

Oberhausen-Holteln, den 26. Januar 1942

Verfahren zur Herstellung von als Lösungs- bzw.  
Weichmachungsmittel dienenden Äthern.

Die in rasch steigendem Masse benutzten organischen Lösungs- bzw. Weichmachungsmittel, unter denen Äther eine wesentliche Rolle spielen, werden aus den verschiedensten Quellen gewonnen. Es hat sich jedoch ergeben, dass bisher technisch befriedigende Methoden für die Erzeugung sauerstoffhaltiger Derivate aliphatischer Kohlenwasserstoffe, die für den Aufbau von Äthern verwandt werden, nicht in dem gewünschten Umfang zur Verfügung stehen, so dass eine Reihe von Äthern, deren besondere Eignung seit langem feststeht, noch nicht oder wenigstens nicht in dem gewünschten Masse in die Technik eingeführt werden konnte. Weiter stösst die Erzeugung der benötigten grossen Mengen solcher Lösungs- bzw. Weichmachungsmittel aus dem Grunde auf Schwierigkeiten, dass im Hinblick auf den Verwendungszweck ein besonders hoher Reinheitsgrad gefordert wird. Es besteht demnach gerade auf diesem Gebiet ein besonderer Bedarf an neuen Verfahren für die Herstellung der benötigten Mengen genügend reiner Produkte.

Die für die Herstellung von Äthern benötigten Alkohole, sind u.a. durch direkte Reduktion von Oxoverbindungen gewonnen worden. So wird nach ~~Beilsteins Handbuch der organischen~~ Chemie, IV. Auflage, 1918, Band 1, Seite 629, Zeile 3 - 1 von unten, z.B. Propionaldehyd durch Überleiten über reduziertes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 102 bis 145° in glatter Reaktion in Propylalkohol übergeführt. Für die Herstellung von höheren Alkoholen aus entsprechenden Aldehyden bzw. Ketonen werden im allgemeinen Temperaturen um 150° angewendet, die man gegebenenfalls bis zu 200° ansteigen lässt. Die Herstellung von Äthern erfolgt bekanntlich durch Erwärmen von Alkoholen mit Säure. So wird insbesondere die Herstellung von Äthern der niedrigst siedenden Alkohole mit konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt, vgl. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, IV. Auflage, Band 1, Seite 314, letzter Absatz. Die Herstellung von Äthern erfolgt auch durch Umsetzung von Halogeniden mit

Alkoholen oder Alkoholaten, wie sie z.B. in Houben, "Die Methoden der organischen Chemie", Band 3, Seite 139, Absatz 2 und Seite 140, Absatz 5, beschrieben ist. Auch lässt sich die Ätherbildung in bekannter Weise durch Umsetzung von Alkoholaten mit Dialkylsulfaten durchführen, vgl. a.a.O. Seite 150, Absatz 1. Als Äther sind auch die Acetale anzusprechen, die nach Houben, a.a.O., Seite 564, Absatz 3, bei hoher Temperatur, insbesondere unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel, aus Aldehyden und ihren Alkoholaten mit überschüssigen Alkoholen gebildet werden. Diese können nach E.I. Salmi, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Bd. 71, Seite 1803, des weiteren in technisch verwendbarer Weise aus den Komponenten durch Entfernung des Reaktionswassers mittels azeotroper Destillation unter Verwendung von kleinen Katalysatormengen, z.B. p-Toluolsulfosäure, hergestellt werden.

Es wurde nun erkannt, dass für die Herstellung von Äthern, die als Lösungs- und Weichmachungsmittel dienen sollen, in der vorstehend genannten Weise sich besonders Alkohole eignen, die entweder durch direkte katalytische Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf 1 C-Atom weniger enthaltende Olefine gewonnen sind oder durch anschließende Reduktion der bei der katalytischen Wassergas-einwirkung auf Olefine gebildeten Oxoprodukte erhalten werden. Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine entstehen bei Temperaturen zwischen rund 50° und 200° und Drucken von rund 50 at. und darüber in Gegenwart von Kontakten, die als wirksame Substanz Fe, Ni oder Co und als aktivierende Zusätze Thorium-, Magnesium- oder Aluminiumoxyd enthalten und gegebenenfalls auf Trägern, wie Kieselgur, aufgetragen sind, Gemische von Oxoverbindungen, vornehmlich Aldehyde, die durch Abspaltung der Carbonylgruppe und des Wasserstoffs durch die Ausgangsolefine in verzweigter oder unverzweigter Stellung erhalten sind. Diese Oxoverbindungen können in der bereits angeführten Weise abschliessend durch Reduktion in Alkohole übergeführt werden. Die Herstellung von Alkoholen, die als Komponente zum Aufbau von Äthern Verwendung finden, kann aber auch

unmittelbar durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine in Gegenwart der angeführten Kontakte stattfinden. Hierfür ist es erforderlich, dass unter Benutzung der jeweils gleichen Kontakte höhere Temperaturen als zur Herstellung der Oxoverbindungen verwandt werden.

Für die Herstellung der als Ausgangsstoffe zu verwendenden Alkohole dienen vornehmlich Olefine und olefinhaltige Gemische aus der CO-Hydrierung bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck. Da die hierbei erhaltenen Erzeugnisse im Zustand hoher Reinheit anfallen, so eröffnet das erfindungsgemässe Verfahren bei Verwendung dieser Ausgangsstoffe eine praktisch unerschöpfliche Quelle für die Erzeugung von Lösungsmitteln beliebigen Reinheitsgrades.

Das Verfahren ist von besonderer Bedeutung, da es zum ersten Mal die grosstechnische Herstellung einer beliebigen Zahl von Äthern in genügenden Mengen und mit hohem Reinheitsgrad ermöglicht. Es sind z.B. seit langem die vorzüglichen Lösungseigenschaften von Propyläther, n-Butyläther und iso-Butyläther bekannt. Bisher konnte die Lösbarkeit dieser Äther auch nicht annähernd technisch nutzbar gemacht werden, da es an brauchbaren Herstellungsmethoden für hinreichende Mengen dieses Lösungsmittels fehlte, so dass durch das Verfahren eine empfindliche Lücke auf dem Gebiete der Lösungsmittel geschlossen wird.

Eine weitere Bedeutung kommt dem Verfahren insbesondere zu, als die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine sowohl in unverzweigter, als auch in verzweigter Stellung erfolgt, so dass die Basis für die Gewinnung von als Lösungs- und Weichmachungsmittel geeigneten Äthern wesentlich erleichtert wird.

#### Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von als Lösungs- und Weichmachungsmittel dienenden Äthern, dadurch gekennzeichnet, dass Alkohole, die entweder durch direkte katalytische Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf 1 C-Atom weniger enthaltende Olefine er-

halten sind oder durch anschliessende Reduktion der bei der katalytischen Wassergasanlagerung an Olefine gebildeten Oxoprodukte gewonnen sind, in an sich oekannter Weise durch Erhitzen miteinander veräthert werden bzw. dass Äther in der angegebenen Weise unter Verwendung nur einer aus der katalytischen Wassergasanlagerung an Olefine hergeleiteten Komponente hergestellt werden.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT