



AUSGEGEBEN AM
7. MÄRZ 1931

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 520 154

KLASSE 12^o GRUPPE 26

I 32810 IVa/12^o4

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 19. Februar 1931

1089

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

Verfahren zur Darstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen

Zusatz zum Patent 512 718

Patentiert im Deutschen Reichs vom 1. Dezember 1927 ab
Das Hauptpatent hat angefangen am 6. November 1927.

In dem Patent 512 718 ist ein Verfahren zur Darstellung hochwertiger sauerstoffhaltiger Verbindungen beschrieben, bei dem man auf aliphatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid Kohlenoxyd unter Druck einwirken läßt.

Es wurde nun gefunden, daß man ebenfalls hochwertige sauerstoffhaltige Verbindungen erhält, wenn man hydroaromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Kohlenoxyd unter Druck behandelt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaktion vor sich, doch empfiehlt es sich, zwecks Beschleunigung der Reaktion bei erhöhter Temperatur zu arbeiten. Der Druck kann in weiten Grenzen variieren.

Die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe können sowohl für sich allein als auch im Gemisch mit anderen Kohlenwasserstoffen oder Verbindungen angewandt werden, z. B. können hydroaromatische Kohlenwasserstoffe enthaltende Fraktionen von Erdölen, Braunkohlentcerölen oder von Produkten der Kohleverflüssigung Anwendung finden. Die erhaltenen Produkte können als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe, Riechstoffe oder pharmazeutische Produkte dienen.

Man hat bereits aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Kohlenoxyd behandelt. Hierbei wurden aromatische Aldehyde erhalten.

Beispiel 1

Eine Hochdruckbombe mit Rührvorrichtung wird mit 100 Teilen Cyclohexan und 60 Teilen wasserfreiem Aluminiumchlorid beschickt und durch mehrmaliges Aufpressen von Kohlenoxyd und Entspannen entlüftet, worauf man unter einem Druck von etwa 120 at Kohlenoxyd unter Rühren auf etwa 70° erwärmt. Unter geringer Temperatursteigerung setzt bald die Reaktion ein, wobei der Druck innerhalb kurzer Zeit auf etwa 20 at fällt. Man preßt wieder bis zur Erreichung eines Druckes von 120 at Kohlenoxyd nach, rührt weiter und wiederholt das Einpressen des Kohlenoxyds so lange, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt.

Das Reaktionsprodukt besteht aus zwei Schichten. Die obere Schicht enthält unverändertes Cyclohexan und wird abgetrennt; es kann beim nächsten Arbeitsgang verwendet werden. Die untere, dunkelbraune Schicht

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

Dr. Heinrich Hopff in Ludwigshafen a. Rh.

stellt die Aluminiumchloridverbindung des Reaktionsproduktes dar. Sie wird auf Eis gegossen und unter Zusatz von Salzsäure mit Wasserdampf destilliert. Der größte Teil geht mit dem Dampf über und bildet in der Vorlage eine ölige Schicht, die, vom Wasser abgetrennt und im Vakuum fraktioniert, destilliert wird. Bei 12 mm destilliert das erhaltene Produkt zwischen 100 und 150° fast quantitativ über. Man erhält etwa 40 Teile eines schwach gelb gefärbten, angenehm riechenden Öles mit einem Sauerstoffgehalt von etwa 10%. Beim Ausschütteln dieses Öles mit verdünnter Natronlauge geht ein Teil in Lösung. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure erhält man ein ranzig riechendes Öl, das zwischen 119 bis 125°, 10 mm, siedet und aus einer Carbonsäure der Formel $C_7H_{12}O_2$ besteht. Das Chlorid der Säure siedet bei 183 bis 184°, während das Amid bei 174 bis 175° schmilzt. Die Säure ist wahrscheinlich mit der Cyclohexancarbonsäure identisch.

Das mit Natronlauge ausgeschüttelte, nicht gelöste Öl siedet zum größten Teil zwischen 93 bis 107° bei 10 mm Druck. Es stellt eine süßlich aromatisch riechende Flüssigkeit dar und besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch von Aldehyden und Ketonen. Es reagiert mit Natriumbisulfidlösung unter Bildung einer kristallisierten Verbindung. Mit Semicarbazid erhält man ein Semicarbazon, das aus Methanol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 192° kristallisiert.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil ist ein dunkelgefärbtes, zähes Öl. An Stelle des Cyclohexans können andere hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Hexahydrotoluol, Hexahydroxylene oder Gemische hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe aus Erdölen, aus Produkten der Kohlever-

flüssigung, Braunkohlenteerölen u. ä., Verwendung finden.

Beispiel 2

100 Teile Hexahydrotoluol werden, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit 60 Teilen wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt, worauf Kohlenoxyd von 120 at Druck eingepreßt wird. Man rührt bis zur Druckkonstanz unter Nachpressen von Kohlenoxyd bei 40 bis 50° und arbeitet in der üblichen Weise auf. Man erhält etwa 42 Teile eines zwischen 50 bis 120° bei 10 mm Druck siedenden sauerstoffhaltigen Öles neben geringen Mengen von Carbonsäuren.

Werden an Stelle von Hexahydrotoluol 100 Teile Hexahydro-m-xylol verwendet, so erhält man außer etwa 36 Teilen aromatisch riechender Öle vom Sp. 53 bis 170°, 17 mm, noch 6 bis 7 Teile einer Carbonsäure.

Beispiel 3

100 Teile hydrierte Solventnaphtha vom Sp. 125 bis 190° werden mit 60 Teilen Aluminiumchlorid vermischt, worauf Kohlenoxyd von 120 bis 150 at Druck aufgepreßt wird. Man rührt bei 50° bis zur Beendigung der Kohlenoxydabsorption und arbeitet nach den Angaben von Beispiel 1 auf. Man erhält etwa 45 Teile aromatisch riechender Öle vom Sp. 100 bis 125° bei 15 mm Druck von ähnlichen Eigenschaften wie die Produkte des Beispiels 1 neben 3 Teilen Carbonsäuren.

PATENTANSPRUCH:

Abänderung des Verfahrens des Hauptpatents 512 718, dadurch gekennzeichnet, daß man statt der aliphatischen Kohlenwasserstoffe als Ausgangsstoffe hydroaromatische Kohlenwasserstoffe verwendet.