

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

J/F. 1309

Krefeld-Uerdingen, den 8.9.1942

BAG Target

3414 30/4.17
Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten.

Es wurde bereits vorgeschlagen, Äther, die mindestens eine mit einem Äthersauerstoffatom verbundene Methylengruppe und in α -Stellung zu dieser eine acidifizierende Gruppe enthalten, in flüssiger Phase bei erhöhten Temperaturen und in Gegenwart üblicher Oxydationsbeschleuniger mit Sauerstoff oder molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasen zu Carbonsäuren neben Alkoholen und gegebenenfalls Estern hieraus zu oxydieren.

Es wurde nun gefunden, dass man auch aus jenen Äthern, die keine acidifizierende Gruppe enthalten, auf dieselbe Weise wertvolle Oxydationsprodukte erhält. Als solche Äther seien die geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Äther genannt, die bei der erfindungsgemässen Oxydation die entsprechenden Alkohole und Carbonsäuren, bzw. Ester hieraus liefern, insb. aber ringförmige Äther, die die entsprechenden Lactone geben.

Die Oxydation wird mit Sauerstoff oder molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasen, insb. Luft, vorzugsweise in flüssiger Phase und bei erhöhter Temperatur, durchgeführt. Besonders zweckmässig ist es, Katalysatoren, namentlich Schwermetalle, wie Cobalt, Mangan, Vanadin oder deren Verbindungen, vor allem aber deren im Reaktionsgemisch lösliche Salze, wie z.B. die Naphthenate, Palmitate, Stearate mit zu verwenden. U.U. ist erhöhter Druck von Vorteil. Im Verlauf der Reaktion entstehen häufig aus den gebildeten Carbonsäuren und Alkoholen unter Wasserabspaltung die entsprechenden Ester. Bei kontinuierlicher Ausführung des Verfahrens ist zweckmässig, das gebildete Wasser ständig zu entfernen.

Es ist zwar bekannt, dass Äther unter Peroxydbildung leicht Sauerstoff anlagern. Diese, weil leicht zu Explosionen führende, unerwünschte Reaktion wird bei vorliegendem Verfahren durch die vorstehend erwähnten, im Reaktionsgemisch löslichen Katalysatoren weitestgehend zurückgedrängt.

Beispiel 1.

1 kg Di-n-butyläther wird 6 Stunden lang bei 128° mit einem Luftstrom von 50 L/Std. unter Normaldruck behandelt. Beim Destillieren des Ansatzes gewinnt man neben unverändertem Äther 285 g eines Oxydationsproduktes mit der Säurezahl 51, der Verseifungszahl 435, bestehend der Hauptsache nach aus Buttersäurebutylester.

Beispiel 2.

Durch eine Lösung von 10 g Cobaltnaphthenat in 3 kg Tetrahydrofuran wird bei 7,5 Atmosphären und 120° ein Luftstrom von 150 L/Std. geblasen. Nach 20 Stunden wird das Rohr entleert und der Ansatz destilliert. Anfangs geht ein Äther-Wasser-Gemisch über, das sich bei Zugabe von Salzen leicht trennt. Danach erhält man 750 g Butyrolacton. Als Destillationsrückstand fallen 130 g eines gummiartigen Produktes an, das eine Verseifungszahl von 410 besitzt und das aus Polyestern bestehen dürfte.

Beispiel 3.

3 kg Tetrahydrofuran werden ohne Zusatz von Katalysatoren 5 Stunden lang in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise mit Luft behandelt. Es werden 250 g Butyrolacton und 40 g Destillationsrückstand neben unverändertem Tetrahydrofuran und Wasser erhalten.

Beispiel 4.

400 Gewichtsteile Tetrahydrofuran werden während 14 Stunden im stehenden Rohr bei 120° und 10 Atmosphären mit 0,375 Gewichtsteilen Cobaltnaphthenat mit durchgeblasener Luft oxydiert. Als Oxydationsgut fallen 415 Gewichtsteile an. Bei der Destillation unter normalem Druck gehen zunächst 261 Gewichtsteile eines Wasser-Tetrahydrofuran-Gemisches über. Das Tetrahydrofuran kann erneut eingesetzt werden. Hierauf wird der Druck vermindert, worauf 68 Gewichtsteile Valerolacton mit dem $Kp_{10\text{ mm}} 100-120^\circ$ sowie 46 Gewichtsteile eines Öles vom $Kp_{10\text{ mm}} 150-165^\circ$, das wahrscheinlich das Dimere des Lactons darstellt, neben 40 Gewichtsteilen eines zähen Rückstandes erhalten werden.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten durch Oxydation von Äthern in flüssiger Phase bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart üblicher Oxydationsbeschleuniger mit Sauerstoff oder molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasen, dadurch gekennzeichnet, dass man der Oxydation Äther unterwirft, die keine acidifizierende Gruppe enthalten.