

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
27. AUGUST 1951

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 812 073

KLASSE 120 GRUPPE 15

§ 11807 IV d / 120 D

108

Der Erfinder hat beantragt, nicht genannt zu werden

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
(I. G. Farbenindustrie A. G. »In Auflösung«),
Ludwigshafen/Rhein

Verfahren zur Herstellung von Ketocarbonsäuren

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 2. Oktober 1948 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 28. Juni 1951

Es ist bekannt, daß o-substituierte hydroaromatische Ketone durch Oxydation mit Chromsäure in Ketocarbonsäuren übergeführt werden können (vgl. Wallach, Liebigs Annalen der Chemie, Band 329, S. 376).
5 Eine derartige Oxydation erfordert jedoch eine erhebliche Menge von Chemikalien bzw. deren unständliche Regeneration.

Es wurde nun gefunden, daß man auf einfache Weise Ketocarbonsäuren gewinnen kann, wenn man o-substituierte hydroaromatische Ketone in Gegenwart von
10 sauerstoffübertragenden Katalysatoren und von organischen Säuren mit Sauerstoff oder diesen enthaltenden Gasen behandelt.

Als Ausgangsstoffe kommen beispielsweise o-Methylcyclopentanon, o-Methylcyclohexanon, Propylcyclohexanon und ähnliche in Betracht. Als Katalysator

verwendet man vorteilhaft ein im Reaktionsgemisch lösliches Salz eines sauerstoffübertragenden Metalls, z. B. Mangannitrat. In den meisten Fällen genügen
20 bereits sehr geringe Mengen des Katalysators, etwa 1-2% des Reaktionsgemisches oder noch weniger. Als organische Säure können z. B. Essigsäure und ihre Homologen, Glutarsäure, Adipinsäure, Methyladipinsäure usw. oder die im vorhergehenden Arbeitsgang
30 hergestellte Ketocarbonsäure selbst zugesetzt werden. Auch die Menge solcher Säuren kann gering sein; meist genügt ein Zusatz von einigen Prozent Säure zum Reaktionsgemisch.

Wie weiter gefunden wurde, kann man an Stelle der o-substituierten hydroaromatischen Ketone auch
35 die entsprechenden o-substituierten hydroaromatischen Alkohole verwenden, wobei es lediglich erforderlich

ist, zur Einleitung der Oxydation eine gewisse Menge Aldehyde oder Ketone beizumischen, beispielsweise Acetaldehyd oder Propionaldehyd. Um zu möglichst einheitlichen Endprodukten zu gelangen, verwendet man als Zusatz zweckmäßig das dem hydroaromatischen Alkohol entsprechende hydroaromatische Keton. Die Menge der zuzusetzenden Aldehyde bzw. Ketone ist je nach dem verwendeten Ausgangsmaterial verschieden und kann in jedem einzelnen Fall durch Vorversuche leicht ermittelt werden.

Ebenso wird die günstigste Temperatur für die Durchführung der Reaktion zweckmäßig ebenfalls durch Vorversuche ermittelt. Für die Herstellung von δ -Acetylvaleriansäure aus *o*-Methylcyclohexanon kommen z. B. 60 bis 80° in Betracht. Geht man von den *o*-substituierten hydroaromatischen Alkoholen aus, so liegt die erforderliche Arbeitstemperatur im allgemeinen höher als bei der Verwendung der entsprechenden Ketone.

Das Verfahren wird zweckmäßig in der Weise ausgeführt, daß in das Gemisch aus hydroaromatischem Keton bzw. Alkohol und Aldehyd oder Keton Katalysator und organischer Säure Sauerstoff oder Luft in feiner Verteilung eingeleitet wird. Die Reaktionswärme wird durch geeignete Kühlung abgeführt, die austretenden Gase werden zur Vermeidung von Verlusten durch einen Rückflußkühler geleitet.

Um eine weitere Oxydation der entstandenen Ketocarbonsäuren zu vermeiden bzw. um sie möglichst gering zu halten, kann es sich empfehlen, die Reaktion abubrechen, bevor die gesamte Menge des Ketons oder Alkohols umgesetzt ist. Der Umsetzungsgrad, bei dem die Reaktion zweckmäßig abgebrochen wird, ist von der Art des Ausgangsstoffes abhängig; bei der Herstellung von Acetylvaleriansäure durch Oxydation von *o*-Methylcyclohexanon z. B. liegt er zwischen 50 und 80%. Die Bestimmung des Umsetzungsgrades in dem Reaktionsgemisch erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man aus dem Reaktionsgemisch von Zeit zu Zeit Proben entnimmt und in bekannter Weise ihren Gehalt an Ketocarbonsäuren ermittelt.

Die Reaktion kann mit Vorteil auch in ununterbrochener Weise durchgeführt werden, indem man nach Erreichung eines bestimmten Umsetzungsgrades ständig Reaktionsprodukt aus dem Oxydationsgefäß entnimmt und zugleich ständig neuen Ausgangsstoff zuführt. Werden als Ausgangsmaterial *o*-substituierte hydroaromatische Alkohole verwendet, so ist dann ein besonderer laufender Zusatz von Aldehyden oder Ketonen nicht erforderlich. Es genügt vielmehr, die Aldehyde bzw. Ketone nur einmal am Anfang zur Einleitung der Oxydation zuzusetzen.

Die Aufarbeitung des erhaltenen Reaktionsgemisches kann auf beliebige Weise geschehen, z. B. kann man das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial

abdestillieren, das zurückbleibende Säuregemisch, zweckmäßig mit Methylalkohol, verestern und das Estergemisch mit wässriger Natriumbisulfatlösung extrahieren. Bei niedriger siedenden Säuren erfolgt die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches am einfachsten durch Destillation, wobei zuerst bei mäßigem Unterdruck oder mit Wasserdampf das nicht umgesetzte Keton bzw. der Alkohol abgetrieben und anschließend die Ketocarbonsäure durch Destillation bei niedrigerem Druck gewonnen wird. Die Verwendung einer Fraktioniersäule ist dabei von Vorteil. Es gelingt auf diese Weise, die Ketocarbonsäuren in besonders reiner Form und frei auch von solchen Nebenprodukten der Reaktion zu gewinnen, deren Siedepunkte in der Nähe des Siedepunktes der Ketocarbonsäure liegen.

Beispiel 1

In eine Lösung von 20 Teilen Adipinsäure und 1 Teil Mangannitrat in 1000 Teilen Methylcyclohexanon wird bei 65° so lange Luft eingeleitet, bis 50% des Ketons umgesetzt sind. Aus dem Reaktionsgemisch wird das nicht umgesetzte Keton bei 20 mm Hg und anschließend die Acetylvaleriansäure bei 6 mm Hg in einer Fraktionierkolonne abdestilliert. Es werden erhalten: 500 Teile nicht umgesetztes *o*-Methylcyclohexanon, 40 Teile Zwischenfraktion, 340 Teile δ -Acetylvaleriansäure und 270 Teile eines Rückstandes, der hauptsächlich aus einem Gemisch verschiedener Säuren besteht.

Beispiel 2

In ein Gemisch aus 650 Teilen *o*-Methylcyclohexanol, 350 Teilen *o*-Methylcyclohexanon, 50 Teilen Essigsäure und 1 Teil Mangannitrat wird bei 85° Sauerstoff eingeleitet, bis eine dem Gemisch entnommene Probe nach Abdestillieren des noch vorhandenen *o*-Methylcyclohexanols und -hexanons mittels Wasserdampf 70% Rückstand ergibt. Ist dieser Umsetzungsgrad erreicht, so wird das gesamte Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem Rückstand (800 Teile) werden bei 10 mm 420 Teile δ -Acetylvaleriansäure herausdestilliert.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Ketocarbonsäuren durch Oxydation *o*-substituierter hydroaromatischer Ketone oder Alkohole, dadurch gekennzeichnet, daß man diese in Gegenwart von sauerstoffübertragenden Katalysatoren und von organischen Säuren mit Sauerstoff oder diesen enthaltenden Gasen behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Oxydation *o*-substituierter hydroaromatischer Alkohole zur Einleitung der Oxydation Ketone oder Aldehyde zusetzt.