

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT 1 105 864

L 12721 IVb/12 o

ANMELDETAG: 28. JUNI 1952

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT:

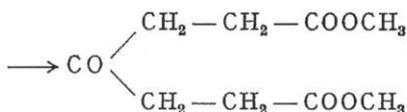
4. MAI 1961

1

Die Durchführung von Anlagerungsreaktionen von Kohlenoxyd und Alkoholen an Acetylen in Gegenwart eines Lösungsmittels für Acetylen ist bekannt.

Es wurde nun gefunden, daß man γ -Ketopimelinsäurealkylester aus Acetylen, Kohlenoxyd und Alkanolen bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren der Eisengruppe in sehr einfacher Weise herstellen kann, wenn man die Umsetzung bei einem Druck über 80 atü, vorzugsweise bei 200 bis 400 atü, und bei einer Temperatur unterhalb von 120°C, vorzugsweise zwischen 80 und 100°C, in Gegenwart von Kobaltmetall oder den Halogeniden des Kobalts oder Nickels durchführt, wobei man zweckmäßig das Acetylen im Verhältnis zum Alkohol im Überschuß anwendet.

Frühere Synthesen der γ -Ketopimelinsäure waren nur über die Bernsteinsäure mittels eines mehrstufigen Verfahrens möglich. Demgegenüber kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Herstellung von γ -Ketopimelinsäurealkylestern in einer einzigen Stufe durchgeführt werden. Die Umsetzung erfolgt beispielsweise nach folgender Gleichung:



Die gemäß dem Verfahren der Erfindung erhaltenen Reaktionsgemische enthalten neben Estern der Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Acrylsäure mindestens 5 Gewichtsprozent γ -Ketopimelinsäureester, wobei die Ausbeute an γ -Ketopimelinsäureester mindestens 13,5 g je 100 g eingesetztes Acetylen beträgt. Durch Vergrößerung der Acetylenmenge im Verhältnis zur Alkoholmenge, z. B. bis auf 50 Normalliter Acetylen je 100 g Methanol, kann der Gehalt des Reaktionsgemisches an γ -Ketopimelinsäureester bis auf 40 g je 100 g Reaktionsprodukt gesteigert werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 40 Gewichtsprozent γ -Ketopimelinsäureester, bezogen auf eingesetztes Acetylen.

Hierbei wird das Acetylen zweckmäßig in dem Alkohol gelöst, der auch Reaktionsteilnehmer ist, wie z. B. in Methyl- oder Butylalkohol. Man kann aber auch mit Vorteil als Lösungsmittel andere bei der Umsetzung gebildete Ester verwenden, welche einen niedrigeren Siedepunkt als den des Ketopimelinsäureesters besitzen. Als solche Ester kommen z. B. die Methyl- oder Äthylester der Bernsteinsäure in Betracht. Diese können laufend wieder in die Reaktion zurückgeführt werden.

Die Ketopimelinsäurealkylester dienen zur Herstellung von Weichmachern und plastischen Massen.

Verfahren zur Herstellung
von γ -Ketopimelinsäurealkylestern

Anmelder:

Lonza Elektrizitätswerke
und chemische Fabriken Aktiengesellschaft,
Basel (Schweiz)

Vertreter: Dr. G. W. Lotterhos
und Dr.-Ing. H. W. Lotterhos, Patentanwälte,
Frankfurt/M., Lichtensteinstr. 3

Beanspruchte Priorität:
Schweiz vom 7. Juli 1951

Giulio Natta und Dr. Piero Pino, Mailand (Italien),
sind als Erfinder genannt worden

2

Beispiel 1

In einen Autoklav von 300 cm³ Fassungsvermögen werden 80 g Methanol, die 5 g Raney-Kobalt suspendiert enthalten, eingebracht. Man preßt dann 7 l Acetylen und 250 atü Kohlenoxyd ein und erwärmt unter Schütteln auf 85°C, bis man bei einem Druck über 200 atü keine weitere Absorption beobachtet. Wenn der Druck auf 200 atü gesunken ist, wird er wieder auf 250 atü gebracht und der Vorgang wiederholt, bis keine Druckverminderung mehr beobachtet wird, d. h. bis der Druck bei einer neuen Druckerhöhung auf 250 atü stehenbleibt. Schließlich kühlt man den Autoklavinhalt ab und entfernt die gasförmigen Bestandteile, worauf man nochmals 10 l Acetylen und 200 atü Kohlenoxyd einpreßt und wie oben beschrieben arbeitet. Diese Operationen werden fünfmal wiederholt. Dann wird das Reaktionsgemisch (etwa 200 g) fraktioniert. Die Fraktion, die zwischen 150 und 170°C bei 15 mm siedet und die beim Abkühlen vollständig erstarrt, besteht zu etwa 70 Gewichtsprozent aus γ -Ketopimelinsäuremethylester. Man erhält hieraus 20 g, indem man das Produkt in der Kälte mit einem Gemisch aus Petroläther und Benzol auswäscht.

Der Schmelzpunkt des γ -Ketopimelinsäuremethylesters beträgt 56°C und der Siedepunkt 276 bis 277°C unter beginnender Zersetzung. Die Ausbeute, berechnet auf eingesetztes Acetylen, beträgt etwa 50%.

Beispiel 2

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 werden 2,7 Normal-
liter Acetylen und 250 atü Kohlenoxyd in 80 g Methanol
eingepreßt und die Operation fünfmal wiederholt. Man
arbeitet hierbei dauernd mit einem erheblichen Über-
schuß an Methanol. Aus dem Reaktionsgemisch erhält
man durch Destillation für je 100 g eingesetztes Acetylen
362 g eines Gemisches, bestehend aus den Methylestern
der Bernstein-, Fumar-, Malein- und Ketopimelinsäure,
aus dem man durch Destillation den Ester der letzteren
gewinnt. Die Ausbeute an Ketopimelinsäuremethylester
beträgt 7 g für 100 g eingesetztes Acetylen. Sie ist
niedriger als im Beispiel 1, weil mit einer geringeren
Menge an Acetylen als dort gearbeitet wurde.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von γ -Ketopimelinsäure-
alkylestern aus Acetylen, Kohlenoxyd und Alkanolen

bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in
Gegenwart von Katalysatoren der Eisengruppe, da-
durch **gekennzeichnet**, daß man die Umsetzung bei
einem Druck über 80 atü, vorzugsweise bei 200 bis
400 atü, bei einer Temperatur unter 120°C, vorzugs-
weise zwischen 80 und 100°C, und in Gegenwart von
Kobaltmetall oder eines Halogenides des Kobalts oder
Nickels durchführt, wobei man zweckmäßig einen
Überschuß an Acetylen über den Alkohol anwendet
und aus dem erhaltenen Estergemisch den Keto-
pimelinsäureester durch Destillation abtrennt.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschrift Nr. 805 641;

österreichische Patentschrift Nr. 164 026;

W. Reppe, »Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der
Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds« [1949], S. 14, 16,
18, 21, 31, 44, 70, 100, 101, 137, 139;

W. Reppe, »Chemie und Technik der Acetylen-Druck-
Reaktionen« [1951], S. 10, 14.