

BAG # 2463

30/4.03

300000017

3. ACETYLENE
CHEMISTRY

3

300000018

Neue Arbeitsgebiete. BAG Target

2463 - 0/4.03

Ludwigshafen hat von jeher seine Aufgabe darin gesehen, die chemischen Grundlagen für volkswirtschaftlich bedeutsame Entwicklungsaufgaben zu schaffen.

Die Indigo-Synthese hatte zum Ziel, den Markt von der Einfuhr ausländischer Farbstoffe unabhängig zu machen.

Die Kontaktschwefelsäure hat die Voraussetzung für die neuzeitliche Entwicklung der anorganischen Industrie gebracht und damit auch die der übrigen Chemie nach sich gezogen.

Die Ammoniak-Synthese machte die Ernährung des deutschen Volkes auf eigener Scholle nötig. *möglich*

Die Benzin-Synthese stellte die Versorgung des deutschen Raumes mit diesem unentbehrlichen Material auch für Kriegs- und Krisenzeiten sicher.

~~Hente stehen neben diesen Problemen die Forderung nach Kunststoffen und Kautschuk als hochwertigen Werkstoffen, vor allem in der Flugzeug- und Automobil-Industrie, aber auch für die vielseitigsten Anwendungsgebiete von Gegenständen des täglichen Gebrauchs, der Bekleidungs- und Wohnungs-Industrie, der militärischen Ausrüstung wie vor allem auch als Rohstoffe für die Textilfaser im Vordergrund des Interesses.~~

In diesen Dienst sind eine Reihe von Synthesen gestellt, die wir seit Jahren hier bearbeiten und die von den einfachsten Grundstoffen ausgehend neue Gebiete erschliessen.

Auf Basis Wasser, Kohle und Kalk sind die Ausgangsmaterialien für die Synthesen, die im folgenden besprochen werden, hauptsächlich Acetylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methanol, Formaldehyd, Acetaldehyd.

-/-

Durchschlag

I. Butadien-Synthese.

Auf Basis Acetaldehyd wurde seinerzeit die Butadiensynthese geschaffen, die die Grundlage für die Buna-Produktion in Schkopau und Hils bildet. Inzwischen ist die Gesamtproduktion in diesen beiden Werken auf etwa 60000 Jahrestonnen herangewachsen und soll über 100000 t erweitert werden. Da auch diese Menge für die Versorgung des grossdeutschen Raumes unzureichend ist, wurde eine Erweiterung auf 180 000 t ins Auge gefasst und zu diesem Zweck die beiden Bunawerke Ludwigshafen und Auschwitz projektiert: Ludwigshafen mit einer Soll-Leistung von 30 000 t, Auschwitz mit 30 000 t und einer Erweiterungsmöglichkeit auf 50 000 t.

Bei der Frage, auf welches Verfahren man die neuen Werke stellen sollte, war Ludwigshafen in der Lage, dem alten ein neues Verfahren an die Seite zu stellen, das, rein wirtschaftlich gesehen, mit dem alten konkurrieren kann, in chemischer Hinsicht aber eine völlig neue Situation schafft. Anstelle von Acetylen allein geht man von Acetylen und Formaldehyd aus.

Die Entwicklung des Verfahrens seit der Entdeckung der Reaktion im Jahre 1937 hat rasche Fortschritte gemacht. Aus den Erfahrungen des Laboratoriums und Technikums heraus konnte vor anderthalb Jahren bereits eine Apparatur für 2 Tagedestonnen Butindiol in Betrieb genommen werden und auf dieser aufbauend die Anlage in Schkopau mit einer Leistung von 12 tato geplant werden, in Schkopau als Standort deshalb, weil Ludwigshafen nicht über genügend Acetylen verfügte.

Die Anlage wurde am 1. November 1941 in Betrieb genommen und hat unsere Erwartungen voll erfüllt. Wir beherrschen die Butindiolreaktion damit in grossen Öfen mit guter Zeitraumausbeute. Auch die Hydrierung mit ihrer hohen Wärmetönung liess sich in befriedigender Weise durchführen. Die Tetrahydrofuranstufe wird in diesen Tagen in Betrieb genommen.

Es hat sich im allgemeinen bestätigt, dass die Butindiol/Butadien-Synthese ausserordentlich einheitlich verläuft und lediglich in der Hydrierstufe geringe Mengen, nämlich 2 % Butanol als Nebenprodukt erhalten werden.

-Im Tetrahydrofuran wurden geringe Mengen 3-Methyltetrahydrofuran
Durchschlag

gefunden.

2463 - 0/4.03

Die Verbindung kann einerseits dadurch entstanden sein, dass Formaldehyd sich mit Oxybutyraldehyd zum 2-Oxymethyl-4-oxybutyraldehyd aldolisiert, der durch Reduktion in 2-Methyl-1.4-butandiol und schliesslich durch Wasserabspaltung in das 3-Methyltetrahydrofuran übergeht.

Eine wahrscheinlichere Deutung sehen wir aber darin, dass bei der Butindiol-Synthese Formaldehyd auf 1.4-Butindiol unter Bildung von 2-Formylbutendiol-1.4 einwirkt. Dieses wird hydriert zum gesättigten methylsubstituierten Diol und geht aller Wahrscheinlichkeit nach durch Wasserabspaltung in 3-Methyltetrahydrofuran über.

Dieser Hinweis hat uns veranlasst, eine Synthese des Isoprens durch Einwirkung von Formaldehyd auf Butindiol in Angriff zu nehmen, das ja durch H_2O -Abspaltung aus dem 3-Methyltetrahydrofuran erhalten wird. —

Für den Kunststoffchemiker ergibt sich die erfreuliche Tatsache, dass die einzelnen Produkte der Synthese in grösserer Masse zur Verfügung stehen; denn abgesehen von dem Ziel einer Dien-Synthese hat sich der neue Weg ja als eine ergiebige Quelle für eine grosse Anzahl organischer Verbindungen erwiesen, die zum grossen Teil in der Kunststoff-chemie-Einsatz finden können.

II. Die Alkinolsynthese als Basis für Kunststoffzwischenprodukte.

Jede der einzelnen fassbaren Zwischenstufen auf dem Wege zum Butadien, es sind dies Propargylalkohol, Butindiol, Butendiol, Butandiol und Tetrahydrofuran, hat sich zum Ausgangspunkt einer weitverzweigten Chemie entwickelt.

A.) Propargylalkohol-Chemie.

(Siehe Tabelle 1).

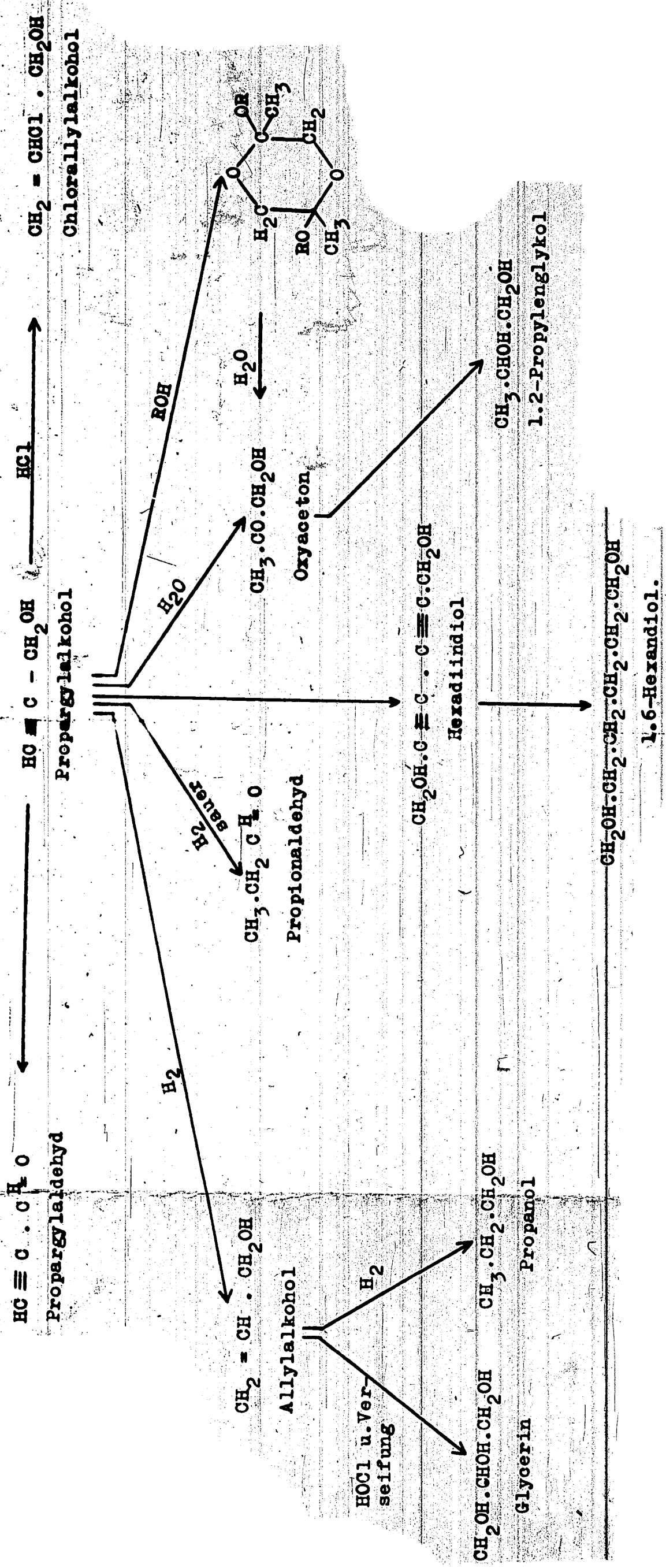
Von den Verbindungen der Propargylalkoholchemie sind vor allen Dingen die ungesättigten Derivate zu erwähnen, der Allylalkohol und der Chlorallylalkohol, die durch partielle Hydrierung bzw. HCl - Anlagerung leicht herstellbar sind.

Das 1.6-Hexandiol, das bisher nur durch Reduktion von Adipin-

Durchschlag

Tabelle 1.

Propargylalkoholchemie.



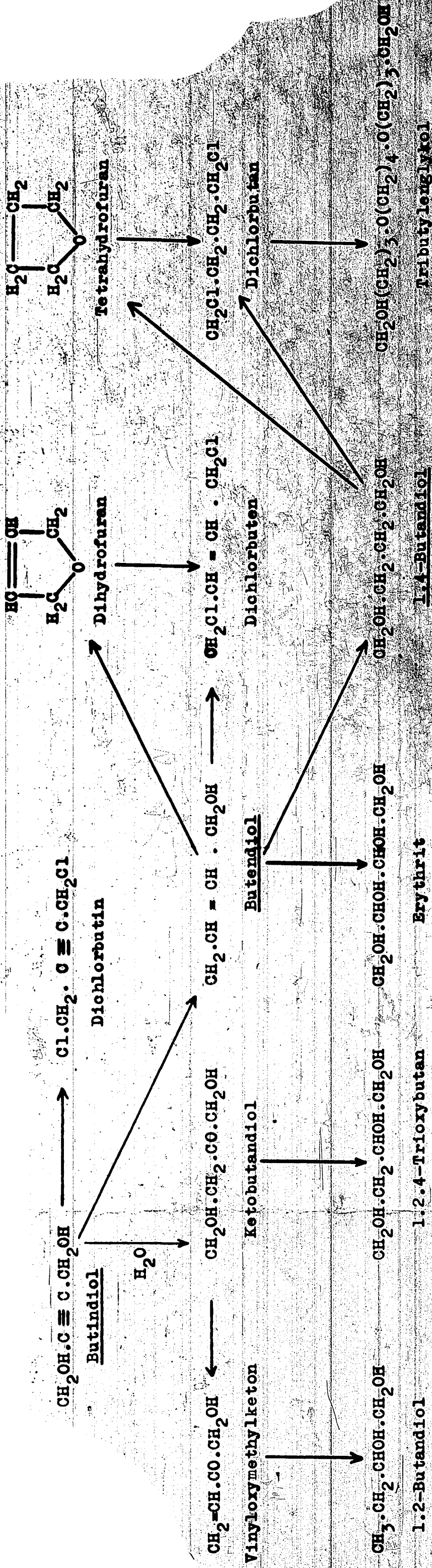
BAG Target

300000022

Tabelle 2.

2463 - 0/4.03

Mehrwertige Alkohole.



2463 - 0/4.03

säureestern zugänglich war, kann nun in der angedeuteten Weise und mit guten Ausbeuten gewonnen werden. Der Propargylalkohol wird mit Sauerstoff in Gegenwart von Kupferchlorür zum Hexadiindiol oxydiert, das Kupfersalz geht dabei in die zweiwertige Stufe über. Einstweilen gelingt es noch nicht, mit katalytischen Mengen Cu oder eines anderen Metalls hohe Ausbeuten des Diols zu erhalten. Versuche dazu sind im Gang.

Mehrwertige Alkohole, wie 1.2-Propylenglykol und Glycerin, werden in glatter Reaktion über Oxyaceton einerseits, über Allylalkohol andererseits dargestellt.

Butindiol interessiert als Ausgangsprodukt einer Reihe von Synthesen, die zu mehrwertigen Alkoholen und zu Dicarbonsäuren führen und für die Chemie der hochmolekularen Kondensationsprodukte von grosser Bedeutung geworden sind.

B.) Mehrwertige Alkohole.

(Siehe Tabelle 2).

In letzter Zeit wurde besonders die Wasseranlagerung an Butindiol bearbeitet, die zu Ketobutandiol und weiter zu dem wertvollen 1.2.4-Butantriol führt.

Die Wasseranlagerung erfolgt ähnlich wie die Acetaldehydsynthese in Gegenwart von Hg-Salzen. Der Vorgang spielt sich in der Weise ab, dass sich eine Anlagerungsverbindung von Hg-Salz und Butindiol bildet, die durch Wasser und Säure zerlegt wird, das freigeordnete Hg-Salz reagiert von neuem so lange, bis alles Butindiol umgesetzt ist.

Die Reaktionstemperatur beträgt ca. 50°. Die Reaktionswärme von ca. 18 kcal/Mol wird durch verdampfendes Wasser abgeführt. Um dies zu begünstigen, wird im Vakuum gearbeitet.

Die Isolierung des Ketobutandiols ist durch die Neigung zu

-/-

2463 - 0/4.03

Kondensationsreaktionen und zur Wasserabspaltung erschwert. Die Wasserabspaltung führt zu Vinyloxymethylketon und, wie die Tabelle zeigt, durch Hydrierung zum 1.2-Butandiol.

Die wässrige Lösung des Ketobutandiols wird deshalb unmittelbar weiter verarbeitet. Zunächst wird die Lösung neutralisiert und mit Hilfe von Wofatit entsalzt. Die Hydrierung geschieht am besten mit Cu-haltigen Nickelkatalysatoren bei Temperaturen von 40 - 80°.

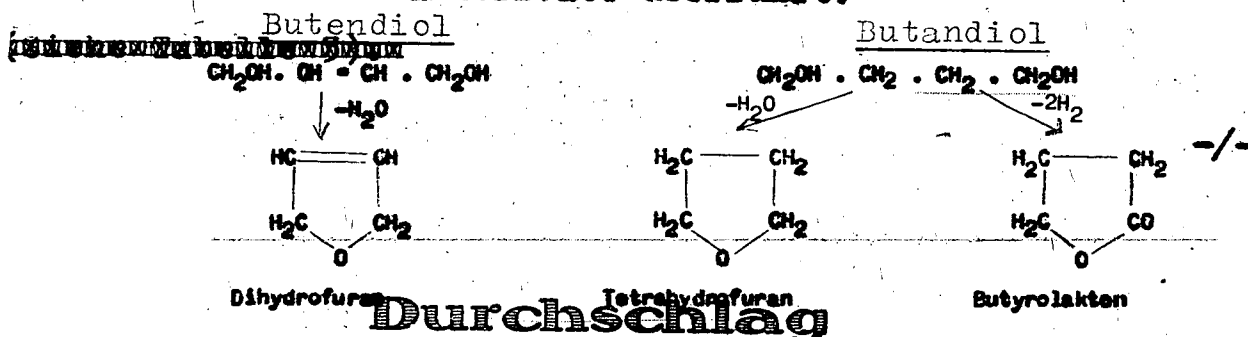
Eine Apparatur mit einer Tagesleistung von ca. 100 kg ist vor kurzem in Betrieb genommen worden.

An höherwertigen Alkoholen sind ausserdem der Erythrit und Polyglykoläther mit C₄-Ketten zu erwähnen.

Die Darstellung des Erythrits aus Butendiol erfolgt durch Anlagerung von unterchloriger Säure und Verseifung. Die Chlorierung erfolgt in 10%iger Lösung und unter Kühlung bei 20°, weil sonst Zersetzung eintritt. Die Trennung von Salz und Erythrit wird mit Butanol bzw. Xylol versucht, die Destillation ist noch nicht einwandfrei gelöst.

Glykoläther werden aus 1.4-Butandiol erhalten, indem man die Alkoholate des Butandiols mit Dichlorbutan oder Dichlordibutyläther, einem Nebenprodukt bei der Dichlorbutanherstellung, umsetzt. Man erhält so Tri- und Tetrabutylenglykoläther. Die gleichen Verbindungen müssten auch durch Polymerisation von Tetrahydrofuran erhalten werden. Die Schwierigkeit wird hier darin liegen, die Polymerisation in der gewünschten Stufe festzuhalten.

Über Butendiol und Butandiol, von denen besonders das letztere für Polyurethane eingesetzt werden soll, ist an dieser Stelle bereits berichtet worden. Sie sind vor allem auch Ausgangsprodukte für eine Reihe von Dicarbonsäuren, wobei man die Glykole zunächst in die Furanderivate überführt.



I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

- 6 -

BAG Target
(Siehe Tabelle 3).

2463 - U/4.03

C.) Dicarbonsäuren.1.) Maleinsäure.

Die Maleinsäure, die heute aus Crotonaldehyd noch 1,70 Mk kostet, würde bei günstigerer Preisstellung einen viel weiteren Anwendungsbereich finden. Wir bemühen uns deshalb um zwei Synthesen, die eine, ausgehend von Butendiol über Dihydrofuran, die andere, von Tetrahydrofuran über Bernsteinsäure und deren Anhydrid.

Dihydrofuran wird ähnlich wie Crotonaldehyd mit Luft katalytisch oxydiert. Dabei hat sich gezeigt, dass Dihydrofuran von allen Maleinsäure liefernden Verbindungen (dazu gehören auch Benzol, Naphthalin) die höchsten Ausbeuten gibt, nämlich 75 % d.Th. gegenüber 55 % bei Crotonaldehyd. Man erhält bei dieser Oxydation freie Maleinsäure.

Zum Unterschied davon fällt die Säure bei der anderen Synthese, die von Bernsteinsäureanhydrid ausgeht, als Anhydrid an. Die Dehydrierung erfolgt durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes Bernsteinsäureanhydrid. Ein gewisser Nachteil dabei liegt darin, dass 1 % Chlormaleinsäure entsteht, die aber durch Destillation oder Auspressen entfernt werden kann, für viele Zwecke aber kaum stören dürfte.

Die Chlorierung der Maleinsäure lässt sich auch weiter treiben, so dass man die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Monochlormaleinsäure oder die feste Dichlormaleinsäure erhält.

Durch direkte Oxydation der Maleinsäure oder durch Anlagerung unterchloriger Säure entsteht Weinsäure, jedoch als ein Gemisch von Mesoweinsäure mit Traubensäure. Bei einem Gestehpreis von 80 Pfennig und Verkaufspreis von 1,80 Mk. für die natürliche Weinsäure dürfte die Synthese nicht viel bringen. Ähnliches gilt von der Apfelsäure, die aus dem Ca-Salz der Maleinsäure durch Erhitzen auf 200° entsteht.

2.) Bernsteinsäure.

Für die kontinuierliche Herstellung der Bernsteinsäure aus Tetrahydrofuran ist eine Apparatur für 10 Moto im Bau. Die Säure soll vor allem für Esterherstellung von Luphen BH und für viele Zwecke eingesetzt werden, wo sie gegenüber Adipinsäure Vorteile

-/-

Durchschlag

2463 - U/4. C3

bietet. Z.B. ersetzt man im Linoleum zweckmässig 20 % der Adipinsäure durch Bernsteinsäure.

Zum Unterschied von Cyclohexanol ist Tetrahydrofuran bei viel niedrigeren Temperaturen (25 - 30 gegenüber 60°) mit Salpetersäure oxydierbar. Die Folge davon ist eine bessere Ausnützung der Salpetersäure, von der 75 % regenerierbar ist. Die Ausbeute an Bernsteinsäure beträgt mehr als 95 %.

Die thermische Behandlung der Bernsteinsäure kann so geleitet werden, dass sie zum Bernsteinsäureanhydrid entwässert wird oder unter CO₂-Abspaltung weiter in Ketopimelinsäure übergeht. Ketopimelinsäure dient zur Herstellung von Polyamid 85 B, das besonders öl- und lösungsmittelbeständig ist und sich als Leder-austauschstoff eignet.

Bernsteinsäureanhydrid entsteht aus der Säure durch Überleiten über Al₂O₃ bei 300° im Vakuum in einer Ausbeute von 95 %. In einer Apparatur, die so gebaut ist, dass Zu- und Ablauf mit barometrischem Gefälle arbeiten, werden wir demnächst 2 - 3 Moto herstellen können.

Wird Bernsteinsäure bei Normaldruck und längere Zeit auf Temperaturen von 250° erhitzt, so spaltet sich CO₂ ab unter Bildung von Ketopimelinsäure, die als Dilakton anfällt. Die Ausbeute beträgt 70 - 80 %.

3.) Säuren ausgehend von Butyrolakton.

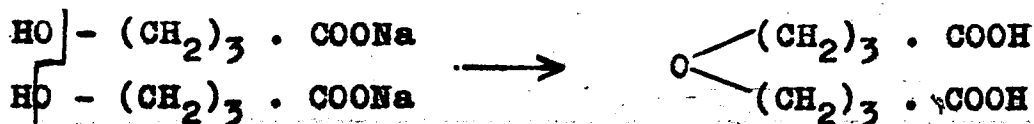
Butyrolakton, das aus 1.4-Butandiol durch Dehydrierung in praktisch quantitativer Ausbeute entsteht, ist unter verschiedenen Bedingungen aufspaltbar und liefert eine Reihe interessanter Säuren und deren Derivate.

Mit NaCN geht das Lakton in Cyanbuttersäure über; diese lässt sich zu Glutarsäure verseifen. Die exotherme Reaktion bei der Einwirkung von NaCN auf Butyrolakton beherrscht man durch portionsweises Eintragen des Salzes. Das Alkalisalz wird mit HCl zerlegt, beim Eindampfen kristallisiert die Säure aus. Erhitzt man weiter, so entsteht Glutarimid.

-/-

Durch Umsetzung mit NH_3 erhält man Glutarsäuredinitril, aus diesem durch Reduktion Pentamethylen-diamin. Die Glutarsäure gibt hochwertige Polyamide, sie ist für Kondensationsreaktionen und Veresterungen geeignet.

Mit Alkalihydroxyden spaltet sich Butyrolakton bei $180 - 200^\circ$ auf unter Bildung von Oxybuttersaurem Natrium. Unter Wasserabspaltung entsteht daraus Dipropylätherdicarbonsäure



In analoger Weise bildet sich mit Na_2S anstelle von NaOH aus Butyrolakton Thiodibuttersäure. Der Dibutylester ist ein hervorragender Weichmacher und Elastikator für Buna. Die Säure wird ausserdem für Polyamide und Alkydale Verwendung finden.

~~Oxydiert man die Thiodibuttersäure mit Chlor, so erhält man Sulfondibuttersäure.~~

4.) Adipinsäure.

(b) Für die Herstellung dieser wichtigen Säure zeichnen sich heute hauptsächlich zwei Wege ab, der eine auf Phenolbasis, der schon technisch weitgehend entwickelt ist, der andere auf Acetylenbasis aus Tetrahydrofuran. Bei der angespannten Lage auf dem Phenolmarkt kommt dem zweiten Weg erhöhte Bedeutung zu, vor allem auch deshalb, weil der Prozess der Cyclohexanol-Oxydation mit so schlechter Ausnutzung der Salpetersäure verläuft. 70 % des Stickstoffs gehen dabei verloren.

Bei einem Tetrahydrofuran-Preis von Mk. 60.-- % kg und einer Ausbeute von 80 - 90 % ist mit einem Preis von 50 - 60.- Mk. für die Säure zu rechnen, die gegenwärtig noch 137.-- Mk. bei einem Phenolpreis von 77.-- Mk. kostet.

Die Bildung an Adipinsäure aus Tetrahydrofuran, CO und H_2O , ist mit 72 kcal stark exotherm.

Man arbeitet unter Druck bei 200 Atm. und $250-300^\circ$. Als Katalysatoren dienen Ni und geringe Mengen Jod. Die Zeitraumausbeute bei der Reaktion ist bemerkenswert hoch. Im Ofenaustrag kristallisiert

Durchschlag

siert die gebildete Adipinsäure aus und kann leicht von überschüssigem Tetrahydrofuran abgetrennt werden. Das Tetrahydrofuran, das geringe Mengen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ enthält, wird erneut dem Prozess zugeführt. - Geringe Mengen an Nebenprodukten sind Valeriansäure und Valerolaktone.

b) Zur Herstellung des Adipinsäuredinitrils kann man in der Weise vorgehen, dass man die Säure mit NH_3 unter Wasserabspaltung umsetzt. Wir haben einen anderen Weg beschritten, der darin besteht, dass man Tetrahydrofuran in Dichlorbutan überführt und dieses mit NaCN in das Dinitril verwandelt. Eine Apparatur zur Herstellung von 5 Tonn. Dichlorbutan kann demnächst in Betrieb genommen werden. Über das Verfahren wurde bereits früher berichtet.

Die Umsetzung mit NaCN führen wir nicht mehr in methyalkoholischer Lösung durch, was zur Folge hatte, dass man unter Druck arbeiten musste, sondern mit Adipinsäuredinitril als Lösungsmittel. Dadurch wird die Abführung der hohen Reaktionswärme von 73 kcal/Mol erleichtert. Um die Korrosion eiserner Apparate zu vermeiden empfiehlt es sich, unter Ausschluss von Feuchtigkeit und mit amphoteren Verbindungen als Puffersubstanzen zu arbeiten.

Wir rechnen mit einem Preis von 1,60 Mk. für das Dinitril bei 60. Mk. für Tetrahydrofuran.

D.) Die Reaktion Acetaldehyd + Acetylen.

Ähnlich wie Formaldehyd reagiert auch Acetaldehyd mit Acetylen unter dem Einfluss von Kupferacetylid als Katalysator. Man erhält ein Gemisch von Butinol und Hexindiol; doch lässt sich die Reaktion auch so leiten, dass Butinol allein entsteht.

(Siehe Tabelle 4).

Von Butinol ausgehend sind eine Reihe von C_4 -Verbindungen zugänglich, von denen ich das durch partielle Hydrierung erhältliche Butenol erwähne; das Endprodukt der Hydrierung ist sek. Butanol. Butenol lässt sich mit unterchloriger Säure und durch anschließende Verseifung in 1-Methylglycerin überführen.

-/-

Durchschlag

Vinylmethylketon, das bisher nur aus Vinylacetylen praktisch zugänglich war, lässt sich aus Butinol unmittelbar durch Wasserstoffverschiebung mit Hilfe saurer Katalysatoren erhalten. Man kann es auch auf dem Umweg über das Wasseranlagerungsprodukt an Butinol, das Butanolon, herstellen, eine Verbindung, die auch deshalb von Interesse ist, weil sie durch Hydrierung zum 2.3-Butandiol führt. Butanolon lässt sich andererseits durch Dehydrierung in Diacetyl überführen.

Butinol besitzt einen Äthynylrest, den man wieder mit Aldehyden behandeln kann; auf diese Weise gelangt man zu Diolen mit sekundärer Hydroxylgruppe, mit Formaldehyd zum Pentindiol. Analog den schon früher besprochenen Hydrierungs-, Dehydrierungs- und Dehydratisierungsreaktionen verlaufen die Bildung von Pentandiol, von Methyltetrahydrofuran, von Valerolaktone und Ketopentandiol glatt und mit guter Ausbeute. Als Endglied der Wasserabspaltung erhält man Piperylen, dessen Darstellung bearbeitet wird.

Hexindiol ist eine bei gewöhnlicher Temperatur schön kristallisierte Verbindung, die man ohne Gefahr einer Zersetzung im Vakuum destillieren kann, was sich in grösseren Mengen mit Butindiol nicht ohne weiteres empfiehlt. Aus der Tabelle 5 ist ersichtlich, wie vielseitig auch vom Hexindiol ausgehend, die Möglichkeiten sind, zu ungesättigten und gesättigten Glykolen, zu Tetrahydrofuran und dimethylsubstituiertem Butadien zu kommen. Vom Dimethyltetrahydrofuran möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass es ein ausgezeichnetes ~~Mittel~~ Entwässerungsmittel ist. Es hat die Eigenschaft, mit 15 % Wasser azeotrop zu destillieren. Vergleichsweise enthält das Benzol-Wasser-Azeotrop 1 % Wasser. Weiterhin möchte ich auf das Acetonlacton hinweisen, das bei der Dehydrierung von Hexandiol entsteht. Hier kann infolge der Methylsubstitution in α -Stellung eine Laktonisierung nicht stattfinden, sondern man erhält das Diketon.

III. Vinyläther.

Über die Entwicklung dieser interessanten Körperklasse gibt die nachfolgende Übersicht Aufschluss.

-/-

2463 - 0/4. C3

Produktion der monomeren Vinyläther,

aus	1940	1941	
		I. - III. Quartal	I. - IV. Quartal voraussichtlich.
niederen Alkoholen Methanol, Athanol, Isobutanol	2274 t	2916 t	3966 t
höheren Fettalkohole Oktodecyl - Wachs- Kokos-Spermölkoholen	60 t	41 t	56 t
Dekalol	107 t	216 t	296 t
	2441 t		4318 t

Der Hauptanteil der Vinyläther entfällt auf die niedermolekularen Äther. Die Verwendungsgebiete liegen im wesentlichen auf dem Gebiet der Klebstoffe, Streichstoffe und Verdickungsmittel für Kabelöl sowie als Lederöl. Oppanol G, durch Tieftemperaturpolymerisation aus Isobutylvinyläther erhalten, besitzt zum Unterschied von den durch gewöhnliche Blockpolymerisation erhaltenen Produkten einen k-Wert von 100 und darüber und ist infolgedessen auch als Kunststoff für Auskleidungen verwendbar.

Einen breiten Raum nehmen weiter die Emulsionen, die in Mischung mit Acrylestern polymerisiert sind, ein.

Dazu gehören vor allem

- Acronal 450 66 Teile Acrylsäureäthylester *12% Styrol*
- 20 Teile Vinylisobutyläther *2% Acrylsäure*
- Acronal 550 50 Teile Vinylisobutyläther
- 50 Teile Acrylsäuremethylester
- Acronal 430 50 Teile Vinylisobutyläther
- 30 Teile Acrylsäuremethylester
- 20 Teile Acrylnitril

sowie das Festprodukt Vinoflex MP 400 als chemikalienfester, pergutverträglicher Lack.

Infolge Mangel an höheren Alkoholen ist die Produktion an den entsprechenden Äthern nicht gestiegen. Zu ihnen gehören nach der Verwendungsseite hin I.G. Wachs V, Gleitmittel für Igelitrohre, Stockpunktserniedriger.

Durchschlag

Eine erhebliche Zunahme hat der Dekalolvinyläther erfahren. Dies ist auf seine Bedeutung für Lederimprägnierung als Denso-drin NH und als Ersatz von Dihydroabietinolvinylläther im Membranrotstreifen, der jetzt die Zusammensetzung 80 Teile Isobutylvinyläther und 20 Teile Dekalolvinyläther besitzt, zurückzuführen.

Die wissenschaftliche Weiterentwicklung hat methodisch vor allem eine neue Art der Polymerisation gebracht, die darin besteht, dass man in einen mit Kontaktgas gefüllten Raum den monomeren Vinyläther eindüst. Die Methode bietet die Möglichkeit, den Kontakt gleichmässig zu dosieren und bringt den Vorteil, dass die Äther höherpolymer sind. Beispielsweise besitzt der so hergestellte Dekalolvinyläther einen k-Wert von 51 gegenüber sonst 20.

Durch die verschiedenen bei uns bearbeiteten Reaktionen sind eine Reihe höherer Alkohole zugänglich geworden, die in Vinyläther übergeführt und auf ihre Eignung geprüft wurden.

Äther mit aliphatischen Resten wurden aus Alkoholen, die durch die Oxoreaktion zugänglich waren, hergestellt und vor allem C₆ - C₉ Alkohole geeignet befunden. Sie sind gute Weichharze mit Kautschukverträglichkeit.

Alicyclische Verbindungen, wie Dekalol geben verdüst klare Hartharze, die kautschukverträglich sind, Als besonders geeignet hat sich auch Camphencarbinolvinylläther erwiesen.

Vinyläther mit heterocyclischen Ringen sind vor allem durch die Alkinolsynthesen in grösserer Zahl erhältlich,

z.B. Oxy - tetrahydrofuran aus Butantriol
 2-Methyloxy- " " Methylbutantriol
 2.5-Dimethyloxy- " " Dimethylbutantriol
 Tetrahydrofurfurylvinylläther aus Furfurylalkohol.

Die Äther sind gute Weichharze und sind universell verträglich mit Lackrohstoffen, Nitro-, Benzyl-, Acetylcellulose, mit Polystyrol, Movilith und MP 400 und beanspruchen grosses Interesse.

-/-

Erwähnenswert ist noch, dass es neuerdings gelungen ist, Vinyläther in Emulsion mit Vinylacetat zu polymerisieren.

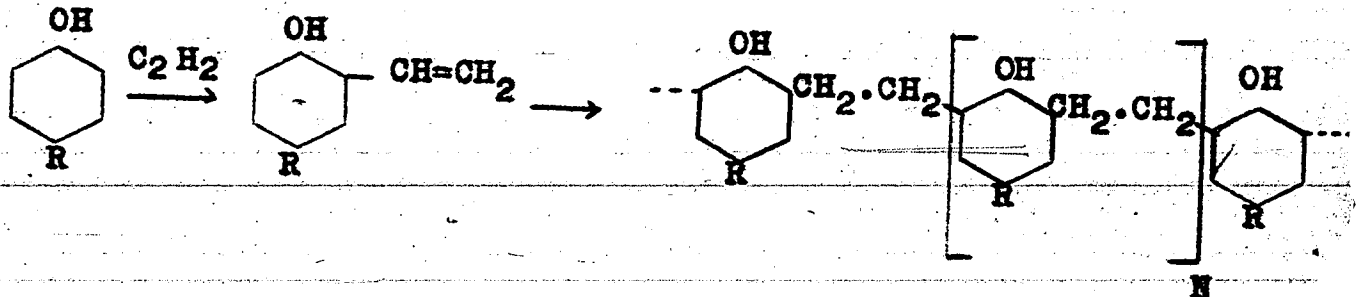
IV. Acetylen und Phenole.

- BAG Target

2463 --- 0/4.03

Ausgehend von Phenolen und Acetylen gelang es, in den letzten Jahren, einen neuen Harztyp, die Koresine, zu entwickeln.

Während Phenol und Acetylen mit Alkali Phenylvinyläther bilden, lassen sich die Phenole unter dem Einfluss von Zn- und Cd-Salzen in Harze überführen. Der Vorgang ist so zu erklären, dass zunächst Oxystyrol entsteht, das unter den Reaktionsbedingungen polymerisiert.



In der Formulierung ist das Beispiel eines p-substituierten Phenols gewählt. Mit o-substituiertem Phenol wird die Verknüpfung der Moleküle durch das Acetylen in p-Stellung erfolgen, mit unsubstituiertem Phenol nach beiden Richtungen.

Abhängig von der Phenolkomponente und von der Reaktionstemperatur erhält man Harze verschiedener Qualität.

Substituierte Phenole nehmen mehr Acetylen auf als Phenol selbst analog dem Verhalten bei der Formaldehydkondensation. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Kettenlänge der Substituenten ab.

Das am meisten verwendete Harz wird aus p-Butylphenol hergestellt. Dieses Koresin hat sich als Kautschukhilfsstoff beim Konfektionieren von Bunareifen als unentbehrlich erwiesen, es ist darin dem Kolophonium erheblich überlegen. Die Produktion soll auf 100 t erweitert werden.

Daneben werden eine Reihe anderer Phenole, insbesondere das p-Oxystolycamphan, das von Gersthofen hergestellt wird, herangezogen. Besonders interessant erscheinen auch Versuche, die ihrem Verhalten den Novolaken entsprechenden phenol-Acetylenharze

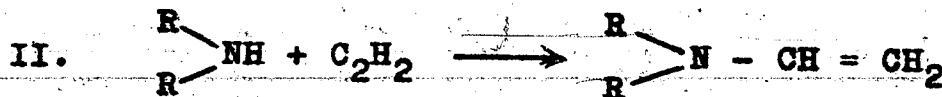
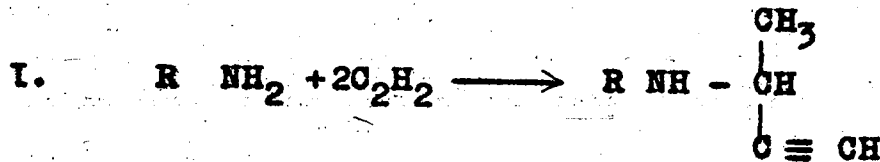
Durchschlag

-/-

durch Zusatz von Hexamethylenetetramin zu härten. Man erhält auf diese Weise Mischungen, die sich nach dem Pressverfahren verformen lassen. Schliesslich ist beabsichtigt, mit den Harzen als Lackrohstoffen vorzugehen. Man erhält für diese Zwecke geeignete Produkte durch Kombination von Phenol-Acetylen- mit Alkylphenol-Formaldehydharzen.

V.) Acetylen und Amine.

Es bestehen zwei Möglichkeiten der Einwirkung des Acetylens auf Amine, entweder in Gegenwart von Kupferacetylid, dabei bilden sich Aminobutine, oder von Alkali, dabei erhält man N-Vinylamine.



Die Herstellung der Aminobutine ist mit einer ganzen Reihe von Aminen der aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Reihe durchgeführt worden. Ihre Weiterverarbeitung durch Hydrierung oder durch Umsetzung mit Aldehyden und durch Isomerisation ist im Gange.

Die Vinylierung hat bekanntlich zu dem Vinylcarbazol geführt, das in polymerer Form als Luvican im Handel ist.

In letzter Zeit hat das ^{aus}Pyrrrolidon und Acetylen mit Pyrrrolidonium als Katalysator erhältliche Vinylpyrrrolidon besonderes Interesse gefunden. Es wird in polymerer Form unter der Bezeichnung Collidon ^{bezo. Peristaltikum P} in der Therapie verwendet, auf Grund seiner isotonischen und stimulierenden Eigenschaften.

VI.) Cyclooctatetraen.

WILLSTÄTTER gelang es auf kompliziertem Wege aus dem Alkaloid der Granatbaumrinde, dem Pseudopelletierin das Cyclooctatetraen herzustellen. Die Ausbeuten waren dabei sehr geringfügig. Der

-/-

300000035

Tabell 6:

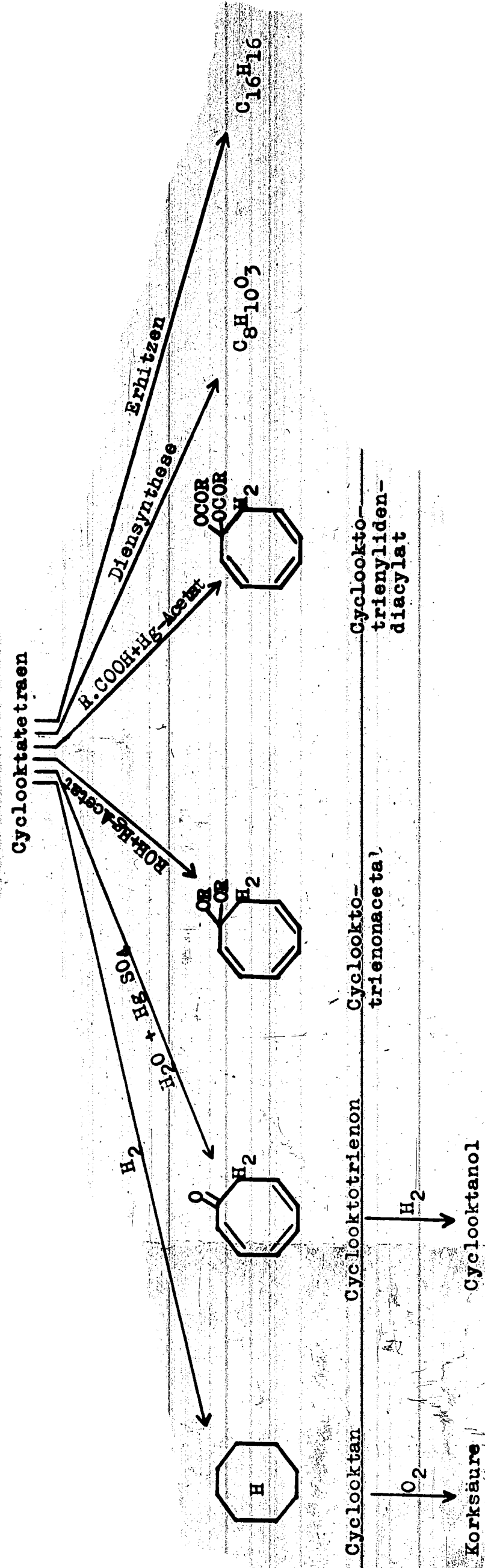
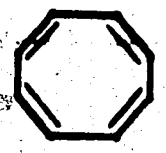
BAG Target

2463

BAG Target

2463

0/4. C3



Körper beanspruchte praktisch nur wissenschaftliches Interesse.

Es war nun überraschend, dass es gelang, diesen Kohlenwasserstoff durch Polymerisation von Acetylen in guter Ausbeute zu erhalten. Zum Unterschied von der pyrogenen Benzolsynthese Berthelots und der Arbeitsweise Nieuwlands, der eine Polymerisation des Acetylen zu Vinyl- und Divinylacetylen erreichte, fasst man hier, die Zwischenprodukte auf dem Wege zum Cupren, die Cyclopolyolefine. Unter geeigneten Bedingungen lässt sich die Reaktion so leiten, dass dabei auch höhere Cyclopolyolefine, wie das blaugefärbte Cyclodekapaen, entstehen.

Die Darstellungsweise für das Cyclooctatetraen ist folgende:

Man leitet Acetylen in Gegenwart eines Lösungsmittels über einen festangeordneten Nickelkatalysator bei Temperaturen von 60-80° und Drucken von 20 Atm. Man erhält eine Lösung, die neben geringen Mengen Harz Cyclooctatetraen enthält. Durch Destillation gewinnt man den Körper in reiner Form. S.P. 142-143°, F.P. -7,4°.

Die Identität des so erhaltenen Cyclooctatetraens mit dem WILLSTÄTTERS ist durch Hydrierung und durch Bestimmung der Ramanspektren sichergestellt.

Die Frage, was diese Verbindung mit der Kunststoffchemie zu tun hat, möchte ich im folgenden kurz behandeln.

Das Cyclooctatetraen ist zufolge seines ungesättigten Charakters polymerisationsfähig. Die Dimerisierung führt zu einem Kohlenwasserstoff der Formel $C_{16}H_{16}$, einem farblosen dickflüssigen Öl vom S.P. 296°. Die unter dem Einfluss von Wärme-Oxydationsmitteln erhaltenen Polymeren hatten bisher harzartigen Charakter. Emulsions- und Mischpolymerisation werden bearbeitet.

Von weiteren Reaktionen, ~~WILLSTÄTTERS~~ die in der nachfolgenden Übersicht (siehe Tabelle 6) zusammengestellt sind, beanspruchen vor allen Dingen die Hydrierung und die Wasseranlagerung grösseres Interesse. Das durch Hydrierung entstehende Cyclooctan lässt sich oxydieren zur Korksäure, ~~das~~ durch die der Anschluss an die Polyamidchemie gegeben ist. Das durch Anlagerung von Wasser und gleichzeitige Dehydrierung zugängliche Cyclooctatrienon, das mit dem Oxyoctatetraen taotomer ist, kann leicht in das Cyclooctanol übergeführt werden und diese Verbindung ist

2463 - 074 13
wiederum einer Reihe von Umsetzungen, z.B. Oxydation, Vinylierung
u.a. fähig, die den Kunststoffchemiker interessieren.

Versuche, das Cyclooctanon über das Oxim in das entsprechende
Laktam überzuführen, sind im Gange.

VII.) Chemie der Acrylsäure und ihrer Derivate.

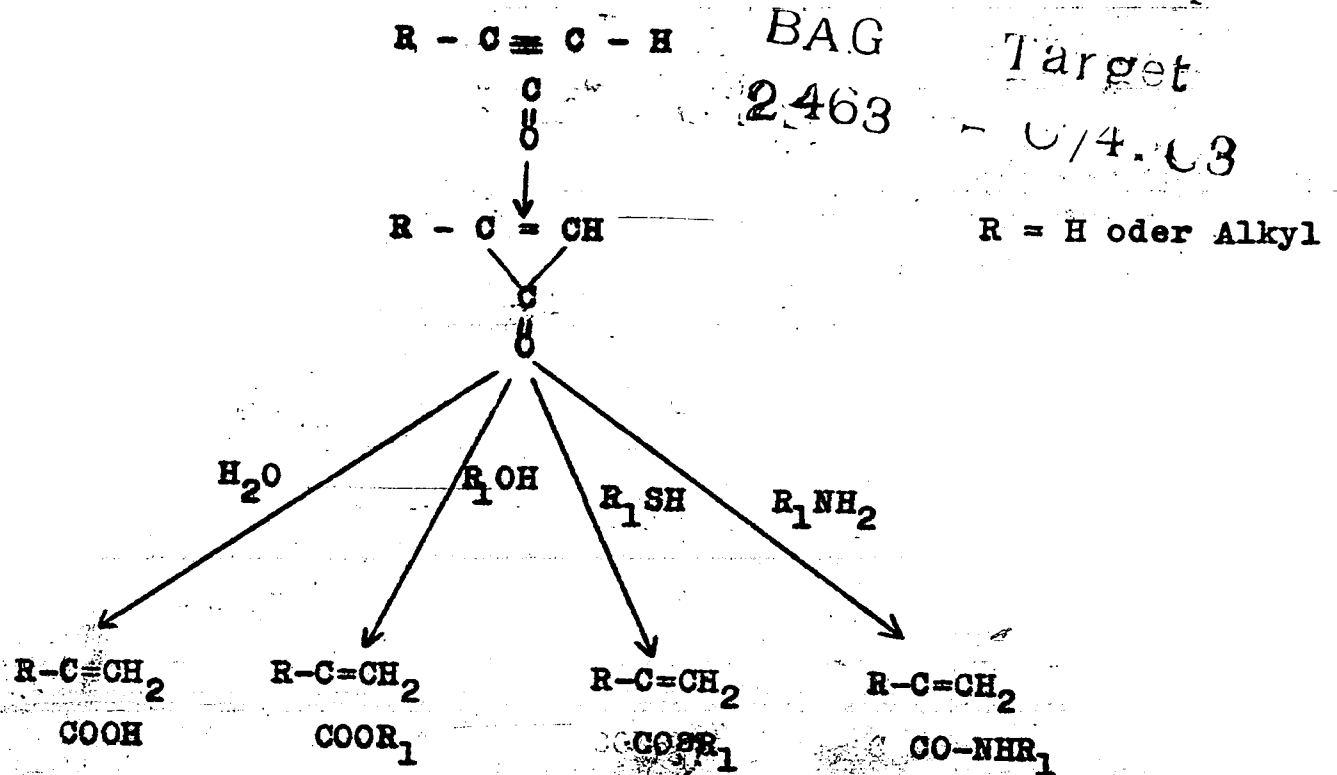
Zur Zeit werden 300 Tonne monomere Acrylester hergestellt, die
für sich und als Mischpolymerisate insbesondere mit Vinylchlorid
verarbeitet und verwendet werden. Die Acrylester gehören zu den
polymerisationsfreudigsten Verbindungen und lassen sich sowohl
in Block, Lösung und Emulsion polymerisieren. Der Preis der
Monomeren (Methyl-, Äthyl- und n-Butylacrylat) ist nach dem bis-
herigen Verfahren, das über Äthylencyanhydrin und Acrylnitril
führt, liegt zwischen 1,60 bis 2.-- MK. Bei einem niedrigeren
Gestehpreis würde man noch einen erheblich grösseren Anwendungs-
bereich erschliessen können.

Im Rahmen der Acetylenarbeiten wurde vor zwei Jahren gefunden,
dass sich ein Gemisch von Acetylen und Kohlenoxyd bzw. durch
Zerfall von Metallcarbonylen in statu nascendi gebildetes CO
in Gegenwart von Nickelkatalysatoren intermediär zu dem hypo-
thetischen Cyclopropenon vereinigt. Bei Gegenwart von Verbindungen
mit beweglichen H-Atomen, wie z.B. H₂O, Alkoholen, Schwefel-
wasserstoff, Mercaptanen, Aminen, bildet sich Acrylsäure, Acrylä-
säureester, Acrylsäurethioester und N-substituierte Acrylsäure-
amide. Am interessantesten sind die Acrylester und das Acryl-
anilid.

Wie ich bereits auf der letzten KUKO-Sitzung ausführte, kann man
sich die Bildung der Acrylsäurederivate nach folgendem Mechanis-
mus erklären:

-/-

Durchschick



Zunächst wurden diese Reaktionen modellmässig unter Verwendung reaktionsfähiger Metallcarbonyle z.B. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ als CO-Lieferant durchgeführt. Dies bedingt die Verwendung stöchiometrischer Mengen Metallcarbonyl.

In den Nickelhalogeniden wurden dann geeignete Substanzen gefunden, die die Vereinigung der Reaktionskomponenten katalytisch zuließen. Bei den zunächst verwendeten Kontakten mit Nickel-salz auf Trägern stellte sich bei der Acrylsäureestersynthese als nachteilig heraus, dass das Metallhalogenid gelöst wurde bzw. z.T. als Nickelcarbonyl langsam verschwand. Daher besaßen die zuerst verwendeten Kontakte nur eine geringe Lebensdauer. Es wurde nun gefunden, dass diese Nachteile durch folgende Massnahmen vermieden werden konnten:

- 1.) Durchführung der Reaktion bei Temperaturen und Drucken, bei denen das Nickelcarbonylgleichgewicht praktisch völlig nach der Seite des Zerfalls liegt. ($T = 185 - 195^\circ$ p = 20-25 atü).
- 2.) Verwendung einer Kontaktflüssigkeit anstelle eines festen Katalysators. Als solche Verbindungen eignen sich hochsiedende

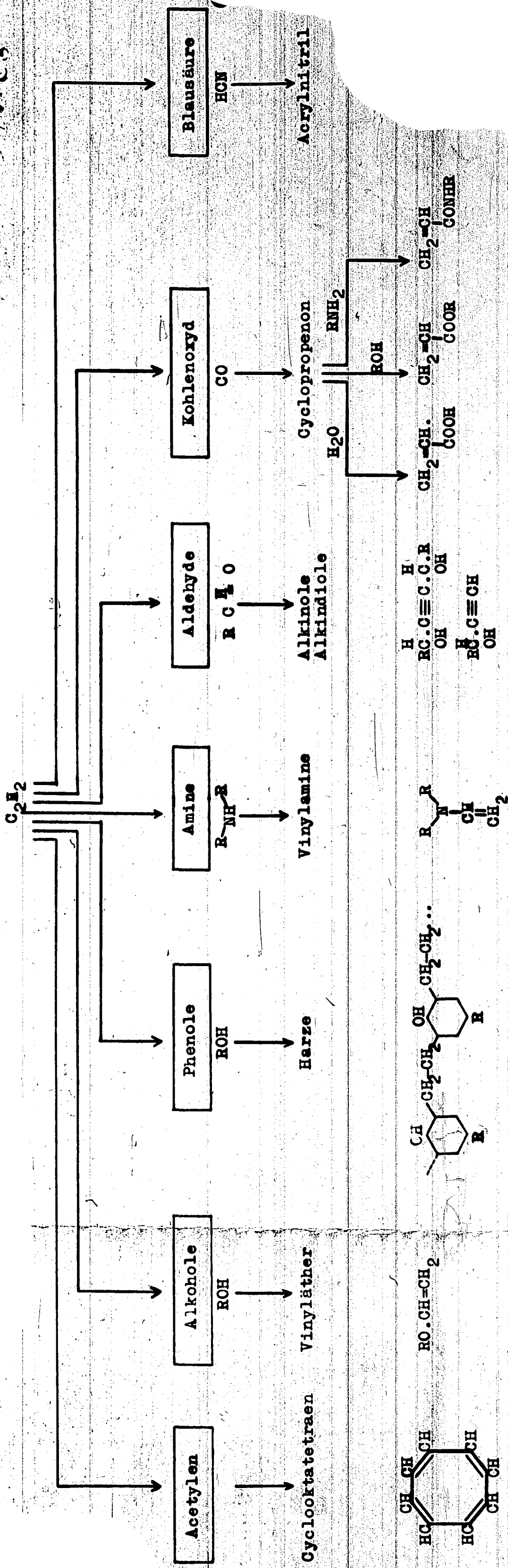
-/-

300000039

BAG Target

2463 - 0/4.03

Table 7.



organische Substanzen, die sowohl ein gutes Lösungsvermögen für den Reaktionspartner als auch für das katalytisch wirkende Nicksalz besitzt. Es kommt z.B. Nickelbromid in Polyglykolen, wie Triglykol, in Betracht.

Zum Unterschied von der bisherigen Arbeitsweise wird die Esterdarstellung kontinuierlich in homogener Phase (Eintopfverfahren) durchgeführt. Die Abtrennung des gebildeten Esters bzw. des nicht umgesetzten Alkohols geschieht durch kontinuierliche Destillation (S.P. des Triglykols 280° , S.P. des Acrylsäureäthylesters 101° , S.P. des Butylesters 133°). Die als Rückstand verbleibende Kontaktflüssigkeit wird mit frischem Alkohol versetzt und geht in den Kontaktofen zurück. (Apparaturskizze).

Bei der Herstellung des Acrylamids kann man sich fester Kontakte bedienen, da die Löslichkeit der Nickelhalogenide im Anilin bzw. dem als Verdünnungsmittel dienenden Xylol verschwindend gering ist.

Acrylamid, das nunmehr nach dem katalytischen Verfahren leicht zugänglich geworden ist, hat sich besonders als Komponente in Mischpolymerisaten, ~~man~~ z.B. mit Styrol brauchbar erwiesen. Man erhält hoch wärmebeständige Kunststoffe.

VIII. Zusammenfassung.

Die nebenstehende Übersicht (siehe Tabelle 7) gibt eine Vorstellung von dem umfassenden Arbeitsgebiet, das durch die neuere Acetylenchemie erschlossen wurde. Man kann Acetylen

- 1.) polymerisieren unter Bildung von cyclischen Kohlenwasserstoffen,
- 2.) mit Verbindungen zur Reaktion bringen, die bewegliche Wasserstoffe enthalten (Vinylisierung),
- 3.) mit Carbonylverbindungen katalytisch unter C-C-Verknüpfung vereinigen (Alkynolsynthese),
- 4.) auf CO unter Bildung von Cyclopropan einwirken lassen und daraus Acrylverbindungen herstellen.

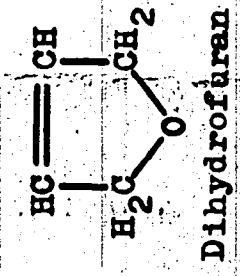
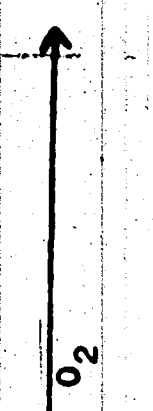
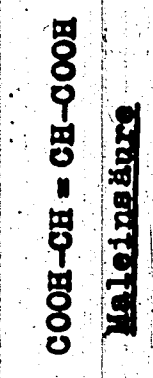
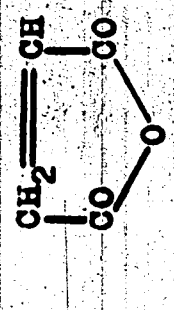
Die methodisch vielseitig entwickelten Reaktionen führen zu Verbindungen, die zum grossen Teil ungesättigt sind. Die Verbindungen lassen sich polymerisieren und für die Herstellung und Verbesserung von Kautschuk und Kunststoffen einsetzen.

Dem bilateralen Charakter des Acetylene entsprechend sind die Produkte der Alkinolsynthese meist bifunktionell gebaut. Wertvolle Verbindungen dieser Art sind mehrwertige Alkohole und Dicarbonsäuren, die sich für Kondensationsreaktionen eignen (Polyamide). Von der Alkinolsynthese leiten sich ferner eine Reihe von Verbindungen, Tetrahydrofurane, Butyrolakton und Abkömmlinge, ab, die als Lösungsmittel und Weichmacher Interesse bieten. Mit dem Anlaufen der Schkopauer Tetrahydrofuran-Anlage werden diese Verbindungen bald in grösseren Mengen greifbar sein.

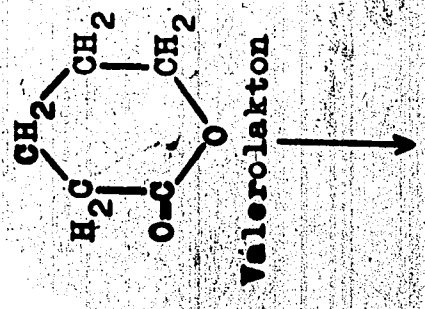
BAG Target

2463 - U/4.03

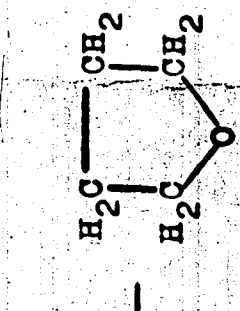
Chlormaleinsäureanhydrid und Dichlormaleinsäureanhydrid



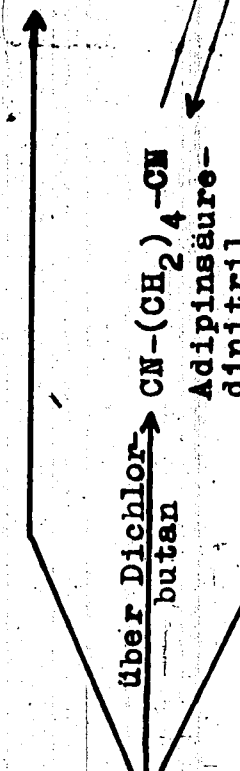
Maleinsäureanhydrid



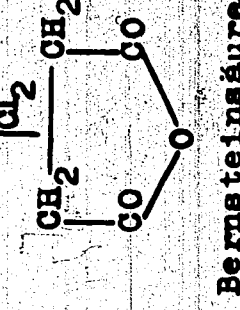
Valerolaktan



Tetrahydrofuran

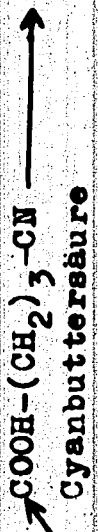


Bernsteinsäure

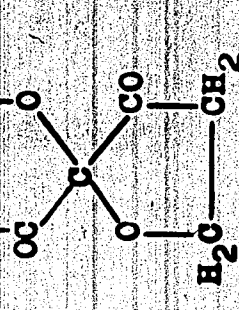


Bernsteinsäureanhydrid

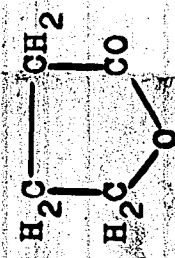
Cyanvaleriansäure



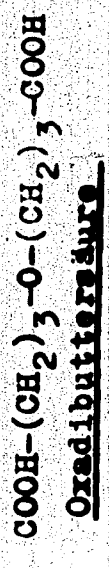
Glutarsäure



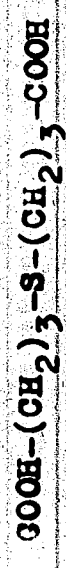
Ketopimelinsäuredilaktan



Butyrolaktan



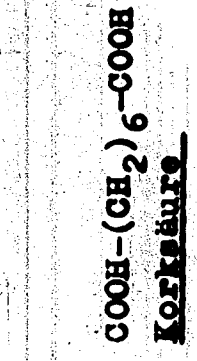
Oxalibuttersäure



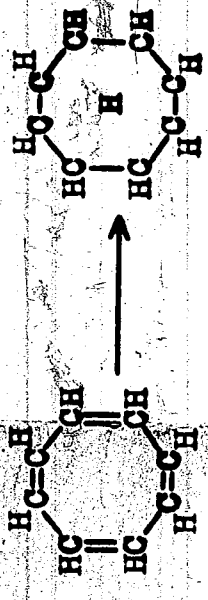
Thiodibuttersäure



Sulfondibuttersäure



Korksäure

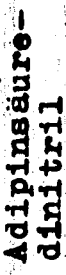


Cyclooctatetraen

2.463

O₂

über Dichlorbutan



Adipinsäure-dinitril

Hexamethylendiamin

H₂N

NaOH

Na₂S

O₂

BAG Target

2468 - U/4.C3

Butinol-Chemie.

