

18. Okt. 1943

Merseburg

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Hr. Dr. Herold / Kopic
D. F. Baur / 15.8.43

Unser Zeichen: O.Z.14404

Ludwigshafen a.Rh., 20. September 1943. Et/W

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten.

Es ist bekannt, Verbindungen mit einer olefinischen Doppelbindung, z.B. Styrol, mit Formaldehyd in essigsaurer Lösung zu kondensieren. Ferner ist es bekannt, niedrigmolekulare Olefine mit Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure zu Metadioxanen umzusetzen. Bei diesen bekannten Verfahren erhält man die gewünschten Kondensationsprodukte jedoch nur in unbefriedigenden Ausbeuten.

Es wurde nun gefunden, dass man Kondensationsprodukte aus olefinischen Verbindungen und Formaldehyd besonders vorteilhaft und mit sehr guten Ausbeuten herstellen kann, wenn man die Umsetzung in Gegenwart einer Festsäure, vorzugsweise einer solchen auf Kunstharzbasis, als Katalysator ausführt. Geeignete Festsäuren sind vor allem die in der Technik als kationenaustauschende Mittel verwendbaren Produkte.

Die Umsetzung kann mit Olefinen und Diolefinen durchgeführt werden, insbesondere mit solchen, die ein tertiäres Kohlenstoffatom haben, oder bei denen die Doppelbindung durch Substituenten aktiviert ist, z.B. Isobutylen, 2,5-Dimethylhexadien-1,5, 1,1,4,4-Tetramethylbutadien, 2,3-Dimethylbutadien, Methallylchlorid, Styrol, Anethol oder Isosafrol. An Stelle von Formaldehyd kann man formaldehydabspaltende Verbindungen, wie Paraformaldehyd oder Trioxymethylen, verwenden.

Man führt die Umsetzung zweckmässig in Gegenwart von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie Wasser, oder aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen zwischen etwa -10 und 130° aus. Man kann bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck arbeiten. Im einzelnen richten sich die günstigsten Arbeitsbedingungen, die für jeden Fall durch Vorversuche leicht ermittelt werden können, nach der Art der umzusetzenden olefinischen Verbindung.

Man kann das Verfahren in einzelnen Ansätzen oder auch kontinuierlich ausführen. Im ersteren Fall arbeitet man beispielsweise so, dass man die Umsetzungsteilnehmer zusammen mit der in stückige oder pulverige Form gebrachten Festsäure in einem Behälter bis zur Beendigung der Umsetzung, gegebenenfalls unter Erhitzen, rührt. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise ordnet man die Festsäure in geformtem oder stückigem Zustand, zweckmässig in einem turmartigen Reaktionsgefäss, an und lässt die Umsetzungsteilnehmer, gewünschtenfalls unter Zusatz von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, über die Festsäure rieseln. Das Kondensationsprodukt scheidet sich hierbei im allgemeinen als Öl von den nichtumgesetzten Ausgangsstoffen ab.

Die neue Arbeitsweise hat den Vorteil, dass man die Umsetzungsprodukte nicht nur in guter Ausbeute, sondern auch unmittelbar in säurefreiem Zustand erhält.

Die erhaltenen Kondensationsprodukte enthalten bis zu 30% Sauerstoff, der in Ätherbindung vorliegt. Hydroxyl-, Carbonyl- oder Carboxylgruppen sind in den Verfahrensprodukten nicht nachweisbar, soweit sie nicht bereits im olefinischen Ausgangsstoff vorhanden waren. Die Erzeugnisse, bei denen es sich offenbar um Methylenäther bzw. Dioxanderivate handelt, sind vorwiegend hellgefärbte Öle, die sich, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, destillieren lassen. Sie können als Lösungs- oder Weichmachungsmittel für Kunststoffe und als Zwischenprodukte verwendet werden.

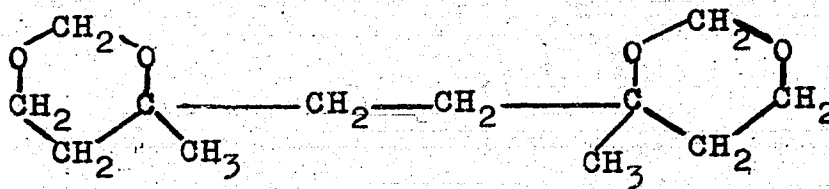
Beispiel 1.

208 kg Styrol, 320 kg Paraformaldehyd, 800 Liter Wasser und 500 Liter eines vorzugsweise ω -Sulfonsäuregruppen enthaltenden Austauschharzes, wie es in der Wasserreinigung verwendet wird, werden 6 bis 8 Stunden lang unter Rühren und Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der Katalysator wird dann von dem erkalteten Reaktionsgemisch abgetrennt, worauf man die ölige Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Bei 15 mm Druck gehen bis etwa 130° 260 kg eines klaren Öles über, entsprechend einer Ausbeute von 79,5%; der Rückstand beträgt 16 kg. Die Hauptfraktion enthält 72,89% Kohlenstoff und 7,57% Wasserstoff und ist 4-Phenyl-1,3-dioxan.

Beispiel 2.

Beispiel 2.

165 kg 2,5-Dimethylhexadien-1,5, 1000 kg 40%ige wässrige Formaldehydlösung und 300 Liter des im Beispiel 1 verwendeten Austauschharzes werden 5 Stunden lang unter Rühren mit Dampf erhitzt. Dann wird das erkaltete, vom Katalysator befreite Reaktionsgemisch mit Äther ausgezogen. Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Rückstand beträgt 292 kg, d. s. 81,4% der berechneten Menge. Er enthält 63,22% Kohlenstoff und 9,67% Wasserstoff. Er hat vermutlich den folgenden Aufbau:

Beispiel 3.

174 kg Isobutylene, 500 Liter 40%ige wässrige Formaldehydlösung und 200 Liter des im Beispiel 1 genannten Austauschharzes werden 24 Stunden lang im Autoklaven bei 70° und einem Druck von 20 Atmosphären erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht wie im Beispiel 1. Man erhält 4,4'-Dimethyl-1,3-dioxan vom Siedebereich 130 bis 135° bei 760 mm Druck in guter Ausbeute.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus olefinischen Verbindungen und Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kondensation in Gegenwart von Festsäuren, vorzugsweise solchen auf Kunstharzbasis, ausführt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT: