

004853

3996-30/301 et al.

IX. Dutch patents

3996-30/301 cl. cl.

004854

HOLL. P A T E N T N R.

181

Verfahren zur Bildung von Oxydationsreaktionen von
organischen Stoffen

(eingereicht am 26. Januar 1940, erteilt am 15. Januar 1944)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die Bildung von Oxydationsreaktionen organischer Stoffe. Besonders kommen die Oxydationsreaktionen in Frage, welche auch mit Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel gebildet werden können. Es ist bekannt, u.a. aus einem Artikel von Pease & Munro in Journ. Am. Chem. Soc. 56 2037 (1934), dass bei der unvollkommenen Verbrennung von Propan eine Peroxyden enthaltende Flüssigkeit entsteht.

Man fand, dass mit dieser Flüssigkeit viel billiger als mit Wasserstoffperoxyd, allerlei Oxydationsreaktionen von organischen Stoffen besonders schnell und mit sehr guten Ausbeuten an wertvollen Oxydationsprodukten gebildet werden können, wenn die Reaktionen im Heterogenmilieu gebildet werden.

Man kann die partiellen Verbrennungsprodukte, die von reinem Propan wie auch von propanreichem Gas herrühren können, ganz, wie auch fraktioniert anwenden. Sie können eventuell in entsprechender Weise, wie das mit Wasserstoffperoxyd geschehen kann, stabilisiert werden.

Sowohl Oxydationsreaktionen, bei denen die Endprodukte aktiven Sauerstoff enthalten, wenigstens selber als Oxydationsmittel auftreten können, wie Oxydationsreaktionen, bei denen der aktive Sauerstoff in den Endprodukten in einer mehr stabilen Form gebunden ist, werden von dem Verfahren laut Erfindung umfasst; ebenso Oxydationsreaktionen, bei denen der behandelte organische Stoff nur Wasserstoff ausscheidet und der Sauerstoff also nicht in das erwünschte Produkt übergeht.

Alkenen können in Oxyden, Glycolen, Aldehyden, usw. umgewandelt werden, Aldehyden in Säure, Ketonperoxyden (wie Acetonperoxyd und Butanonperoxyd) können durch Oxydation der entsprechenden Ketonen hergestellt werden, Acylperoxyden (wie Benzoylperoxyd) können aus den diesbezüglichen Acylchloriden gewonnen werden, aromatische Kohlenwasserstoffe können in eine- oder mehrwertige Phenolen umgewandelt werden, usw. Laut Erfindung können auch die Peroxyden für die Bildung von Oxydationsreaktionen in diversen Bädern, wie Kufenflüssigkeitsbäder in der Farbstoffindustrie.

Beim Vornehmen des Verfahrens laut Erfindung können eventuell Katalysatoren angewandt werden, wie diese, welche auch bei Gebrauch von H_2O_2 als Oxydationsmittel Anwendung finden können, unter denen Osmiumoxyd, Vanadiumoxyd, Eisen- und Kupfersalze und die den Oxydationsverlauf in bestimmten Richtungen fördern können.

Die Oxydationsreaktionen, die gebildet werden, eventuell in Gegenwart von anderen Stoffen, wie Auflösungs- oder Verdünnungsmitteln für eine oder beide der reagierenden Komponenten, lässt man laut Erfindung in heterogen wässrig oder nicht-wässrig Milieu verlaufen, wobei das Kohlenwasserstoffperoxyd aufgelöst in Wasser, bzw. ein nichtwässriges Medium, auf eine nicht-wässrige, bzw. eine wässrige Auflösung des zu oxydierenden organischen Stoffes, kann einwirken, wenn nur das Reaktionsmilieu heterogen sei.

Das Wirken in heterogen Milieu hat den Vorteil, dass das Reaktionsprodukt bereits während der Reaktion durch die andere Phase extrahiert und also schnell abgeführt wird, was sehr wichtig ist, wenn die Reaktion ablaufend gemacht werden soll und auch wenn das Reaktionsprodukt nicht in konzentrierter Form entstehen darf, z.B. wegen Explosionsgefahr. Bei Wirkung in heterogener Phase laut Erfindung, erhält man oft auch höhere Ausbeuten der erwünschten Oxydationsprodukte, als bei der Bildung der Oxydationsreaktionen in homogen Milieu. Die eventuell angewandten Auflösungs- und Verdünnungsmittel können wohl oder nicht, ebenfalls an der Reaktion teilnehmen.

So ist es z.B. möglich, wirkend mit Essigsäuren, aus Alkenen die essigsäuren Esters der entsprechenden Glycolen herzustellen.

BEISPIEL I.

Ein Gefäß gefüllt mit 200 cm³ Äther, 200 cm³ Peroxyd enthaltender Flüssigkeit (10 mg aeq. aktiven Sauerstoffes pro cm³ enthaltend) herrührend von der unvollkommenen Verbrennung von Propan und 1 cm³ einer 4-%igen ätherischen Auflösung von Osmiumtetroxyd, wird in einen Autoklav gebracht und über der Flüssigkeit Aethengas eingepresst bis einen Druck von 35 At. Nachdem sie bei 20° C 24 Stunden gestanden hat, wurde der Druck heruntergelassen und wurde die Ätherschicht von dem heterogenen Reaktionsgemisch getrennt und mit Wasser ausgeschüttelt, wonach die Wasserschichten zusammen eingedampft wurden.

Der Rückstand war ein dicker Sirup (20 g), der fast ganz zwischen 190 und 200° C kochte. Das Destillat bestand aus Aethenglycol. Die Ausbeute, berechnet auf aktiven Sauerstoff, war ca. 30-%.

BEISPIEL II.

15 g. Benzen werden bei 40-50° C bei Anwesenheit von 2,5 g FeSO₄ behandelt mit 30 cm³ einer wässrigen Auflösung von Peroxyden, entstanden bei der unvollkommenen Verbrennung von technischem (Propen enthaltendem) Propan, und 13,5 mg aeq. aktiven Sauerstoffes pro cm³ enthaltend. Nach Beendigung der Reaktion wurde das heterogene Produkt mit Dampf destilliert. Das Destillat enthielt eine obere Schicht von nicht umgewandelten Benzen, während aus der wässrigen unteren Schicht mit Bromwasser ein Präzipitat erhalten wurde, das aus Tribromphenol, Schmelzpunkt 93-94° C ^{bestand} Der Rückstand wurde mit Äther ausgezogen und

enthielt nebst Fettsäure, entstanden aus den organischen Peroxyden, Pyrocatechin. Die Mengen an Phenol und Pyrocatechin, die bei dieser Reaktion entstehen, waren bzw. $4 \frac{1}{2}$ und 11%, berechnet auf die Menge an aktivem Sauerstoff, ~~die~~ das Peroxyd enthaltende Produkt enthielt.

BEISPIEL III.

Eine Mischung, bestehend aus 58 g von einem durch unvollkommene Verbrennung von Propan entstandenen Produkt, 134 g H_2SO_4 und 76 g Wasser - die Konzentration des H_2SO_4 in der Mischung betrug 50 Gew.% -, wurde bei $-30^\circ C$ gemischt mit einer Mischung von 73 g Aceton und 247 g Gasöl und danach eine halbe Stunde unter Kühlung gerührt. Dann wurden 200 g Gasöl ^{hin-} zugefügt. In einer Trennungstrichter wurde danach die Ölschicht von der Wasserschicht getrennt, die Ölschicht mit Wasser gewaschen und schliesslich getrocknet durch Na_2SO_4 . Es entstand 490 g eines Gasöls, das 1,54 Gew.% Acetonperoxyd enthielt (das ist 63% des theoretischen Ertrages).

BEISPIEL IV.

100 cm^3 eines durch unvollkommene Verbrennung von Propan entstandenen Produktes (das 10 mg aeq. aktiven Sauerstoffes pro cm^3 enthält) wurden bei $-25^\circ C$ innerhalb einer Minute einer Mischung von 240 g 85%ige Schwefelsäure, 10 g Butanon und 100 g Gasöl zugefügt. Laufend wurde gerührt. Nach 10 Minuten Reaktion bei ca $15^\circ C$ wurde das Gasöl ausgeschieden und mit frischem Gasöl bis 1,5 Liter verdünnt. Das entstandene Butanonperoxyd, das Gasöl enthält, besass einen Zetangehalt von 56. Der Zetangehalt des Gasöls ohne Peroxyden betrug 44.

BEISPIEL V.

6,7 g Zeten wurden aufgelöst in 150 cm^3 Äther und hier

3 cm³ einer 1%-igen ätherischen Auflösung von OsO₄ und 40 cm³ einer Auflösung Peroxyden, entstanden bei einer unvollkommenen Verbrennung von technischem Propan, das 20 mg aeq. aktiven Sauerstoffes pro cm³ enthält, hinzugefügt. Die aus 2 Schichten bestehende Flüssigkeit wurde während 5 Stunden bei 20° C kräftig gerührt. Dann wurden die beiden Schichten getrennt, die ätherische obere Schicht einige Male mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther verdampft. Aus dem Rückstand wurden durch Umkristallisieren aus Benzin ca. 6 g Zetenglycol, Schmelzpunkt 65° C, erhalten.

BEISPIEL VI.

42 g Allylchlorid wurde mit 53 g Peroxyd enthaltender Flüssigkeit, herrührend von der unvollkommenen Verbrennung von Produkten und die 15,1 mg aeq. aktiven Sauerstoffes pro g. Flüssigkeit, und 25 mg OsO₄ bei 10° C gerührt. Nach 60 Stunden war der aktive Sauerstoff verbraucht und wurde die obere Schicht, die noch 17,0 g nicht umgewandertes Allylchlorid enthielt, ausgeschieden. Die untere Schicht schien nach Titrieren 69 % der theoretischen Menge an Propenchlorhydrin zu enthalten, was auch bei der Aufarbeitung durch Destillation bestätigt wurde.

Bei Wiederholung des Versuches unter Zufügung von 200 cm³ Aethylalkohol, durch den die Reaktion in homogen Milieu übergang, entstand übrigens unter den gleichen Umständen, ein Ertrag von nur 56% Chlorhydrin.

PATENTANSPRÜCHE.

Verfahren zur Bildung von Oxydationsreaktionen von organischen Stoffen mit Anwendung von Peroxyden als Oxydationsmittel und eventuell in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass die angewandten Oxydationsmittel aus aktivem Sauerstoff enthaltenden flüssigen

004859

- 6 -

Produkten bestehen, die von der partiellen Verbrennung von Propan herrühren und die Oxydationsreaktionen im heterogen Milieu gebildet werden.