



AUSGEGEBEN AM  
18. NOVEMBER 1930

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 512718

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE 10

I 32609 IVa/12<sup>o</sup> 8

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 6. November 1930

1088

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M.\*)

Verfahren zur Darstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen  
aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd

Patentiert im Deutschen Reiche vom 6. November 1927 ab

Es ist bekannt, daß man aus Benzol und Kohlenoxyd unter Druck bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid Benzaldehyd herstellen kann. Diese Reaktion war bisher auf die aromatische Reihe beschränkt.

Die Darstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd war bisher nur in der Weise möglich, daß man die auf Temperaturen von etwa 250 bis 450° erhitzten gas- oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffe im Gemisch mit Kohlenoxyd über Katalysatoren leitet.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß man analog der bei den aromatischen Körpern bekannten obenerwähnten Bildungsweise auch aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Kohlenoxyd unter Druck bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid hochwertige sauerstoffhaltige Produkte herstellen kann. Die Darstellung gelingt hier bei Temperaturen unter 100°. Der Druck kann in weiten Grenzen variieren. Zweckmäßig arbeitet man mit einem Druck von etwa 80 bis 150 at. Die Reaktion findet langsam schon in der Kälte statt, doch ist es zweckmäßig, bei erhöhter Temperatur zu arbeiten.

Man kann in dieser Weise einzelne Kohlenwasserstoffe behandeln, aber auch die Kohlenwasserstoffgemische, wie sie in den verschiedenen Petroleumfraktionen vorliegen, z. B. Petroläther, Ligroin, Leuchtpetroleum, Vaseline, ebenso Braunkohlenteeröle u. dgl.

Beispiel I

Eine Hochdruckbombe mit Rührwerk wird mit 5 Gewichtsteilen Normalpentan und 2 Gewichtsteilen wasserfreiem Aluminiumchlorid beschickt. Durch mehrmaliges Aufpressen von Kohlenoxyd und Entspannen wird das Gefäß entlüftet. Hierauf preßt man etwa 120 bis 150 at Kohlenoxyd auf und heizt die Bombe unter Rühren auf etwa 60°. Von 50° ab setzt die Absorption von Kohlenoxyd ein, und der Druck fällt in 5 bis 6 Stunden auf 50 bis 60 at. Man preßt hierauf wieder Kohlenoxyd auf, rührt wieder und wiederholt das Aufpressen so lange, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt. Das Reaktionsprodukt besteht aus zwei Flüssigkeitsschichten. Die obere Schicht besteht aus unverändertem Pentan (etwa 20% der angewandten Menge) und wird abgetrennt. Die schwere und zähe untere Schicht stellt eine Aluminiumchlorid-doppelverbindung des Reaktionsproduktes

\*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Heinrich Hopff in Ludwigshafen a. Rh.

2

dar. Man gießt diese auf Eis, säuert mit Salzsäure an und destilliert im Wasserdampfstrom ab. Der größte Teil geht mit dem Dampf über, wird vom Wasser abgetrennt und mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Aus der abgetrennten alkalischen Lauge scheidet sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ein ranzig riechendes Öl ab, das zwischen 190 bis 300° siedet und in der Hauptsache aus einer Carbonsäure  $C_8H_{12}O_2$  vom Sp. 190 bis 191° besteht. (Das Chlorid dieser Säure siedet bei etwa 140°, das Amid schmilzt bei 70° und siedet bei 231 bis 232°.) Das mit Natronlauge ausgeschüttelte Öl wird fraktioniert destilliert. Ein erheblicher Anteil geht zwischen 114 bis 116° als farblose, intensiv ätherisch riechende Flüssigkeit über. Diese Fraktion hat die Zusammensetzung  $C_8H_{12}O$  und ist identisch mit Äthylisopropylketon. Die Hauptfraktion siedet von 116 bis 250°; sie stellt ein farbloses Öl von angenehmem, mentholähnlichem Geruch dar und besteht aus einem Gemisch von höheren Ketonen, die vermutlich aus dem obigen einfachen Keton durch Kondensation unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids entstanden sind. Der Anteil an hochsiedenden Ketonen ist um so größer, je höher die Reaktions-temperatur gewählt wird.

Statt Pentan können andere aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Butan, Hexan, Heptan usw., oder Gemische von Kohlenwasserstoffen, wie Petroläther, Ligroin, Benzinnaphtha, Petroleum, Vaseline, Paraffin u. ä., verwendet werden.

#### Beispiel 2

Auf ein aus 300 Gewichtsteilen Normalbutan und 300 Gewichtsteilen wasserfreiem Aluminiumchlorid bestehendes Gemisch läßt man, wie an Beispiel 1 beschrieben, Kohlenoxyd bei 120 at und 50° unter Rühren so lange einwirken, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt. Das Reaktionsprodukt wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise aufgearbeitet. Das erhaltene Öl besteht zu etwa 90% aus Ketonen (Sp. 100 bis 240°) und zu etwa 10% aus Carbonsäuren (Sp. 140 bis 200°). Wendet man eine höhere Reaktions-temperatur, z. B. 80°, an, so steigt der Gehalt an hochsiedenden Reaktionsprodukten.

#### Beispiel 3

500 Gewichtsteile Petroläther vom Sp. 35 bis 50° werden zusammen mit 500 Gewichtsteilen wasserfreien Aluminiumchlorids und 120 at Kohlenoxyd bis zur Beendigung der Kohlenoxydabsorption bei 50° gerührt. Das Reaktionsprodukt wird nach Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhält etwa 300 Teile eines angenehm riechenden, farblosen Öles von ähnlicher Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften wie das aus Normalpentan nach Beispiel 1 erhaltene Öl.

#### Beispiel 4

500 Gewichtsteile eines Schwebenzins vom Sp. 150 bis 200° werden zusammen mit 300 Teilen wasserfreien Aluminiumchlorids und 150 at Kohlenoxyd bis zur Beendigung der Kohlenoxydabsorption bei 50° gerührt. Man erhält bei der Aufarbeitung etwa 400 Teile eines dunklen Öles von eigenartigem Geruch, das durch fraktionierte Destillation in verschiedene Anteile zerlegt werden kann. Die niederen Fraktionen haben einen angenehmen, aromatischen Geruch.

#### Beispiel 5

800 Teile olefinfreies Petroleum vom Sp. 150 bis 300° werden zusammen mit 600 Teilen wasserfreien Aluminiumchlorids und 150 at Kohlenoxyd bei 50° so lange gerührt, bis in dem Reaktionsgefäß Druckkonstanz eintritt.

Die Aufarbeitung ergibt etwa 600 Teile eines schwarzen Öles, von dem etwa 30% ein mit Wasserdampf flüchtiges und wohlriechendes hellgelbes Öl darstellen. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil ist dunkel gefärbt und dickflüssig und kann als Schmieröl verwendet werden.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf aliphatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid Kohlenoxyd bei Temperaturen unter 100° unter Druck einwirken läßt.