

Homburg, den 9.5.1944

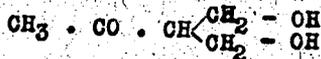
B41

2083

Verfahren zur Herstellung mehrwertiger Alkohole.

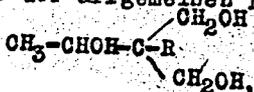
Neel Richtigstellung
Es ist bekannt, dass sich Ketone, wie Aceton bzw. seine
Homologen durch gelinde wirkende alkalische Kondensations-
mittel wie Soda, Pottasche, Magnesia, Natriumphosphat,
Borax u.dgl. mit Formaldehyd bzw. Formaldehyd abspaltenden
Mitteln zu Monomethylolverbindungen, wie Ketobutanol bzw.
Methylketobutanol kondensieren lassen. Es ist ferner be-
kannt, diese Monomethylolverbindungen mit Wasserstoff in
Gegenwart von Katalysatoren, wie aktiviertes Nickel, Cobalt,
Kupfer, Palladium oder Platin bei Temperaturen von etwa
70 - 150° unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck zu den ent-
sprechenden zweiwertigen Alkoholen, wie 1,3-Butandiol bzw.
2-Methyl-1,3-butandiol zu reduzieren.

Man hat auch schon Aceton bzw. seine Homologen unter
 Anwendung stark alkalischer Mittel, wie Alkalkalien, mit
 2 Mol Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Mitteln zu
 Dimethylolverbindungen, im einfachsten Falle zu einer Verbind-
 ung der Konstitution

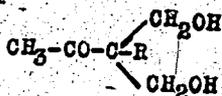


kondensiert. Bei dieser Kondensation ist es erforderlich,
 die Temperatur möglichst niedrig zu halten und in stark al-
 kalischem Medium zu arbeiten. Die Reaktionstemperatur soll
 höchstens 60° und der p-Wert des Reaktionsgemisches min-
 destens 10 betragen.

Es wurde nun gefunden, dass äusserst wertvolle drei-
 wertige Alkohole der allgemeinen Formel



in der R Wasserstoff oder einen Alkylrest bedeutet, erhalten werden, wenn die entsprechenden Dimethylolketone der allgemeinen Formel



bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren ^{und ggf. ebenfalls} ~~und freier Säure~~ mit Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasen behandelt werden. Ohne Anwesenheit einer freien Säure tritt keine Hydrierung zu den dreiwertigen Alkoholen ein. Die Art der zugesetzten freien Säure ist an sich unerheblich. Es können sowohl Mineralsäuren als auch organische Säuren, z.B. Ameisensäure oder Essigsäure angewandt werden.

Die Hydrierung der Dimethylolketone kann sowohl im geschmolzenen als auch im gelösten Zustande erfolgen. Als Lösungsmittel haben sich insbesondere Dioxan, ~~Wasser~~ und niedrigere Alkohole, wie Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol als geeignet erwiesen. Ferner können wässrige Alkohole als Lösungsmittel angewandt werden.

Das Verfahren nach der Erfindung hat den besonderen Vorteil, dass es nicht erforderlich ist, von den gereinigten Dimethylolketonen auszugehen, vielmehr können die Rohprodukte unmittelbar der Hydrierung unterworfen werden.

Es wurde weiterhin gefunden, dass man bei der Kondensation von Ketonen, wie Aceton oder seinen Homologen, mit Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd u.a. bzw. Aldehyd abspaltenden Mitteln auch in Gegenwart milder alkalischer Kondensationsmittel, dh. bei einem p_H -Wert unterhalb 10, selbst unter Anwendung eines mehrfachen Ketonüberschusses

zu Kondensationsprodukten gelangt, die bei der anschliessenden katalytischen Hydrierung neben Glykolen in beträchtlicher Ausbeute auch dreiwertige Alkohole ergeben. Dieser Reaktionsverlauf ist sehr überraschend, da nach den Angaben der Literatur bei milder alkalischer Kondensation nur Monomethylolverbindungen entstehen sollen, ^{no dep.} die bei der katalytischen Hydrierung lediglich Glykole ^{erwartet waren} ergeben.

Es wurde ferner gefunden, dass durch Zugabe von normalen oder sekundären Alkoholen, wie Propylalkohol, sekundärer Butylalkohol o.dgl. zu den ^{zu} Kondensierenden Stoffen die Ausbeute an Kondensationsprodukt, die ohne Alkoholzusatz etwa 60 - 65% beträgt, auf etwa 80 - 85% erhöht werden kann. Die ohne Alkoholzusatz nur schwach verlaufende Reaktion wird durch den Alkoholzusatz so gesteigert, dass eine starke Wärmebildung eintritt. Ebenso wird durch den Alkoholzusatz bei der Kondensation die Ausbeute an dreiwertigen Alkoholen ^{wesentlich} erhöht.

Ferner kam die Menge und die Art der entstehenden Alkohole durch Variation des Aldehyd-Keton-Verhältnisses beeinflusst werden. So wurden ausgehend von Methyläthylketon und Formaldehyd bei Anwendung eines Aldehyd-Keton-Molverhältnisses von 1 : 3,5 bei der katalytischen Reduktion der Kondensationsprodukte 325 g Glykole und 144 g höhere Alkohole erhalten, die zu 70 g aus Triolen bestanden. Bei Anwendung eines Aldehyd-Keton-Molverhältnisses von 1 : 1,8 entstanden neben 200 g Glykolen 134 g höhere Alkohole, von denen 74 g reine Triole waren. Bei weiterer Senkung des Ketonanteils auf 1 : 1,2 entstanden 155 g Glykole und 220 g höhere Alkohole mit 129 g reinen Triolen. Auf je 200 g Glykole bezogen, sind somit durch Verringerung des Ketonanteils von 3,5 auf 1,8 Mol und weiterhin auf 1,2 Mol

[bei der anschliessenden Hydrierung der Kondensationsprodukte

55,5 bzw. 134 g bzw. 284 g höhere Alkohole gebildet worden. Die bevorzugte Bildung von Diolverbindungen bei der Kondensation durch Senkung des Ketonanteils gibt sich auch in dem Ansteigen der OH-Zahlen der Kondensationsprodukte wieder, die bei der angewandten Molverhältnissen von 1 : 3,5, 1 : 1,8 und 1 : 1,2 von 548 über 590 auf 640 ansteigen.

Als milde alkalische Kondensationsmittel können z.B. Soda, Magnesia, Pottasche, Natriumphosphat oder Borax angewandt werden. Die Kondensation erfolgt schon bei mässig erhöhten Temperaturen. Ausgehend von Aceton bzw. Methyläthylketon und Formaldehyd sollen die Kondensationstemperaturen im allgemeinen 60° nicht übersteigen; in diesem Falle sind vielmehr Temperaturen von etwa 30 - 40° ausreichend.

Die Herstellung der Kondensationsprodukte sei anhand nachfolgender Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

Einer Mischung von 2000 g (100%ig) Methyläthylketon = 27,8 Mole und 270 g sekundär Butylalkohol werden 793 g 30%ige Formaldehyd = 7,98 Mol hinzugefügt und diese Mischung unter Rühren mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 20 g Pottasche versetzt. Durch anfängliches Erwärmen bringt man die Temperatur des Reaktionsgemisches auf ca. 30° und muss dafür Sorge tragen, dass durch die bei der Reaktion auftretende starke Wärmeentwicklung die Temperatur des Reaktionsgemisches 35° nicht übersteigt, was eine 2-3 stündige intensive Kühlung erforderlich macht. Danach hält man die Temperatur weitere 6 - 7 Stunden durch Erwärmen auf 30-35° und rührt dann weitere 13-15 Stunden bei Zimmertemperatur. Nach

dieser Zeit trennt man die wässrige Pottaschelösung ab und neutralisiert genau mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab und destilliert im Vakuum, wobei Methyläthylketon und Wasser übergehen. Man erhält 660 g ^{Kondensationsprodukt} Methylketobutanol, die einer Ausbeute von ca. 82% entsprechen.

Beispiel 2

Man gibt zu 4/er Mischung von 2000 g Methyläthylketon (100%ig) = 27,8 Mol und 672 g 35%igen Formaldehyd = 7,88 Mole eine konzentrierte wässrige Lösung von 20 g Pottasche und verfährt weiterhin genau so wie in Beispiel 1 angegeben, lediglich mit dem Unterschied, dass bei einem Methyläthylketon ohne Alkoholzusatz die Reaktionsmischung nicht gekühlt zu werden braucht, sondern von Anfang an die Temperatur durch Erwärmen auf 30-35° gebracht werden muss. Im Vergleich zu Beispiel 1 erhält man hierbei eine Ausbeute von 503 g ^{Kondensationsprodukt} Methylketobutanol, die einer Ausbeute von ca. 63% entsprechen.

Beispiel 3

2000 g ^{Äthylketon} Methylketobutanol = 27,8 Mol, 270 g sekundär-Butylalkohol, 1586 g 30%iges Formaldehyd = 15,83 Mol, 20 g Pottasche (konzentrierte wässrige Lösung) werden entsprechend Beispiel 1 kondensiert und aufgearbeitet.

Beispiel 4

2000 g ^{Äthylketon} Methylketobutanol = 27,8 Mol, 270 g sekundär-Butylalkohol, 2379 g 30%iges Formaldehyd = 23,79 Mol, 20 g Pottasche (konzentrierte wässrige Lösung) werden entsprechend Beispiel 1 kondensiert und aufgearbeitet.

Die Hydrierung der gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder dergeschmolzenen Merc- bzw. Dimethylolketone kann je nach der Wirksamkeit der ange-

wandten Katalysatoren bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck von z.B. 10, 20, 100, 200 Atm. und mehr erfolgen. Die Reduktionstemperatur richtet sich nach der Art des verwendeten Katalysators und kann selbstverständlich um so niedriger gewählt werden, je aktiver der Hydrierungskatalysator ist. Im allgemeinen sind Reduktionstemperaturen von etwa 70 - 150° ausreichend. Als Lösungsmittel haben sich insbesondere Dioxan, Wasser und niedere Alkohole, wie Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol als geeignet erwiesen. Ferner können wässrige Alkohole als Lösungsmittel angewandt werden. Es erwies sich als zweckmässig, die Hydrierbedingungen so zu gestalten, dass die Hydrierdauer möglichst kurz ist. Die Hydrierung wird zweckmässig kontinuierlich in flüssiger Phase durchgeführt.

Als Katalysatoren kommen für diese Hydrierung die üblichen Hydrierungskatalysatoren in Frage, wie z.B. reduziertes Nickel, mit Kupfer oder Chrom aktiviertes Nickel, Kobalt, Kupfer oder die Metalle der Platingruppe sowie CuO-Cr₂O₃-Katalysatoren, die durch gemeinsame Fällung von Kupfer- und Chromsalzen mit Ammoniak hergestellt sein können. Die Hydrierungskatalysatoren können sowohl für sich allein als auch auf einem Trägermaterial niedergeschlagen, verwendet werden.

Die Druck- und Temperaturbedingungen sind von der Art des verwendeten Hydrierungskatalysators abhängig. Bei Anwendung eines CuO-Cr₂O₃-Katalysators haben sich Temperaturen von etwa 130 - 160° und Drucke über 100 atü als zweckmässig erwiesen, während bei Anwendung eines mit Kupfer aktivierten Nickelkatalysators die Hydrierung schon bei Was-

serstoffdrucken unterhalb 100 atü und bei Temperaturen unterhalb 100° zufriedenstellend verläuft. Bei Anwendung von Raney-Nickel gelingt es sogar, die Reduktion bei gewöhnlichem Druck und Zimmer- bzw. nur wenig erhöhter Temperatur auszuführen.

Als Reduktionsmittel können sowohl reiner Wasserstoff als auch Wasserstoff enthaltende Gase verwendet werden, wie z.B. Gemische von Wasserstoff mit Stickstoff, Kohlenwasserstoffen oder Kohlensäure und gegebenenfalls auch Kohlenoxyd. Es ist vorteilhaft, die Reduktion mit einem Überschuss an Wasserstoff auszuführen, wobei die Reaktion bis zum Aufhören der Wasserstoffaufnahme durchgeführt wird, was bei chargenweisem Betrieb an dem Aufhören des Abfalls des Wasserstoffdruckes zu erkennen ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den besonderen Vorteil, dass es nicht erforderlich ist, von den gereinigten Methylolverbindungen auszugehen, vielmehr können die Rohprodukte unmittelbar der Hydrierung unterworfen werden.

Die Durchführung der katalytischen Hydrierung der bei der alkalischen Kondensation erhaltenen Methylolverbindungen sei anhand folgender Beispiele näher erläutert:

Beispiel 5

600 g des nach Beispiel 1 erhaltenen Kondensationsprodukts werden in 600 g Isopropylalkohol gelöst und mit 12 g Cu_2O - Kontakt bei einem Anfangsdruck von 100 atü und einer Temperatur von 150° so lange hydriert, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr stattfindet. Nach der Hydrierung wird vom Kontakt abfiltriert und der Alkohol und die bei der Hydrierung entstandenen niedrig siedenden Spaltprodukte im Vakuum abgedampft, wobei man einen Rückstand von 500 g erhält (17% Hydrierungs-

verlust), der durch Vakuumdestillation in folgende Fraktion zerlegt wird:

31 g Vorlaufraction	= 5,5 %
325 g Glykole	= 53 %
144 g höherwertige Alkohole	= 23,6 %
davon 87g reines Triol =14%	
zus. 500 g	88,1 %
<u>112 g</u> niedrig siedende Spaltprodukte	<u>18 %</u>
612 g	100,1 %

Beispiel 6.

500 g des nach Beispiel 2 erhaltenen Kondensationsproduktes werden unter den gleichen Bedingungen in 500 g Isopropylalkohol gelöst und mit 10 g Cu O - Cr₂ O₃ - Kontakt unter sonst gleichen Bedingungen wie unter Beispiel 1 hydriert und aufgearbeitet. Die Ausbeute an Glykol und höherwertigen Alkoholen liegt um ca. 20 - 25 % niedriger als in Beispiel 1 angegeben, wobei sich dann noch das Verhältnis von Glykolen zu den dreiwertigen Alkoholen zu Gunsten der zweiwertigen Alkohole verschoben hat.

Beispiel 7.

500 g des nach Beispiel 3 erhaltenen Kondensationsproduktes werden in 500 g Isopropylalkohol gelöst und mit 10 g Cu O - Cr₂ O₃ - Kontakt unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 hydriert und aufgearbeitet. Man erhält

1. 103 g niedrig siedende Spaltprodukte	= 20 %
2. 73 g Vorlaufraction	= 14 %
3. 200 g Glykol	= 39 %
4. 134 g höherwertige Alkohole	= 27 %
davon sind 80 g dreiwertige Alkohole	= 16 %

zus. 510 g

100 %

Beispiel 8

500 g des nach Beispiel 4 erhaltenen Kondensationsprodukts werden in 500 g Isopropylalkohol gelöst und mit 10 g $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ - Kontakt unter sonst den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen hydriert und aufgearbeitet. Man erhält:

1. 103 g niedrig siedende Spaltprodukte	= 20 %
2. 32 g Vorlauf fraktion	= 6,3%
3. 155 g Glykole	= 30 %
4. 220 g höherwertige Alkohole	= 43,7%
davon 129g dreiwertige Alkohole	= 25%
<hr/>	
zus. 510 g	100 %

Bei der bekannten Herstellung von Dimethylolketonen durch Kondensation von Ketonen, wie Aceton oder seinen Homologen, mit Aldehyden, wie Formaldehyd oder seinen Polymeren, in Gegenwart starker Alkalien wird bei der Aufarbeitung der Kondensationsprodukte so vorgegangen, dass das Reaktionsprodukt zunächst mit Mineralsäure genau neutralisiert und dann das nicht umgesetzte Keton sowie das mit der Formaldehydlösung eingebrachte Wasser abdestilliert werden, wobei ein Öl hinterbleibt, das zwecks Entfernung des bei der Neutralisation entstehenden Salzes mit einem Alkohol aufgenommen wird, wobei das Salz ausfällt. Dieses wird abfiltriert und der zugesetzte Alkohol zweckmässig im Vakuum abgedampft. Das dabei zurückbleibende Dimethylolketon soll nach den Angaben der Literatur ohne weitere Reinigung als Ausgangsstoff für weitere Umsetzungen angewandt werden können.

H. des Kondensationsmittel erhaltenen
 Diese bekannte Arbeitsweise wurde zunächst auf die in Gegenwart milder alkalischer Kondensationsmittel erhaltenen Kondensationsprodukte angewandt. Es zeigte sich aber, dass

es vorteilhafter ist, diese Kondensationsprodukte nicht nur mit Mineralsäure zu neutralisieren, sondern abis auf einen Wasserstoffionengehalt anzusäuern, der einem p_H -Wert von 2,8 - 4 entspricht, bevor das nicht umgesetzte Keton sowie das Wasser abdestilliert werden. Erfolgt entsprechend den Angaben der Literatur lediglich eine Neutralisation des Umsetzungsgemisches, so tritt beim Verdampfen des Wassers eine schädliche Veränderung des Kondensationsproduktes ein, die anscheinend auf eine Abspaltung von Formaldehydunter Bildung von Monomethylolverbindungen sowie auf Polymerisationsvorgänge zurückzuführen ist. Dies hat zur Folge, dass bei der katalytischen Hydrierung nur geringe Ausbeuten an dreiwertigen Alkoholen erhalten werden. Das Ansäuern erfolgt zweckmässig mit Schwefelsäure.

Ferner erwies es sich als zweckmässig, das bei der Neutralisation entstehende Salz abzuscheiden, bevor das Kondensationsprodukt der Hydrierung unterworfen wird. Zu diesem Zweck wird nach dem Abdampfen des nicht umgesetzten Ketons und des Wassers ein bei der Hydrierung nicht störendes Lösungsmittel, wie Diäthan oder niedere Alkohole, wie Äthyl-, Propyl- oder Butylalkohol zugesetzt, wodurch sich das Salz abscheidet, das abfiltriert wird. Das Lösungsmittel kann, da es bei der Hydrierung nicht störend ist, in dem Hydriergut verbleiben.

Es wurde ferner gefunden, dass die Anwesenheit einer freien Säure bei der Hydrierung des Dimethylolketons zum dreiwertigen Alkohol nicht erforderlich ist, sofern bei der Aufarbeitung des durch Kondensation erhaltenen Dimethylolketons bzw. des durch Einwirkung milder alkalischer Mittel erhaltenen, aus

Monomethylol- auch Dimethylolketonen bestehender Kondensa-
tionsproduktes das Umsetzungsgut nicht nur neutralisiert, son-
dern, wie in der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagen wurde, bis
auf einen p_H -Wert von 2,8 - 4 angesäuert wird. Ausgehend von
einem so dargestellten Mono- bzw. Dimethylolketon kann das
Hydriergut nach dem Abdampfen des Wassers und dem Abtrennen des
Salzes neutralisiert und die Hydrierung dann im neutralen Me-
dium vorgenommen werden. Diese Arbeitsweise hat den Vorteil,
dass die Verwendung säurebeständiger Apparaturen nicht erfor-
derlich ist, was eine wesentliche Vereinfachung des technischen
Verfahrens bedeutet. Die erhaltenen dreiwertigen Alkohole
haben in physikalischer und chemischer Hinsicht weitgehende
Ähnlichkeit mit Glycerin. Sie sind zähflüssig bis glasig
kristallin, schmecken süß, sind im Vakuum unzuersetzt destil-
lierbar, haben bei einem Druck von 12 mm Hg Siedepunkte von
etwa 170 - 230°, sind in Wasser unbeschränkt löslich und ge-
gen erhöhte Temperaturen unempfindlich. In Übereinstimmung
mit Glycerin weisen die dreiwertigen Alkohole, die bei dem
Verfahren nach der Erfindung anfallen, zwei primäre und eine
sekundäre Alkoholgruppe auf, die sich in übereinstimmender-
weise wie beim Glycerin ohne Schwierigkeiten verestern bzw.
veräthern lassen.

Die erfindungsgemäss erhaltenen dreiwertigen Alkohole
können als Austauschmittel für Glycerin verwendet werden,
u.a. als Trockenmittel für Gase, als Heizbadflüssigkeit, als
Weichmachungsmittel für Kunstharze, als Veresterungskomponen-
te von Fettsäuren, wobei die entstehenden Fettsäureester den
besten natürlich vorkommenden fetten Schmierölen, wie Klauen-
oder Knochenöl, hinsichtlich ihres Viskositätsverhaltens und

Absatz!

in ihrem Siedepunkt gleichkommen. Die dreiwertigen Alkohole lassen sich ferner mit Salpetersäure bzw. den üblichen Nitrierungsmitteln in gleicher Weise wie Glycerin zu als Sprengstoff geeigneten Trinitraten in glatt verlaufender Reaktion verestern.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Herstellung von dreiwertigen Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, dass durch alkalische Kondensation von Ketonen, wie Aceton oder seinen Homologen, mit Aldehyden, wie Formaldehyd oder seinen Homologen, oder Aldehyd-
abspaltenden Mitteln erhaltene Ketomethylolverbindungen bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren mit Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasen behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass unter Einwirkung starker Alkalien, wie Atzkalken, hergestellte Ketomethylolverbindungen einer katalytischen Hydrierung in Gegenwart von freier Säure unterworfen werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die saure Reaktion durch Zugabe von Mineralsäuren hervorgerufen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ketone in Gegenwart milder alkalischer Kondensationsmittel bei einem p_H -Wert unter 10 mit den Aldehyden bzw. den Aldehyd abspaltenden Mitteln kondensiert und die erhaltenen Keto-

methylolverbindungen anschliessend mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators zu mehrwertigen Alkoholen reduziert werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation des Ketons mit dem Aldehyd bzw. Aldehydabspaltenden Mittel in Gegenwart eines normalen oder sekundären Alkohols, wie Propylalkohol oder sekundärer Butylalkohol erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge und Art der entstehenden mehrwertigen Alkohole durch Variation des Aldehyd-Keton-Molverhältnisses bei der Kondensation geregelt wird, wobei durch Verringerung des Ketonanteils die Menge an entstehenden dreiwertigen Alkoholen erhöht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, 4, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet dass das Umsetzungsprodukt der alkalischen Kondensation bis zu einem p_H -Wert von 2,8-4 angesäuert, darauf das anwesende Wasser durch Destillation entfernt sowie das aus dem Alkali entstandene Salz durch Zugabe eines bei der anschliessenden Hydrierung nicht störenden Lösungsmittels, wie Alkohole oder Dioxan ausgefällt und abgetrennt wird, worauf das in dem zugesetzten Lösungsmittel gelöste Kondensationsprodukt in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck mit Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasen hydriert wird, nachdem zweckmässig das Hydriergut auf normale Reaktion gebracht ist.

B.