

*Über die neue synthetische Methode von Carbonsäuren durch Carbonylierung  
von aromatischen, halogenierten Kohlenwasserstoffen*

Von Kazumi YAMAMOTO und Kazutoshi SATO

(Eingegangen am 26. April, 1954)

**Einleitung**

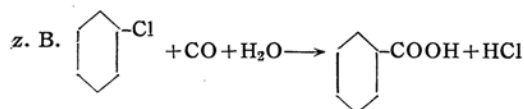
In der Arbeit über die Herstellung von Adipinsäure durch Carbonylierung von Butandiol-1.4 haben wir die Tatsache gefunden, dass Benzoesäure sich durch

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Monochlorbenzol bildet, welches als Lösungsmittel verwendet wurde.

Auf Grund dieser Erfindung der neuen Reaktion haben wir Carbonylierung von verschiedenen halogenierten, aromatischen

Kohlenwasserstoffen durchgeführt und entsprechende aromatische Carbonsäure erhalten können.

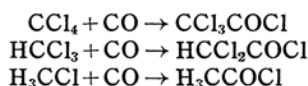
Diese neue Reaktion verläuft wie allgemeine Carbonylierung von Alkohol<sup>1)</sup> in Anwesenheit von Wasser und unter Anwendung von carbonylbildungsfähigem Metall oder dessen Halogenid als Katalysator bereits bei 250 bis 300° und 200 bis 300 Atm.



Diese neue Reaktion wird folglich die Verwendbarkeit von aromatischen halogenierten Kohlenwasserstoffen in der organischen synthetischen Chemie vergrößern, d. h., die Herstellung der Benzoesäure aus Chlorbenzol, die der Terephthalsäure aus *p*-Dichlorbenzol, welche als Rohmaterial der synthetischen Faser insbesondere wichtig ist.

Wir wollen etwas über die bisher veröffentlichten, analogen Reaktionen sprechen, bevor wir unsere Arbeit beschreiben.

Hopf<sup>2)</sup> hat Essigsäure aus Chlormethan und Kohlenoxyd unter erhöhter Temperatur in Anwesenheit von Aluminiumchlorid erhalten. Frank<sup>3)</sup> und Theobold<sup>4)</sup> haben auch Essigsäurechlorid oder dessen chloriertes Derivat aus mono- oder polychloriertem Methan unter ähnlichen Bedingungen hergestellt.



Groombridge<sup>5)</sup> hat auch gefunden, dass oben beschriebene Reaktionen unter kataly-

tischer Einwirkung von Nickel oder dessen Salze glatt verlaufen.

Wir haben am Anfange dieser Arbeit keine Beschreibung über die Reaktion von aromatischem, halogeniertem Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd in einer Literatur finden können.

Unsere Arbeit, wobei ein Autoklav von 18:8 Stahl verwendet wurde, war nicht gerade vollständig, da fortlaufender Versuch wegen der Ätzung der Gefäßwand, die auf Einwirkungen von gebildeten Säuren zurückzuführen ist, abgebrochen werden musste.

### Beschreibung der Versuche

**1. Arbeitsmethode.** Im Autoklav (18:8 Stahl) von 100 cc. Inhalt wird das Gemisch von aromatischem, halogeniertem Kohlenwasserstoff, Wasser und Katalysator eingeschaltet und Kohlenoxyd von 150 bis 200 Atm. nach Verdrängung von Luft eingepresst. Wird das Reaktionsgemisch auf 250 bis 300° gehitzt, so beobachtet man das Auftreten der Umsetzung durch plötzlichen Druckabfall. Die Umsetzung verläuft im allgemeinen in weniger als 30 Minuten.

Als Katalysator gilt in erster Linie Nickel oder dessen Halogenide, insbesondere Nickeljodid. Die Umsetzung verläuft ohne Zugabe von einem Medium, aber im allgemeinen ist die Zugabe von geeignetem Lösungsmittel, wie Glykol, Ester, Benzol usw. erwünscht.

Das Reaktionsgemisch lässt sich aus dem Autoklav herausnehmen und mit Natronlauge behandeln und filtrieren. Gebildete Carbonsäure wird von der auf solche Weise erhaltenen Lösung des Natriumsalzes mit Schwefelsäure niedergeschlagen und umkristallisiert.

**2. Experimentelle Resultate.** Unsere typenhaften, experimentellen Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengefasst.

#### a) REAKTIONSBEDINGUNGEN

Nr.	Ronstoff (g.)	H <sub>2</sub> O (g.)	Katalysator (g.)	Medium (g.)	Reakt.temp. (°C.)	Max. Druck (Atm.)	
1	Chlorbenzol	10	10	NiJ <sub>2</sub> 6 Ni 1	Butandiol 15	300	280
2	"	10	10	NiJ <sub>2</sub> 3 Ni 1	Butylacetat 10	290	261
3	Jodbenzol	10	10	NiJ <sub>2</sub> 3 Ni 1	" 10	250	250
4	"	10	10	Ni 3	— —	300	260
5	<i>p</i> -Dichlorbenzol	10	10	NiJ <sub>2</sub> 3 Ni 1	Butylacetat 10	300	240
6	<i>o</i> -Chlortoluol	10	10	NiJ <sub>2</sub> 2 Ni 1	" 10	300	320
7	$\beta$ -Chlornaphthalin	10	10	NiJ <sub>2</sub> 3 Ni 1	" 10	280	235
8	<i>p</i> -Chlorphenol	10	10	NiJ <sub>2</sub> 3 Ni 1	" 10	280	240
9	Jodbenzol	10	10	Ni 3	Methanol 10	300	310

#### b) RESULTATE

Nr.	Druckabfall (Atm.)	Carbonsäureausbeute			Nebenprodukt
		(g.)		(%)	
1	80	Berzoesäure	7.1	65.3	Adipinsäure, Valeriansäure
2	31	"	10.3	95	Essigsäure, "

1) W. Reppe, "Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds", Springer Verlag (1949) S. 110.

2) H. Hoff, *Ber.*, **64**, 2739 (1931).

3) C. Frank u. a., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2061 (1949).

4) C. Theobold, *A. P.* 2378048; *C. A.*, **39**, 4084 (1945).

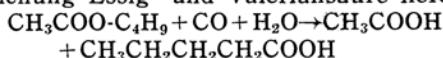
5) W. Groombridge, *E. P.* 621520; *C. A.*, **43**, 6650 (1949).

3	21	"	6.3	100	"	"
4	18	"	5.5	92	Diphenyl*	
5	30	Terephthalsäure	3.5	31	Benzoessäure	4.9 g.*
6	15	o-Toulylsäure	6.5	60.5	Essigsäure, Valeriansäure	
7	15	β-Naphthoesäure	5.5	52.4	Naphthalin	1 g.*
8	Keine Umsetzung					
9	10	Benzoessäuremethyl	1	—	Essigsäure, Methylacetat	

\* Daneben wurden Essig- und Valeriansäure isoliert.

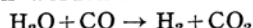
### Betrachtung der Resultate

Die Reaktion verlief langsam ohne Zusatz von Reaktionsmedium. Butylacetat liess die Umsetzung als solches glatt verlaufen, wenn gleich es an sich zum Teil durch den Angriff von Kohlenoxyd gemäss der folgenden Gleichung Essig- und Valeriansäure lieferte:

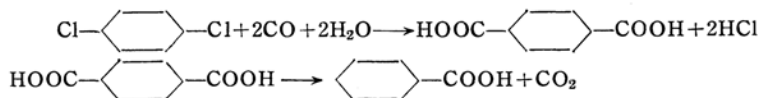


Der Verlust von Kohlenoxyd betrug im allgemeinen 200 bis 300% an theoretischer

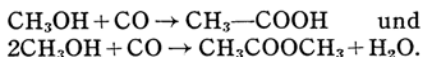
Menge, die zur Bildung aromatischer Carbonsäure erforderlich ist. Auch oben erwähnte Nebenreaktion ist natürlich eine der Ursachen, aber eine hauptsächliche Ursache ist die Wassergasreaktion, die durch das Sein von Wasserstoff und Kohlensäure im Abgase bewiesen werden kann.



Wie es in Nr. 5 erkannt wird, bildet sich Benzoessäure, deren Bildung auf die Kohlen-säureabspaltung von zuerst gebildeter Terephthalsäure gegründet werden muss.



Man kann Terephthalsäure durch einen anderen, zweckmässigeren Weg herstellen, d.h., durch Oxydation von leicht umkristallisierbarer *p*-Toluylsäure, die nach der neuen Reaktion von *p*-halogeniertem Toluol mit Kohlenoxyd in guter Ausbeute erhalten werden muss. Die Umsetzung von Chlorbenzol verlief bei 290° bis 300°, aber die von Jodabkömmling trat bei 250° unter Anwendung von Nickeljodidkatalysator zusammen mit Nickelpulver als Hilfskatalysator ein. Wenn Alkohol wie Methanol im Reaktionssystem vorhanden ist, so könnte man die Bildung von aromatischem Carbonsäureester vermuten. Unter solcher Annahme wurde das Experiment Nr. 9 durchgeführt. Jedoch Methylbenzoat bildete sich nur in geringem Umfang. Dies soll zeigen, dass die Carbonylierung aromatischen Halogenkohlenwasserstoffes im Vergleich mit der des Methanols bei weitem schwieriger ist. In solchem Falle wurde also die Bildung von Essigsäure und deren Methylester stets beobachtet.



Der Mechanismus der neuen Carbonylierung des aromatischen, halogenierten Kohlenwasserstoffes ist noch nicht aufgeklärt, aber es scheint uns, dass der Abbruch der Bindung zwischen dem Halogen- und Kohlenstoffatom die wichtigste Stufe dieser Umsetzung, von den experimentellen Tatsachen aus gesehen, z.B. die leichtere Umsetzbarkeit von Jodbenzol mit Vergleich von Chlorbenzol oder die

beobachtete Bildung von Diphenyl (vgl. Nr. 4), ist.

Die zweite Stufe ist wahrscheinlich die Bildung von Säurechlorid, das sodann durch Verseifung mit Wasser die entsprechende Carbonsäure liefert. Das zur Entwicklung der neuen Reaktion schwierigste Problem ist die Ätzung von Reaktionsgefäss, die ihren Ursprung in erzeugter Salzsäure und Carbonsäure hat und die so heftig war, als dass wir diese Arbeit hätten fortsetzen können.

Wir möchten hier hinzufügen, dass unsere Arbeit unter neuer Gegenmassnahme fortgesetzt wird.

### Schlusswort

Wir haben die neue Reaktion zur Synthese von Carbonsäuren aus aromatischen halogenierten Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von Wasser bei erhöhter Temperatur unter erhöhtem Druck von Kohlenoxyd unter Anwendung von Nickelverbindung als Katalysator gefunden.

Diese neue Reaktion gibt die Möglichkeit, dass wichtige Zwischenprodukte für organische chemische Industrie, wie Benzoessäure, Phthalsäure, Terephthalsäure usw., von billigen, leicht zugänglichen Rohstoffen aus mit guter Ausbeute hergestellt werden können.

Für dieses Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäuren haben wir japanisches Patent am 13. Juni 1951 angemeldet.<sup>6)</sup>

Zum Schluss sprechen wir dem Herrn Dr.

6) K. Yamamoto und K. Sato, J. P. 196859.

K. Yoshikawa für seine Anregung und stetige Leitung zu dieser Arbeit unseren besten Dank aus.

Darüber hinaus zum Teil von Forschungskosten für diese Arbeit wurde die Unterstützung für wissenschaftliche Forschung des Jahrganges 1952 von dem Unterrichtsministerium verwendet. Wir sagen unseren verbindlichsten Dank dafür.

Diese Arbeit wurde am 2. IV. 1953 in der 6. Jahresversammlung der japanischen chemischen Gesellschaft in Kyoto mündlich veröffentlicht.

*Mitsui Chemical and Industry Co. Ltd.  
Miike Dyestuff and Chemical Works  
Omuta, Fukuoka*