

Oberhausen-Holten, den 23. September 1939

3439 - 30/501 - 41

Herrn Prof. Dr. Martius.

betr.: Überführung von höhermolekularen Alkoholen
in höhermolekulare Fettsäuren.

In der Anlage werden überreicht

- 1.) Ergebnisse der Nachforschung über die Arbeiten auf dem Gebiete der Überführung von höhermolekularen Alkoholen in höhermolekulare Fettsäuren.
- 2.) Ergebnisse der Nachforschung über die Oxydation von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen zu Fettsäuren.

3 Anlagen.

1751

I. Herstellung höhermolekularer Fettsäuren aus
höhermolekularen Alkoholen.

Die Überführung von höhermolekularen Alkoholen in
höhermolekulare Fettsäuren stützt sich auf folgende Methoden:

- 1.) Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Alkohole in Gegen-
wart von Katalysatoren.

In Abwandlung dieses Verfahrens kann direkt von Olefinen
ausgegangen werden.

- 2.) Oxydation der Alkohole mit O_2 oder O_2 -haltigen Gasen,
gegebenenfalls in Gegenwart von Sauerstoffüberträgern
wie Alkalien, Metalloxyden wie CuO , oder Chromschwefel-
säure.

- 3.) Oxydation der Alkohole mittels CO_2 bzw. Wasserdampf.

- 4.) Elektrolytische Oxydation.

1. Überführung von Alkoholen mit CO .

Verfahren von du Pont de Nemours & Co.

Das grundlegende Verfahren ist im Am. Patent 1 946 258
enthalten.

Nach diesem werden aus einwertigen gesättigten Alkoho-
len und CO in der Dampfphase bei etwa über 300° und 25 bis
900, vorteilhaft 350 bis 700 at, durch Überleiten über be-
stimmte Katalysatoren, gegebenenfalls auf Trägern wie aktiver
Kohle, Fullererde, Bimsstein, oder in Gegenwart inerter
Gase gesättigtereinbasische Carbonsäuren oder ihre Ester her-
gestellt.

453

- 2 -

Statt der Alkohole können Derivate mit hydrolysierbarer Alkoxygruppe wie Ather oder Ester verwendet werden. Als Katt. werden nach diesem Patent die komplexen Silicosäuren von Metallen der Gruppe VI A des per. S. wie Silicowolfransäure, -molybdänsäure oder -uransäure, gegebenenfalls in Gegenwart von CrO_3 , verwandt.

Als Ausgangsstoff wird in diesem Patent u.a. Oktylalkohol genannt.

Nach einer Reihe von weiteren Patenten der gleichen Firma wird die angegebene Umsetzung in Gegenwart anderer Katalysatoren durchgeführt. Die nach diesen Patenten zu verwendenden Katt. sind nachstehend genannt:

Am. Patent 1 946 257

Halogenide wie Chloride, Bromide oder Jodide und/oder Sulfate eines Elementes der 2. Gruppe des per.S. wie Zn, Cd, Mg oder von Mn.

Am. Patent 1 946 259

Vorgenannte Halogenide in Verbindung mit Halogenwasserstoff wie HCl.

Am. Patent 1 946 256

Aktive Kohle und flüchtige Halogenide wie: HCl, HBr, HJ oder auch

CH_3Cl , CH_3Br , CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, NH_4Cl , NH_4J und Chloramine,

gegebenenfalls zusammen mit festen sauren Katt. wie Phosphor-, Arsen-, Bor- und Silicosäuren-komplexer Art.

Am. Patent 1 946 255

Verwendung der Katalysatoren nach dem vorstehenden Patent in Abwesenheit aktiver Kohle.

Am. Patent 1 946 254

Im Falle des obigen Patentes werden als Ausgangsstoffe Verbindungen wie Alkyläther, Alkylester, Alkylamine

- 3 -

und Alkylhalogenide, die durch Hydrolyse in Alkohole übergehen, und als Katt. anorganische flüchtige Säuren, vor allem die Halogenwasserstoffe und besonders HCl, die auch in situ z.B. aus Cl₂ und Wasserdampf gebildet werden können, verwendet.

(Sämtliche vorgenannten Patente ref. C 34.I.3121)

Am. Patent 1 979 449

Aktive Kohle als Katalysator.

Am. Patent 1 979 450

Aktive Kohle, die durch Stoffe mit titrierbaren H₂-Ionen wie Phosphorsäure, Arsensäure oder z.B. saures Calciumphosphat aktiviert, nicht aber getränkt oder überzogen ist.

Am. Patent 1 979 518

Aktive Kohle, die durch Zugabe von Oxyden von Metallen der Gruppen IVa, Va und VIa des per. S. wie Ti, Zr, V, Cr und W aktiviert ist.

Am. Patent 1 979 519

Aktive Kohle, die durch Zugabe von nicht reduzierbaren und nicht flüchtigen sauren Oxyden von Elementen der Gruppen IVb, Vb und VIb des per. S. wie As, Si, P, Se aktiviert ist.

(Sämtliche vorgenannten Patente ref. C 1935.I.2086)

Am. Patent 2 019 754

Gas absorbierende Oxyde von Al, Si, Mg, Ti, Zr, W oder Stoffe ähnlicher Form und Eigenschaften.

Am. Patent 2 021 127

Einfache Säuren aus H, O und einem Metall der Gruppe VIa des per. S. wie Cr, W, Mo, z.B. H₂CrO₄, H₂CrO₇, H₂MoO₄, H₂WO₄.

Am. Patent 2 020 689

454

Am. Patent 2 020 689

Aktive Kohle und CCl_4 .

(Sämtliche vorgenannten Patente ref. C 36.I.1505)

Am. Patent 2 025 676 (referiert C 36.I.2828)

Am. Patent 2 025 677 " " "

Halogenierte aliphatische Carbonsäuren und aliphatische Säurehalogenide, gegebenenfalls in Gegenwart von aktiver Kohle.

Nach E.P. 478 246 (referiert C 38.I.3110)

findet die Umsetzung von Alkoholen in flüssiger Phase, vorteilhaft bei 180 bis 240°C, in Abwesenheit von Wasser oder in der Dampfphase in Gegenwart von Wasserdampf mit B-Halogeniden, vorteilhaft BF_3 , als Beschleuniger statt.

Nach E.P. 498 398 (referiert C 39.I.2678)

wird als Ausgangsstoff Olefin benutzt.

In Abwandlung der obengenannten Verfahren werden nach den am. Patenten

2 033 161 (1) (referiert C 36.I.4804)

2 089 903 (2) (" " C 37.II.3233)

aliphatische Carbonsäuren durch katalytische Anlagerung von Wasser und CO an Olefine bei ca. 325° und 700 at hergestellt.

Nach 1 werden Apparate verwandt, die an den inneren Oberflächen, die mit den Reaktionsgasen in Berührung kommen, mit Metall oder einer Legierung mit mindestens 90% Ag belegt sind.

Nach 2 werden Metalle mit mindestens 90% Th verwandt.

In beiden Fällen wird zweckmässig in Abwesenheit von O_2 gearbeitet.

Nach Am. Patent 2 015 065 (referiert C 36.I.1310)

wird die Behandlung des Gemisches von Olefinen,

950

Wasserdampf und CO in Gegenwart von Säuren des P, B, As durchgeführt, die auf aktiver Kohle niederschlagen sind.

Nach dem E.P. 312 345 (referiert C 30.I.1535)

der gleichen Firma findet die Umwandlung von primären Alkoholen in Ester unter den genannten Bedingungen in Gegenwart von ~~Kat.~~ ^{Metallen} statt, die aus Cu und einem oder mehreren schwer reduzierbaren Oxyden besonders der 2. Gruppe bestehen. Verwandt wird z.B. Cu, MgO, MnO₂ oder Cu mit den Oxyden des Cr oder der seltenen Erden.

Verfahren anderer Autoren.

Nach den Veröffentlichungen von D.V.N. Hardy Journ. Soc. Chem. London 1934, 1335-40; 1936, 358-62, 362-64.

(referiert C 35.II.1534; 36.II.3660/1)

werden aliphatische Säuren durch Behandlung von Alkoholen und Olefinen unter Druck mit CO und Wasserdampf in Gegenwart von H₃PO₄ hergestellt.

Nach dem E.P. 337 053 der British Celanese Ltd.u. Walter Bader (referiert C 31.I.685)

erhält man aliphatische Säuren und deren Ester durch Einwirkung von CO auf ein Gemisch eines Alkoholes und eines sauren Katalysators, z.B. einer anorganischen Säure, die evtl. organische Gruppen enthält, oder eines sauren Salzes einer anorganischen Säure bei 200 bis 450° und 100 bis 300 at CO-Druck (im Referat einzig durch Herstellung von Essigsäure und Essigsäuremethylester erläutert).

Nach dem e.P. 490 544 von H. Dreyfus (referiert C 38.II.3608)

entstehen aliphatische Säuren aus CO und aliphatischen Alkoholen bei 300 bis 350°C und 150 at unter Zusatz einer N-Verbindung einer Sauerstoffsäure des P, z.B. Ammoniumphosphat.

(456)

- 6 -

Alkohole
2. Oxydation von aliphatischen Säuren mit
O₂ bzw. O₂-haltigen Stoffen.

Nach D.B. Keyes u. Mitarbeitern

Ind. Eng. Chem. 21, 1227/31, 23, 562/63, 1250/53; 24, 924/26.
C 30.I.1453; 32.I.208, 1511; 33.I.404

werden Alkohole in Gegenwart oder Abwesenheit von
Katt. mit O₂ zu Säuren oxydiert.

Nach dem E.P. 341 031 von H. Breyfus (referiert C 31.I.2934

werden aliphatische Säuren aus Alkoholen mit O₂-
haltigen Gasen in Gegenwart von Katalysatoren bei
Temperaturen von 150 bis 400°, besonders 200 bis
350°, erhalten. Als Katt. dienen Metalloxyde,
-hydroxyde oder -carbonate mit Ausnahme der Alkalien
und Erdalkalien, z.B. Oxyde des Cu, Fe, Co, Zn, U
oder Ti, die evtl. auf Kieselgur, Bimsstein usw.
niedergeschlagen werden (im Referat einzig an der
Herstellung von Essigsäure erläutert).

Nach dem D.R.P. 503 009 der I.G. (referiert C 1930.II.2572

erhält man Salze organischer Säuren sowie Ketone
und sekundäre Alkohole aus primären Alkoholen
bei hohen Temperaturen und gegebenenfalls hohen
Drücken durch Sauerstoffeinwirkung unter Verwendung
von Oxyden, Hydroxyden, Carbonaten der Alkalien
oder Erdalkalien in Gegenwart wasserabspaltender
Stoffe. n-Butylalkohol liefert gleiche Teile
n-Buttersäure und Octylsäure und die bei 225°
siedende Äthyl-n-butyllessigsäure.

Nach den Am. Patenten 1 856 263 (referiert C 32.II.3014)

1 926 059 " C 33.II.3480

1 934 648 " C 34. I.766

der Dow Chemical Co.

liefern aliphatische Alkohole beim Erhitzen mit
Alkalihydroxyden auf mehr als 300° und 100 at

95

aliphatische Säuren. Octanol liefert mit KOH
Zulfiunocaprylat.

D.J. Hale u. W. S. Haldeman stellen nach den
E.P. 287 064 (referiert C. 29.II.2102)
Am.P. 1 868 704 " C. 33.II.3327
Am. P.1 951 280 " C. 34.II.668
F.P. 650 771 " C. 29. I.2469

organische Säuren aus primären aliphatischen
Alkoholen, die unter 350° sieden, in der Dampfphase
her. Hierbei erfolgt zunächst eine Dehydrierung zum
Aldehyd, der durch Oxydation mittels reduzierter
Metalle wie Cu und Metalloxyden wie CuO bei Tempera-
turen zwischen 280 und 350°C in Säure übergeführt
wird (Erläuterung des Verfahrens bei der Herstellung
von Essigsäure).

S.B. Hunt u. A.A. Wels (referiert C. 25.II.1797)
Am. Patent 1 541 545

führen die Oxydation eines Gemisches von sekundären
Alkoholen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus
Petroleum in Dampfform mit Luft und Wasserdampf über
einen Cu-haltigen erhitzten Katalysator durch.

Olwerke Stern-Sonneborn u. H. Vogel (referiert C. 26.II.2113)
E.P. 254 376 und

H. Vogel (referiert C. 27. I.2788)
Am. Patent 1 621 143

beschreiben die elektrische Behandlung von C-Ver-
bindungen in Gegenwart von Gasen. Die Verfahren
dienen u.a. der Herstellung von Fettsäuren durch
Oxydation von Paraffinöl bzw. der Behandlung von
Alkoholen.

E.B. Maxted, B.C. Coke (referiert C. 28.I.1712)
E.P. 238 033

bewirken die Oxydation von Alkoholen und Aldehyden

in Dampfform durch Überleiten mit O_2 -haltigen Gasen über auf 280 bis 300° erhitztes Metallvanadat.

Nach L. Semichon u. M. Flansy (referiert C. 32.II.3859)
Compt.Rend. 195, 254/56

werden die normalprimären Alkohole mit 1 bis 7 C-Atomen mit Chromschwefelsäure vollständig zu den entsprechenden Säuren oxydiert.

3.) Oxydation mittels CO_2 bzw. H_2O .

Nach dem D.R.P. 565 476 (referiert C. 33.II.781)
von S. Goldschmidt, P. Askenasy u. H. Grimm

werden Carbonsäuren aus Alkoholen oder Aldehyden erhalten, indem die Dämpfe bei erhöhter Temperatur, jedoch zweckmässig unter 400°C, mit Wasserdampf über dehydrierende Katalysatoren geleitet werden. Die Katalysatoren enthalten beispielsweise Cu oder Cr bzw. beide.

Nach Rubinstein und Mitarbeitern (referiert C. 38.I.3608/9)
Wiss. Ber. d. Moskauer Staatsuniv. 6, 287/97, 299/305, 307/320
Chem. J. Ser. B., Journ. ang. Chemie 10, 888/99

(referiert C. 38.I.3764)

wird die katalytische Oxydation organischer Verbindungen durch CO_2 durchgeführt. Die Oxydation von Isocamylalkohol gab bessere Ausbeuten mit CO_2 als mit O_2 . Als Katt. dienten V_2O_5 oder $Sn(VO_3)_4$ und ausserdem U_3O_8 . Der Anteil an Aldehyd überwiegt gegenüber dem an Säure.

4.) Elektrolytische Oxydation von Alkoholen.

T. Kurenniemi u. E. Tommila (referiert C. 37.II.205)
Suomen Kemistilehti 9B, 25 - 26

führen die elektrolytische Oxydation von Alkoholen und Aldehyden in alkalischer Lösung durch. Die anodische Oxydation von Propylaldehyd, Isopropyl-, Propyl- und Butylalkohole, liefert grosse Mengen der entsprechenden Säuren.