

10. März 1943

320000920

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 14 046 Lu/T  
Ludwigshafen a. Rh., den 3. März 1943

*Hr. Dr. Harold Hopie 11/3*  
*Hande*

## Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten.

Es wurde gefunden, dass man technisch vielseitig verwendbare Kondensationsprodukte erhält, wenn man die durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff unter  $250^{\circ}$  mit Katalysatoren der Eisengruppe, vorwiegend Eisen, besonders bei mittleren Drucken, erhaltenen Alkohole und Olefine enthaltenden Erzeugnisse mit ringförmigen, insbesondere aromatischen Kohlenwasserstoffen oder ihren Abkömmlingen kondensiert und in die entstandenen Kondensationsprodukte gegebenenfalls wasserlöslich machende Grupper einführt.

Man kann dabei entweder von den Gemischen der genannten Art unmittelbar ausgehen, oder man kann daraus bestimmte Anteile, z.B. solche, die vorwiegend oder ausschliesslich aus Alkoholen oder aus Olefinen bestehen, abtrennen und diese dann für sich weiter verarbeiten. Man kann ferner die Alkohole erst in ihre Halogenwasserstoffester oder in Olefine überführen, bevor man die Kondensation mit den ringförmigen Verbindungen ausführt. Auch kann man schon bei der Herstellung der genannten Syntheserzeugnisse durch Wahl entsprechender Bedingungen auf mehr oder weniger hochmolekulare Endstoffe hinarbeiten, sodass zusammen mit der Möglichkeit, Alkoholanteile oder Olefinanteile oder beide oder aus den Alkoholen gewonnene Olefine oder Halogenide von mehr oder weniger breitem Siedebereich

Siedebereich anzuwenden, eine sehr grosse Abwandlung der Endstoffe erreichbar ist. Weiterhin kann man die Olefine auch erst nach einer Polymerisation, die Olefine von grösserer Kettenlänge mit einer mehr oder minder starken Verzweigung liefert, für die Kondensation heranziehen. Dann kann man auch die Olefine, seien es die ursprünglich in dem Syntheserzeugnis vorhandenen, oder die durch Wasserabspaltung aus den Alkoholanteilen gewonnenen oder endlich die aus beiden durch Polymerisation erzeugten, durch Anlagerung von Halogenwasserstoff in Halogenverbindungen überführen und diese zur Kondensation verwenden. Schliesslich kann man bei der Kondensation auch noch beliebige bekannte Alkylierungsmittel mitverwenden, z.B. Alkohole mit einfacher oder verzweigter Kette oder von ringförmigem Bau, wie Cyclohexanol und seine Homologen, oder aromatische Alkohole.

Als ringförmige, für die Kondensation verwendbare Verbindungen sind beispielsweise die folgenden Verbindungen anwendbar: Benzol, Toluol, Xylole, Cumol, Naphthalin, Anthracen, Methylbenzylbenzole, Phenol, Oxydiphenyl, Kresol und ihre Abkömmlinge, z.B. ihre Halogen-, Nitro-, Amino- oder Alkylaminoverbindungen. Sie können ferner ganz oder teilweise hydriert sein. Die angeführten Verbindungen können auch in Form technischer Erzeugnisse, wie Phenolöl, Kresolöl, technisches Naphthalin-Gemisch usw., benutzt werden.

Die ringförmige Verbindung kann als solche schon wasserlöslich machende Gruppen enthalten, z.B. Sulfonsäure-, Phosphorsäure- oder Polyglykolätherreste. Man kann solche Reste aber auch in die nach der Kondensation gewonnenen Verbindungen einführen oder diese Einführung mit der Kondensation gleichzeitig vornehmen.

Die

Die wasserlöslich machenden Gruppen können dabei entweder durch Behandlung mit sulfonierenden Mitteln oder Einwirkung von Phosphorsäure oder Alkylenoxyden auf geeignet gebaute Kondensationserzeugnisse oder durch Umsetzung mit Verbindungen eingeführt werden, die selbst wasserlöslich machende Gruppen enthalten.

Die Kondensation kann in beliebiger Weise ausgeführt werden; bei der Wahl der Bedingungen ist die Art des Ausgangsguts und des gewünschten Endstoffs zu berücksichtigen. Im allgemeinen arbeitet man bei mittleren Temperaturen, z.B. 40 bis 70<sup>o</sup>, und unter Anwendung von sauren Kondensationsmitteln, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Überchlorsäure, Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid, Antimonchlorid usw. Ferner können als Kondensationsmittel aliphatische oder aromatische Aldehyde oder diese abspaltende Verbindungen benutzt werden. Diese können gegebenenfalls mit umgesetzt werden, wie es beispielsweise bei Formaldehyd der Fall ist. Die Kondensation kann mit der Einführung von Sulfonsäuregruppen vereinigt werden, beispielsweise indem man Chlorsulfonsäure anwendet.

Das Verhältnis der Ausgangsstoffe kann in weiten Grenzen geändert werden, z.B. derart, dass auf einen Kern der ringförmigen Verbindungen bis zu drei oder mehr Moleküle der alkylierenden Verbindungen kommen.

Bei der Kondensation kann man Verdünnungsmittel mitverwenden, beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen oder Äther. Ferner können Entwässerungsmittel zugesetzt werden, vor allem dann, wenn bei der Umsetzung Wasser entsteht.

Man kann die Kondensationserzeugnisse noch beliebigen Nachbehandlungen unterwerfen. Beispielsweise kann man sie nachträglich hydrieren oder zum Teil oxydieren.

Die

Die neuen Erzeugnisse können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Aminsalze auf den verschiedensten Gebieten Anwendung finden, z.B. als Netz-, Emulgier-, Dispergier- und Waschmittel, beim Spinnen, Weben, Bleichen, Walken, Carbonisieren, Färben, Drucken, Appretieren und Imprägnieren von Textilien. Sie sind ferner zu gebrauchen als Faserschutzmittel, Fettspalter, zum Fällen basischer Farbstoffe, als Entfettungsmittel, Waschmittel für Wolle, Seide, Haare, Federn u.dgl., auch in schwach saurem Bad. Sie können ferner beim Entfetten von tierischen Häuten und Fellen mit Vorteil verwendet werden, ebenfalls als Zusatzmittel bei der Zurichtung von Rohhäuten, als Zusätze zu Mercerisierlaugen oder zur Erzeugung von wässrigen Mineralölemulsionen. Auch als Wasch- und Netzmittel im Haushalt und bei der Körperpflege sind die Erzeugnisse anwendbar.

#### Beispiel 1.

Gut gereinigtes Wassergas mit gleichen Teilen Wasserstoff und Kohlenoxyd wird unter 25 Atm. Druck über einem Eisenkatalysator bei 188 bis 193° in ein Erzeugnis übergeführt, das zur Hälfte aus Alkoholen und zur anderen Hälfte aus Kohlenwasserstoffen besteht. Der Alkoholanteil wird durch Verestern mit Borsäure und Abtreiben des Neutralöls abgetrennt, aus dem zwischen 285 und 320° siedenden Anteil über Aluminiumhydroxyd bei 270° Wasser abgespalten und das erhaltene Olefingemisch wie folgt weiterverarbeitet:

200 Teile (berechnet auf reines Olefin) werden mit 200 Teilen reinem Phenol und 100 Teilen wasserfreiem Zinkchlorid versetzt. Das Gemisch wird unter gutem Rühren unter Rückfluss 12 Stunden

den lang auf etwa  $180^{\circ}$  erhitzt. Das Kondensationsprodukt wird mit Wasser gewaschen und die ölige Schicht unter vermindertem Druck destilliert. Der grösste Teil geht bei 15 mm Druck zwischen  $190$  und  $240^{\circ}$  als ein schwach gelbes Öl über.

Das Öl wird nun mit dem 1,5 fachen Gewicht Schwefelsäuremonohydrat unter gutem Rühren bei  $30^{\circ}$  vermischt und dann längere Zeit auf  $70$  bis  $75^{\circ}$  erwärmt. Sobald eine Probe völlig wasserlöslich geworden ist, wird das Gemisch mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und mit Natronlauge neutralisiert. Nach dem Ausziehen mit Äthylalkohol und dem Abdampfen des Alkohols und des Wassers erhält man eine weitgehend salzfreie, helle Masse von ausgezeichneten Emulgierereigenschaften.

#### Beispiel 2.

Aus einem auf die in Beispiel 1 geschilderte Weise hergestellten Syntheserzeugnis wird der zwischen  $100$  und  $115^{\circ}$  siedende Anteil abdestilliert. Er enthält neben  $45\%$  zum Teil ungesättigten Kohlenwasserstoffen  $55\%$  alkoholische Anteile. Dieses Gemisch wird wie folgt verarbeitet:

$1320$  Teile Tetrahydronaphthalin werden bei etwa  $140^{\circ}$  unter starkem Rühren mit  $1200$  Teilen Chlorsulfonsäure versetzt und noch längere Zeit gerührt. Dann wird die Mischung auf  $70^{\circ}$  abgekühlt; unter Rühren werden gleichzeitig an verschiedenen Stellen der Mischung  $1450$  Teile des im ersten Absatz beschriebenen Gemischs und  $600$  Teile Chlorsulfonsäure unter Kühlung langsam zugegeben. Nach einigen Stunden lässt man noch  $400$  Teile Chlorsulfonsäure zulaufen. Es wird so lange gerührt, bis das Erzeugnis völlig wasserlöslich geworden ist. Nach der Kondensation werden die nicht verbrauchten Kohlenwasserstoffe mit überhitztem Wasserdampf entfernt. Das

Das Natriumsalz des Kondensationsprodukts ist ein gelblichweisses Pulver von hervorragender Netz Wirkung.

#### Beispiel 3.

Man erzeugt auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise mit einem Katalysator, der durch Fällen einer verdünnten Lösung von Eisen- nitrat mit Kaliumcarbonat, Verkneten des Niederschlags mit Kaliumarsenat und Reduktion im Wasserstoffstrom erhalten ist, ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. Das Gemisch wird nun destilliert, der zwischen 110 und 140° siedende Anteil mit wässrigem Methanol ausgezogen und das Methanol abdestilliert. Der zu 95 % aus Alkoholen bestehende Rückstand wird wie folgt weiterverarbeitet:

370 Teile Anthracen werden mit 400 Teilen Schwefelsäure von 66° Bé bei 160° so lange gerührt, bis eine Probe völlig wasserlöslich geworden ist. Nach dem Abkühlen des Gemischs auf etwa 100° gibt man langsam 186 Teile des mit 210 Teilen Cyclohexanol versetzten erwähnten Alkoholgemischs sowie gleichzeitig langsam 400 Teile 96 %iger Schwefelsäure<sup>zu</sup>. Die Behandlung dauert etwa 3 1/2 Stunden. Man rührt unter Aufrechterhaltung der Temperatur noch etwa 1 Stunde lang und kühlt die Masse durch Ausgiessen auf Eis. Das Kondensationsprodukt wird mit Natriumcarbonat neutralisiert und durch Eindampfen trocken gewonnen.

#### Beispiel 4.

Bei der in Beispiel 3 geschilderten Synthese wird aus den höhersiedenden Anteilen ein zwischen 310 und 350° siedender Anteil, berechnet auf gewöhnlichen Druck, durch Destillation unter vermindertem Druck abgetrennt. Er enthält etwa 60 % Alkohole neben gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Man stellt hieraus ein

ein Kondensationsprodukt auf folgende Weise her:

128 Teile Naphthalin werden geschmolzen und mit 150 Teilen 96. %iger Schwefelsäure sulfoniert. Dann gibt man unter starkem Rühren gleichzeitig 435 Teile des Synthesegemischs, 126 Teile Benzylchlorid und 90 Teile konzentrierte Schwefelsäure zu. Die Temperatur wird im Anfang auf etwa  $110^{\circ}$  gehalten und gegen Ende auf etwa  $125^{\circ}$  gesteigert. Die überschüssige Schwefelsäure wird mit Calciumhydroxyd ausgefällt und das entstandene Kondensationsmittel z.B. mit Äthanolamin neutralisiert.

#### Patentansprüche.

1. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass man ringförmige Kohlenwasserstoffe oder ihre Abkömmlinge mit den Olefine und Alkohole enthaltenden, durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff unter  $250^{\circ}$  über Katalysatoren der Eisengruppe, vorwiegend Eisen, besonders bei mittleren Drucken, erhaltenen Syntheserzeugnissen kondensiert und ~~in die erhaltenen Verbindungen gegebenenfalls wasserlöslich machende Gruppen einführt.~~

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Anteile des aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erhaltenen Syntheserzeugnisses anwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Alkoholanteile der Syntheserzeugnisse nach einer Wasserabspaltung anwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Olefine vor der Kondensation polymerisiert.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

man

man die Alkohole in Form ihrer Halogenwasserstoffester anwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Olefine durch Anlagerung von Halogenwasserstoff in Halogenverbindungen überführt und diese zur Kondensation verwendet.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT