

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt. Z. 7 71087 IVd/12 o
Einger. 10.12.41

J./F. 1262

Krefeld-Uerdingen, den 8.12.1941

Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten gesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe.

In den Patenten ... (I. 67 766 IVd/12 o) und ... (I. 69 421 IVd/12 o) ist vorgeschlagen, aus gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen durch Oxydation in flüssiger Phase mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren wertvolle Oxydationsprodukte herzustellen. So entsteht z.B. bei der Oxydation von Cyclohexan Cyclohexanol, Cyclohexanon, Adipinsäure und ein aus Säuren, Estern und dergl. bestehendes Substanzgemisch, dessen Zusammensetzung nicht eindeutig feststeht. Nach dem Vorschlag des Patentes ... (I. 71000 IVd/12 o) können aus diesem Stoffgemisch durch Verseifung eine beträchtliche Menge Cyclohexanol und aus dieser Verseifungslauge organische Säuren, z.B. Adipinsäure, gewonnen werden.

Es wurde nun gefunden, dass die oben erwähnte Oxydation cyclischer Kohlenwasserstoffe auch in Gegenwart von wässrigen Alkalien durchgeführt werden kann. Die entstandenen neutralen Oxydationsprodukte (Ketone und Alkohole) bleiben hierbei in dem nicht umgesetzten Kohlenwasserstoff gelöst, woraus sie z.B. durch Abdestillieren gewonnen oder mit Salpetersäure zu der entsprechenden Säure weiter oxydiert werden können. Aus der sich vom Öl abtrennenden wässrigen Schicht fallen nach den Angaben des DRP ... (I. 71 000 IVd/12 o) beim Ansäuern die sauren Oxydationsprodukte z.T. aus, z.T. können sie aus der Mutterlauge durch Extrahieren oder Destillieren gewonnen werden. Eine Esterbildung tritt unter diesen Reaktionsbedingungen praktisch nicht mehr ein.

Die Oxydation des Cyclohexans in flüssiger Phase mit Luft in Gegenwart der wässrigen Alkalien kann unter denselben Bedingungen durchgeführt werden, wie in den Patenten ... und ... (I. 67 766 und I. 69 421) beschrieben ist, d.h. bei Temperaturen über 100° und unter erhöhtem Druck in Gegenwart oder Abwesenheit von Schwermetall-

katalysatoren, oder von Oxydations-beschleunigenden Stoffen, wie Ketonen, Aldehyden u.ägl. Die Menge des zugesetzten Alkalis kann verschieden bemessen werden; vorzugsweise fügt man zu dem Ansatz soviel Alkali hinzu, dass alle während der Oxydation gebildeten Säuren neutralisiert werden. Der Zusatz der Alkalien kann so erfolgen, dass man die gesamte Menge schon vor Beginn der Oxydation hinzufügt oder derart, dass man sie - um ein schnelles Anspringen der Oxydation zu gewährleisten - erst nach Beginn der Oxydation kontinuierlich in dem Masse zuführt, in welchem Säuren sich bilden.

Beispiel.

In ein elektrisch beheiztes Druckrohr werden 11 Liter Cyclohexan und eine Lösung von 350 g Ätznatron in 1,5 Liter Wasser eingefüllt. Bei einer Temperatur von 155° und einem Druck von 35 Atmosphären wird durch das Substanzgemisch ein Luftstrom von 500 Liter pro Stunde geleitet. Drei Stunden nach Beginn der Oxydation wird der Versuch abgebrochen und das Rohr entleert. Der Rohrinhalt scheidet sich in eine wässrige und eine Cyclohexanschicht. Aus der letzteren werden nach dem Abdestillieren des Cyclohexans 800 g eines Öles gewonnen, welches die Säurezahl 20 und die Verseifungszahl 42 besitzt. Dieses Öl enthält 48 % Cyclohexanol und 51% Cyclohexanon, bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es 120% des Eigengewichtes an Adipinsäure.

Aus der alkalischen Schicht kann man durch Erhitzen noch 20 g Cyclohexanol-Cyclohexanon-Gemisch austreiben. Die Lösung wird dann kongsauer gemacht. Durch sofortiges Abheben gewinnt man 298 g (trockene) Säuren, aus der Mutterlauge fallen 59 g rohe Adipinsäure aus und durch Extraktion der Mutterlauge gewinnt man weitere 164 g Säuren, insgesamt, somit 521 g. 400 g dieser Säuren werden mit Butanol verestert und liefern 410 g Ester vom Kp. 70-240°/3 mm.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten gesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe durch Oxydation dieser Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen bei Temperaturen über 100° und unter erhöhtem Druck in Gegenwart oder Abwesenheit von oxydationsbeschleunigenden Stoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxydation in Gegenwart von wässrigen Alkalien ausführt und in an sich bekannter Weise die bei der Oxydation entstehenden Neutralteile durch Destillation und die sauren Anteile ^{aus} der wässrigen Lösung gewinnt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft

Akt.Z. 7. 71 0 84 IVd/12 o
Einger. 10. 12. 41

BAG Target

3414 30/4.17

J./F. 1262

Krefeld-Uerdingen, den 8.12.1941

Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten gesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe.

In den Patenten ... (I. 67 766 IVd/12 o) und ... (I. 69 421 IVd/12 o) ist vorgeschlagen, aus gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen durch Oxydation in flüssiger Phase mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren wertvolle Oxydationsprodukte herzustellen. So entsteht z.B. bei der Oxydation von Cyclohexan Cyclohexanol, Cyclohexanon, Adipinsäure und ein aus Säuren, Estern und dergl. bestehendes Substanzgemisch, dessen Zusammensetzung nicht eindeutig feststeht. Nach dem Vorschlag des Patentes ... (I. 71000 IVd/12 o) können aus diesem Stoffgemisch durch Verseifung eine beträchtliche Menge Cyclohexanol und aus dieser Verseifungslauge organische Säuren, z.B. Adipinsäure, gewonnen werden.

Es wurde nun gefunden, dass die oben erwähnte Oxydation cyclischer Kohlenwasserstoffe auch in Gegenwart von wässrigen Alkalien durchgeführt werden kann. Die entstandenen neutralen Oxydationsprodukte (Ketone und Alkohole) bleiben hierbei in dem nicht umgesetzten Kohlenwasserstoff gelöst, woraus sie z.B. durch Abdestillieren gewonnen oder mit Salpetersäure zu der entsprechenden Säure weiter oxydiert werden können. Aus der sich vom Öl abtrennenden wässrigen Schicht fallen nach den Angaben des DRP ... (I. 71 000 IVd/12 o) beim Ansäuern die sauren Oxydationsprodukte z.T. aus, z.T. können sie aus der Mutterlauge durch Extrahieren oder Destillieren gewonnen werden. Eine Esterbildung tritt unter diesen Reaktionsbedingungen praktisch nicht mehr ein.

Die Oxydation des Cyclohexans in flüssiger Phase mit Luft in Gegenwart der wässrigen Alkalien kann unter denselben Bedingungen durchgeführt werden, wie in den Patenten ... und ... (I. 67 766 und I. 69 421) beschrieben ist, d.h. bei Temperaturen über 100° und unter erhöhtem Druck in Gegenwart oder Abwesenheit von Schwermetall-

katalysatoren, oder von Oxydations-beschleunigenden Stoffen, wie Ketonen, Aldehyden u.dgl. Die Menge des zugesetzten Alkalis kann verschieden bemessen werden; vorzugsweise fügt man zu dem Ansatz soviel Alkali hinzu, dass alle während der Oxydation gebildeten Säuren neutralisiert werden. Der Zusatz der Alkalien kann so erfolgen, dass man die gesamte Menge schon vor Beginn der Oxydation hinzufügt oder derart, dass man sie - um ein schnelles Anspringen der Oxydation zu gewährleisten - erst nach Beginn der Oxydation kontinuierlich in dem Masse zuführt, in welchem Säuren sich bilden.

Beispiel.

In ein elektrisch beheiztes Druckrohr werden 11 Liter Cyclohexan und eine Lösung von 350 g Ätznatron in 1,5 Liter Wasser eingefüllt. Bei einer Temperatur von 155° und einem Druck von 35 Atmosphären wird durch das Substanzgemisch ein Luftstrom von 500 Liter pro Stunde geleitet. Drei Stunden nach Beginn der Oxydation wird der Versuch abgebrochen und das Rohr entleert. Der Rohrinhalt scheidet sich in eine wässrige und eine Cyclohexanschicht. Aus der letzteren werden nach dem Abdestillieren des Cyclohexans 800 g eines Öles gewonnen, welches die Säurezahl 20 und die Verseifungszahl 42 besitzt. Dieses Öl enthält 48 % Cyclohexanol und 51% Cyclohexanon, bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es 120% des Eigengewichtes an Adipinsäure.

Aus der alkalischen Schicht kann man durch Erhitzen noch 20 g Cyclohexanol-Cyclohexanon-Gemisch austreiben. Die Lösung wird dann kongo-sauer gemacht. Durch sofortiges Abheben gewinnt man 298 g (trockene) Säuren, aus der Mutterlauge fallen 39 g rohe Adipinsäure aus und durch Extraktion der Mutterlauge gewinnt man weitere 164 g Säuren, insgesamt somit 521 g. 400 g dieser Säuren werden mit Butanol verestert und liefern 410 g Ester vom Kp. 70-240°/3 mm.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten gesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe durch Oxydation dieser Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen bei Temperaturen über 100° und unter erhöhtem Druck in Gegenwart oder Abwesenheit von oxydationsbeschleunigenden Stoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxydation in Gegenwart von wässrigen Alkalien ausführt und in an sich bekannter Weise die bei der Oxydation entstehenden Neutralteile durch Destillation und die sauren Anteile ^{aus} der wässrigen Lösung gewinnt.