiger Ausgangsstoffe nicht ein Gemisch zweier Strukturisomere, sondern ein einheitliches Erzeugnis. Am Beispiel des Isobutylens sei dies an nachstehender Gleichung erläutert:



~~Als Ausgangsstoffe kann man beispielsweise Isobutylen, Trimethyläthylen sowie deren Homologe oder auch Mischungen aus derartigen Olefinen verwenden. Die Olefine können mit inerten Lösungsmitteln verdünnt angewandt werden, beispielsweise in Form von Gemischen mit den entsprechenden Paraffinkohlenwasserstoffen, wie man sie z.B. bei der unvollständigen Dehydrierung von Paraffinkohlenwasserstoffen erhält.~~

Durch Hydrierung der bei der Umsetzung der Olefine mit Kohlenoxyd und Wasserstoff erhaltenen Aldehyde gelangt man zu primären Alkoholen. Als Katalysatoren eignen sich hierfür sowohl die für die Kohlenoxyd-Wasserstoff-Anlagerung geeigneten Katalysatoren, insbesondere die Metalle der 8. Gruppe, als auch andere Hydrierungskatalysatoren. Durch Hydrierung unter sehr energischen Bedingungen kann man die Aldehyde bis zu den

Kohlenwasserstoffen

Kohlenwasserstoffen reduzieren, die gegenüber den Ausgangs-
olefinen ein Kohlenstoffatom mehr enthalten und, wenn man nicht
von α -Olefinen ausgeht, stärker verzweigt sind als die Ausgangs-
stoffe. Aus Trimethyläthylen gelangt man so beispielsweise zum
2,3-Dimethylbutan. Verzweigte Kohlenwasserstoffe kann man auch
so herstellen, dass man die durch Hydrierung der Kohlenoxyd-
Wasserstoff-Anlagerungserzeugnisse erhaltenen Alkohole dehydra-
tisiert. Die so entstehenden Olefine können erneut mit Kohlen-
oxyd und Wasserstoff umgesetzt, und die so erhaltenen Aldehyde
in der oben angegebenen Weise zu Kohlenwasserstoff weiterver-
arbeitet werden.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile
sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

1180 Teile Isobutylene werden in einem Rollautoklaven,
in Gegenwart von 30 Teilen eines auf Kieselgur niedergeschlagenen
Kobaltkatalysators (30 % Co-Gehalt) bei 100° mit einem Kohlenoxyd-
Wasserstoffgemisch vom Volumenverhältnis 1 : 1 unter 150 Atmo-
sphären Druck so lange behandelt, bis kein Kohlenoxyd-Wasserstoff-
gemisch mehr aufgenommen wird. Man entspannt und behandelt das
Reaktionsgemisch mit Wasserstoff unter 200 Atmosphären Druck
in Gegenwart des gleichen Katalysators bei 180° , bis kein Wasser-
stoff mehr aufgenommen wird. Man erhält 1660 Teile eines alkohol-
haltigen Reaktionsgemisches. Bei der fraktionierten Destillation
erhält man in 81,3 %iger Ausbeute eine zwischen 129 und 131°
siedende Fraktion, die reines 3-Methylbutanol-1 ist. Der Rest
siedet höher, er besteht offenbar aus Alkoholen, die Hydrierungs-
erzeugnisse von Verbindungen sind, die durch Weiterkondensation

des

des primär entstandenen Aldehyds gebildet worden sind. 2,2,2-Trimethyläthanol (Kp. = 113°) lässt sich im Umsetzungserzeugnis auch nicht in geringen Mengen feststellen.

Beispiel 2.

300 Teile Trimethyläthylen werden in einem Autoklaven in Gegenwart von 2 Teilen des in Beispiel 1 verwendeten Katalysators bei 100° mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch vom Volumenverhältnis 1 : 1 unter 150 Atmosphären Druck behandelt, bis nichts mehr aufgenommen wird. Man hydriert dann in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise mit dem gleichen Katalysator und erhält so 404 Teile eines alkoholhaltigen Reaktionsgemisches. Bei der Destillation erhält man in 60 %iger Ausbeute das zwischen 149 und 151° siedende 2,3-Dimethylbutanol-1. Das isomere 2,2-Dimethylbutanol-1 (Kp. = 135°) wird auch nicht in kleinen Mengen gebildet.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von verzweigten aliphatischen Verbindungen durch Umsetzen von olefinischen Verbindungen mit Kohlenoxyd- und Wasserstoff unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls Hydrierung der Erzeugnisse, dadurch gekennzeichnet, dass man solche Olefine als Ausgangsstoffe verwendet, in denen das eine doppelt gebundene Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom und das andere noch mindestens ein Wasserstoffatom trägt.