

6/0000610

Herstellung

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

3042-62

Zeichnung fehlt!

30/4.02

Ludwigshafen a/Rh., den 13. Februar 1945.
We/Ht.

Unser Zeichen: O.2.15 063.

Verfahren zur Verarbeitung von paraffinhaltigen Ölen.

Bei der Verarbeitung von paraffinhaltigen Ölen verfährt man besonders vorteilhaft, wenn man die Öle mit Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen verdünnt, durch Abkühlung das Paraffin ausscheidet, den Paraffingatsch abtrennt und in der vom Paraffingatsch abgetrennten Lösung des entparaffinierten Öles durch Zugabe ausreichender Mengen eines ölfällend wirkenden Stoffes eine Schichtentrennung herbeiführt. Die hierbei erhaltene lösungsmittelreichere Schicht wird vorteilhaft, gegebenenfalls nach Entfernung des ölfällend wirkenden Stoffes, ganz oder teilweise in das zu behandelnde Rohöl zurückführt. Bei dieser Arbeitsweise können als Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische die verschiedenartigsten für die Entparaffinierung von Ölen geeigneten Stoffe oder Stoffgemische verwendet werden. Beispielsweise kommen Gemische von Benzol und Schwefel-dioxyd oder von Benzol und Aceton, ferner Halogenkohlen-kohlenwasserstoffe, z.B. symmetrisches und asymmetrisches Dichloräthan, Trichloräthan, Tribromäthan, symmetrisches Tetrabromäthan, Trichloräthylen, Acetylentetrachlorid, Monofluoräthan, Monofluortrichloräthan, Difluordichlor-äthan, Difluormonobromäthan, Tetrafluordichloräthan, Pentafluormonochloräthan, Hexafluoräthan, Monofluoräthylen, Trifluormonochloräthylen, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Fluorbenzol, m-Fluortoluol, m-Difluorbenzol, 1.3.5-Trifluorbenzol, oder auch Tetrahydrofuran oder seine Gemische mit solchen Lösungsmitteln, die eine gute Ausbildung der Paraffinkristalle bewirken, z.B. mit Ketonen, wie Aceton oder Methyläthylketon, oder mit aliphatischen Alkoholen, wie Methanol, Athanol, Propanol, Butylalkohol oder Amyl-alkohol, oder mit Nitrilen, wie Acetonitril, oder mit Estern, z.B. Äthyl-, Propyl- oder Isobutylacetat oder den entsprechenden Propionaten, oder mit Halogenkohlen-wasserstoffen, in Frage. Für die Herbeiführung der

510.

Durchschlag

Schichtentrennung kann man beispielsweise Schwefeldioxyd, Ammoniak oder Methanol verwenden.

Es wurde nun gefunden, dass es bei diesem Verfahren besonders vorteilhaft ist, wenn man als Lösungsmittel für die Entparaffinierung wasserlösliche organische Lösungsmittel oder diese enthaltende Gemische verwendet und die Schichtentrennung in Gegenwart von Wasser durch Zugabe von Ammoniak bewirkt. Für die Entparaffinierung nach diesem Verfahren geeignete Lösungsmittelgemische sind beispielsweise Gemische von Benzol und Aceton oder von Tetrahydrofuran mit wasserlöslichen Alkoholen.

Für die Herbeiführung der Schichtentrennung genügen schon geringe Mengen Ammoniak, z.B. 3 bis 5 %, bezogen auf das vorhandene Lösungsmittel. Auch die notwendige Wassermenge ist gering, sie beträgt z.B. 0,5 bis 2 %, bezogen auf das Lösungsmittel. Das Wasser kann der Lösung des entparaffinierten Oles unabhängig vom Ammoniak oder zusammen mit diesem zugeführt werden.

Die bei der Schichtentrennung gebildete obere Schicht besteht in der Hauptsache aus Öl, verhältnismässig wenig Lösungsmittel und geringen Mengen Ammoniak und Wasser. Sie kann von dem Lösungsmittel, dem Ammoniak und dem Wasser ohne grosse Unkosten durch Destillation befreit werden. Die untere Schicht besteht aus verhältnismässig wenig Öl, grossen Mengen Lösungsmittel und dem übrigen Teil des Ammoniaks, sowie der Hauptmenge des Wassers. Sie wird von dem Ammoniak und gegebenenfalls dem Wasser durch Destillation befreit, die wiederum wegen der geringen Menge dieser Stoffe nur geringe Kosten verursacht. Die in den beiden Schichten enthaltenen Öle sind chemisch erheblich voneinander verschieden. Das in der lösungsmittelärmeren Schicht enthaltene Öl hat ein niedrigeres spezifisches Gewicht, einen höheren Viskositätsindex und einen niedrigeren Kokstest (nach Conradson) als das Öl aus der lösungsmittelreicheren Schicht. Es findet also bei der Schichttrennung eine Zerlegung nach Art einer selektiven Extraktion statt.

Aus der lösungsmittelärmeren (oberen) Schicht gewinnt man durch Destillation, die, wie erwähnt, keine grossen Kosten verursacht, ein hochwertiges Öl mit tiefem Stockpunkt. Die lösungsmittelreichere (untere) Schicht

kann in verschiedener Weise weiterverarbeitet werden. Beispielsweise kann man sie ebenfalls durch Destillation von dem Lösungsmittel befreien; diese Destillation verursacht allerdings wegen der grossen Lösungsmittelmenge erhebliche Kosten; man hat dabei aber den Vorteil, dass ein paraffinfreier Extrakt gewonnen wird, der ohne weiteres z.B. zum Stellen von Asphalten verwendbar ist. Er unterscheidet sich dadurch von den bei technisch üblichen Extraktionsverfahren gewonnenen Extrakten, die stets Paraffin enthalten und daher für die Vermischung mit Asphalten ungeeignet sind. In vielen Fällen, insbesondere wenn man die zu behandelnden Öle vor der Entparaffinierung sorgfältig von Asphalt- und Harzstoffen befreit, z.B. durch vorsichtige Destillation oder durch Raffination mittels Schwefelsäure oder mittels selektiver Lösungsmittel oder durch Behandlung mit verflüssigten, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie Propan, ist es vorteilhaft, wenn man die lösungsmittelreichere Schicht, ohne sie von dem Lösungsmittel zu befreien, lediglich nach Entfernung des Ammoniaks ganz oder teilweise in das zu entparaffinierende Rohöl zurückführt, wo sie - gegebenenfalls neben frisch zugeführtem Lösungsmittel - zu dessen Verdünnung vor der Entparaffinierung dient.

Hierbei ist es nicht notwendig, aus der zurückzuführenden Lösung das darin noch enthaltene Wasser zu entfernen, vielmehr kann dieses unbedenklich in die Lösung des zu entparaffinierenden Rohöls gelangen, da es auch bei starker Abkühlung durch die wasserlöslichen Bestandteile des Lösungsmittels in Lösung gehalten wird und daher die Entparaffinierung nicht stört. In der Lösung des entparaffinierten Öls ist dann bereits eine gewisse Wassermenge enthalten, so dass es nicht unbedingt erforderlich ist, zusammen mit dem Ammoniak oder neben diesem noch weitere Wassermengen zurückzuführen.

Einige Ausführungsformen des Verfahrens seien anhand der beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. In diesen sind der Übersichtlichkeit halber entsprechende Teile mit den gleichen Bezugszeichen bezeichnet.

Bei der in Abb. 1 dargestellten Arbeitsweise gelangt das zu entparaffinierende Rohöl durch die Leitung 1 in eine Mischvorrichtung 2, in der es mit einer Lösung von entparaffiniertem Rohöl gemischt wird.

Leitung 3 zugeführt wird, und mit durch die Leitung 4 kommenden frischem Lösungsmittel vermischt wird. Es gelangt dann, gegebenenfalls über eine Heisvorrichtung 5, in einen Kühler 6 und wird dort z.B. auf -20° gekühlt. Mit dieser Temperatur gelangt die Masse auf das Filter 7, auf dem der Paraffingatsch abgetrennt wird. Dieser wird über die Leitung 8 in eine Destillationsanlage 9 geführt und dort vom Lösungsmittel befreit. Die Lösungsmitteldämpfe werden verdichtet und in die Leitung 4 zurückgeführt. Der Gatsch wird bei 10 abgezogen. Die von dem Filter 7 abfließende Lösung des entparaffinierten Öles gelangt über die Leitung 11 in die Mischvorrichtung 12 und wird hier mit geringen Mengen von wasserhaltigem Ammoniak versetzt, das durch die Leitungen 13 und 14 zugeführt wird. Die Masse gelangt dann, erforderlichenfalls nach weiterer Kühlung im Kühler 15, in den Abscheider 16 und trennt sich hier in zwei Schichten. Die obere Schicht wird über die Leitung 17 in die Destillationsvorrichtung 18 geführt. Aus dieser gelangen die Dämpfe in den Kühler 19, aus dem das Ammoniak in die Leitung 14 gelangt, während das Lösungsmittel in die Leitung 4 zurückgeführt wird. Das entparaffinierte Öl fließt unten bei 20 aus der Destillationsvorrichtung 18 ab. Die untere Flüssigkeitsschicht aus dem Abscheider 16, von der erforderlichenfalls ein Teil durch die Leitung 21 abgezogen und für sich verarbeitet werden kann, gelangt über die Leitung 22 in die Destillationsvorrichtung 23, in der das Ammoniak verdampft wird. Es wird durch die Leitung 13 in die Mischvorrichtung 12 zurückgeführt. Die unten aus der Destillationsvorrichtung 23 abfließende Lösung, die aus verhältnismässig wenig Öl, aber grossen Lösungsmittelmengen besteht, gelangt in die Leitung 3 und wird so ohne weiteres Destillation dem Kreislauf wieder zugeführt.

Wenn man den auf dem Filter abgeschiedenen Paraffingatsch mit Lösungsmittel waschen will, geschieht dies zweckmässig im Gegenstrom nach dem Verfahren des Patents (Patentanmeldung I 77 679 IVd/23 b). Man kann dann vorteilhaft nach der in Abb.2 dargestellten Arbeitsweise verfahren. Die Filtereinrichtung 7 besteht in diesem Fall aus einer Anzahl hintereinander angeordneter Filter A - D. Das Rohöl wird wie bei der Arbeitsweise nach Abb.1 durch eine Leitung 1 zugeführt

Durchschlag

und in einer Mischvorrichtung 2 mit einer Lösungsmittelreicheren Lösung von entparaffiniertem Öl aus der Leitung 3 vermischt und, gegebenenfalls nach Erwärmen in der Heizvorrichtung 5, im Kühler 6 gekühlt. Die Masse gelangt dann auf das Filter A und wird hier zerlegt. Das Filtrat gelangt entweder wie bei der Arbeitsweise nach Abb. 1 unmittelbar über das Ventil 24 und die Leitung 11 in einen Kühler 27 und weiter in eine Mischvorrichtung 12, oder, wenn das Filter A als Grobfilter ausgebildet ist und z.B. aus Drahtgewebe besteht, es wird über das Ventil 25 und die Leitung 26 dem Feinfilter A' zugeführt, dort nochmals filtriert und gelangt erst dann über die Leitung 11 und den Kühler 27 in die Mischvorrichtung 12. Hier wird es mit wasserhaltigem Ammoniak aus den Leitungen 13 und 14 vermischt und dann in den Abscheider 16 geführt. Die hier gebildete obere Flüssigkeitsschicht gelangt über die Leitung 17 in die Destillationsvorrichtung 18. Die Dämpfe passieren einen Kühler 19, aus dem das Ammoniak durch die Leitung 14 in die Mischvorrichtung 12 zurückgeführt wird, während das Lösungsmittel in die Sammelleitung 4 gelangt.

Die untere Schicht aus dem Abscheider 16 kann in verschiedener Weise weiterverarbeitet werden. Beispielsweise gelangt sie über das Ventil 28 und die Leitung 22 in die Destillationsvorrichtung 23, in der das Ammoniak entfernt wird, das durch die Leitung 13 in die Mischvorrichtung 12 zurückgeführt wird. Die lösungsmittelreichere Lösung von entparaffiniertem Öl gelangt über die Leitung 29 in die Mischvorrichtung 30 und wird dort mit dem aus der Stufe A und gegebenenfalls der Stufe A' durch die Leitung 31 abgeführten Paraffin-gatsch und mit dem durch die Leitung 32 kommenden Filtrat der Stufe C vermischt. Die Masse gelangt nun durch die Leitung 33 auf das Filter B. Das hier gebildete Filtrat wird in die Leitung 3 und durch diese in die Mischvorrichtung 2 geführt. Das Paraffin gelangt vom Filter B über die Leitung 34 in die Mischvorrichtung 35, wird hier mit frischem Lösungsmittel aus der Sammelleitung 4 und Leitung 39 vermischt und gelangt dann über die Leitung 40 auf das Filter D.

X Filtrat aus dem Filter D vermischt und gelangt dann über die Leitung 36 auf das Filter C. Das hier gebildete Filtrat wird über die Leitung 32 in die Mischvorrichtung 30 zurückgeführt. Vom Filter C gelangt das Paraffin über die Leitung 37 in die Mischvorrichtung 38, wird hier mit

6/37

--	--

Gewünschtenfalls kann das auf dem Filter D gesammelte Paraffin weiter zerlegt werden, z.B. nach dem Verfahren des Patents ... (Patentanmeldung I. 77 680 IVd/23 b). Zu diesem Zweck wird die Masse über die Leitung 42 und das Ventil 44 einer Heizvorrichtung 45 zugeführt, dort z.B. auf 10° erwärmt und dann in der Mischvorrichtung 46 mit Lösungsmittel aus der Sammelleitung 4 vermischt. Die Mischung gelangt über die Leitung 47 auf das Filter E und kann hier mit ebenfalls auf 10° erwärmtem Lösungsmittel aus der mit Heizvorrichtung 48 versehenen Leitung 49 nachgewaschen werden, auf dem Filter verbleibt ein ölfreies Hartparaffin, das über die Leitung 50 in die Destillationsvorrichtung 51 geführt wird. Hier wird das Lösungsmittel abdestilliert, dessen Dämpfe in die Sammelleitung 52 gelangen und von dort in die Leitung 4 geführt werden. Das vom Lösungsmittel befreite Hartparaffin wird bei 53 abgezogen. Das Filtrat aus dem Filter E wird in der Kühlvorrichtung 54 z.B. auf 0° gekühlt und gelangt mit dieser Temperatur auf das Filter F. Das hier abgeschiedene Paraffin kann mit Lösungsmittel nachgewaschen werden, das aus der Leitung 55 kommt und im Kühler 56 ebenfalls auf 0° gekühlt wird. Das gewaschene Paraffin wird über die Leitung 57 einer Destilliervorrichtung 58 zugeführt, aus der das Lösungsmittel ebenfalls in die Sammelleitung 52 geführt wird, während das Paraffin bei 59 abgezogen wird. Das Filtrat aus dem Filter F wird in der Kühlvorrichtung 60 z.B. auf -20° gekühlt und gelangt nun auf das Filter G. Das hier abgeschiedene Paraffin kann ebenfalls mit Lösungsmittel aus der Leitung 61 nachgewaschen werden, das im Kühler 62 ebenfalls auf -20° gekühlt wird. Das Filtrat aus dem Filter G gelangt über die Leitungen 63 und 39 zurück in die Mischvorrichtung 38. Das auf dem Filter G verbleibende Paraffin, das praktisch ölfreies Weichparaffin darstellt, wird über die Leitung 64 in die Destilliervorrichtung 65 geleitet und hier vom Lösungsmittel befreit, das ebenfalls in die Leitung 52 geführt wird. Das Weichparaffin wird bei 65 abgezogen.

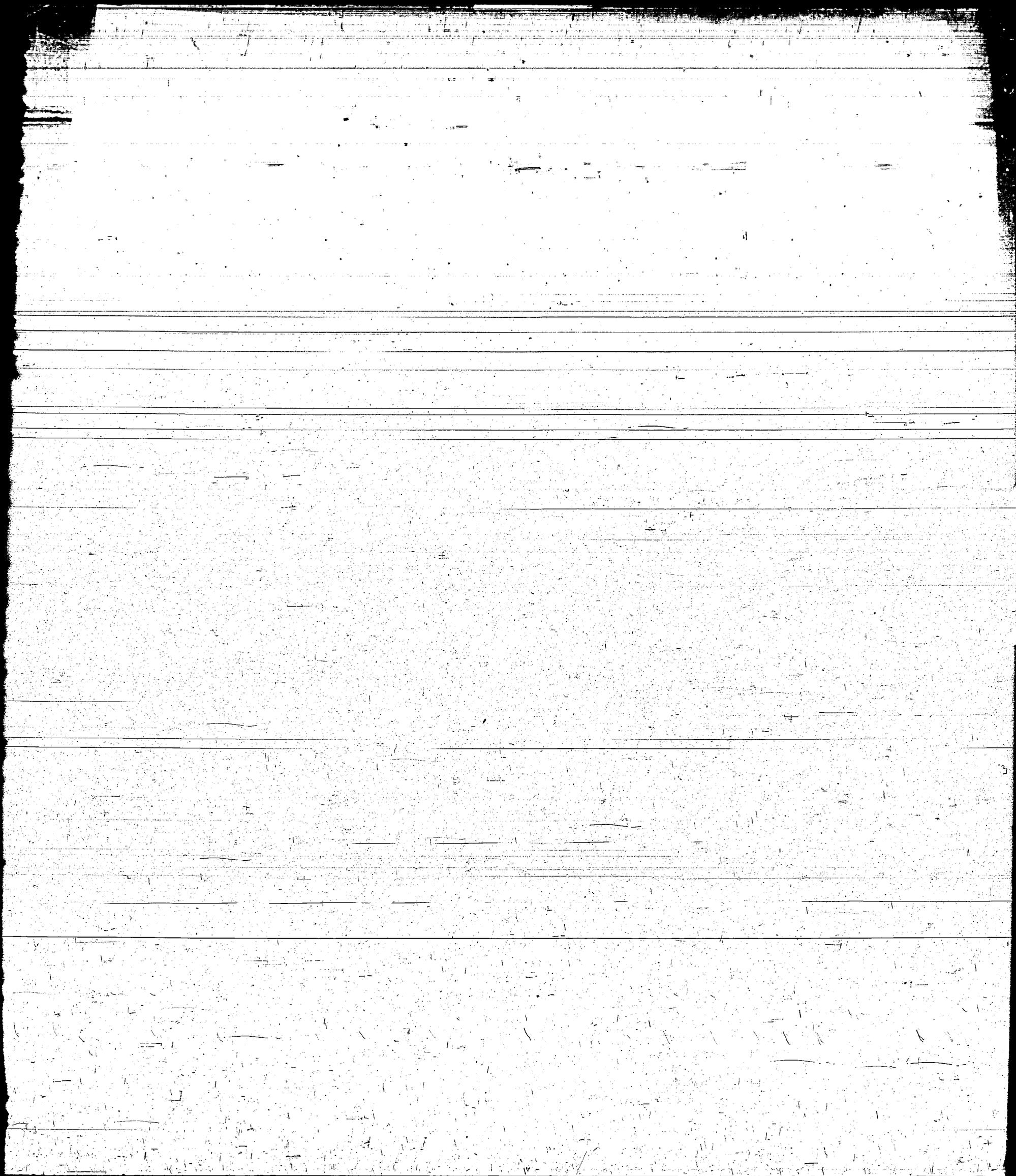
Die untere Schicht aus dem Abscheider 16 kann auch in der Weise aufgearbeitet werden, dass man sie über das Ventil 67 und die Leitung 21 in eine Destillationsvorrichtung 68 führt und sie hier vom Lösungsmittel befreit. Das Öl kann dann durch die Leitung 69 abgezogen werden. Die Lösungsmitteldämpfe gelangen in einen Kühler 70, aus dem das Ammoniak durch die Leitung 71 in die

Leitung 14 geführt wird, während das Lösungsmittel über die Leitung 72 in die Samelleitung 4 gelangt.

Beispiel.

10 kg eines 12,5 % Schwefel enthaltenden Schmieröles werden in einem Gemisch aus 11,44 kg Lösungsmittel, 1,56 kg unparaffiniertem Öl und 2,27 kg eines aus obigem Schmieröl erhaltenen Extraktes bei 60° gelöst und anschliessend innerhalb 1 Stunde gleichmässig auf -20° abgekühlt. Das Lösungsmittel besteht aus 65 Gewichtsteilen Dichloräthan, 25 Gewichtsprozent Nethydrocarbon, 9 Gewichtsprozent Äthanol und 1 Gewichtsprozent Wasser. Das auskristallisierte Paraffin wird auf einem 1,7 m grossen Filter filtriert und anschliessend mit einer Mischung von 10 kg des gesamten Lösungsmittels und 1,17 kg Extrakt gewaschen. Die vereinigten Filtrate enthalten 11,88 kg Öl (einschliesslich Extrakt) und 35,2 kg Lösungsmittel. Sie werden nun bei -20° mit 1,76 kg Ammoniak versetzt. Es bilden sich dabei zwei Schichten. Die obere Schicht enthält 8,44 kg Öl, 5,9 kg Lösungsmittel und 0,12 kg Ammoniak. In einer Versuchskolonne wird zunächst das Ammoniak und anschliessend in einer bei gewöhnlichem Druck arbeitenden Kolonne das Lösungsmittel abgetrieben. Man erhält 8,44 kg Öl mit einem Stockpunkt von -19°. Die untere Schicht enthält 29,3 kg Lösungsmittel, 5,44 kg Extrakt und 1,64 kg Ammoniak. Sie wird nach Abtrennen des Ammoniaks zurückgeführt und wie schon beschrieben, zum Lösen von frischem Schmieröl zum Waschen des filtrierten Paraffins verwendet. Das auf dem Filter abgetriebene Paraffinerguss enthält 1,25 kg Paraffin, 1,87 kg Öl und 0,24 kg Lösungsmittel. Er wird mit 12,1 kg des frischen Lösungsmittels aufgeschlämmt, gewaschen und dann erneut filtriert. Das erhaltene Paraffinerguss enthält 1,25 kg Paraffin, 0,1 kg Öl und 0,2 kg Lösungsmittel. Hieraus wird das Lösungsmittel abgetrieben, wobei ein 80 miges Paraffin mit dem Erstarrungspunkt 52,5° zurückbleibt. Das Abschfiltrat enthält 1,56 kg Öl und 12,14 kg Lösungsmittel, es wird wie oben zurückgeführt, bzw. ebenfalls zum Lösen von frischem Schmieröl verwendet. Innerhalb einer Stunde können so je m² Filterfläche 105 kg Schmieröldestillat in 80 miges Paraffin und paraffinfreies Öl zerlegt werden. Insgesamt brauchen nur 5,9 kg Lösungsmittel und 1,76 kg Ammoniak zur Gewinnung von 8,44 kg Öl und ausserdem zur Gewinnung von 1,25 kg Paraffin 0,2 kg Lösungsmittel abgetrieben zu werden.





diamin erhalten, entsprechend einer Ausbeute an Hexamethyldiamin von 95,2 % der Theorie.

Zum Vergleich wird in entsprechender Weise das Adipinsäuredinitril mit 50 Gewichtsteilen eines aus einer Aluminiumkobaltlegierung nach Raney hergestellten Kobaltkatalysators mit Ammoniak auf 120° erhitzt und mit bei 200 at aufgespresstem Wasserstoff behandelt. Die Ausbeute an Hexamethyldiamin beträgt hierbei 93,1 % der Theorie.

Beispiel 2.

Durch ein auf 120° erhitztes Druckrohr werden bei 200 at über 150 Raumteile des nach Beispiel 1 angewandten Katalysators stündlich 20 Raumteile Adipinsäuredinitril (97 %ig), 20 Raumteile Ammoniak (flüssig) und 10 000 Raumteile Wasserstoff geführt. Bei einmaligem Durchsatz beträgt der Umsatz zum Hexamethyldiamin 78,1 % der Theorie. Ausserdem entstehen 7,8 % Hexamethylenimin. Es verbleiben 10,7 % unverändertes Adipinsäuredinitril und 3,4 % höher-siedende Produkte. Ammoniak und Wasserstoff werden im Kreislauf geführt; das gebildete Imin und das noch verwendbare Dinitril werden mit frischem Dinitril wieder über den Katalysator geleitet.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung aliphatischer Diamine durch katalytische Reduktion der entsprechenden Dinitrile in flüssiger Phase unter Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man Eisenkatalysatoren benutzt, die durch Elemente der 1. bis 4. Gruppe des periodischen Systems oder deren Verbindungen aktiviert sind.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Ammoniak arbeitet.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Gez. Hofmann

gez. ppa. Kleber

26.10.43

Eigene Anmeldung

Erfinder:
Dr. Smeykal,
Dr. Andreas,

3042-64

50/7

1.E.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

640000621

KW
KW

Unser Zeichen: O.Z.14404

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

Dr. Smeykal
Dr. v. d. Horst
Dr. Dierichs
Dr. Essig
Dr. Striegler
Dr. Andreas
Dr. Falkenberg
Dr. Offe

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten.

Form
24.10.43

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. Isobutylene, 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.

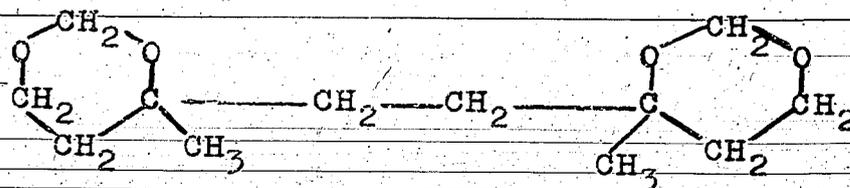
Man führt die Umsetzung zweckmässig in Gegenwart von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie Wasser, oder aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen zwischen etwa -10 und 130° aus. Man kann bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck arbeiten. Im einzelnen richten sich die günstigsten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

497

Dr. Smeykal
Dr. v. d. Horst
Dr. Dierichs
Dr. Essig
Dr. Striegler
Dr. Andreas
Dr. Falkenberg
Dr. Offe

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 Isobutylen, 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

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.

65000024

HAUPTLABORATORIUM
Abt. Versuchslabor.
B. 365/43

Leuna Werke, den 15. 4. 1943

3042-65

3014.02

Dr. Smeykal - Dr. Groger

Die Herstellung von Aminen durch hydrierende Amidierung von
Aldehyden und Ketonen

Wa.

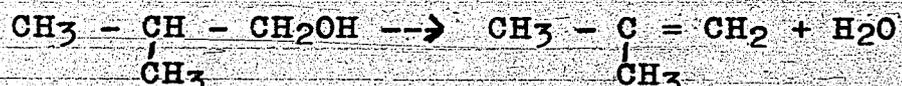
Einleitung

In Anlehnung an die glatt verlaufende Synthese von Methylamin aus Methylalkohol und Ammoniak unter hohem Druck in Gegenwart wasserabspaltender Tonerde-Kontakte können die bei der Isobutylöl-Fabrikation anfallenden Alkohole: n-Propyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, Isohexyl- und Isoheptylalkohol in ähnlicher Weise in die entsprechenden Amine übergeführt werden.

So erhält man z.B. bei der Amidierung von Isobutylalkohol, die bei Temperaturen von 380 - 420° erfolgt, neben Di-Isobutylamin zur Hauptsache Mono-Isobutylamin. Die Reaktion verläuft jedoch nicht eindeutig im Sinne der Gleichungen:



sondern durch Dehydratation findet gleichzeitig Bildung von Isobutylene statt.



Die Olefinbildung erreicht eine Höhe von ungefähr 10 %, wenn man bei den oben angegebenen Reaktionstemperaturen arbeitet. Unter diesen Bedingungen sind dann aber noch 15 % des Isobutylalkohols nicht umgesetzt. Es gelingt zwar, durch Temperatursteigerung den Umsatz zu erhöhen, aber gleichzeitig wächst auch die Olefinbildung. Umgekehrt führt eine Temperaturverminderung zu einer Verminderung der Dehydratation, aber der nicht umgesetzte Alkoholanteil erhöht sich.

Hinzu kommt, daß die für die Amidierung benutzten Alkohole keinen sehr hohen Reinheitsgrad aufweisen. Während Isobutylalkohol noch als fast 100 %ig angesehen werden darf, beträgt der in der Isoamylalkoholfraktion (127 - 129°) vorhandene Anteil an sekundären Alkoholen schon 8 - 10 %, erhöht sich in der Fraktion des Isohexylalkohols auf 20 % und steigt bei den höhersiedenden (über 200°) Anteilen des Isobutylöles sogar bis auf 60 %. Da aber sekundäre Alkohole noch bedeutend mehr zur Wasserabspaltung neigen als primäre, verursacht der in den höheren Alkoholen als Verunreinigung vorhandene Anteil an sekundären Alkoholen eine vermehrte Olefinbildung.

Weiterhin treten Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte durch Destillation stets dadurch auf, daß die Siedepunkte der konstant siedenden Gemische von Wasser mit nicht umgesetztem Alkohol und von Wasser mit sekundärem Amin nur geringe Unterschiede aufweisen. So siedet z.B. das Gemisch:

Wasser + Propylalkohol bei 87° und das Gemisch

Wasser + Dipropylamin bei 84°.

Ferner Wasser + Isobutylalkohol " 89°

Wasser + Di-Isobutylamin " 92°

Allgemeiner TeilA) KatalysatorenKontakt 118

Der fast ausschließlich für die hydrierende Amidierung der Aldehyde und Ketone benutzte Kontakt Nr. 118 war ein naß gefällter Nickel-Wolframsulfid-Katalysator der Zusammensetzung: $2 \text{ NiS} \cdot \text{WS}_3$. Dieser Kontakt zeigte schon bei Temperaturen von 200° vollste Wirksamkeit und arbeitete praktisch zu 100 % auf Amine. Erst bei Temperaturen oberhalb von 320° trat minimale Bildung (2 %) von Kohlenwasserstoffen auf. Seine Reaktionsfähigkeit blieb über Wochen hinaus konstant. Nach dem Ausbau konnten in keinem Falle die geringsten Spuren eines chemischen oder mechanischen Angriffes festgestellt werden. Auf Grund dieser vorzüglichen Eigenschaften wurde die Überführung der vorerwähnten Verbindungen in die entsprechenden Amine ausschließlich mit diesem Katalysator vorgenommen.

Nur bei der hydrierenden Amidierung des Isobutylaldehyds wurden noch zwei andere Kontaktsubstanzen geprüft.

Kontakt 58/2

Dieser hatte wie Kontakt 118 die Zusammensetzung $2 \text{ NiS} \cdot \text{WS}_3$ und unterschied sich von jenem nur durch die Art der Herstellung. (Trockenes Vermengen von $\text{WO}_3 + \text{NiCO}_3$ und nachträgliches Schwefeln.) Infolge dieser gleichartigen Zusammensetzung konnten dann auch keine merklichen Abweichungen von der Wirkungsweise des oben erwähnten Kontaktes 118 festgestellt werden. Lediglich bei den tieferen Temperaturen ($220 - 240^\circ$) arbeitet dieser Katalysator mit etwas schlechterem Umsatz.

Kontakt 1930

Dieser Kontakt ist ein Kupfer-Chrom-Zink-Katalysator der Zusammensetzung 1 Mol Cu : 1 Mol Cr : 1 Mol Zn. In seiner Wirksamkeit steht er den geschwefelten Nickel-Wolfram-Kontakten bedeutend nach. Er setzt erst bei Temperaturen von $320 - 340^\circ$ Aldehyde zu nur 90 % in Amine um. Außerdem zeigt er geringe mechanische Widerstandsfähigkeit. Nach dem Ausbau wurde ein Schwund von 40 % festgestellt.

B) Arbeitsmethode

Die für die Amidierung von Alkoholen konstruierte Apparatur konnte ohne nennenswerte Abänderung für die hydrierende Amidierung von Carbonylverbindungen übernommen werden.

Apparative Einzelheiten sind aus dem Bericht von Dr. Smeykal⁺) und dem Bericht von Dr. Fischer⁺⁺) zu ersehen. Auch die in dem Methylaminbericht näher beschriebene Arbeitsweise läßt sich vollständig auf die hydrierende Amidierung übertragen. Nur übersichtshalber sei sie noch einmal kurz zusammengefaßt: Bestimmte Mengen Aldehyd bzw. Keton und Ammoniak werden aus zwei Schaugläsern getrennt in ein mit Kontakt beschicktes und von außen beheiztes Rohr getropft.

⁺) Merseburger Laborbericht v. 15.12.33

⁺⁺) Bericht des Versuchslabors B. 109

deshalb so, daß man aus der sauren Lösung in die wie beim Isobutylamin der über eine bestimmte Zeit gesammelte Anfall aus einer Bombe entspannt worden ist, eine gewisse Menge, z.B. 50 ccm abdestilliert und das spez. Gewicht des Destillates feststellt. Dadurch, daß man vorher mit reinem Propylalkohol die Dichte verschieden konzentrierter Lösungen festgestellt und graphisch festgelegt hat, kann man durch Vergleich leicht den Gehalt an Propylalkohol ermitteln.

Spezieller Teil

Isobutylamin

Kontakt: 80 ccm Nickelsulfid-Wolframsulfid Nr. 118

Druck: 200 atü

Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur

Tabelle 1

Nr.	Einspritzung Liter			Kont. belastung	Aldehyd-Partialdruck	Temp. °C	% Amine	Vergasung % Isobutylen	nichtbasischer Anteil
	pro Std. ccm Aldehyd	pro Std. ccm NH ₃	pro Std. NH ₃ -Frischgas						
12	50	200	500	0,6	4 atü	180	91,8	0	8,2
13	50	200	500	0,6	4 atü	220	99,2	0	0,8
14	50	200	500	0,6	4 atü	260	99,5	0	0,5

Bei Temperaturen oberhalb 200° ist die Überführung des Aldehyds in Amin nach obiger Aufstellung nahezu quantitativ. Vergasung, d.h. Dehydratisierung zu Isobutylen tritt, wie aus der letzten Spalte zu entnehmen ist, bei den angeführten Temperaturen nicht ein. Erst bei Reaktionstemperaturen oberhalb 320° wurden in der Tiefkühlung geringe Mengen leicht siedender Kohlenwasserstoffe (Isobutylen) in Höhe von ungefähr 0,1 - 1 % gefunden.

Um sicher zu gehen, daß auch beim Entspannen das im Überschuß angewandten Ammoniak-Frischgas (NH₃-Frischgas wurde anstelle von Wasserstoff bei sämtlichen Amidierungen benutzt, da letzterer stets geringe Mengen Kohlendioxid enthält) keine evtl. gebildeten Kohlenwasserstoffe entsprechend ihrem Partialdruck mit entweichen, wurde von einer Charge, die unter den nachfolgenden Bedingungen gefahren wurde, eine Abgasanalyse gemacht.

Einspritzung ccm Aldehyd: 50
 " " NH₃ : 135
 Liter NH₃-Frischgas : 100
 to : 320

Es wurden gefunden:

Tabelle 2

H ₂	CO	N ₂	CH ₄	Gesättigte C ₂ -C ₃ -KW	ungesättigte C ₂ -C ₃ -KW	C ₄ -KW
70,50	20,50	28,36	0,54	0,23	0,03	0,04

Alle die bisher angeführten Ergebnisse wurden lediglich durch Analyse von Druckproben erhalten, ohne daß die gebildeten primären bzw. sekundären Amine in Substanz isoliert und bestimmt worden wären. Da jedoch ein Bedarf an Isobutylamin vorlag, wurde ein Großversuch, der gleichzeitig zur Sicherstellung der im Kleinversuch erhaltenen Resultate dienen sollte, angefahren.

Großversuch

Der für die hydrierende Amidierung des Isobutylaldehyds benutzte Ofen bestand aus N₆-Material, hatte eine Länge von 1,5 m und wurde mit 750 ccm Nickel-Wolframsulfid-Kontakt Nr. 118 gefüllt.

Die Reaktionsprodukte jeder Charge wurden in einem Behälter gesammelt und anschließend durch Destillation von überschüssigem Ammoniak befreit. Von dem hinterbleibenden Sumpf, bestehend aus Isobutylamin, Diisobutylamin, Nichtbasen, basischen Polymerisationsprodukten, Reaktionswasser und Resten gelösten Ammoniaks wurde jeweils eine Probe (ungefähr 1 Liter) bei gewöhnlichem Druck durch Destillation in folgende Fraktionen zerlegt:

1.) - 70°
2.) - 80°

im Sumpf scheidet sich nach Erreichen dieser Siedetemperatur das Reaktionswasser ab. Nach dem Abtrennen werden die Amine wie folgt weiter fraktioniert:

3.) - 112°
4.) - 150°
5.) Rückstand

In der nachgeschalteten Tiefkühlung wird das entweichende Ammoniak kondensiert.

Die auf diese Weise ermittelte Sumpfzusammensetzung von 4 Versuchen, die unter verschiedenen Bedingungen gefahren wurden, zeigt das folgende Schaubild.

Bedingungen

Tabelle 5

Nr.	Einspritzung pro h		Liter/h NH ₃ - Frisch- gas	Kontakt- be- lastung	t ₀	Mol Verhält- nis Alde- hyd : NH ₃	Nichtbasen pro 100 Aldehyd
	ccm Aldehyd	ccm NH ₃					
1	450	3750	3750	0,6	220	1 : 28	-
7	450	5400	7200	0,6	220	1 : 41	Spuren
8	450	900	1200	0,6	340	1 : 7	1 %
9	900	1800	2400	1,2	340	1 : 7	1 %

Aus einem Vergleich der Versuche 1 und 7 ergibt sich, daß eine Steigerung des Ammoniaküberschusses über einen gewissen Betrag hinaus zu keiner merklichen Steigerung der Ausbeute an primären Aminen führt.

Ebenso sind die Versuche 8 und 9 ein weiterer Beweis für die schon Seite 12 erwähnte Beobachtung, daß bei höheren Temperaturen die Bildung von primärer Base trotz eines geringeren Ammoniaküberschusses in den Vordergrund tritt.

Zu beobachten ist ferner, daß bei Versuch 9 die Kontaktbelastung das 1,2fache des Kontaktvolumens beträgt, ohne daß dadurch der Gehalt an Nichtbasen (bestimmt durch Destillation einer bestimmten Menge des Sumpfes aus saurer Lösung) eine Erhöhung erfahren hätte. (Siehe Tabelle 5, Spalte 9). Im Falle der hydrierenden Amidierung des Isobutylaldehyds wurde nur dieser einzige Versuch mit einer solch hohen Kontaktbelastung ausgeführt, da infolge der großen Wärmetönung der Reaktion aus apparativen Gründen eine derart starke Belastung nicht in Frage kam. Systematische Belastungsversuche sind bei der Überführung des Isohexylaldehyds in Isohexylamin gemacht worden und dort nachzulesen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man im Mittel unter den in Tabelle 5 angeführten Bedingungen bei einem

Umsatz von 98 bis 99 % etwa

70 % Mono-isobutylamin,

25 % Di-isobutylamin und

5 % höhersiedende Produkte (als Rückstand)

erhält.

~~bisher~~
Die in diesem Bericht geschilderten Versuche zur hydrierenden Amidierung von Carbonylverbindungen wurden, mit Ausnahme des zuletzt erwähnten Großversuches, ausschließlich in kleinen Kontaktöfen gefahren, deren Kontaktraum im höchsten Fall 80 ccm betrug. Unter solchen Verhältnissen ist es klar, daß die bei einer Reaktion eintretende Wärmetönung infolge der Kleinheit des Aggregates schon lediglich durch Strahlungsverluste abgeführt werden kann. Bei einem betriebsmäßigen Verfahren jedoch, wo weit größere Katalysatorvolumina in Frage kommen, ist der Wärmeverlust durch Abstrahlung im Verhältnis viel kleiner und die Gefahr lokaler Überhitzungen im Reaktionsraum derart groß, daß die Reaktionstemperatur von einer bestimmten Einspritzmenge von Aldehyd und Keton ab, bei gleichbleibender Ammoniak und Wasserstoffmenge nicht mehr eingehalten werden kann. Zur Klärung dieser Verhältnisse ist eine genaue Kenntnis der Größe der Wärmetönung nötig, um daraus die zur Abführung der Reaktionswärme erforderlichen Gas- und Ammoniakmengen berechnen zu können.

Im folgenden ist eine derartige Berechnung für die hydrierende Amidierung des Isobutylaldehyds angestellt.

Korrosionsversuche

Es wurde die bei der hydrierenden Amidierung des Isobutyl-Aldehyds mittels Nickel-Wolframsulfid-Kontakt 118 auftretende Korrosion am Mangan-Kupfer, N₅- und S₂-Material qualitativ untersucht. Einzelheiten und Ergebnisse der Prüfung sind aus nachstehender Tabelle zu entnehmen.

Nr.	Lage der Proben	Mangan- Kupfer	S ₂	N ₅
1	im Mischer	0	0	0
3	vor der Kontaktzone	0	0	0
4	↓	"	"	"
5		"	"	"
6		"	"	"
7	im Kontakt	2	0	0
8	hinter dem Kontakt	"	"	"
9	↓	"	"	"
10		"	"	"
11		"	"	"
12	im Anfallschauglas	1	1	1

Es bedeutet: 0 = keine Korrosion
1 = Korrosion
2 = starke Korrosion

Mangankupfer darf daher mit dem geschwefelten Kontakt nicht in Berührung kommen.

Isoamylamin

Dieses Amin wurde analog wie Isobutylamin durch hydrierende Amidierung des Isoamylaldehyds hergestellt, und zwar unter folgenden Bedingungen.

Kontakt: 80 ccm Nickelsulfid-Wolframsulfid Nr. 118

Einspritzung: 50 ccm Isoamylaldehyd)
300 ccm Ammoniak flüssig) pro Stunde
300 l Ammoniak-Frischgas)

Temperatur: 340°

Die Aufarbeitung geschieht so, daß nach dem Abdestillieren des Ammoniaks unter Druck der aus den Rohaminen und dem Reaktionswasser bestehende Rückstand zunächst durch Benzoldestillation oder Behandlung mit festem Ätznatron vom Wasser befreit wird. Anschließend wird rektifizierend destilliert.

Die Amine bestanden zu ungefähr

85 % aus Isoamylamin, Siedepunkt 98° und

15 % aus Di-Isoamylamin, Siedepunkt 75 - 85° (20 mm)

i-Hexylamin

Bei der hydrierenden Amidierung des i-Hexylaldehyds wurden systematische Kontaktbelastungsversuche angestellt.

Aus umstehender Zusammenstellung ist zu entnehmen, wie die Kontaktbelastung bei 3 verschiedenen zusammengesetzten Gemischen variiert worden ist. Ein Maß für den Grad der Umsetzung ist der in der letzten Spalte aufgeführte Gehalt an Nichtbasen, in dem Aminrohanfall. Auch bei einer 5-fachen Kontaktbelastung beträgt dieser nur 6 %, d.h. 94 % des eingesetzten Aldehyds sind in Amin übergeführt worden. Demnach könnte die Belastung noch um ein Weiteres gesteigert werden, jedoch verbietet sich aus Gründen der Wirtschaftlichkeit (je größer die Belastung, desto höher die zur Abführung der Reaktionswärme benötigten Ammoniak- bzw. Wasserstoffmengen) die Überschreitung eines gewissen Optimums.

Daß die Werte für die Zusammensetzung der Amine (Spalte 7 und 8) einen wenig befriedigenden Gang aufweisen, liegt darin begründet, daß sich beim Vergasen des im Rohanfall gelösten Ammoniaks bei Atmosphärendruck ein Teil des Primär-Amins mit den Ammoniakdämpfen verflüchtigt. Vermeidet man jedoch diese Verluste an Monamin dadurch, daß das Ammoniak unter Druck und rektifizierend abdestilliert wird, so ergeben sich bezüglich der Aminzusammensetzung z. B. folgende Werte:

Nr.	pro Stunde			Mol-Verhältnis	Kontakt- belas- tung	% Amine		% Nichtba- sen im Ge- samtanfall
	ccm Aldehyd	ccm NH ₃	Ltr. H ₂			primäre	sekundäre	
1	20	128	119	1 : 30 : 30	0,66	79,8	17,7	1,5
2	"	"	"	" : " : "	"	78,2	16,7	1,5
3	40	170	158	1 : 20 : 20	1,34	74,2	22,0	2,5
4	"	"	"	" : " : "	"	73,0	22,5	3,0

Diese Zahlen erhärten die schon früher gefundene Tatsache, daß mit Steigerung des Ammoniaküberschusses die Ausbeute an Primär-Amin wächst.

Allerdings muß hier berücksichtigt werden, daß eine Aussage in dieser Richtung nur dann gültig ist, wenn die durch die verschiedenen Ammoniak- und Wasserstoffmengen bedingte verschiedene Verweilzeit innerhalb gewisser Grenzen ohne Einfluß auf die Aminzusammensetzung ist. Z.B. sind in obiger Tabelle streng genommen, Nr. 1, 5 und 9 nicht direkt miteinander vergleichbar, da mit der Veränderung des Gemisches gleichzeitig eine Verweilzeitveränderung eintritt. (Bei Nr. 1 werden z.B. in einer Stunde 74 ccm Gesamtflüssigkeit, bei Nr. 9 aber nur 32 ccm eingespritzt.) Um diesen Einfluß der Durchsatzgeschwindigkeit auf die Aminzusammensetzung kennen zu lernen, wurde bei 3 Chargen unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen die pro Stunde durchgesetzte Wasserstoffmenge variiert.

Nr.	pro Stunde			Mol-Verhältnis	% Amine		% Nichtbasen im Gesamtan- fall
	ccm Aldehyd	ccm NH ₃	Ltr. H ₂		primäre	sekundäre	
1	40	86	320	1 : 10 : 40	59,3	36,6	3
2	"	"	640	1 : 10 : 80	61,6	33,9	2
3	"	"	960	1 : 10 : 120	57,6	37,9	3
11	"	"	80	1 : 10 : 10	55,8	39,6	3

(Tabelle)

B) NH₃-Destillation

Ammoniak in Kolonne 16 unter Druck kontinuierlich abdestilliert, Stand etwa in Blasenmitte gehalten. Nach Abtreiben des NH₃ schließlich vorsichtig entspannt. Rohamin zunächst übergetrieben bis 120° Übergangstemperatur. Sumpf 170,0 kg.

C) Trocknung des Rohamins

Im Spitzbehälter 333 a (Mischapparatur für Schiff'sche Base) ein oben offenes Eisenfaß, dessen untere Hälfte mit feinen Bohrungen versehen war, eingelegt. In das Faß eingefüllt:

270 kg NaOH (etwa faustgroße Stücke)

Rohamin eingefüllt und einige Zeit umgepumpt. Nach Absitzen abgezogen:

1071 kg trockenes Amin,
466 " Natronlauge spez. Gew. = 1,50
60 " NaOH waren nicht verbraucht.

D) Destillation des getrockneten Amins

In Kol. 5 (550 l Blaseninhalt) Me 225 destilliert in 4 Chargen, als Reinprodukt aufgefangen Fraktion 110 - 125°C. Vorlauf bis 110°C im Labor. mit NaOH getrocknet und der nächsten Charge wieder zugegeben.

D/200 = 0,765 - 0,767
% N₂ : 13,5 - 13,6 (Theorie 13,85)

Angewandt: 1322 kg Iso-Hexylaldehyd
erhalten: 1071 " getrocknetes Rohamin
838 " dest. Amin
+ 12 " noch verwertbarer Vorlauf
85 " Sumpf aus Kolonne 5.

Ausbeute 65 % auf Aldehyd bezogen.

i-Heptylamin

Die hydrierende Amidierung des Iso-Heptylaldehyds verläuft analog der bisher geschilderten Umsetzungen. Die im Folgenden zusammengefaßten Versuchsergebnisse sind deshalb ohne weiteres verständlich. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte geschieht wie beim Isohexylamin. Ein Teil des Reaktionswassers scheidet sich bereits aus dem ammoniakfreien Rohaminsumpf ab.

Einfluß der Temperatur auf das Aminverhältnis

Nr.	ccm Aldehyd	ccm NH ₃	Ltr. H ₂	Mol-Verhältnis	% Amine			Kontakt- belas- tung	% Öl im Gesamt- anfall
					pri- märe	sekun- däre	t°		
1	50	300	300	~ 1 : 30 : 30	60,4	35,6	220	0,6	6
2	"	"	"	" " "	64,0	34,3	260	"	4
3	"	"	"	" " "	65,5	30,2	300	"	3
4	"	"	"	" " "	74,7	16,2	340	"	3

Unter diesen Bedingungen konnten 70 % des Anfalls als 2-Aminobutan vom Siedepunkt 63° und mit einem N-Gehalt von 18,60 % (theor. 19,14 %) isoliert werden. Die übrigen 30 % bestanden zur Hälfte aus höhersiedenden Produkten.

Auf Grund von Druckproben- und Tiefkühlungsanalysen wurde weiterhin festgestellt, daß bei der Amidierung keine Kohlenwasserstoffbildung eintritt. Methyläthylketon gibt unter den angewandten Reaktionsbedingungen in viel geringerem Maße als Aceton zu Nebenreaktionen Anlaß, daher sind die Ausbeuten an 2-Aminobutan wesentlich besser als an Isopropylamin.

5-Methyl-2-Aminoktan und 5-Methyl-oktanon-2

Dieses Amin wurde durch hydrierende Amidierung des genannten Ketons (erhalten durch Kondensation von Isohexylaldehyd mit Aceton und anschließende Hydrierung der Doppelbindung) bei folgenden Bedingungen erhalten:

Kontakt	: 80 ccm Nr. 118
Einspritzung	: 25 ccm pro Stunde
ccm NH_3	: 300 ccm
l H_2	: 300 l
t°	: 300°

Die Ausbeute an destilliertem primärem Amin betrug 80 %.

Das Amin siedet bei 15 mm zwischen 70° und 80° (Hauptmenge konstant bei 75°) mit einem Reinheitsgrad von 96 %. In Form seiner Salze zeigt es geringe Schaumwirkung.

2,4-Dimethyl-3-Aminopentan aus Isobutyron

Isobutyron, d.h. Di-Isopropylketon ist ein verhältnismäßig leicht zugängliches Keton, das in größeren Mengen bei der Verarbeitung des Isobutylöles anfällt. Es braucht daher nicht erst durch Dehydrierung aus dem entsprechenden Alkohol gewonnen werden, und ist aus diesem Grunde ein billigeres Ausgangsmaterial als die vorher genannten Aldehyde auf Basis Isobutylöl.

Leitet man Isobutyron mit Ammoniak und Wasserstoff bei 320° und 200 at Druck über Nickelsulfidwolframsulfid, so erhält man in ziemlich glatter Reaktion 2,4-Dimethyl-3-Aminopentan.

Im Kleinversuch wurden unter den genannten Druck- und Temperaturbedingungen über 80 cm^3 Nickelwolframsulfid-Katalysator 40 cm^3 Isobutyron 400 l Wasserstoff und 300 cm^3 flüssiges Ammoniak geleitet. Nach dem Verdampfen des Ammoniaks trennt sich ein Teil des Reaktionswassers vom Rohprodukt ab. Bei der rektifizierenden Destillation desselben gehen bis 110° ca. 16 % des Rohproduktes über. Von 110° - 135° destillieren 78 % und diese Fraktion ist bereits hochkonzentriertes Isobutyronamin. Aus dem Vorlauf kann man durch Trocknen mit Natriumhydroxyd noch größere Mengen Amin gewinnen, sodaß man 85 - 90 % des eingesetzten Isobutyron als primäres Amin erhält. Die Nebenreaktionen sind sehr gering und das Isobutyronamin wird so aus dem entsprechenden Keton in guter Ausbeute erhalten. Sie ist wohl darin begründet, daß das Isobutyron im Gegensatz zu anderen reaktionsfähigen Ketonen wie Aceton, Methyläthylketon usw. nicht so leicht Kondensationsreaktionen eingehen kann.

Die bei dieser Arbeitsweise, d.h. keine Abführung der Reaktionswärme durch Kühlung, anfallenden höheren Kondensationsprodukte betragen 3 % der gebildeten Schiff'schen Base.

Da die Kondensation unter Wasseraustritt erfolgt und Wasser und Schiff'sche Base (C₄ - C₄-Base) sich gegenseitig nur zu höchstens 0,5 - 1 % lösen, scheidet sich das Reaktionswasser als untere Schicht ab. Es enthält noch organische Substanz gelöst, wie der Destillationsverlauf zeigt:

Siedeverlauf des zersetzten Produktes		
70 - 100°	10 %	Aldehyd + Schiff'sche Base + H ₂ O
100°	75 %	H ₂ O
100 - 195°	8 %	Schiff'sche Base +

(Die niedrigsiedenden Anteile sind durch einen geringen Aldehydüberschuß bedingt.) Bedingung für eine möglichst quantitative Trennung des Reaktionswassers von der Base ist aber die Vermeidung des Aldehyd- bzw. Aminüberschusses, da beide als Lösungsvermittler wirken und die gegenseitige Löslichkeit der C₄ - C₄-Base beeinflussen können. Wichtig ist also die genaue Kenntnis des Reinheitsgrades von Isobutyraldehyd und Isobutylamin.

Die nach dem Abtrennen des Wassers hinterbleibende Schiff'sche Base kann als Rohprodukt sofort zum Di-Isobutylamin aufhydriert werden. Die C₄ - C₄-Base siedet zwischen 126 - 134° und besitzt einen Stickstoffgehalt von 10,5 % (theor. 11 %).

Siedeverlauf des gut mit Natriumsulfat getrockneten Produktes:

65 - 126°	2,8 %
126 - 134°	92,9 %
Rückstand	2,8 %
Verlust	1,5 %

Zu bemerken ist noch, daß die Kondensation auch mit einem Gemisch von Isobutylamin und Di-Isobutylamin vorgenommen wurde, nachdem der Gehalt an primärer Base vorher durch eine van Slyke-Bestimmung festgestellt worden war.

2. Stufe

Zur Hydrierung der Schiff'schen Base wurde ebenfalls der geschwefelte Nickel-Wolfram-Kontakt benutzt (Nr. 118). Die Wasserstoffanlagerung erfolgte kontinuierlich im Ofen bei Temperaturen zwischen 220 und 240°. Benutzte man als Einspritzprodukt die destillierte C₄ - C₄-Base (Sdp. 126 - 134°), so entstand mit einer Ausbeute von 92 - 95 % Di-Isobutylamin vom Siedepunkt 112 - 150° (über 90 % siedet konstant zwischen 135 - 145°). Fast die gleichen Ausbeuten erhielt man (90 %), als das bei der Kondensation von Isobutyraldehyd mit Isobutylamin anfallende Rohprodukt direkt, ohne vorherige Destillation, durch den Ofen geleitet wurde. Das zwischen 112 - 150° siedende Di-Isobutylamin hatte einen N-Gehalt von 10,7 % (theor. 10,8). Die Aufarbeitung der Ofenanfälle, die übrigens nach längerer Fahrdauer wasserklar wurden, z.B. auch dann, wenn die Schiff'sche Base durch Herstellung im Eisentopf stark braun gefärbt in den Ofen eingespritzt wurde, geschah anfangs durch Destillation. Später beschränkte man sich darauf, den Gang der Hydrierung dadurch zu kontrollieren, daß man eine abgemessene Menge des Rohanfalls aus

Im Destillat tritt infolge gegenseitiger Unlöslichkeit Trennung in Wasser und Di-Isobutylamin ein.

Aus den gleichen Gründen, wie bei der hydrierenden Amidierung des Isobutylaldehyds, wurde die bei der Hydrierung der C₄-C₄-Base auftretende Wärmetönung und die zur Abführung dieser Reaktionswärme benötigte Gasmenge ermittelt.

Wärmetönung bei der Hydrierung der Schiff'schen Base
(C₄·C₄-Base) zum Di-Isobutylamin.

Die Bestimmung der Verbrennungswärme von der Schiff'schen Base und vom Di-Isobutylamin wurden im Analytischen Laboratorium ausgeführt. Beide Substanzen wurden gleichzeitig analysiert.

Ergebnis.

C ₈ H ₁₇ N		C ₈ H ₁₉ N					
Schiff'sche Base (Molg.:127)		Di-Isobutylamin (Molg.:129)					
C gef.:	75,47	ber.:	75,51	C gef.:	74,69	ber.:	74,35
H gef.:	13,53	ber.:	13,48	H gef.:	14,86	ber.:	14,83
N gef.:	11,19	ber.:	11,00	N gef.:	10,70	ber.:	10,84
Verbr.wärme :	10 149	kcal/kg		10 438	kcal/kg		
Verbr.wärme :	1 288,9	kcal/		1 346,5	kcal/		
		pr.Mol.			pr.Mol.		

Atomare Verbrennungswärme von C : 94,5
Atomare Verbrennungswärme von H : 34,2

Berechnete Verbr.-Wärme v. C₈H₁₇N : 1337,4 Cal C₈H₁₉N : 1405,8 C
Gefunden : 1288,9 Cal : 1346,5 C
Bildungswärme 48,5 Cal 59,3 C

C₈H₁₇N + H₂ = C₈H₁₉N
Bildungswärme 48,5 59,3

Wärmetönung ist gleich der Differenz der beiden Bildungswärmen,
also:

+ 10,8 kcal/pr.Mol.

In diesem Zusammenhang interessierte die Kondensation von Aceton mit n-Propylamin. Diese verlief nun wieder äußerst glatt schon bei Zimmertemperatur und ließ sich durch Temperaturmessung gut verfolgen. Die Schiff'sche Base siedet zwischen 107 - 108° und fällt in guter Ausbeute an. Eine Aufhydrierung zum entsprechenden sekundären Amin erfolgte mangels einer entsprechenden Nachfrage nicht.

Der Grund für den trägen Verlauf der Kondensation: Isopropylamin + Aceton dürfte nach diesen Ergebnissen in einer Behinderung der Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe im Isopropylamin durch die benachbarten Methylgruppen zu suchen sein.

Zu erwähnen ist noch, daß bei den Umsetzungen in keinem Falle wesentliche Mengen höher siedender Kondensationsprodukte gefunden wurden.

n-Propyl-isobutylamin

Als Vertreter eines gemischten sekundärenamins wurde n-Propylamin mit Isobutylaldehyd kondensiert und die sich glatt bildende Schiff'sche Base bei 220° zum n-Propyl-isobutylamin aufhydriert. Die Base siedet bei 129°.

Sekundäre Amine nach dem 1-Stufen-Verfahren.

Die für die Herstellung sekundärer Amine nach diesem Verfahren benutzte Aminkomponente war mit einer Ausnahme Methylamin, welches mit den entsprechenden Aldehyden bzw. Ketonen zu folgenden sekundären Basen kondensiert wurde:

- | | |
|----------------------|-------------------------|
| Methyl-isobutylamin | Methyl-isopropylamin |
| Methyl-isoamylamin | N-Methyl-2-Amino-Pentan |
| Methyl-isohexylamin | Di-n-Propylamin |
| Methyl-isoheptylamin | |

1) Kondensation mit Aldehyden

Es wurde so gearbeitet, daß man die Kondensation zur Schiff'schen Base und die Hydrierung derselben nicht gesondert vornahm, sondern die Umsetzung in Gegenwart von Wasserstoff durchführte.

Es wurden z.B. 20 ccm Aldehyd und 60 ccm Methylamin bei 180° unter einem Druck von 200 Atü und mit einer Gasmenge von 200 Liter Ammoniak-Frischgas pro Stunde über den geschwefelten Nickel-Wolfram-Kontakt geleitet.

Das Anfallprodukt wurde nach dem Verdampfen des überschüssigen Methylamins destilliert und das Destillat auf seinen Gehalt an

- 14 -

Es ist trotz einer Erhöhung der Durchsatzgeschwindigkeit bis auf das 12-fache (Vers. Nr. 11 und 3) keinerlei Effekt bezüglich der Aminzusammensetzung festzustellen. Diese wird, wenn die Verweilzeit in den oben angeführten Grenzen verändert wird, lediglich durch den Ammoniaküberschuß beeinflusst. Hier ist offen gelassen, ob bei einer extremen Steigerung der Durchsatzgeschwindigkeit nicht schließlich doch ein Einfluß auf das Aminverhältnis feststellbar wäre.

Es wurde ähnlich wie bei der amidierenden Hydrierung des Isobutylaldehyds bei der Herstellung des i-Hexylamins der Einfluß der Temperatur auf das Verhältnis der Ausbeute am primären und sekundären Amin festgestellt. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt und waren nach dem auf Seite 5, erwähnten Tatsachen zu erwarten.

Einfluß der Temperatur auf das Aminverhältnis

Nr.	ccm Aldehyd	ccm NH ₃	Ltr. H ₂	Mol-Verhältnis	% Amine		to
					primäre	sekundäre	
1	50	300	300	1 : 28 : 30	64,2	33,2	260
2	"	"	"	" : " : "	70,0	28,4	300
3	"	"	"	" : " : "	78,0	16,4	340

Zum Schluß seien noch 2 Gasanalysen mitgeteilt, die über eine evtl. stattfindende Krackung des Aldehyds bei hohen Temperaturen (340°) Aufschluß geben sollten. Die Proben wurden gleichzeitig vom Ofen-Eingangsgas und Ofen-Ausgangsgas gezogen.

	Eingangsgas	Ausgangsgas	Bedingungen, unter denen die Charge gefahren wurde
Basen	0,0 %	5,28 %	
CO ₂	0,07	0,00	ccm Aldehyd Einspritzung/Std. : 40
O ₂	0,17	0,17	
H ₂	75,16	69,84	ccm NH ₃ /Std. : 86
CO	0,08	0,04	
CH ₄	0,62	0,50	Liter H ₂ /Std. : 320
N ₂	23,90	23,46	
C ₂ -KW	0,00	0,04	Kontaktbelastung : 134
C ₃ -KW	0,00	0,67	Temperatur : 340

Als Beispiel der Verarbeitung einer größeren Menge Isohexylaldehyd sei das nachfolgende Versuchsprotokoll kurz wiedergegeben.

Ausgangsprodukt: Iso-Hexylaldehyd

A) Kammer 1 b, Me 333 a

Kontaktfüllung: 18 l Nr. 3076 (NiS, WS₂ trocken hergestellt)

Temperatur: = 15,6 mV bei 40°C Klemmentemperatur.

Kreislaufgas: 390 m³ Druck: 200 atm

Aldehyd-Einspritzung: beginnend mit 15 l, normale Einspritzung 20 l. Verarbeitet 1322 kg Iso-Hexylaldehyd.

NH₃-Einspritzung: 200 l/Std.

- 12 -

Als Katalysator wurden 30 ccm Nickel-Wolframsulfid in das Kontaktrohr eingefüllt und die Vergleichsversuche bei der gleichbleibenden Temperatur von 340° durchgeführt.

Die Aufarbeitung der Anfallprodukte geschah so, daß nach dem Vergasen des Restammoniaks bei Atmosphärendruck und gewöhnlicher Temperatur und nach der Abtrennung des Wassers, die Rohamine in einer 30 cm-Kolonnen unter gutem Rückfluß in folgende Fraktionen zerlegt wurden.

Fraktion I: - 120°

Fraktion II: 120 - 130°

Rückstand : über 130°

Fraktion I macht stets nur einen geringen Anteil (2 - 4 %) des Gesamtdestillates aus und besteht zur Hauptsache aus dem wäfrigen i-Hexylaminazeotrop.

Fraktion II siedet zu 80 - 90 % bei 124°, dem Siedepunkt des reinen i-Hexylamins. Sie enthält im Mittel 2 - 3 Vol% Nichtbasen.

Der Rückstand über 130° besteht zum größten Teil aus di-Isohexylamin (70 - 80 %). Sein Gehalt an Nichtbasen schwankt zwischen 5 - 7 %. Nach Entfernung derselben durch saure Wasserdampfdestillation destilliert der basische Rückstand im Vakuum (10 mm) folgendermaßen:

t°	%
28 - 75	12,5
75 - 95	14,6
95 - 100	68,0
100 - 140	2,5
Rückstand	2,1

Die Hauptfraktion 95 - 100° besitzt einen N-Gehalt von 7,5 % (bzw. 7,5 % für Di-Isohexylamin). Der Vorlauf bis 75° besteht aus einem Gemisch von primären und sekundären Amin.

Im Folgenden wird, da es sich lediglich um Vergleichsversuche handelt, Fraktion I vernachlässigt, Fraktion II als primär und Rückstand über 130° als sekundäres Amin eingesetzt.

Nr.	Durchsatz/Std.			Mol-Verhältnis	Kontakt- belas- tung	% Amine		% Nichtba- sen im Ges. Anfall	Reaktions- temperatur
	ccm Aldehyd	ccm NH ₃	Ltr. H ₂			pri- märe	sekun- däre		
1	10	64	60	1 : 30 : 30	0,33	71,9	25,9	3	
2	20	128	119	1 : 30 : 30	0,66	78,8	16,4	3	
3	40	256	238	1 : 30 : 30	1,34	71,3	27,0	3	
4	60	385	357	1 : 30 : 30	2,00	73,4	22,3	3	
5	10	43	40	1 : 20 : 20	0,33	68,2	28,2	3	
6	20	85	79	1 : 20 : 20	0,66	68,5	29,5	3	
7	40	170	158	1 : 20 : 20	1,34	57,5	30,7	3	
8	60	255	237	1 : 20 : 20	2,00	66,2	31,5	3	
9	10	22	20	1 : 10 : 10	0,33	59,4	22,5	2,5	Verlust durch Undichtigkeit d. Kolonne
10	20	43	40	1 : 10 : 10	0,66	67,2	24,8	3	
11	40	86	80	1 : 10 : 10	1,34	55,8	39,6	3	
12	60	129	120	1 : 10 : 10	2,00	55,0	41,6	4	
13	90	198	180	1 : 10 : 10	3,00	58,2	37,8	3	
14	120	264	240	1 : 10 : 10	4,00	58,0	38,4	5	
15	150	330	300	1 : 10 : 10	5,00	56,2	40,5	6	

- 10 -

Berechnung der Wärmetönung bei der hydrierenden Amidierung des Isobutylaldehyds und der zur Abführung der Reaktionswärme benötigten Gasmengen

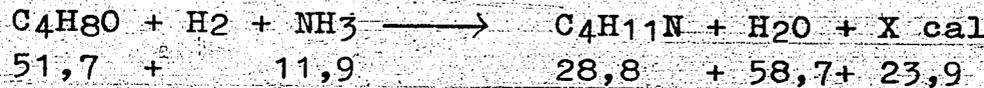
Die Verbrennungswärmen des Isobutylaldehyds und des Isobutylamins wurden der Literatur entnommen. (Verbrennungswärmen bei konst. Druck)

Verbrennungswärme des Isobutylaldehyds (Dampf)	= 599,9	kcal
" " Isobutylamins (Dampf)	= 725,4	"
Bildungswärme des H ₂ O (Dampf)	= 58,7	"
" " NH ₃	= 11,9	"

Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende Bildungswärmen für Isobutylaldehyd und Isobutylamin:

(Atomare Verbrennungswärme für C = 94,5 kcal)
 " " " H = 34,2 ")

	Isobutylaldehyd (C ₄ H ₈ O)	Isobutylamin (C ₄ H ₁₁ N)
Berechnete Verbr.-Wärme	651,6 kcal	754,2 kcal
Gemessene	599,9 "	725,4 "
Bildungswärme	51,7 "	28,8 "



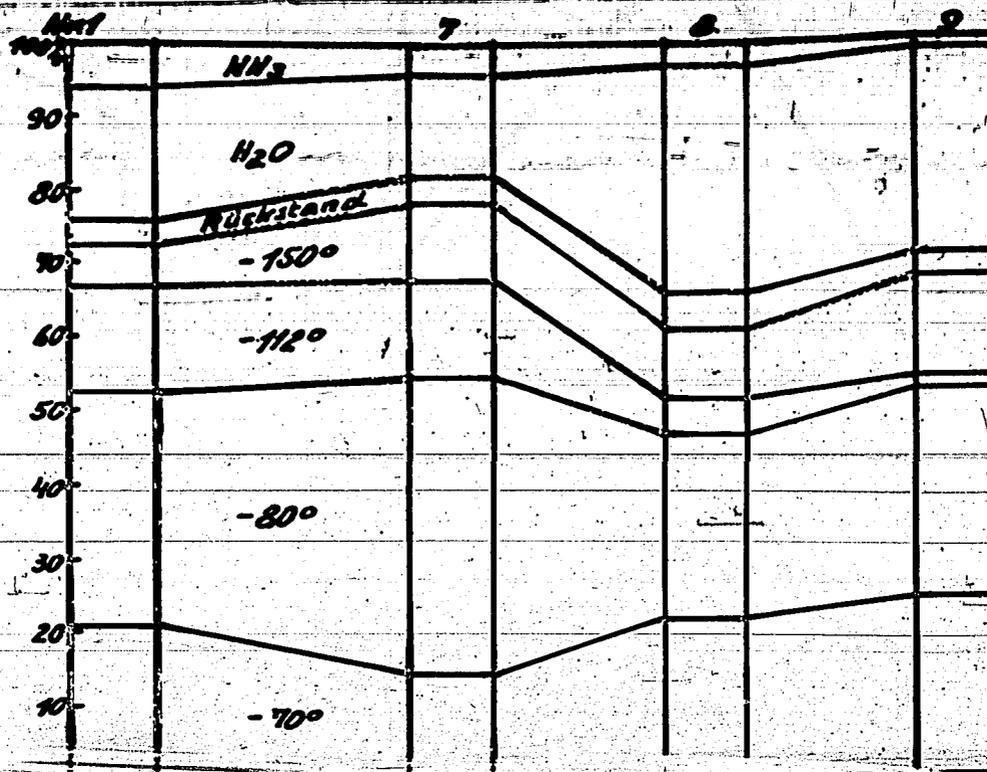
Die Wärmetönung der Reaktion beträgt: 23,9 kcal/Mol

Isobutylaldehyd-Einspritzung pro Stunde: 50 ccm = 39 g

Wärmetönung pro Mol (72 g) = 23,9 kcal
 " " (39 g) = 12,95 "

						Cp f. NH ₃ bei	
0,3	kcal	erwärmen	1000	Ltr. Gas (H ₂)	um	10°	100° : 0,442 kcal
12,95	"	"	"	"	"	43,10°	200° : 0,499 "
12,95	"	"	2000	"	"	21,50°	300° : 0,556 "
0,556	"	"	1000	"	NH ₃	10°	
12,95	"	"	"	"	"	23,60°	

Verteilt man die bei der Umsetzung von 50 cm³ = 39 g Isobutylaldehyd entstehende Wärmemenge auf 1000 l Wasserstoff und 1000 l Ammoniakgas, so errechnet sich bei vollkommen adiabatischem Zustand ein Temperatursprung im Katalysatorraum von etwa 15°. Da auch bei größeren Betriebsaggregaten die Wärmeabstrahlung des Reaktionsofens immer einen gewissen Betrag ausmacht, wird dieser Temperatursprung in der Praxis auch bei einem größeren Kontakt-~~raum nicht in~~ diesem Maße eintreten. Das angegebene Verhältnis von 50 cm³ Aldehyd : 1000 l Wasserstoff : 1000 l Ammoniakgas kann daher als Anhaltspunkt für das Fahren in Betriebsapparaturen dienen, ohne daß Kaltgaszuführung erfolgen müßte. Bei der Umsetzung höhermolekularer Aldehyde oder Ketone, wie Hexyl- oder Heptylaldehyd, können die Gasmengen entsprechend dem höheren Molekulargewicht dieser Verbindungen verringert werden, während die NH₃- und Wasserstoffmengen bei der Umsetzung von niedermolekularen Verbindungen als Isobutylaldehyd, z.B. Aceton, eher noch etwas vergrößert werden müssen.

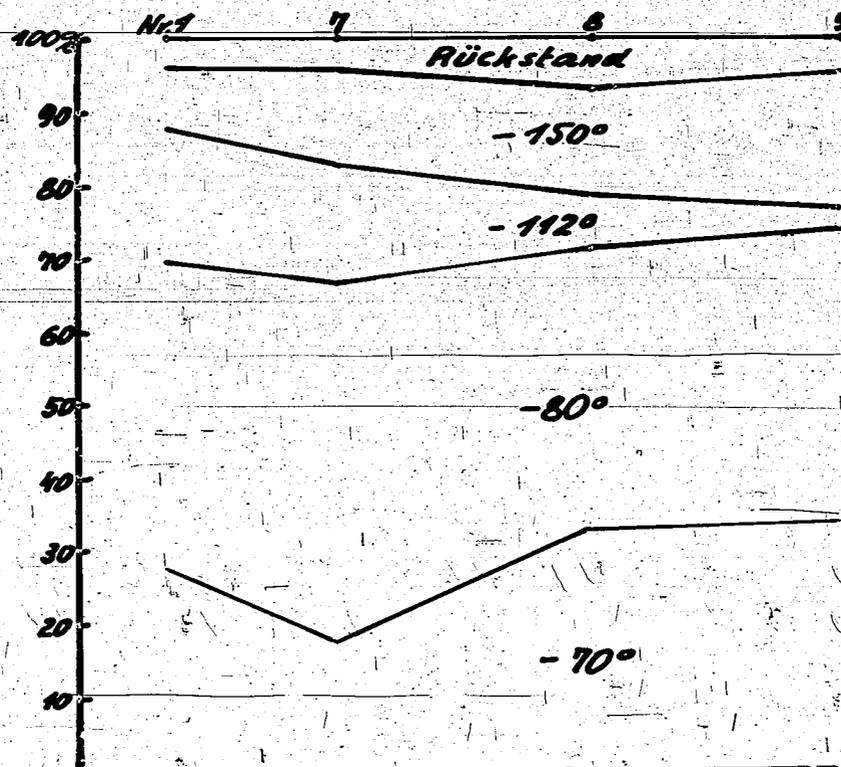


Es besteht die Fraktion

- 70° aus fast reinem Isobutylamin N = 18,5 % = 97 %ig
- 80° aus Isobutylamin + H₂O N = 16,6 % = 87 %ig
- 112° aus dem wäßrigen Azeotrop des Di-Isobutylamins, das bei 92° siedet + Isobutylamin
- 150° aus Di-Isobutylamin N = 10,1 % = 93 %ig

Der Rückstand hat einen N-Gehalt von ungefähr 6 % und besteht aus hochsiedenden basischen und nichtbasischen Kondensationsprodukten.

Eine besonders gute Übersicht über die verhältnismäßige Zusammensetzung der Amine ergibt sich, wenn man die Zahlen für Ammoniak und Reaktionswasser im obigen Schaubild eliminiert und lediglich das Gesamtdestillat + Rückstand mit 100 % einsetzt.



Aus obigen Zahlen ergibt sich abschließend, daß bei der hydrierenden Amidierung des Isobutylaldehyds nur in minimalen Mengen Kohlenwasserstoffe, sei es durch Reduktion oder Krackung, gebildet werden, so lange die Reaktionstemperatur 320 - 340° nicht überschreitet.

Zu erwähnen ist noch, daß die in Tabelle 1, Nr. 12 gefundenen 8,2 % Nichtbasen zum größten Teil aus Isobutylaldehyd bestanden. (Nachgewiesen durch Bisulfitverbindung.)

Es soll nun weiter gezeigt werden, wie die Mengen gebildeter primärer und sekundärer Amine von zwei Faktoren abhängen.

- 1.) von der angewandten Reaktionstemperatur,
- 2.) von der angewandten Ammoniak-Menge.

Übersichtshalber sind die Ergebnisse wieder in Tabellen zusammengestellt.

Einfluß der Temperatur auf die Bildung von sekundären und primären Aminen

Tabelle 3

Nr.	Einspritzung pro Std.		Liter NH ₃ Frischgas	Kontaktbelastung	t°	% Amine	
	ccm Aldehyd	ccm NH ₃				prim.	sek.
4	25	400	200	0,3	300	71,60	28,4
5	25	400	200	0,3	320	84,4	15,6
6	25	400	200	0,3	340	85,2	14,8

Mit steigender Temperatur wird die Bildung von Mono-isobutylamin begünstigt. Ein Vergleich von Nr. 5 und Nr. 6 zeigt jedoch, daß ein gewisses Optimum bezüglich der Bildung der primären Base durch Temperatursteigerung nicht überschritten werden kann.

Einfluß der Ammoniakmenge auf die Bildung von primären und sekundären Aminen

Tabelle 4

Nr.	Einspritzung pro Std.		Liter NH ₃ Frischgas	Kont. belastung	t°	% Amine	
	ccm Aldehyd	ccm NH ₃				prim.	sek.
3	25	100	800	0,3	340	67,2	32,8
6	25	200	400	0,3	340	85,2	14,8

Wie zu erwarten, tritt bei Anwendung eines großen Ammoniaküberschusses die Monobildung in den Vordergrund. Man hat also zwei Möglichkeiten, um vornehmlich auf Primäramin zu fahren: Arbeiten bei hohen Reaktionstemperaturen (320 - 340°) oder mit großem Ammoniaküberschuß.

Gleichzeitig werden gemessene Mengen Wasserstoff durch den Ofen gefahren. Der Druck in der Apparatur beträgt 200 atü. Nach dem Passieren der Kontaktzone werden die Reaktionsprodukte auf Zimmertemperatur abgekühlt und in einer Vorlage gesammelt. Daraus können sie durch Entspannen auf Atmosphärendruck kontinuierlich abgezogen werden. Der Rohanfall enthält immer noch große Mengen Ammoniak, die man entweder durch Vergasen bei Zimmertemperatur oder auch unter Druck abdestillieren kann. In jedem Fall hinterbleibt ein ammoniakfreier Sumpf, aus dem man durch Behandeln mit festem Alkali das Reaktionswasser als spezifisch schwerere Schicht abtrennen kann. Das zurückbleibende Amingemisch wird durch rektifizierende Destillation alsdann weitgehend gereinigt.

Da die Entfernung des Wassers zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes sehr oft nötig ist, aber mit festem Alkali ziemlich kostspielig wird, wurde ein Verfahren entwickelt, welches auf der Tatsache beruht, daß Wasser und Benzol ein azeotropisches Gemisch mit Minimumsiedepunkt bilden. Nähere Einzelheiten sind bei der Beschreibung der Versuche zur amidierenden Hydrierung des Isohexylaldehyds angeführt.

Umsatzbestimmung

Um einen möglichst schnellen Überblick über den Grad der Umsetzung der Aldehyde bzw. Ketone zu Aminen zu gewinnen, wurde eine bestimmte Menge des Rohanfalles (10 ccm) nach dem Vergasen des Ammoniaks aus saurer Lösung destilliert und der mit den Wasserdämpfen flüchtige in Wasser unlösliche nichtbasische Anteil gemessen. (= % Nichtbasisches.)

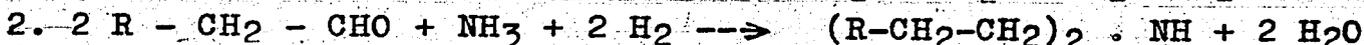
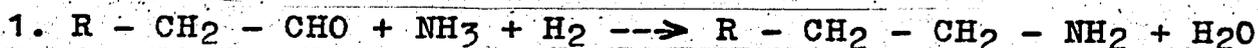
Diese Art der Bestimmung des Nichtbasischen konnte aber nur mit den Rohanfällen des Isoamyl-, Isohexyl- und Isoheptylamins geschehen und mußte im Falle des Isobutylamins etwas variiert werden. Bei der Vergasung des Ammoniaks bei Zimmertemperatur entweicht nämlich gleichzeitig der größte Teil des Isobutylamins. Da anfangs keine genügend kleine Destillierkolonne zur Verfügung stand, in welcher das Ammoniak unter Druck hätte abdestilliert und dann der Sumpf auf ähnliche Weise wie bei den höhersiedenden Aminen hätte analysiert werden können, wurde so verfahren, daß man den Anfall über eine bestimmte Zeit in einer 200 ccm fassenden Druckbombe sammelt und diese dann in vorgelegte Schwefelsäure entspannte. Dabei wurden in einer nachgeschalteten CO₂-Tiefkühlung evtl. gebildete Kohlenwasserstoffe durch Kondensation mitbestimmt. Nach dem Entspannen wurde der Inhalt der Bombe gründlich mit Wasser ausgespült und dieses Waschwasser, das die bei der Vergasung zurückgebliebenen Amine + nichtbasischen Produkte enthält, mit den sauren Vorlagen vereinigt und durch Destillation wie oben der Gehalt der nichtbasischen Bestandteile kontrolliert.

Voraussetzung für die Richtigkeit der auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse ist natürlich die vollkommene Unlöslichkeit der Nichtbasen in Wasser. Diese Nichtbasen sind hauptsächlich Aldehyde und gegebenenfalls durch Hydrierung entstandene Alkohole. Da diese Stoffe von einer C-Atomzahl von 4 aufwärts in Wasser fast unlöslich sind, können die bei der Umsatzbestimmung erhaltenen Werte als für den vorliegenden Zweck hinreichend genau angesehen werden. Bei der Umsetzung von Propionaldehyd mit Ammoniak und Wasserstoff bildet sich jedoch Propylalkohol, der in Wasser löslich ist. Man verfährt

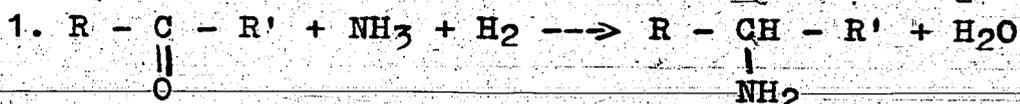
- 2 -

Die Isolierung der sekundären Base aus solchen Gemischen gelingt dann lediglich durch die umständliche und kostspielige Reinigung über das Aminchlorhydrat. Diese bei der Alkohol-Druckamidierung auftretenden Nachteile führten schließlich dazu, die Synthese aliphatischer Amine ab C₄ auf einem anderen Wege zu versuchen.

Es ist bekannt, daß man durch Umsetzung von Aldehyden mit Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff - eine Reaktion, die man sinngemäß als hydrierende Amidierung bezeichnet und in Gegenwart metallischer Ni-Katalysatoren ausgeführt hat (außerdem geschützt durch DRP 621 629) - zu sowohl primären als auch sekundären Aminen gelangen kann. Die Umsetzung verläuft dabei zur Hauptsache nach folgenden allgemeinen Gleichungen:



Im Falle, daß die Carbonylgruppe als Ketogruppe vorhanden ist, erhält man Amine mit mittelständigem Sitz der NH₂-Gruppe.



Die zur Ausführung dieses Verfahrens benötigten Aldehyde wurden durch Dehydrierung der entsprechenden Isobutylölfraktion gewonnen. Dieser Prozeß gestattet, die Aldehyde in ziemlicher Reinheit aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen. Darin liegt wiederum ein Vorteil gegenüber der Alkoholamidierung. Wie bereits erwähnt, war der für die hydrierende Amidierung angewandte metallische Katalysator durch DRP 621 629 geschützt. Da bekanntermaßen solche Kontaksubstanzen sehr wenig giftfest sind, andererseits aber die Aldehyde durch Spuren von Schwefelverbindungen verunreinigt anfallen können, wurde die Untersuchung der hydrierenden Amidierung von Carbonylverbindungen mit dem Ziel geführt, einen in der Praxis bewährten geschwefelten Katalysator auf seine Eignung für diese Reaktion zu prüfen und gleichzeitig die für diesen Katalysator günstigsten Reaktionsbedingungen aufzufinden.

Zu diesem Zweck wurden folgende Aldehyde hydrierend amidiert:

Isobutylaldehyd
 Isoamylaldehyd
 Isohexylaldehyd
 Isoheptylaldehyd

Von Ketonen wurden:

Aceton
 Methyläthylketon und
 5-Methyl-oktanon-2 (C₉-Keton)
 Isobutyron

durch hydrierende Amidierung in die entsprechenden Amine übergeführt.

Über die Ergebnisse der Versuche soll im Folgenden berichtet werden.

Inhaltsangabe

	Seite
Einleitung	1
Allgemeiner Teil	3
Katalysatoren	3
Arbeitsmethode	3
Spezieller Teil	5
Isobutylamin	5
Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur	5
Einfluß der Temperatur und des Ammoniaküberschusses auf Bildung sekundärer und primärer Amine	6
Berechnung der Wärmetönung der hydrierenden Amidierung	10
Isoamylamin	11
Isohexylamin	12
Isoheptylamin	15
Isopropylamin	16
2-Aminobutan	16 - 17
Isobutyronamin	17
Herstellung von sekundären Aminen	18
Di-Isobutylamin	18
Wärmetönung bei der Hydrierung der schiff'schen Base	21
Di-n-Propylamin	22
Di-iso-Propylamin	24
Sekundäre Amine durch Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit Monomethylamin und Wasserstoff	25
Tertiäre Amine durch Umsetzen von Aldehyden mit Dimethylamin und Wasserstoff	26

bei hohen Temperaturen (340-380°) und der dadurch bedingten Disproportionierung des Amins bzw. des Äthers, die Anfallprodukte stark durch primäre und sekundäre Amine verunreinigt sind.

Im Gegensatz hierzu erhält man nach Verfahren 3, bei dem keinerlei Nebenreaktionen auftreten können, ausschließlich tertiäre Amine. Der Durchführbarkeit dieses Verfahrens steht jedoch bis jetzt die etwas schwierige Zugänglichkeit, besonders der reinen Kohlenwasserstoffchloride mit mehr als 3 C-Atomen entgegen.

Es lag daher nahe, die Synthese derartiger Amine auf einem anderen Wege zu versuchen.

Auf Grund einer Beobachtung bei der amidierenden Hydrierung des Iso-butylaldehyds (vergl. S. 5), wo bei genügend tiefer Reaktionstemperatur im Anfallprodukt zuweilen bis zu 20 % nicht umgesetztes Aldehyd nachgewiesen werden konnte, wurde geschlossen, daß die Hydrierung des Aldehyds mit ziemlich geringer Geschwindigkeit verläuft. Andererseits ist bekannt, daß die Aldehydgruppe leicht zur Anlagerung von z.B. Ammoniak an die CO-Doppelbindung unter Bildung reaktionsfähiger Verbindungen geneigt ist. Es war nun denkbar, daß sich Dimethylamin an z.B. Isoamylaldehyd schneller anlagert unter Bildung von $R - C \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ OH \\ \diagup \\ N \begin{matrix} \diagdown \\ CN_3 \\ \diagup \\ CN_3 \end{matrix} \end{matrix}$, als das Isoamylaldehyd hydriert wird.

Durch Austausch der in der erwähnten Zwischenverbindung enthaltenen Hydroxylgruppe gegen Wasserstoff konnte auf solche Weise Dimethylisoamylamin entstehen. Die Versuche wurden bei tiefen Temperaturen gefahren, um eine Diproportionierung des Dimethylamins in Methylamin, Trimethylamin und Ammoniak zu vermeiden. Als Kontakt wurde wieder Nickel-Wolframsulfid (Nr. 118) benutzt. Die Aufarbeitung des Anfallprodukts erfolgte wie üblich. Die Versuchsdaten und Analysenergebnisse sind im Folgenden tabellarisch zusammengefaßt.

80 ccm Kontakt

Aldehyd	pro Std ccm Aldehyd	ccm N (CN ₃) ₂	Ltr. H ₂ /Std	t°	Amine	Siede- punkt	%NH	%N
Iso- butyl-	20	60	200	180	Dimethyl- iso-butyl- amin	79-80,5	8,1	91,9
					do. über Cl- Hydrat gereinigt	79-79,5	3,2	96,8
Iso- hexyl-	20	60	200	180	Dimethyl- isohexyl-	132 132-134	7,3 3,0	92,7 97,0
Iso- heptyl-	20	60	200	180	Dimethyl- i-heptyl	139-141 141-142	14,9 9,3	85,1 99,7
					Fraktion 139-141 über Cl-Hydrat gereinigt	142-144	1,2	98,8

Wie man sieht, führt die Reaktion bei 180° zu einem Amingemisch, das zu über 90 % aus tertiärem Amin besteht. Durch Reinigen der Rohbasen über das Cl-Hydrat kann man den Gehalt an tertiären Basen sogar bis auf 99 % steigern.

In welchem Maße die Zusammensetzung des Anfallproduktes von der angewandten Reaktionstemperatur abhängig ist, zeigt besonders übersichtlich die Umsetzung von Isononylaldehyd mit Dimethylamin in Gegenwart von Wasserstoff bei den verschiedensten Temperaturen.

Die übrigen Bedingungen stimmen mit den in der vorhergehenden Tabelle angeführten überein.

t°	%-NH ₂	%-NH	% = N
280	21,1	41,4	37,4
240	1,7	20,4	77,9
220	0,4	13,8	85,8

Es ist also unbedingt erforderlich, unterhalb von 200° zu arbeiten, da bei höheren Temperaturen die Bildung von primären und sekundären Aminen infolge der Disproportionierung zu sehr in den Vordergrund tritt.

Groger

Die dem vorliegenden Bericht zu Grunde liegenden Arbeiten wurden hauptsächlich in den Jahren 1934 und 1935 von Herrn Dr. Groger im Rahmen der organischen Arbeitsgruppe des Versuchslaboratoriums durchgeführt. Die in den folgenden Jahren nach Ausscheiden des Herrn Dr. Groger auf dem gleichen Arbeitsgebiet mit weiteren Mitarbeitern gemachten Erfahrungen, namentlich auf halbertechnischem Gebiet und der hydrierenden Amidierung von Ketonen, wurden vom Unterzeichneten gesammelt und im obigen Bericht an geeigneter Stelle eingefügt.

Sneykal

- 26 -

primären, sekundären und tertiären Aminen untersucht. Wie aus der folgenden Tabelle zu entnehmen ist, konnten primäre und sekundäre Basen in keinem Falle nachgewiesen werden. Der Gehalt an sekundärem Amin, dem gewünschten Produkt, betrug im Durchschnitt 95 %.

Aldehyd	ccm Aldehyd pro Std	ccm Methyl- pro Std	Liter H ₂ /Std	t°	% -NH ₂	% =NH	% = N	Siedepkt d. unters. Hauptfrakt	% des Gesamt	Spkt des Amins
Isobutyl-	20	60	200	180	-	93,8	-	70 - 90	80	-
Isoamyl-	20	60	200	180	-	95,5	-	80 - 110	85-90	108°
Isohexyl-	20	60	200	180	-	99,0	-	120 - 140	85-90	129°
Isoheptyl-	20	60	200	180	-	97,3	-	140 - 160	85-89	148°

Zu beachten ist bei dieser Darstellungsart monomethylierter sekundärer Amine, daß das gesamte Reaktionswasser mit durch den Ofen geführt und erst nachträglich durch Entwässerung des Destillates abgeschieden wird.

2) Kondensation mit Ketonen

Die Bedingungen, unter denen die Kondensation der Ketone mit Methylamin in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt wurde, waren die gleichen wie bei der Umsetzung des Methylamins mit Aldehyden oben beschrieben. Die für die Herstellung der entsprechenden Amine angewandten Ketone waren: Aceton und Methyl-äthyl-keton.

Methyl-isopropylamin fiel in einer Ausbeute von 86 % (nach der Destillation) und mit einem Reinheitsgrad von 98,3 % an, desgleichen N-Methyl-2-Amino-Butan in einer Ausbeute von 90,2 % und mit einem Reinheitsgrad von 94 %.

Siedepunkt des N-Methyl-isopropylamins : 51°

Siedepunkt des N-Methyl-2-Amino-Butans : 76°

Tertiäre Amine.

Für die Herstellung tertiärer Amine bestanden bisher folgende Möglichkeiten:

- 1) die Umsetzung von Alkoholen mit Dimethylamin,
- 2) die Umsetzung von primären Aminen mit Dimethyläther,
- 3) die Umsetzung von Kohlenwasserstoffchloriden mit Dimethylamin.

Es gelingt nun nicht, nach dem Verfahren 1) und 2) tertiäre Basen von befriedigender Reinheit zu erzeugen, da infolge des Arbeitens

- 22. -

Berechnung der Gasmenge, die nötig ist, um die bei der Hydrierung der Schiff'schen Base gebildeten 10,8 kcal/pr.Mol. möglichst vollständig abzuführen

(Die durch die Reaktionswärme im Kontaktraum erzeugte Temperaturerhöhung soll 25° nicht überschreiten.)

Berechnung:

Spez. Wärme von Wasserstoff (Cp) = 0,3 kcal/p.cbm
d.h. 1000 Ltr. H₂ nehmen bei einer Temperaturerhöhung um 1°
0,3 kcal auf.

300 Ltr. H₂ (stündliche Gasmenge) nehmen 0,09 kcal auf.

Bei der Hydrierung entstehen pr.Mol (127 g) 10,8 kcal

Bei der Hydrierung entstehen ~~10,8 kcal~~ 38 g
(stündliche Einspr.) 3,26 kcal.

Durch 0,09 kcal werden 300 Ltr. H₂ um 1° erwärmt,

durch 3,26 kcal werden 300 Ltr. H₂ um 36° erwärmt.

Zusammenfassung:

Die Temperaturerhöhung im Kontaktraum beträgt also unter vorstehenden Bedingungen:

300 Ltr. H₂ pr. Stunde
38 g Schiff'sche Base pr.Std.

36°

Bei 500 Ltr. H₂ und 38 g Schiff'sche Base berechnet sich die Temperaturerhöhung zu 21,7°

bei 800 Ltr. H₂ und 38 g Schiff'sche Base berechnet sich die Temperaturerhöhung zu 13,6°

Das Verhältnis von 38 g Schiff'scher Base zu 500 l H₂ dürfte auch bei größeren Kontaktvoluminas anwendbar sein, ohne daß Kaltgaszufuhr in den Kontaktraum zu erfolgen braucht.

Di-n-Propylamin.

Analog der Darstellung des Di-Isobutylamins durch Hydrierung der Schiff'schen Base sollte Di-n-Propylamin durch Kondensation von n-Propylamin mit n-Propylaldehyd und anschließender Hydrierung des gebildeten Azomethins synthetisiert werden.

Es zeigte sich jedoch, daß die Bedingungen, unter denen die Kondensation zur C₄-C₄-Base glatt verlief, nicht ohne weiteres auf

- 20 -

saurer Lösung in ein Meßgefäß destillierte und die gebildete Ölschicht feststellte. Diese Untersuchungsmethode ist schnell auszuführen und liefert hinreichend genaue Ergebnisse. Sie beruht auf der Spaltbarkeit der Schiff'schen Base beim Erwärmen mit Säuren in die beiden Komponenten Amin und Aldehyd. Während das Amin als saures Salz im Wasser gelöst bleibt, geht der Aldehyd mit Wasserdämpfen flüchtig und scheidet sich als fast unlösliche Ölschicht im Destillat ab.

Neben dieser Bestimmung des Nichtbasischen wurde der Rohanfall noch auf seinen Gehalt an primären und sekundären Aminen geprüft.

In der folgenden Tabelle seien nun solche Analysedaten von unter den verschiedensten Bedingungen gefahrenen Versuchen zusammengestellt.

Nr.	Kontakt	ccm Einsprit- zung/Std.	Belstg.	t°	Ltr. H ₂	Atm.	% Öl	% - NH ₂	% = NH
1	118	50	1,66	220	500	200	Spuren	3,5	96,5
2	118	50	1,66	240	500	200	Spuren	3,9	96,1
3	118	50	1,66	220	200	200	2 %	3,6	96,4
4	118	50	1,66	220	200	20	3 %	3,2	96,8
5	Kupfer- Chrom-Zink	50	1,66	280	500	200	1,5 %	6,2	93,8

Man sieht deutlich, daß der Reaktionsbereich für die Hydrierung der Schiff'schen Base außerordentlich weit ist. Die Umsetzungszahlen (Spalte 8, % Öl) und die Daten für die Produktzusammensetzung (Spalte 9 und 10) schwanken nur in ganz engen Grenzen, trotzdem die Versuchsbedingungen hinsichtlich Temperatur, Wasserstoffmenge und Druck bei den verschiedensten Versuchen nicht unerheblich variiert worden sind.

In Nr. 5 wurde an Stelle des Kontaktes 118 der kupfer-chrom-zink-haltige Methanolkontakt benutzt, dessen günstigste Reaktionstemperatur etwas höher, um 260 - 280°, liegt, obwohl auch bei Temperaturen von 220 - 240° befriedigende Ausbeuten erhalten wurden (Öl : 3 %).

Siedepunkt des Rohanfalles:

78 - 112°	8,3 %
112 - 134°	3,3 %
134 - 145°	79,4 %
145 - 150°	1,9 %
150 - 170°	2,6 %
Rückstand	3,1 %
Verlust	1,5 %

Siedepunkt des reinen Di-Isobutylamines: 139 - 140°

Di-Isobutylamin gibt mit Wasser ein Pseudoacetrop.
Der Siedepunkt des wässrigen Acetrops liegt bei 92°
und die Zusammensetzung beträgt: 68,5 Gew.% Amin
31,5 Gew.% H₂O.

Als Primär-Amin wurde in umstehender Aufstellung die Fraktion 130 - 140°, als Sekundär-Amin der Rückstand über 140° eingesetzt (vergl. Seite 12).

Siedepunkt des reinen Isoheptylamins: 137 - 139°
N-Gehalt der Fraktion 130 - 140° : 11,9 % (theor. 12,17 %)

Der Rückstand über 140° enthält im Mittel 6 % Nichtbasen. Nach Entfernung derselben siedet das Amin im Vakuum (11 mm) folgendermaßen:

t°	%	N-Gehalt	
31 - 74	22,8		Die Fraktion 31 - 74 besteht auch hier wieder aus einem Gemisch sek. u. prim. Amine. Die Fraktion 100 - 120° siedet zu über 90 %, konst. zwischen 108 - 111°, dem Siedepunkt des Di-Isoheptylamins.
74 - 100	3,5		
100 - 120	70,0	6,59 (theor. 6,58)	
120 - 140	2,1		
Rückstand	1,0		

Umsetzung von Ketonen mit Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel-Wolfram-Sulfid

Herstellung von Isopropylamin aus Aceton

Leitet man Aceton bei 300 - 320° unter 200 at Druck mit Ammoniak und Wasserstoff im Molverhältnis von Aceton : NH₃ : H₂ = 1 : 18 : 18 über den Nickelsulfid-Wolframsulfid-Kontakt 118 und untersucht das entstehende Reaktionsgemisch aus Ammoniak und Aminen nach der Methode von Briner und Goudillan auf primäres Amin, so werden leicht Ausbeuten von 80 - 90 % an Mono-Isopropylamin vorgetäuscht. Stellt man die Ausbeuten durch rektifizierende Destillation der Reaktionsprodukte fest, so sind die Ausbeuten viel niedriger. Dieser Unterschied ist dadurch bedingt, daß das Aceton unter den Reaktionsbedingungen Kondensationen eingeht, die zu anderen Produkten noch unbekannter Art führt, die ebenfalls noch primäre Aminogruppen besitzen und bei der Bestimmung nach Briner und Goudillon als Mono-Isopropylamin erscheinen. Zur Herstellung von Mono-Isopropylamin in größerem Maßstabe verfährt man am besten folgendermaßen: 50 l Aceton, 200 l flüssiges Ammoniak und 300 m³ Wasserstoff werden bei 320° und bei der Kontaktbelastung, auf flüssiges Keton bezogen, 1,0 beträgt. Das durch Köhlen verflüssigte Reaktionsprodukt wird auf 10 at entspannt und dann bei diesem Druck das überschüssige Ammoniak rektifizierend abdestilliert. Wenn der Destillationsrückstand ammoniakfrei ist, wird er gekühlt und dann drucklos weiter rektifiziert. Aus dem Rohprodukt destilliert man zunächst bis 45° ein Roh-Isopropylamin über, das dann durch nochmalige Rektifikation gereinigt wird. Das reine Amin geht von 32 - 34° über. Man erhält auf diese Weise Ausbeuten an Mono-Isopropylamin von etwa 50 %, bez. auf Aceton. Der Rest des Acetons geht in höhersiedende basische Produkte ziemlich komplexer Natur über. Infolge dieser Nebenreaktionen ist das Isopropylamin verhältnismäßig teures Amin.

2-Amino-Butan aus Methyläthylketon

Veranlassung zur hydrierenden Amidierung von Methyläthylketon war eine Bestellung auf 2-Amino-Butan.

25 ccm Methyläthylketon wurden mit 300 ccm NH₃-flüssig (Verhältnis 1 : 40) und 300 l Wasserstoff pro Stunde bei 300° über den geschwefelten Nickel-Wolfram-Kontakt geleitet.

3042-66

Misc. PROCESSES

30/4.02

30/4.02

REICHSAMT FÜR WIRTSCHAFTSAUSBAU

660000654

Prüf-Nr. 102

Geheim

Weitergabe nur über
Büro Me 219

*Jan 11 Kungel
H. Alpinus
H. J. Jorpe
H. Bringer*

Chemische Berichte

*3. 6.
Jan 24
8. 6. 42*

Herausgeber: F. Ebel, Berlin

Jan 26

April 1942

630000655

**Dies ist ein geheimer Gegenstand im Sinne
des § 88 Reichsstrafgesetzbuchs (Fassung
vom 24. April 1934). Mißbrauch wird nach
den Bestimmungen dieses Gesetzes bestraft,
sofern nicht andere Strafbestimmungen in
Frage kommen.**

660000656

REICHSAMT FÜR WIRTSCHAFTSAUSBAU

Prüf-Nr. 102

Geheim

Chemische Berichte

Herausgeber: F. Ebel, Berlin

April 1942

Arbeitsgemeinschaft
„Methoden der organischen Chemie“

2. Tagung, Freitag, den 21. März 1941.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Richtlinien für die Arbeitstagungen	248
Anwesenheitsliste	249
Ansprache von Prof. Dr. Krauch	252
Orthner: Aldehyde als Ausgangsstoffe für die Synthese organischer Verbindungen	255
Helberger: Beiträge zum Reed'schen Verfahren der Sulfo- chlorierung	269
Schoeller: Fortschritte in der Chemie der Cyclopentano- phenanthrenderivate	277
Delfs: Überblick über die Entwicklung der Zwischenpro- dukten-Chemie in der I.G. in den letzten 10 Jahren	290
Petersen: Über die neuere Entwicklung der Farbstoffchemie	319
Aussprache	342
Druckfehlerberichtigung	347
Berichtigung	347

Richtlinien

für die vom Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Berlin, veranstalteten Arbeitstagungen zur Förderung der Vierjahresplanforschung.

1. Aufgaben der Arbeitsgemeinschaften.

Die Arbeitsgemeinschaften haben die Aufgabe, den wissenschaftlich-technischen Erfahrungsaustausch zwischen Hochschule bzw. Forschungsinstitut und Industrie auf vierjahresplanwichtigen Gebieten herzustellen.

2. Mitglieder der Arbeitsgemeinschaften.

Die Teilnehmer der Arbeitsgemeinschaften werden vom Leiter des RWA bestimmt.

3. Leitung der Arbeitstagungen.

Den Vorsitz der Arbeitstagungen führt der Leiter des RWA oder sein Beauftragter.

4. Urheberrecht.

Die auf den Tagungen vorgelegten Erfahrungen stehen unter dem prioritätsichernden Schutz des Sitzungsberichtes und überdies, soweit sie Gegenstand von Anmeldungen sind, unter dem Schutz des Patentrechtes.

5. Sitzungsbericht.

Der Vorsitzende bestimmt den Schriftführer. Der Sitzungsbericht wird den Gang der Verhandlungen, die Anträge der Teilnehmer und die besprochenen Forschungsaufträge mit kurzen technischen Erläuterungen wiedergeben. Auf Verlangen wird er am Schluß der Tagung verlesen. Spätere Einsprüche sind unmöglich.

6. Geheimhaltungspflicht.

Die Mitglieder der Arbeitsgemeinschaften sind zur Geheimhaltung der gewonnenen Erfahrungen verpflichtet. Die Sitzungsberichte werden ihnen zugesandt. Sie sind verschlossen aufzubewahren und dürfen Dritten nur mit Zustimmung des Vorsitzers zugänglich gemacht werden. Veröffentlichungen aus dem Bereich der Arbeitsgemeinschaft bedürfen der vorherigen Zustimmung des Leiters des RWA.

7. Abwehrsicherung.

Die Teilnehmer werden durch das RWA abwehrmäßig geprüft. Sie sind verpflichtet, die dazu notwendigen Angaben zu machen. Der Abwehrbeauftragte des RWA kann an den Tagungen teilnehmen.

8. Bindung an die Richtlinien.

Die Mitglieder der Arbeitsgemeinschaften verpflichten sich durch ihre Unterschrift auf die vorstehenden Richtlinien. Außerdem muß die Einverständniserklärung von der Geschäftsleitung des Industriewerkes bzw. dem Direktor des Institutes anerkannt werden. Beide übernehmen dadurch die in den Richtlinien begründeten Rechte und Pflichten.

9. Kostenersatz.

Den beamteten Teilnehmern der Arbeitstagungen werden die Reisekosten nach dem Gesetz vergütet. Nichtbeamteten Teilnehmern kann der Leiter des RWA entsprechenden Kostenersatz zubilligen.

Anwesend:

Albers	Technische Hochschule Danzig
Asinger	Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H., Leuna
Baumgarten	Universität Berlin
Baur	Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Berlin
Bayer	I.G. Farbenindustrie A. G., Leverkusen
Bockmühl	I.G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt a. M.-Höchst
Boedeker	J. D. Riedel—E. de Haën A.G., Berlin
Brass	Technische Hochschule Prag
Brintzinger	Universität Jena
Brückner	Technische Hochschule Karlsruhe
Burgdorf	Böhme Fettchemie, Chemnitz
Butenandt	KWI für Biochemie, Berlin-Dahlem
Clar	Herrnskretsch, Sudetenland
Criegee	Technische Hochschule Karlsruhe
Dalmer	E. Merck, Darmstadt
Dane	Universität München
Dannenberg	KWI für Biochemie, Berlin-Dahlem
Delfs	I.G. Farbenindustrie A.G., Leverkusen
Dilthey	Universität Bonn
Dimroth	Universität Göttingen
Ditt	VDCh, Berlin
Ebel	Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Berlin
Endermann	Technische Hochschule München
Fischer	Universität Würzburg
Forstmann	KWG zur Förderung der Wissenschaften, Berlin
Frahm	KWI für Chemie, Berlin-Dahlem
Franke	Chemische Werke Hüls, Marl
Freudenberg	Universität Heidelberg
Friese	Technische Hochschule Braunschweig
Gramberg	KWI für Chemie, Berlin-Dahlem
Greune	I.G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt am Main-Höchst
Gruber	Dr. Alexander Wacker G. m. b. H., Burghausen (Obb.)
Haevceker	Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Berlin
Helferich	Universität Leipzig
Hentrich	Deutsche Hydrierwerke A.G., Dessau-Roßlau
Herold	Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H., Leuna
Heß	KWI für Chemie, Berlin-Dahlem
Heß	Dr. A. Wacker G. m. b. H., München
Heumann	KWI für Chemie, Berlin-Dahlem
Hörlein	I.G. Farbenindustrie A.G., Wuppertal-Elberfeld
Hörmann	Dr. A. Wacker G. m. b. H., München
Hofmann	Chemische Werke Hüls, Marl
Hofmann	KWI für Biochemie, Berlin-Dahlem
Hubert	I.G. Farbenindustrie A.G., Wolfen (Kr. Bitterfeld)
Inhoffen	Schering A.G., Berlin
Kalb	Dr. A. Wacker G. m. b. H., München
Kaufmann	Universität Münster i. W.
Kiessig	KWI für Chemie, Berlin-Dahlem
Knoeyenagel	Universität Rostock
König	Technische Hochschule Dresden
Koenigs	Universität Breslau
Krabbe	Technische Hochschule Berlin

Kränzlein	I.G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt am Main-Höchst
Krauch	Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Berlin
Kühn	Universität Bonn
Kuhn	KWI für medizinische Forschung, Heidelberg
Langenbeck	Technische Hochschule Dresden
Lautenschläger	I.G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt am Main-Höchst
Lüttringhaus	Universität Greifswald
Mannes	Henkel & Cie., G. m. b. H., Düsseldorf
Maurer	Universität Rostock
Meth	Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Berlin
Michael	Universität Münster i. W.
Müller	Universität Jena
Neber	Universität Tübingen
Nelles	I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Schkopau
Neunhoffer	Universität Breslau
Nicodemus	I.G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt am Main
Offe	KWI für Biochemie, Berlin-Dahlem
Ohle	Universität Berlin
Orthner	I.G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt am Main-Höchst
Petersen	I.G. Farbenindustrie AG., Leverkusen
Pfeiffer	Universität Bonn
Ploetz	Universität Heidelberg
Pongratz	KWI für physikal. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem
Praefcke	Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Berlin
Pummerer	Universität Erlangen
Rabald	C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof
Reimann	J. A. Benckiser G. m. b. H., Ludwigshafen/Rh.
Reppe	I.G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen/Rh.
Röhrs	Technische Hochschule Berlin
Roka	Degussa, Frankfurt am Main
Rudy	J. A. Benckiser G. m. b. H., Ludwigshafen/Rh.
Scheibler	Technische Hochschule Berlin
Scheuing	C. H. Boehringer Sohn K.G., Ingelheim/Rh.
Schlack	I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Lichtenberg „Areta“, Berlin
Schlubach	Universität Hamburg
Schmidt-Thomé	KWI für Biochemie, Berlin-Dahlem
Schoeller	Schering A.G., Berlin
Schöpf	Technische Hochschule Darmstadt
Scholtis	KWI für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem
Schrader	Th. Goldschmidt A.G., Essen
Schramm	KWI für Biochemie, Berlin-Dahlem
Schultze	Technische Hochschule Braunschweig
Schulz	Degussa, Frankfurt am Main
Seka	Technische Hochschule Graz
Serini	Schering A.G., Berlin
Siedel	Technische Hochschule München
Skita	Technische Hochschule Hannover
Stein	C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof
Steurer	KWI für Chemie, Berlin-Dahlem

Suida	Technische Hochschule Wien
Theilacker	Universität Tübingen
Thiessen	KWI für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem
Treibs	Dr. A. Wacker G. m. b. H., München
Ulmann	KWI für Chemie, Berlin-Dahlem
Watzel	J. A. Benckiser G. m. b. H., Ludwigshafen/Rh.
Weitz	Universität Gießen
Weygand	Universität Heidelberg
Wirth	Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Berlin
Wittig	Universität Freiburg i. Br.
Ziegler	Universität Halle a. d. Saale
Zinke	Universität Graz
Zorn	Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H., Leuna

Prof. Krauch eröffnet die 2. Tagung der Arbeitsgemeinschaft „Methoden der organischen Chemie“. Die Gründung der Arbeitsgemeinschaften war ein notwendiger Schritt, um eine erhebliche Kluft, die sich zwischen der Forschung an den Hochschulen und der Forschung in der Industrie aufgetan hatte, zu überbrücken. Es ging auf die Dauer nicht an, daß bei den wichtigen Problemen des Vierjahresplanes große Kräfte in der Forschung brachlagen. Wir sahen immer wieder, daß die rasche Entwicklung eine Reihe von ungelösten Fragen zurückließ oder neu entstehen ließ, deren Bearbeitung durch die Hochschule auch für die Industrie von Bedeutung war.

Wir hatten im Vierjahresplan schon manche Erfahrung, indem wir z. B. auf dem Buna- und dem Mineralölgebiet verschiedene Firmen zur gemeinsamen Erörterung ihrer Probleme an einen Tisch gebracht hatten. Die Erfahrungen, die wir dort gemacht hatten, gaben uns den Mut, nun auch in ganz großem Kreise die Wissenschaft heranzuziehen und die dabei aufscheinenden Bedenken zu zerstreuen, um eine Atmosphäre des Vertrauens zu schaffen.

Während wir nun ursprünglich beabsichtigt hatten, uns auf die Gebiete der eigentlichen Vierjahresplanchemie zu beschränken, wurde schon sehr bald von allen Seiten der Wunsch an uns herangetragen, die Arbeitsgemeinschaften möchten überhaupt das gesamte Gebiet der Chemie umfassen, da es ja sehr leicht möglich wäre, daß mancherorts Erfahrungen vorlägen, die für die Probleme des Vierjahresplanes wertvoll seien und umgekehrt. In Besprechungen mit dem Erziehungsministerium, besonders mit Herrn Prof. Mentzel, der regen Anteil an unseren Tagungen nimmt, wurden Pläne ausgearbeitet über eine Zusammenlegung der Arbeitsgebiete des Reichsforschungsrates, der Forschungsgemeinschaft und der Arbeitsgemeinschaften des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau, Pläne, die in der nächsten Zeit zur Ausführung kommen werden.

Diese Ausdehnung hat zunächst zu einigen Organisationsänderungen geführt. Da wir nun nicht mehr alle Mitglieder der Hochschulen zusammenrufen konnten, gingen wir dazu über, elf Hochschulgruppen zu schaffen, die jeweils nur die zuständigen Sachverständigen hierher zur Tagung schicken. Die Tagungsteilnehmer berichten zu Hause über das Gehörte. Die Industrie haben wir gebeten, Vertrauensleute zu ernennen, die dafür verantwortlich sind, daß zwischen den einzelnen Firmen und unserem Amt und damit auch zwischen den Firmen und den Hochschulen eine möglichst enge Verbindung entsteht.

Im Zusammenhang mit diesen Bemühungen gilt unsere weitere Sorge der Unterstützung der Hochschulinstitute. Es ist ja leicht zu verstehen, daß in der heutigen Zeit Schwierigkeiten vorliegen, die wir nur teilweise überwinden können. Über diese Gegenwartssorgen hinaus wollen wir einen allgemeinen großen Plan auf-

stellen für die Unterstützung der Wissenschaft nach dem Kriege. Das soll nun aber nicht verhindern, daß wir auch an die Ausarbeitung eines sogenannten Sofortprogrammes gehen. Hochschulinstitute müssen ausgebaut werden, Apparaturen sind zu beschaffen, Assistenten freizumachen oder Materialien zur Verfügung zu stellen, soweit das im Rahmen der Kriegsforschung notwendig ist. Auch hier sind uns natürlich gewisse Grenzen gesetzt.

Herr Dr. Baur, der mich seither in der Leitung der Arbeitsgemeinschaft „Chemie“ vertreten hat, wird sich der Ausdehnung der Arbeiten des Reichsamtes auf andere Sparten, wie Physik und Technische Wissenschaften, widmen. Herr Dr. Meth, der Ihnen ebenfalls bekannt ist, wird es als seine besondere Aufgabe betrachten, die Forschungsinstitute mit allen nötigen Mitteln zu unterstützen. Herr Dr. Ebel wird die Leitung, die weitere Organisation und Themenauswahl der Arbeitsgemeinschaften „Chemie“ übernehmen und vor allen Dingen für die Verbindung von Industrie und Wissenschaft sorgen.

In der heutigen Tagesordnung hören wir neben zusammenfassenden Vorträgen auch einen Originalbericht von Dr. Helberger aus dem Gebiet des Mesapons, das ja für die Seifenversorgung ganz besonderes Interesse bekommen hat. Sie erfahren hier zum erstenmal von einem schönen Erfolg, der uns durch die Arbeitsgemeinschaften erwuchs.

Aldehyde als Ausgangsstoffe für die Synthese organischer Verbindungen

L. Orthner, I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt am Main-Höchst.

Bei der Vielfalt des Themas und der kurzen Zeit, die mir zur Verfügung steht, müssen meine Ausführungen natürlich unvollständig sein. Ich habe mich dabei bemüht, solche Reaktionen zu besprechen, die im Hinblick auf die Zeitverhältnisse besonderes interessant sind. Wenn das eine oder andere, das ich behandeln werde, Ihnen vielleicht bevorzugt erscheint, so mag dies durch eigene Arbeitsgebiete seine Erklärung finden.

Wir beginnen mit dem Formaldehyd, dessen katalytische Herstellung aus Methanol Ihnen bekannt ist, und ich möchte Ihnen kurz über die technische Bedeutung der Kondensation des Formaldehyds mit sich selbst berichten. Festgestellt ist, daß sich der Formaldehyd zunächst kondensiert unter Bildung von Glykolaldehyd, zu Dioxyaceton und den Zuckern mit 4, 5 und 6 Kohlenstoffatomen.

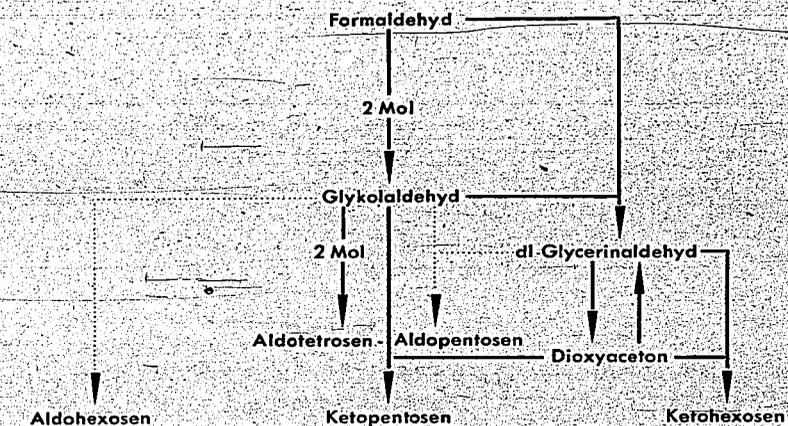


Tabelle 1

Aus Tabelle 1 sehen Sie, daß sich Glykolaldehyd mit Formaldehyd zu Glycerinaldehyd umsetzt, daraus bildet sich durch Umlagerung Dioxyaceton. Eine weitere Reaktion ist die von 2 Mol Glykolaldehyd zu Zuckern mit 4 C-Atomen. Die Bedeutung dieser Reaktion kann nun in folgendem gesehen werden: Wenn man diese Zucker katalytisch hydriert, dann entstehen die entsprechenden Alkohole. Man bekommt also, wenn man die Formaldehydkondensation ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen ablaufen läßt, ein Gemisch von — je nach dem, wie weit man die Kondensation getrieben hat — Glykol, Glycerin, Erythriten, Pentiten und Hexiten. Ein technisches Interesse besitzt vor allem der dreiwertige Alkohol Glycerin. Es besteht nun durchaus die Möglichkeit, Glycerin als Hauptprodukt zu erhalten. Das nicht hydrierte Kondensationsgemisch hat einen sogenannten Heißreduktionswert und einen Kaltreduktionswert gegen Fehlingsche Lösung. Die Reduktionswirkung in der Kälte kommt durch die Zucker mit 2 und 3 C-Atomen zustande, also Glykolaldehyd und Dioxyaceton, während die Heißreduktion durch die höheren Zucker bedingt ist. Um viel Glycerin zu erhalten, muß man die Kondensation unterbrechen, wenn das Maximum der Kaltreduktion vorhanden

ist. Dann hat man auch ein Maximum der niederen Kondensationsprodukte. Nach der Hydrierung liegt eine Mischung aus Glykol, Glycerin und vielleicht etwas 4-wertigem Alkohol vor. Wichtig bei dem Verfahren ist folgendes: Wenn man sehr konzentriert arbeitet, entsteht in dem alkalischen Medium zu einem erheblichen Ausmaße Ameisensäure und Methanol aus dem Formaldehyd. Man müßte also relativ verdünnt arbeiten, was technisch nicht erwünscht ist, da man große Flüssigkeitsmengen zu bewältigen, vor allem einzudampfen hat. Hier galt es, Mittel- und Wege zu finden, um das Arbeiten in höherer Konzentration zu ermöglichen, was sich unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln auch technisch verwirklichen ließ.

Eine Kondensationsreaktion, die bedeutungsvoll geworden ist, ist die Kondensation von Formaldehyd mit Acetaldehyd zu Pentaerythrit. Die Bedeutung des Pentaerythrits als Sprengstoffausgangsmaterial dürfte bekannt sein. Ähnliche Kondensationen, z. B.: 3 Mol Formaldehyd mit Propionaldehyd zu Trimethyloläthan oder Formaldehyd mit Butyraldehyd zu Trimethylolpropan, ergeben Verbindungen, die technisch bei der heutigen Situation des Glycerinmangels in die Richtung des Glycerinersatzes gehen, sei es in physikalischer oder in chemischer Hinsicht. Kondensation von Glycerin mit Phthalsäure führt zu den sogenannten Phthalsäureglycerinharzen oder Glyptalen. Einbau von trocknenden Fettsäuren in diese Phthalsäureglycerinharze ergibt die Alkydale, als Austauschprodukte für trocknende Öle. Für dieses Gebiet, sowie die Herstellung von Sprengstoffen sind die genannten Produkte wertvolle Austauschstoffe für Glycerin.

Eine andere interessante Reaktion des Formaldehyds mit einer Verbindung mit reaktionsfähiger Methylengruppe ist seine Kondensation mit Nitromethan zu Nitrotrimethylolmethan, dessen Reduktion zu Aminotrimethylolmethan führt, einem Polyoxyamin, das von Bedeutung ist, da Nitromethan jetzt auch beginnt, technisch zugänglich zu werden (Tabelle 2).

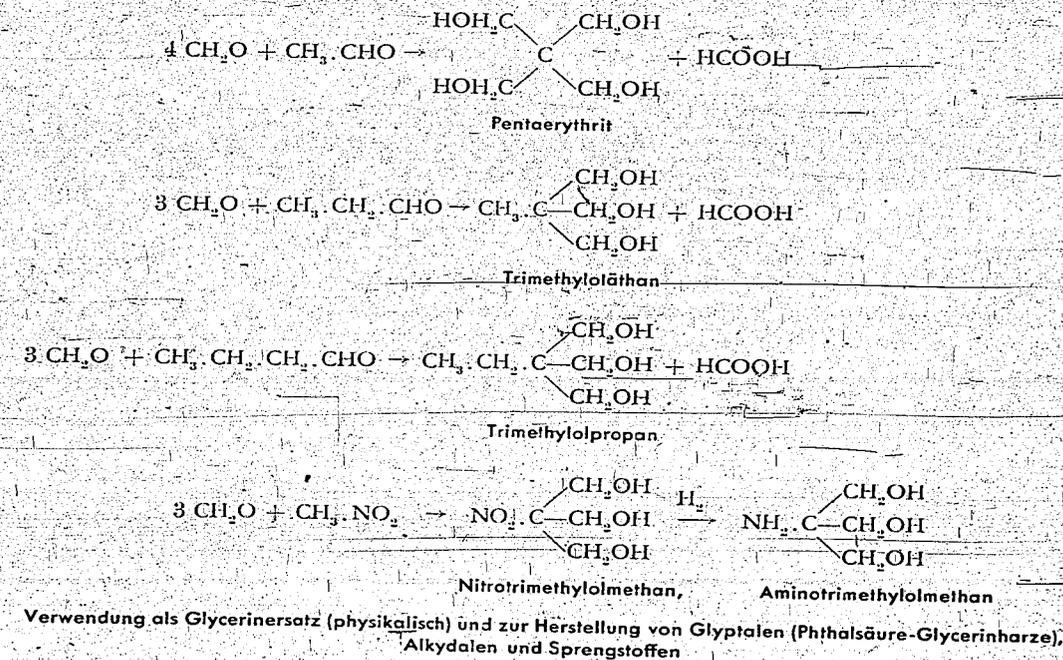


Tabelle 2

Ein weiterer Typ der Formaldehydkondensation ist die Reaktion von 2 Mol Formaldehyd mit Acetylen zum Butindiol, eine Kondensation, die bei Gegenwart gewisser Katalysatoren, vor allem Kupferkatalysatoren, vor sich geht und von Dr. Reppe in Ludwigshafen aufgefunden wurde. Das Produkt läßt sich weiter hydrieren, zunächst partiell zum Butendiol und dann zum Butandiol. Dieses 1,4-Butandiol spaltet 2 Mol Wasser ab und geht in Butadien über. Hier liegt eine neue, technisch außerordentlich interessante Butadiensynthese in Ergänzung zu der bekannten Butadiensynthese, ausgehend vom Acetaldehyd, vor (Tabelle 3).

Die Umsetzung von Formaldehyd mit Natriumhydrosulfit führt zu Rongalit bzw. zu seiner Zinkverbindung, dem Decrolin, einem Produkt, das in der Färberei zum Abziehen von Färbungen und vor allem beim Ätzdruck seit Jahren eine ausgedehnte Verwendung findet (Tabelle 3).

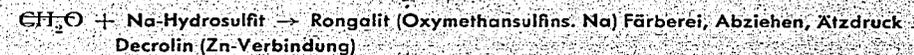
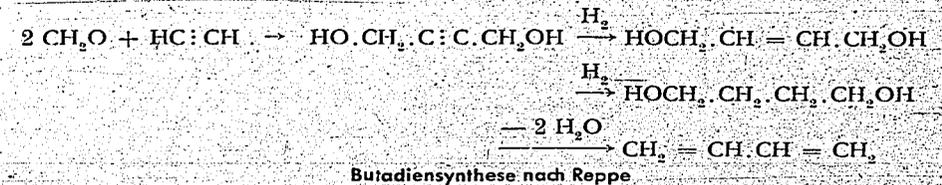


Tabelle 3

Eine andere technisch wichtige Reaktion ist die Umsetzung von Formaldehyd mit Anilin und Blausäure zu Phenylaminoacetonitril. Seine Verseifung zum Phenylglycin, Schmelze zum Indoxyl und Oxydation zum Indigo liegt einer großtechnisch durchgeführte Indigosynthese zugrunde (Tabelle 3).

Eine weitere Kondensation des Formaldehyds mit Amin und Blausäure ist die Kondensation von 3 Mol Formaldehyd mit 1 Mol Ammoniak und 3 Mol Blausäure zum Trinitril der Nitrilotriessigsäure, das zur Nitrilotriessigsäure verseift wird und eine analoge Reaktion mit 4 Mol Formaldehyd, 4 Mol Blausäure und 1 Mol Athylendiamin über das Tetranitril zur Athylendiaminotetraessigsäure (Tabelle 4). Diese beiden Verbindungen sind deshalb so interessant, weil sie in der Lage sind, Calcium komplex zu binden und eine Möglichkeit der Lösung des „Waschmittelpblems“ darstellen. Hierzu sei kurz ausgeführt: Die Seife stellt zwar ein universell verwendbares Waschmittel dar, hat aber eine Schwäche durch ihre Härteunbeständigkeit, so daß man ein großtechnisches Problem darin sieht, entweder Seifen ohne diese Eigenschaft zu schaffen, oder Maßnahmen zu finden, um diese Eigenschaft nicht zur Auswirkung kommen zu lassen. Der erste Weg ist die Schaffung von synthetischen, härtebeständigen Waschmitteln und der andere ist der, einen Stoff dem Seifenbad zugeben, der das Calcium immobilisiert. In den beiden besprochenen Produkten liegen nun solche Verbindungen vor, die unter dem Namen Trilon A bzw. Trilon B im Handel sind und die Fähigkeit haben, Calcium komplex zu binden. Die Formeln für die Calciumsalze sind in Analogie zu anderen in der Komplexchemie üblichen Strukturprinzipien aufgebaut.

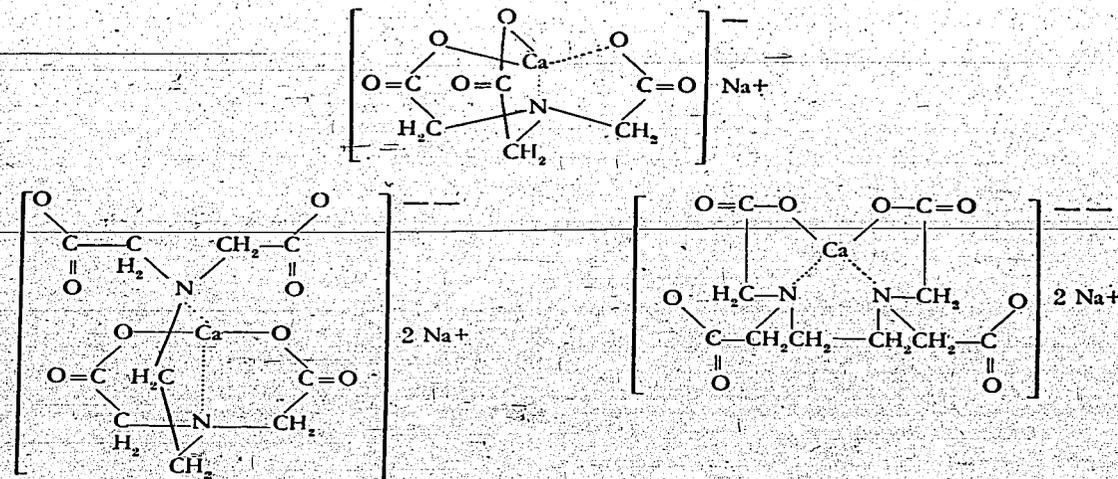
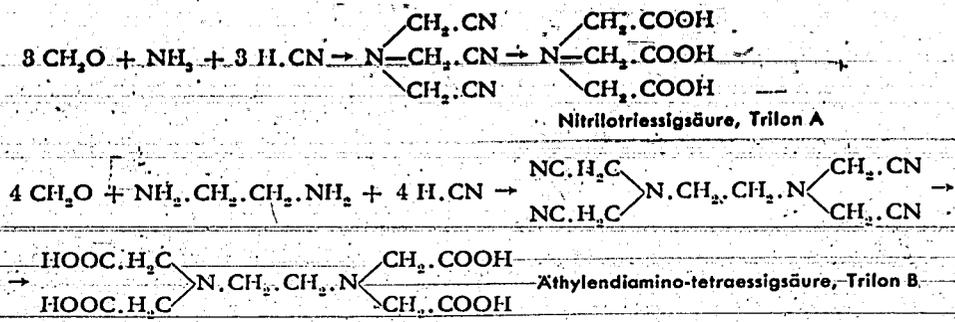


Tabelle 4

Weiter interessant sind die Reaktionen von Formaldehyd mit Basen. Am bekanntesten ist die Kondensation von Formaldehyd mit Ammoniak zu Hexamethylentetramin. Dieses Produkt ist wichtig bei der Herstellung von Preßmassen,

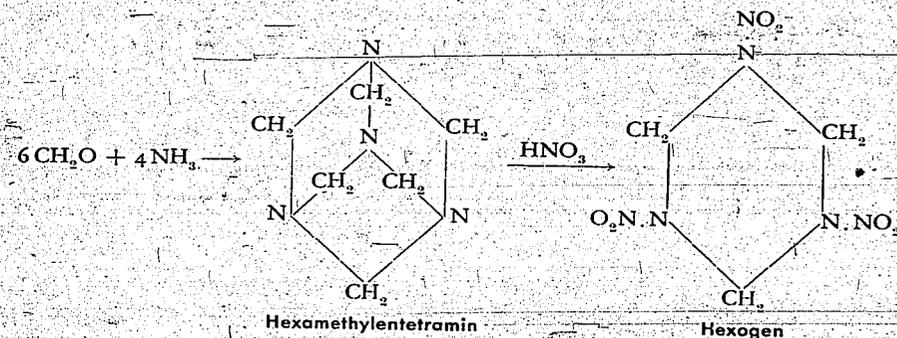


Tabelle 5

Preßpulver auf Bakelit-Basis, als Vulkanisationsbeschleuniger und jetzt im Krieg als Ausgangsmaterial für den Sprengstoff Hexogen, der durch Nitrieren daraus hergestellt wird. Für die Darstellung des Hexogens gibt es auch noch andere Wege, auf die hier nicht eingegangen werden kann (Tabelle 5). Hierher gehört weiter

eine Reaktion, die auch technische Bedeutung hatte, die Einwirkung von Formaldehyd auf Ammonsalz unter Bildung der Salze von Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin. Heute ist dieses Verfahren überholt, man stellt jetzt Methylamin und auch Dimethylamin in einer Hochdruckreaktion aus Methanol und Ammoniak her.

Wir kommen nun zum Acetaldehyd. Die Herstellung durch Anlagerung von Wasser an Acetylen bei Gegenwart von Quecksilberkatalysatoren ist bekannt. Eine weitere Herstellungsmöglichkeit liegt dort, wo Athanol außerordentlich billig ist, in seiner Dehydrierung zu Acetaldehyd. Die Tabelle 6 zeigt die mannigfaltigen Reaktionswege, die vom Acetaldehyd weiterführen. Einmal die Oxydation des Acetaldehyds in der flüssigen Phase in Gegenwart von Mangankatalysatoren zu Essigsäure, ein Verfahren, das großtechnisch durchgeführt wird. Dann die eben-

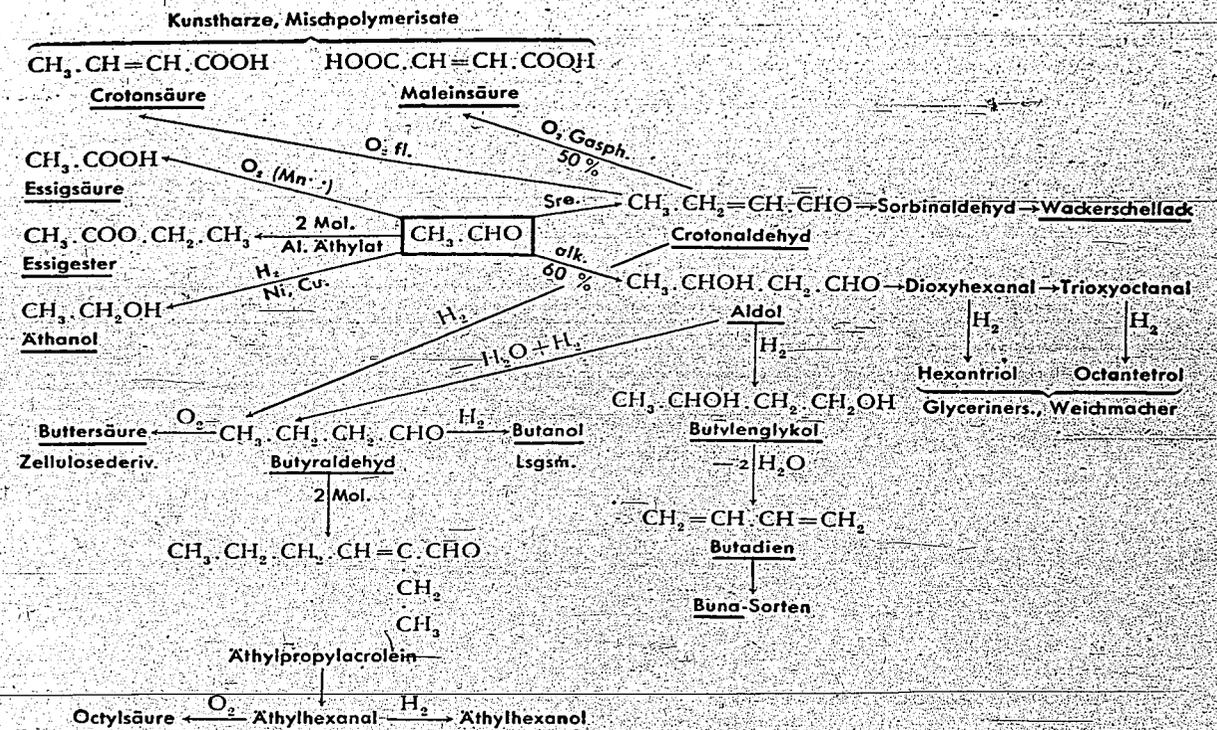
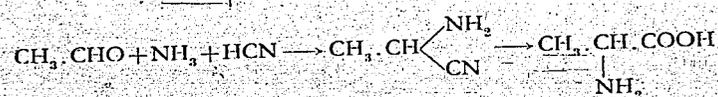
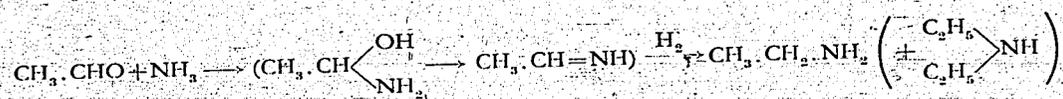


Tabelle 6

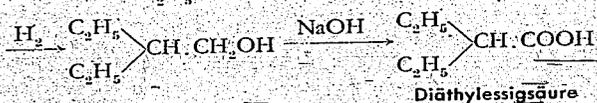
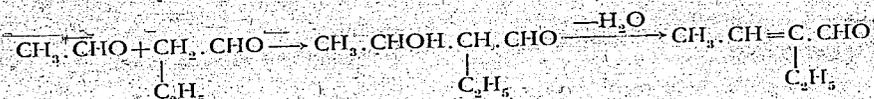
falls technisch durchgeführte Reduktion zu Athanol bei Gegenwart von Nickel- oder Kupferkatalysatoren. Weiter die Vereinigung von 2 Mol Acetaldehyd bei Gegenwart von Aluminiumäthylat zu Essigsäureäthylester, ein Verfahren, das in ganz großem Umfange technisch angewandt wird. Das Schema zeigt weiter die Kondensationsreaktionen des Acetaldehyds kurz zusammengestellt. 2 Mol Acetaldehyd alkalisch zusammenkondensiert geben Aldol. Als Nebenprodukte dieser Reaktion treten, wenn noch mehr Moleküle Acetaldehyd unter Aldolisierung reagieren, ein Dioxyhexanal und ein Trioxo-octanal auf, die reduziert werden können zum Hexantriol und Octantetrol, interessant als Glycerinersatz und als Weichmacher. Wichtig ist die Möglichkeit, das Aldol reduzieren zu können zum 1.3-Butylenglykol, aus welchem sich 2 Mol Wasser abspalten lassen zum Butadien, dem Ausgangsmaterial für die Bunasythese. Ferner führt vom Aldol aus ein Weg

durch Wasserabspaltung und Hydrierung zum Butyraldehyd. Der Butyraldehyd läßt sich weiter oxydieren zu Buttersäure, die wichtig ist als Acylierungskomponente für Cellulose-Derivate. Der Butyraldehyd läßt sich aber auch reduzieren zum Butanol, das als solches oder in Form seiner Ester außerordentlich wichtig ist in der Chemie der Lösungsmittel. Interessant ist auch die Möglichkeit, vom Butyraldehyd durch Aldolisierung zum Äthylpropylacrolein zu kommen und durch Reduktion dieser Verbindung über Äthylhexaldehyd zu Äthylhexanol, dessen Oxydation die Octylsäure mit verzweigter Kohlenstoffkette liefert. Wenn man die Kondensation des Acetaldehyds sauer vor sich gehen läßt, dann kommt man zum Crotonaldehyd, weiter zum Sorbinaldehyd, oder als Endglied dieser Reihe zu den sogenannten Wacker-Schellacken, deren Konstitution nicht näher bekannt ist, die aber zweifellos Produkte mit hohem Kondensationsgrad darstellen. Der Crotonaldehyd wieder ist wichtig, da seine Oxydation in der Gasphase zur Maleinsäure, in der flüssigen Phase zur Crotonsäure führt, beides Verbindungen, die wichtige Ausgangsstoffe sind in der Chemie der Kunststoffe, der Kunstharze und als Komponenten zur Herstellung von Mischpolymerisaten mit den verschiedenen technisch wichtigen polymerisationsfähigen Monomeren.



Butyraldehyd + NH₃ → Butylamine,
Äthylhexanal + NH₃ → Octylamin.

Alanin
(Alkazid-Verf.)

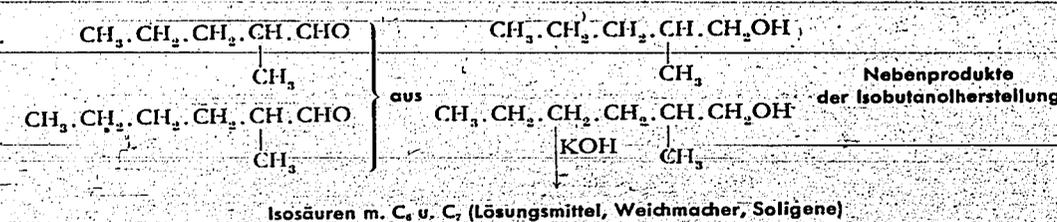


Diäthyl-essigsäure
Tabelle 7

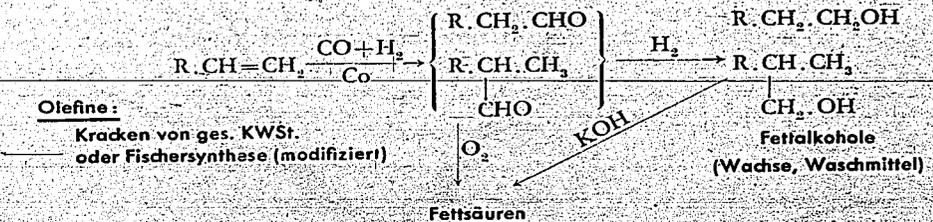
Nun einige andere Reaktionen des Acetaldehyds (Tabelle 7). Die Umsetzung des Acetaldehyds mit Ammoniak führt durch Hydrierung der primär erhaltenen Schiffchen Basen zu Aminen, also Äthylamin und Diäthylamin. Das Verfahren wird, sei es ausgehend von Acetaldehyd oder von den höheren Aldehyden, technisch durchgeführt als Herstellungsverfahren von primären und sekundären aliphatischen Aminen. Eine andere Kondensation des Acetaldehyds mit Ammoniak und Blausäure gibt das Nitril des Alanins und durch Verseifung Alanin, das technisch sehr wichtig ist für das sogenannte Alkazidverfahren bei der Reinigung technischer Gase, das darin besteht, daß Kohlendioxyd bzw. H₂S, also schwache Säuren, von Alaninnatrium bei tiefer Temperatur gebunden werden, während bei höheren Temperaturen das Alaninnatrium diese Gase wieder entweichen läßt.

Eine Reaktion, die ebenfalls interessant ist, ist die Kondensation von Acetaldehyd mit Butyraldehyd zum gemischten Aldol; dieses verliert Wasser und gibt Äthylcrotonaldehyd. Der Äthylcrotonaldehyd kann zu dem entsprechenden Alkohol hydriert werden und dann durch Schmelzen mit Alkali in die Diäthyl-essigsäure übergeführt werden (Tabelle 7).

Wir kommen nun in unserer schematischen Betrachtung weiter zu höheren Aldehyden. Butyraldehyd haben wir schon kennengelernt als zugänglich über das Aldol. Isohexaldehyd und Isoheptaldehyd sind zugänglich aus den entsprechenden Isoalkoholen, die als Nebenprodukte bei der Isobutanolsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff anfallen. Diese Alkohole kann man einerseits in die Aldehyde überführen, man kann sie aber auch der Schmelze mit Alkali unterwerfen und kommt dann zu den entsprechenden Isosäuren, die in der Chemie der Lösungsmittel, der Weichmacher und der Trockenstoffe von Interesse sind (Tabelle 8).

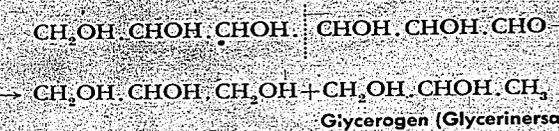


Isosäuren m. C₄ u. C₇ (Lösungsmittel, Weichmacher, Soligene)



Fettsäuren

Fettalkohole
(Wachse, Waschmittel)



Glycerogen (Glycerinersatz)

Tabelle 8

Noch höhere Aldehyde sind auf folgendem Wege herstellbar: Man läßt auf Olefine Kohlenoxyd unter Druck bei Gegenwart von gewissen Katalysatoren einwirken, dann findet eine Anlagerung des Kohlenoxyds statt, und man erhält geradkettige bzw. verzweigte Aldehyde, die sich zu den entsprechenden primären Alkoholen reduzieren lassen. Wenn das Olefin die genügende Anzahl an Kohlenstoffatomen besitzt, kommt man hier zu hochmolekularen Alkoholen, die in der Chemie der Wachse und bei der Herstellung von synthetischen Waschmitteln Bedeutung gewonnen haben. Die Basis für diese Reaktion sind Olefine, die entweder zugänglich sind durch Kracken gesättigter Kohlenwasserstoffe, z. B. Paraffin, oder aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach einer modifizierten Fischersynthese.

Zum Schluß unserer Besprechung der aliphatischen Aldehyde noch eine Bemerkung über die Hochdruckhydrierung von Zucker. Bei dieser Reaktion findet unter gleichzeitiger Reduktion der Aldehydgruppe eine Spaltung des Moleküls in zwei Bruchstücke mit je drei Kohlenstoffatomen statt. Man erhält bei der Einwirkung von Wasserstoff unter hohem Druck auf Zuckerlösung in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren ein Gemisch von Glycerin und 1,2-Dioxypropan. Dieses Produkt wird unter dem Namen Glycerogen als Glycerinersatz in den Handel gebracht.

Wir kommen nun zu den aromatischen Aldehyden, die nur kurz behandelt werden können. Benzaldehyd, in Form seiner Chlor-, Dichlor-, Sulfo-, Diäthylamino- oder anderer Dialkylaminosubstitutionsprodukte ist ein wichtiges Ausgangsmaterial für Farbstoffsynthesen in der Triphenylmethanreihe. Hingewiesen werden

Aromatische Aldehyde:

Benzaldehyd (Chlor-, Dichlor-, Sulfo-, Diäthylamino-) Farbstoffsynthesen in der Triphenylmethanreihe

Vanillin aus Lignin

Heterocyclische Aldehyde:

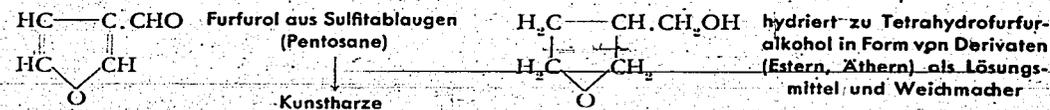


Tabelle 9

soll ferner auf die leichte Zugänglichkeit des Vanillins durch einen geleiteten oxydativen Aufschluß des Lignins (Tabelle 9). In der Reihe der heterocyclischen Aldehyde ist das Furfural am wichtigsten. Das Furfural ist ja zugänglich durch saure Hydrolyse aus den Pentosanen, und wir werden in Zukunft in Deutschland Furfural in erheblichen Mengen produzieren. Es ist als Komponente für Kunststoffe

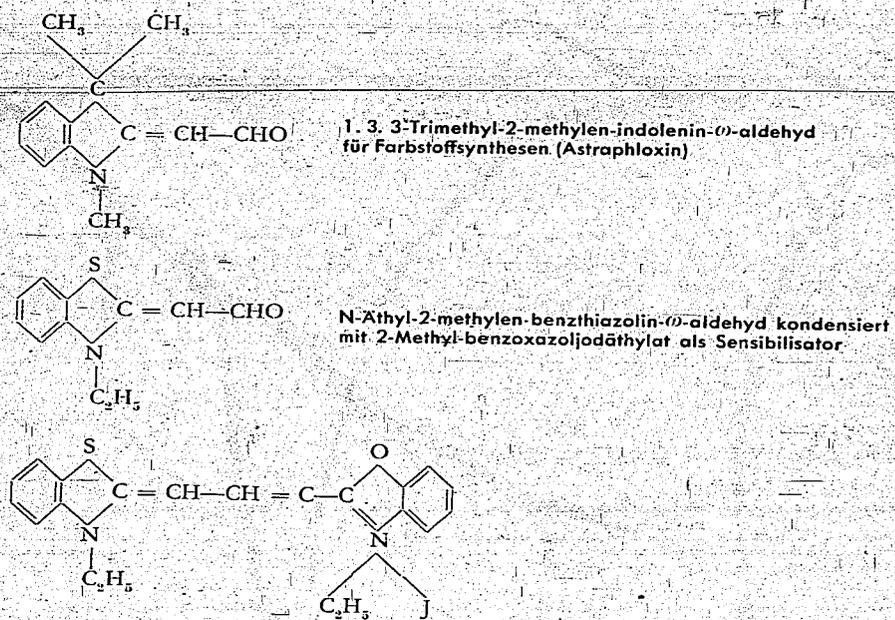


Tabelle 10

des Phenolharztypes von Interesse oder in Form seines Vollhydrierungsproduktes, des Tetrahydrofurfuralkohols bzw. dessen Ester oder Äther als Weichmacher (Tabelle 9). Einige weitere Beispiele für die Verwendung von heterocyclischen Aldehyden sind der 1. 3. 3-Trimethyl-2-methylen-indoleninaldehyd, der ein Ausgangsmaterial für Farbstoffsynthesen darstellt, und der N-Äthyl-2-methylen-benzthiazolin-

ω -aldehyd, dessen Kondensationsprodukt mit 2-Methylbenzoxazoljodäthylat als Sensibilisator in der Farbenphotographie wichtig ist (Tabelle 10).

Sehr wichtig ist die Reaktionsweise der Aldehyde als bifunktionelle Verbindungen. Obwohl auch andere Aldehyde ähnlich reagieren können, ist der Formaldehyd für diese Reaktionsweise der Aldehyde das am meisten ins Auge fallende Beispiel. Der Formaldehyd kann ja, wenn man ihn sich in seiner aufgerichteten Form vorstellt, zwei Moleküle miteinander verknüpfen, sei es durch Ausbildung einer Methylenbrücke, sei es durch Ausbildung von Acetalbindungen, wenn die betreffenden Moleküle Stellen besitzen, die mit Formaldehyd ihrerseits reagieren können.

Technisch interessant werden diese Reaktionstypen dann, wenn die betreffenden Reaktionspartner polyfunktionell sind, wie z. B. Phenol oder Harnstoff. Kondensiert man z. B. bei der Bakelitherstellung Formaldehyd alkalisch mit Phenol bei niedrigeren Temperaturen, so erhält man ein lösliches Primärkondensat, das zu seiner Härtung höheren Temperaturen ausgesetzt werden muß. Bei dieser zweiten Reaktion tritt nun eine Vernetzung der Primärprodukte ein, wobei diese relativ noch kleinen Moleküle zu einem dreidimensionalen Raumgitter, einem Riesenkompakt, unter Ausbildung weiterer Methylenbrücken zusammentreten. Man erhält so die Phenolharze, die man sich aus der modernen Technik, besonders der Preßmassen, gar nicht mehr fortdenken kann. Nimmt man an Stelle von Phenol andere polyfunktionell gegen Formaldehyd sich verhaltende Verbindungen, z. B. Anilin, so erhält man die sogenannten Anilinoelaste mit analogem Aufbauschema. Bei Verwendung des gegen Formaldehyd polyfunktionellen Harnstoffes erhält man ebenfalls über lösliche Primärkondensate hinweg die technisch wertvollen Harnstoffharze, die gegenüber Phenolharzen den Vorteil besitzen, daß die Produkte hell sind und so die Herstellung von hellfarbigen, lebhaft gefärbten Artikeln zulassen (Geschirre aus Pollopa-Preßmassen). Ein anderes Grundprodukt, das an Stelle des Harnstoffes technisch mit Formaldehyd zu Kunstharzen kondensiert wird, ist das Melamin, ein polyfunktionelles Molekül mit drei gegenüber Formaldehyd reaktionsfähigen Stellen.

Man darf sich diese Phenoplaste und Aminoplaste nicht netzartig oder dreidimensional regelmäßig angeordnet vorstellen, sondern man muß sich den ganzen Aufbau unregelmäßig vor sich gegangen denken. Zunächst bildet sich das noch lösliche Vorkondensat, dessen relativ kurze Ketten unregelmäßig geknault, jedenfalls ohne Richtung irgendwelcher Art sind. Diese unregelmäßigen Primärkondensate werden bei der Härtung verknüpft durch Methylenbrücken. Es entsteht dann ein Riesenkompakt (kugeliges Komplex), zusammengehalten durch die Primärbindungen der Hauptvalenzen. Neben diesen Primärbindungen sind auch noch Sekundärbindungen durch van der Waals'sche Kräfte vorhanden.

Die Bezeichnung Kunstharze im Anklang an Naturharze für diese Polykondensationsprodukte ist vollkommen abwegig. Bei Naturharzen, wie z. B. Kolophonium, handelt es sich um glasartig erstarrte Schmelzen von relativ kleinen Molekülen ohne jede Festigkeit, während die „Kunstharze“ künstliche Werkstoffe darstellen, die infolge der dreidimensionalen Hauptvalenzverbindungen durch das ganze Gebilde hindurch hohe mechanische Festigkeiten aufweisen und darum technisch so wertvoll sind. Ein Würfel aus Kolophonium zersplittert sofort beim Schlag, während ein Kunststoffwürfel aus Phenoplast diese Beanspruchung ohne weiteres aushält.

Bei dieser Gelegenheit ist noch auf eine andere chemische Verwendung der Phenolharze und Aminoplaste einzugehen, nämlich auf die Herstellung von sogenannten Harzaustauschern. Hartes Wasser muß für viele Zwecke von den Härtebildnern befreit werden, das geschieht nach dem sogenannten Permutit-Verfahren, wobei die Calcium- und Magnesium-Ionen des Wassers durch Natriumionen ausgetauscht werden. Die Härtebildner sind dann zwar aus dem Wasser entfernt, aber

dafür ist Salz im Wasser enthalten. Zur Erzeugung von Harzaustauschern stellt man ein Phenolharz her, in dem ein Teil des Phenols durch Phenolsulfosäure ersetzt ist. Man erhält dann ein Riesenmolekül durch Hauptvalenzen zusammengehalten, in dem da und dort sich eine Sulfogruppe befindet. Dieses Harz hat die Eigenschaft, permutoid durchreagieren zu können. Diesem sauren Harz steht auf der anderen Seite ein basisches Harz gegenüber, indem man Phenol und aromatische Diamine mit Formaldehyd zusammenkondensiert, wodurch eine Anzahl freier basischer Gruppen ins Molekül eintritt, die ihrerseits diesem Riesenmolekül die Möglichkeit der permutoiden Durchreaktion geben. Man erhält also in einem Fall ein Austauschharz als Base, im anderen Falle als Säure. Man kann mit diesen sogenannten Harzaustauschern nicht nur Wasser enthärten, sondern auch Wasser entsalzen (Tabelle 11). Die Enthärtung verläuft wie beim Permutitverfahren. Das

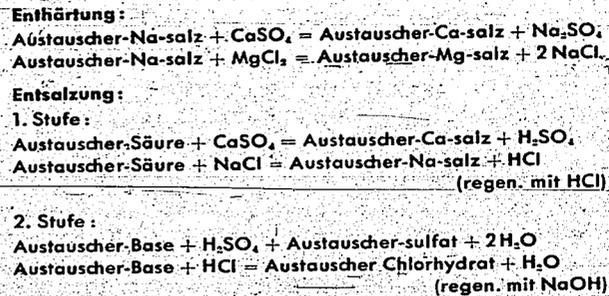


Tabelle 11

Austauschernatriumsalz reagiert entweder mit Calcium- oder mit Magnesiumsalzen und gibt das Austauschercalcium bzw. -magnesiumsalz und nach der Permutierung die entsprechenden Natriumsalze im Wasser. Die Entsalzung verläuft in zwei Stufen. Die Austauschersäure setzt man mit dem im Wasser enthaltenen Calciumsulfat oder mit dem im Wasser enthaltenen Kochsalz um. Man bekommt dann Austauschercalciumsalz bzw. Austauschernatriumsalz. Die gesamten Metallionen des Wassers werden entfernt und Schwefelsäure oder Salzsäure geht ins Wasser. Die gebildeten Austauschersalze werden mit Salzsäure regeneriert, wobei die Salze als Chloride entfernt werden. Die freien Austauschersäuren sind dann wieder für den Einsatz bereit. In der zweiten Stufe nimmt man aus dem Wasser, das aus der ersten Austauscherstufe sauer herauskommt, die Säuren weg mit Austauscherbasen. Austauscherbase + Salzsäure oder Schwefelsäure gibt Austauscherchlorhydrat bzw. Austauschersulfat. Die Regenerierung dieser Austauschersalze geschieht nun mit Natronlauge. Es bildet sich die Austauscherbase zurück. In diesem zweiphasigen Verfahren ist es technisch möglich, und zwar auch mit billigen Mitteln und in vernünftigen Zeiten, Wasser nicht nur zu enthärten, sondern auch zu entsalzen.

Eine andere Reaktion, die technisch seit langem bekannt ist, und die hier nur im Zusammenhang erwähnt werden soll, ist die Umsetzung des Formaldehyds als bifunktionelle Verbindung mit Eiweiß. Wir wissen aus dem bekannten Aufbauchema, daß im Eiweiß Carbonamidbindungen, die mit Formaldehyd reagieren können, gehäuft sind, und daß außerdem in den Seitenketten einzelner Eiweißbausteine noch Gruppen vorhanden sind, die ebenfalls mit Formaldehyd reagieren können. Man kann also das Eiweiß als polyfunktionell gegenüber Aldehyden ansprechen. Auf dieser Verkettungsmöglichkeit von Eiweißmolekülen mit Formaldehyd beruht z. B. die Härtung des Caseins zum Galalith. Das lösliche Casein wird dadurch, daß Methylenebrücken des Formaldehyds zwischen einer größeren

Anzahl von Caseinmolekülen auftreten und damit die Solvatierungsmöglichkeit des Caseins vernichtet wird, in den unlöslichen Zustand des Galaliths übergeführt. Eine andere Reaktion ist die Härtung der sogenannten Lanitalseide. Das ausgesponnene, koagulierte Casein wird mit Formaldehyd nachbehandelt, wobei dann ebenfalls eine Ausbildung von Methylenebrücken mit dem geschilderten Effekt vor sich geht.

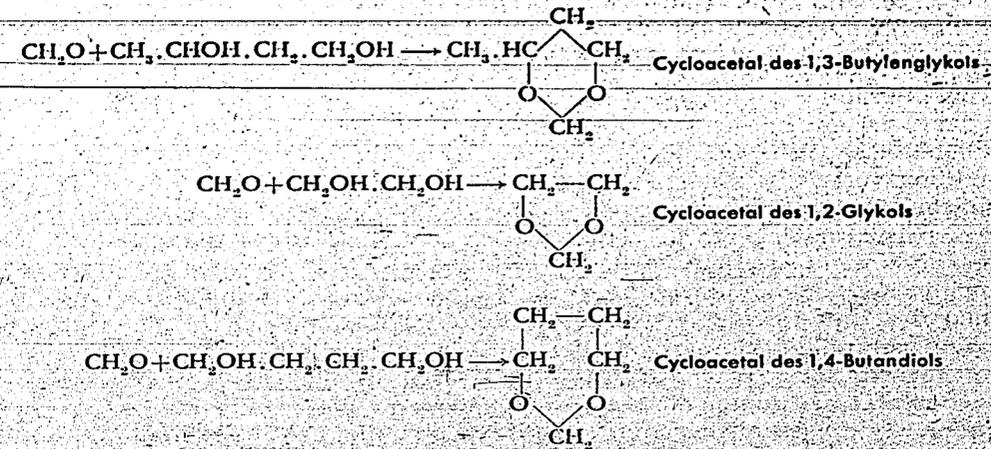
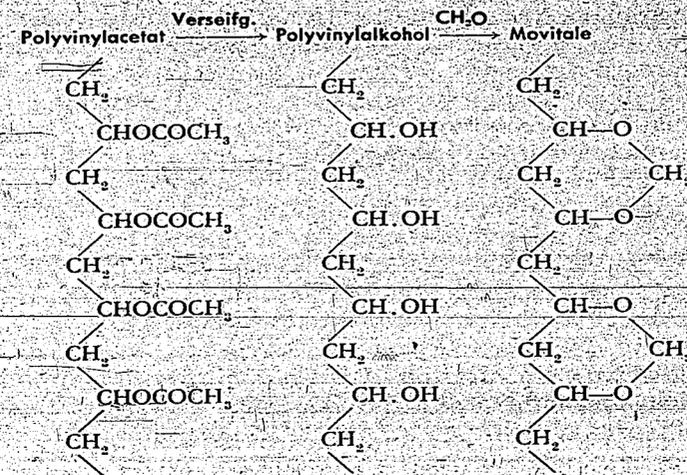


Tabelle 12

Wir kommen nun bei der Besprechung der Reaktionen des Formaldehyds als polyfunktionelle Verbindung zu den Acetalen (Tabelle 12). Einige zweiwertige Alkohole, z. B. das 1,3-Butylenglykol bzw. 1,2-Äthylenglykol, geben mit Formaldehyd Cycloacetale. Aus 1,4-Butandiol kann man ebenfalls ein Cycloacetal erhalten. Wichtig ist nun diese Reaktionsweise des Formaldehyds in verschiedenen Fällen. Technisch interessant, weil sie in das Gebiet der Kunststoffe führt, ist folgende



Variation der Aldehyde
 Kunststoffe, Spritzguß, Folien, splittersicheres Glas

Tabelle 13

Reaktion (Tabelle 13). Wenn man Polyvinylacetat, erhalten durch Polymerisation von Monovinylacetat, verseift, dann erhält man Polyvinylalkohol, in dem die Hydroxylgruppen immer in 1.3-Stellung stehen. Polyvinylalkohol kann nun wie das 1.3-Butylenglykol mit Formaldehyd reagieren unter Acetalisierung. Man erhält dann Polyformale, die z. B. unter der Bezeichnung „Movitale“ gehandelt werden. Es können natürlich auch andere Aldehyde an die Stelle von Formaldehyd treten. Die Produkte sind interessant zur Herstellung von Folien, splittersicherem Glas und in der Spritzgußtechnik.

Vielleicht die technisch wichtigste Reaktion des Formaldehyds unter Ausbildung von Acetalbindungen ist seine Einwirkung auf Cellulose. Um diese Reaktion verstehen zu können, müssen wir uns kurz klarmachen, was Cellulose ist und wie sie aufgebaut ist. Wir wissen, daß die aus zwei Glukoseresten, die miteinander in 1.4-Stellung verknüpft sind, sich aufbauende Cellobiose immer nach dem Schema der gleichen Verknüpfung sich zu langen Gebilden, den Hauptvalenzketten der Cellulose zusammenlagert, die dann wieder gebündelt angeordnet sind, wobei wir uns hier gar nicht darüber auslassen wollen, ob diese Bündelung in räumlicher Begrenzung oder ineinandergreifend die Cellulose-Micelle ergibt. Einzelne Bezirke, in denen die Hauptvalenzketten der Cellulose, die man sich ja als ganz schmale Bändchen vorstellen kann, besonders präzise angeordnet sind, sind als kristallisierte Bezirke die Ursache für das Auftreten der Röntgeninterferenzen. Auch andere Bezirke, bei denen die Anordnung lockerer und weniger geordnet ist, sind vorhanden. Wir wissen aber nun außerdem, daß die Cellulose, und zwar in Form der Baumwolle, außer diesen Bauprinzipien noch andere strukturelle Momente aufweist. Die Baumwollfaser ist lamellar gebaut, und außerdem weiß man, daß die einzelnen Fibrillen in diesen lamellaren Schichten nach einer tangentialen Schraubung angeordnet sind, und zwar in den verschiedenen Schichten mit wechselndem Schraubungssinn. Daß natürlich bei einer derartigen Struktur eine große mechanische Festigkeit herauskommen muß, ist ganz klar. Anders liegen die Verhältnisse bei der Kunstfaser auf Cellulosebasis. Bei der Herstellung der Kunstseide oder Zellwolle aus Cellulose (Linters) oder aus Holz wird der ideale Aufbau der natürlichen Faser zerstört. In der Spinnlösung wird alles homogenisiert und bei der Erzeugung eines Kunstfadens bemüht man sich lediglich, eine möglichst weitgehende parallele Anordnung der Hauptvalenzketten der Cellulose zu erzielen, aber irgendwie ideal und dem natürlichen Aufbau der Baumwolle vergleichbar ist diese Anordnung nicht mehr. Außerdem kommt noch hinzu, daß sowohl bei der Herstellung der Spinnlösungen, als auch bei der Herstellung von Zellstoffen nach den verschiedenen Aufschlußverfahren eine oxydative Sprengung von Hauptvalenzketten stattgefunden hat, d. h. man hat kürzere Hauptvalenzkettenlängen in der Kunstfaser als der nativen Faser. Das muß sich nun fundamental in den Eigenschaften auswirken. Die Festigkeit einer nativen Faser ist wesentlich höher, als die einer Kunstfaser, und dann sind die Gebrauchseigenschaften der natürlichen Faser ganz wesentlich günstiger als die der Kunstfaser. Ferner ist das Quellvermögen der Kunstfaser in Wasser wesentlich höher, als das der Baumwolle. Durch diese starke Quellung ist nun wieder bedingt der Rückgang der sogenannten Naßreißfestigkeit. Zwischen Trockenreißfestigkeit und Naßreißfestigkeit ist bei der Baumwolle kaum ein Unterschied, während bei der künstlichen Faser ein wesentlicher Rückgang der Naßreißfestigkeit eintritt.

Man muß nun nach Mitteln und Wegen suchen, um diese Fehler, die Kunstfasern auf Cellulose-Basis haben, zu beseitigen, wenn man die Zellwolle in Verwendungsgebieten, die bisher der Baumwolle vorbehalten waren, einsetzen will. Hierzu sind wir durch den Krieg gezwungen, und andererseits wollen wir auch unsere hohen Erzeugungskapazitäten für Zellwolle in Friedenszeiten ausnutzen. Diesem Ziel kann man auf zwei Wegen näher kommen. Einmal erhält man durch

eine andere Leitung des Spinnverfahrens die sogenannten hochnaßreißfesten Fasern, bei denen man sich bemüht, die parallele Anordnung der Hauptvalenzketten möglichst optimal zu gestalten. Der andere Weg beruht darin, daß man sich überlegt, ob man die Ursache für die starke Quellung, die ja wieder ihrerseits mit die Ursache der schlechten Naßreißfestigkeit ist, beseitigen kann. Der Grund für das starke Quellvermögen der Kunstfasern ist zweifellos darin zu sehen, daß die Anordnung der Hauptvalenzketten in der regenerierten Cellulose nicht so günstig ist wie in der gewachsenen Faser. In der natürlichen Faser ist ganz zweifellos durch die möglichst optimale gegenseitige Anordnung der Hauptvalenzketten und Ausbildung von der Waals'schen Kräfte zwischen den polaren Hydroxylgruppen ein so starker Zusammenhalt der einzelnen Hauptvalenzketten gegeben, daß Quellungswasser schwerlich mehr eindringen kann. Bei den regenerierten Cellulosen ist diese Anordnung lockerer, hier kann an die Hydroxylgruppen, die sich gegenseitig nicht optimal absättigen können. Quellungswasser herankommen, das den ganzen Verband auflockert. Wenn es also möglich ist, die Hydrophilie dieser Hydroxylgruppen weitgehend zum Verschwinden zu bringen, dann muß sich auch eine Verbesserung der Fasereigenschaften erzielen lassen. Dies erreicht man, indem man die Kunstfaser mit Formaldehyd bei Gegenwart saurer Katalysatoren bei höheren Temperaturen reagieren läßt. Diese Reaktion ist an sich längst bekannt, aber man hat sie erst in den letzten Jahren unter dem Zwang der Verhältnisse hervorgeholt, und man hat es auch verstanden, das Verfahren, das ja immer hart an der Grenze der Säureschädigung der Faser vorbeigeht, in gewisser Hinsicht betriebssicher zu gestalten. Bei der Reaktion der Cellulose mit Formaldehyd tritt wohl folgendes ein. In den Cellobioseeinheiten der Cellulosehauptvalenzketten sind zwei freie Hydroxyle im Ring vorhanden, die in trans-Stellung stehen. Hier können sich nun Cycloformalgruppen anbauen, oder es besteht auch die Möglichkeit, daß mehrere Ketten untereinander durch Formaldehyd entweder über das C₆-Hydroxyl oder über die Ringhydroxylgruppen miteinander verknüpft werden. Sie sehen hier auch schon die Gefahr, die in diesem Verfahren liegt, wenn eine zu starke Vernetzung eintritt; denn durch diese starke Vernetzung der Hauptvalenzketten miteinander müssen unangenehme mechanische Eigenschaften, vor allem eine starke Sprödigkeit der Faser unter Rückgang der Biegeelastizität, auftreten. Das ist auch bis zu einem gewissen Ausmaß der Fall. Die Reaktion mit Formaldehyd auswählend zu gestalten, ist noch eine Aufgabe für die Zukunft. Wichtig ist nun dieses Formaldehydbehandlungsverfahren der Cellulose, weil es gestattet, vor allem für den Waschartikel, die Quellfähigkeit der Zellwolle herabzusetzen, ein zu starkes Krumpfen zu vermeiden und die Naßreißfestigkeit in erwünschtem Ausmaß zu erhöhen.

(Vorgeführte Versuche zeigen die erhöhte Naßreißfestigkeit von mit Formaldehyd behandelte Vistra. Außerdem wird gezeigt, daß der behandelte Stoff ein viel geringeres Aufziehvermögen für substantive Farbstoffe hat als der unbehandelte. Ein anderer Versuch zeigt, daß die Krumpfung der behandelten Faser gegenüber der behandelten wesentlich geringer ist.)

Eine andere, für den praktischen Gebrauch sehr unangenehme Eigenschaft der Baumwolle und Zellwolle ist ihr hohes Knittervermögen im Gegensatz zu Wolle und Seide. Auch hier ist es gelungen, Abhilfe zu schaffen durch die Behandlung von Zellwolle oder merzerisierter Baumwolle mit Harnstoff und Formaldehyd bzw. deren wasserlöslichen Kondensationsprodukten. Nach dem Imprägnieren aus wässriger Flotte muß bei Gegenwart saurer Katalysatoren noch eine Behandlung bei höherer Temperatur angeschlossen werden. Das Verfahren ist empirisch gefunden worden und beruht in der Einlagerung von Harnstoff-Formaldehydharz in Cellulose — eine ganz merkwürdige Reaktion. Wir wissen ja eigentlich nicht die letzten Ursachen für die höhere Knitterfähigkeit der Baumwolle und der Zellwolle gegenüber

den zinnlichen Fasern Seide und Wolle. Hängt dies mit dem weniger starren Bau der Eiweißketten zusammen, die mehr gefaltet und geknäult sind und deshalb der Kriechbeanspruchung nachweichen können? Tatsache ist, daß man durch Behandlung von Kunstseidenfasern mit Harnstoff und Formaldehyd, wenn man dafür sorgt, daß das Harz nicht auf der Faseroberfläche entsteht, sondern in der Faser möglichst gleichmäßig verteilt ist, einen Knitterfesteffekt erhält. Warum das Harz diesen Effekt bringt, und wie der Chemismus dieser Reaktion ist, wissen wir nicht. Auch hier liegt für die wissenschaftliche Forschung ein dankenswertes Feld.

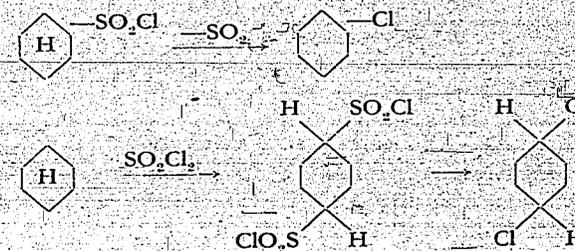
Zur Kenntnis der Reed'schen Sulfochlorierungs-Reaktion

J. H. Helberger, Technische Hochschule, Berlin.

Zu Beginn des Jahres 1940 erhielt ich auf meinen Antrag beim Reichsamt für Wirtschaftsausbau die Mittel zur Verfügung gestellt, die mir gestatteten, auf dem Gebiete der aliphatischen Chemie Forschungsarbeiten in Angriff zu nehmen. Insbesondere sollten niedere aliphatische Kohlenwasserstoffe und einfachste Derivate derselben untersucht werden, einmal, um weitere wissenschaftliche Erkenntnisse zu gewinnen, dann aber auch mit dem Ziel, wenn möglich, neuartige Bausteine für die synthetische Chemie zugänglich zu machen. Im Rahmen der neu aufgenommenen Arbeitsrichtung entschloß ich mich, die von dem Amerikaner Reed aufgefundene Methode der Sulfochlorierung eingehend zu untersuchen und dies um so eher, als bei Besprechungen im RWA, sowie bei einer persönlichen Aussprache mit Herrn Direktor Bayer, Leverkusen, das Interesse, das dieser Reaktion in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht in gleicher Weise entgegengebracht wird, betont wurde.

Das Wesen der Reaktion wurde bereits von Herrn Dr. Herold in einem auf der ersten Arbeitstagung der Arbeitsgemeinschaft „Chemie der aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe“ am 24. Mai 1940 erläutert. Es besteht in der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluß von Licht. In sehr glatter Weise entstehen Sulfochloride, die durch Verseifung in die als Waschmittel wertvollen aliphatischen Sulfosäuren bzw. ihre Salze übergeführt werden können. Daneben erfolgt Chlorierung, d. h. es entstehen mehr oder minder stark im organischen Rest chlorierte Sulfochloride als Nebenprodukte, oder auch als Hauptprodukte, weiter können auch halogenierte Kohlenwasserstoffe nebenher entstehen. Über den Ort des Eintritts der Sulfogruppe ist kaum etwas bekannt, ebensowenig über etwaige richtende Wirkung eines im Molekül befindlichen Halogenatoms. Die Verhältnisse liegen also nicht einfach, und um nähere Aufschlüsse zu bekommen, war es notwendig, an Stelle der als technische Rohstoffe besonders wichtigen höheren Paraffin-Fractionen einheitliche niedere aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe bzw. Halogenkohlenwasserstoffe genau bekannter Konstitution zu untersuchen.

Die ersten informatorischen Versuche machte mein Mitarbeiter, Herr Dipl.-Ing. Manecke, mit Cyclohexan und Cyclopentan; hier liegen die Verhältnisse deshalb einfach, da nur einheitliche Monosubstitutionsprodukte entstehen können. Dennoch verläuft die Reaktion unter Bildung mehrerer Reaktionsprodukte. Aus Cyclohexan erhielten wir neben Cyclohexansulfochlorid eine feste kristallisierte Verbindung, die wir als trans-1,4-Cyclohexandisulfochlorid charakterisieren konnten.



Sie geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abspaltung von Schwefeldioxyd über in trans-1,4-Dichlorcyclohexan, identisch mit aus trans-Chinit und Chlorwasserstoff erhaltenem Material.

Die Abspaltung von Schwefeldioxyd erfolgt auch beim Cyclohexansulfochlorid sehr leicht, bereits bei der Vakuumdestillation, so daß die Verbindung nicht leicht rein darzustellen ist.

Diese Erscheinung erschwert auch die Reindarstellung anderer aliphatischer Sulfochloride.

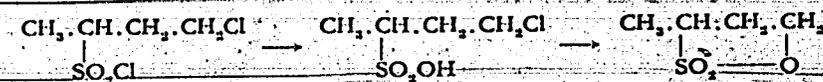
Über das aus Cyclopentan leicht erhältliche Sulfochlorid, das ebenso wie das Cyclohexansulfochlorid auf kompliziertem Wege bereits früher erhalten wurde und in der Literatur beschrieben ist, ist nichts Wesentliches zu berichten. Erwähnt sei, daß die Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf Cyclohexan in einem Patent der Dupont beschrieben ist, und darin die gleichen Befunde, wie wir sie gemacht hatten, veröffentlicht sind. Leider erhielten wir von dieser Patentschrift erst Kenntnis, als unsere Versuche bereits abgeschlossen waren.

Die Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf einfache Chlorparaffine sollte uns Aufschluß geben über die relative Stellung, die die eintretende Sulfochloridgruppe zu dem vorhandenen Halogen einnimmt. Auf das Interesse an dieser Frage war von Herrn Dr. Herold besonders hingewiesen worden. Zunächst untersuchten wir 1-Chlorbutan, das sich in der üblichen Weise glatt mit Schwefeldioxyd und Chlor umsetzen läßt. Das erhaltene Reaktionsgemisch besteht außer aus nicht verbrauchtem 1-Chlorbutan aus Chlorbutansulfochloriden, sowie Dichlorbutanen, die durch Destillation im Vakuum leicht abgetrennt werden konnten. Die Siedeanalyse ergab das Vorhandensein von 1,2-Dichlorbutan als Hauptprodukt, von wesentlich weniger 1,3-Dichlorbutan und geringen Mengen 1,4-Dichlorbutan. Die Sulfochloride erwiesen sich als nicht einheitlich, sie ließen sich durch Destillation im Vakuum nicht in einheitliche Fraktionen zerlegen, wengleich die Tendenz zur Schwefeldioxydabspaltung bei ihnen nicht so ausgeprägt erscheint wie beim Cyclohexansulfochlorid. Bei dem Versuch, kristallisierte Derivate zu erhalten, gelang es uns lediglich, bei der Umsetzung mit flüssigem Ammoniak das einheitliche, gut kristallisierte Amid einer Chlorbutansulfosäure zu erhalten, wahrscheinlich der 1-Chlorbutan-3-sulfosäure.

Um einen Konstitutionsbeweis der Chlorbutansulfochloride führen zu können, legten wir folgende Überlegung zugrunde:

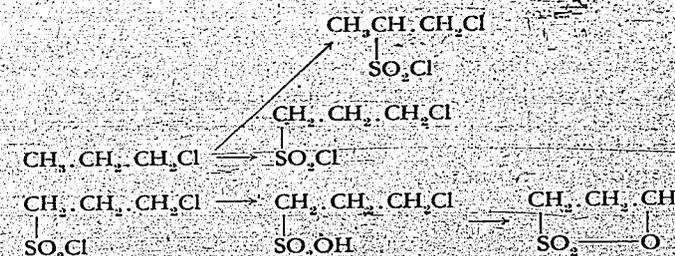
Die Sulfochloridgruppe kann prinzipiell in drei verschiedenen Stellungen in das Chlorbutanmolekül eintreten; denn der Eintritt in die CH_2Cl -Gruppe kann als ausgeschlossen gelten, da, wie wir uns überzeugten, an jedem Kohlenstoff mit Chlor substituierte Verbindungen wie Athylenchlorid keine Sulfochloride bilden. Es bleibt damit die Möglichkeit des Eintritts der Sulfogruppe in 2-, 3- und 4-Stellung. Bei der Hydrolyse mit Wasser bekommt man ein Gemisch der entsprechenden Chlorbutansulfosäuren und es erhob sich die Frage, ob es gelingen würde, durch Erhitzen aus den Sulfosäuren eine Abspaltung von Chlorwasserstoff zu erzielen. Ist es doch bekannt, daß β -Halogencarbonsäuren leicht in ungesättigte Carbonsäuren übergehen, γ - und δ -Halogencarbonsäuren dagegen in Lactone. Im Falle des Vorhandenseins einer γ -Halogensulfosäure war daher mit der Möglichkeit der Bildung eines inneren Anhydrids, eines Sulfolactons oder Sultons zu rechnen. Tatsächlich trat beim Erhitzen im Vakuum zwischen 150 bis 200° eine intensive Entwicklung von Chlorwasserstoff ein und zu gleicher Zeit destillierte ein in Wasser unlösliches Öl. Dies erwies sich bei nochmaliger Destillation als einheitlich, es geht praktisch konstant bei gegen 150°/12 mm über und kann völlig rein als wasserhelle neutrale Flüssigkeit erhalten werden. Die Analyse ergibt für ein inneres Anhydrid einer Oxybutansulfosäure gut stimmende Werte. Wir bezeichnen die in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung vorläufig als Butansulton; sie ist nach dem beschriebenen Verfahren, mit dessen Verbesserung wir beschäftigt sind, leicht

in einer Ausbeute von etwa 60% der Theorie aus dem Gemisch der Chlorbutansulfosäuren zugänglich geworden:



Damit erscheint ziemlich sicher, daß bei der Sulfochlorierung des 1-Chlorbutans die Sulfogruppe zu mindestens 60% in die 3-Stellung eintritt. Freilich würde wohl auch eine 1-Chlorbutan-4-sulfosäure unter HCl-Abspaltung in ein Sulton, ein δ -Sulton, übergehen können; das Vorliegen einer 1-Chlorbutan-4-sulfosäure in irgendwie großer Menge scheint aber äußerst unwahrscheinlich, da, wie die Untersuchung des 1-Chlorpropans ergab, eine endständige Methylgruppe nur sehr schwer sulfochloriert wird.

Die Sulfochlorierung des 1-Chlorpropans verläuft im wesentlichen in gleicher Weise wie beim 1-Chlorbutan.



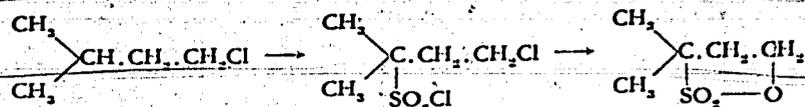
Die aus dem Reaktionsgemisch durch Verseiten erhaltenen Chlorpropansulfosäuren verhalten sich jedoch wesentlich anders als die Chlorbutansulfosäuren; nur in sehr geringer Ausbeute erhielt mein Mitarbeiter, Herr Manecke, ein neutrales Destillat, aus dem durch Redestillation schließlich eine kleine Menge des einfachsten ebenfalls noch unbekanntes Sultons erhalten werden konnte. Die Verbindung ist fest und hat einen Schmp. von 31°; sie ist durch außerordentliche Kristallisationstendenz gekennzeichnet.

Die Verbindung, die wir vorläufig als Propansulton bezeichnen wollen, ist der einfachste, bisher noch nicht beschriebene Vertreter der Klasse der Sultone. Der Körper konnte von meinem Mitarbeiter, Herrn Dr. Fischer, auf einem anderen Wege, wie noch ausgeführt wird, leichter zugänglich gemacht werden.

Aus dem Verhalten der aus 1-Chlorpropan erhaltenen Sulfosäuren sehen wir, daß der Eintritt der Sulfogruppe in erster Linie in β -Stellung zum Halogen erfolgt sein muß, und daß nur zu einem geringen Teil die Methylgruppe substituiert wird; denn von einer 1-Chlorpropan-2-sulfosäure ist kaum zu erwarten, daß sie, wenn sie schon Chlorwasserstoff abspaltet, unter Bildung eines β -Sultons reagiert. Die Bildung so geringer Mengen an innerem Anhydrid bei der Destillation spricht also eindeutig dafür, daß aus 1-Chlorpropan in erster Linie 1-Chlorpropan-2-sulfosäure entsteht. Andererseits spricht dieser Befund dafür, daß auch im Falle des 1-Chlorbutans die Methylgruppe nicht oder nur kaum angegriffen wird, so daß die Konstitution des Butansultons als eines 1,3-Sultons als ziemlich sicher gelten kann.

Es sieht also so aus, daß die Sulfochloridgruppe möglichst weit entfernt von dem halogensubstituierten Kohlenstoffatom eintritt, aber die Methylgruppe vermeidet. Unter diesen Verhältnissen erschien es interessant, das Verhalten des aus Gärungsamylalkohol leicht erhältlichen 1-Chlor-iso-pentans kennenzulernen. In 3-Stellung zu dem chloresubstituierten Kohlenstoffatom haben wir hier ein tertiäres Kohlenstoffatom, das bekanntlich an sich schon den Eintritt von Substituenten erleichtert. Tatsächlich erhielten wir bei der Vakuumdestillation der daraus durch

Sulfochlorierung und Verseifung erhaltenen Chlor-isopentansulfosäure gegen 80% der Theorie eines inneren Anhydrids, das wir als Isopentansulton bezeichnen.



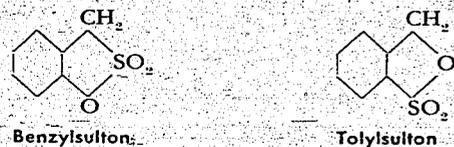
Es scheint demnach durchaus möglich zu sein, den Eintritt der Sulfochloridgruppe durch geeignete Substitution des Ausgangsmaterials zu lenken, eine Möglichkeit, mit deren weiterer Untersuchung wir uns augenblicklich beschäftigen. Insbesondere zielen unsere Versuche darauf ab, ganz allgemein Halogenalkylsulfosäuren aufzubauen, die die Sulfogruppe und das Halogen in 1,3-Stellung zueinander enthalten und damit zur Sultonbildung geeignet sind; denn die Sultone stellen, soweit sie die inneren Anhydride von Oxyalkylsulfosäuren sind, sehr reaktionsfähige Verbindungen dar, auf deren Umsetzungen ich gleich noch näher eingehen werde. Sie sind in der Literatur bisher nicht beschrieben. Lediglich über einige wenige Vertreter dieser Klasse, die sich jedoch ausschließlich von aromatischen und hydroaromatischen Oxy-sulfosäuren herleiten, sind in der Literatur Angaben gemacht, von denen ich das wesentlichste kurz zusammenfassen möchte:

So entsteht nach G. Schultz das 1,8-Naphth-sulton an Stelle der erwarteten 1-Oxynaphthalin-8-sulfosäure, wenn man 1-Naphthylamin-8-sulfosäure diazotiert und die Diazoverbindung verköcht.

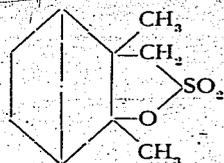


Das in fast quantitativer Ausbeute entstehende 1,8-Naphth-sulton ist Zwischenprodukt der Teerfarbenindustrie. Es zeichnet sich durch außerordentliche Beständigkeit aus, kann beispielsweise bei einer Temperatur von 350° unzersetzt destilliert werden und wird nur schwierig durch Alkalien hydrolytisch aufgespalten unter Bildung der Salze der 1-Oxynaphthalin-8-sulfosäure.

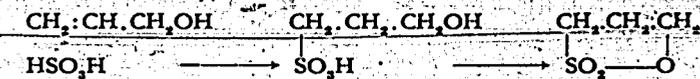
In ähnlicher Weise wurde das Benzylsulton aus o-Aminobenzylsulfosäure von Marckwald und Frahne 1898 erhalten. Die damit isomere Verbindung, das Tollysulton, wurde zuerst von List und Stein durch Reduktion des Dichlorids der Benzoesäure-o-sulfosäure gewonnen. Durch siedendes Wasser läßt sich diese Verbindung zu Benzylalkohol-o-sulfosäure aufspalten.



Schließlich sind in der Campherreihe einige Sultone bekannt, von denen das von Asahina in letzter Zeit näher untersuchte Sulton der 2-Oxycamphan- ω -sulfosäure erwähnt sei.



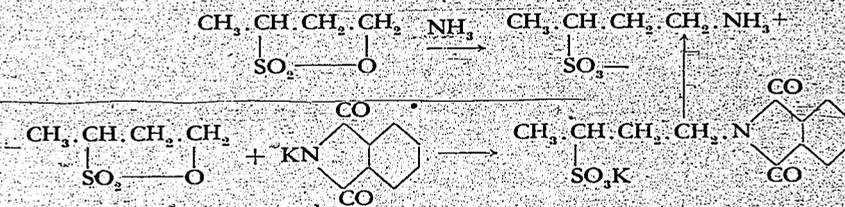
Besondere Erwähnung verdienen Angaben von Marckwald und Frahne, ebenfalls aus dem Jahre 1898, die die Darstellung einer aus Allylalkohol und Kaliumbisulfid erhaltenen Oxypropansulfosäure beschreiben mit dem Ziel, daraus das einfachste Sulton zu gewinnen:



Die Versuche führten damals zu keinem positiven Ergebnis. Auf meine Anregung hin untersuchte Herr Dr. Fischer die aus Allylalkohol leicht erhältliche Oxypropansulfosäure erneut und erhielt bei deren Destillation im Vakuum das gleiche Propansulton, das wir auch aus dem Sulfochlorierungsgemisch des 1-Chlorpropans in schlechter Ausbeute erhalten hatten. Freilich läßt die Ausbeute an diesem interessanten Grundkörper auch jetzt noch zu wünschen übrig, doch hoffen wir, auch hier bald zu besseren Ergebnissen zu kommen. Jedenfalls ist das Propansulton aus Allylalkohol im Laboratoriumsmaßstab heute leicht zugänglich geworden.

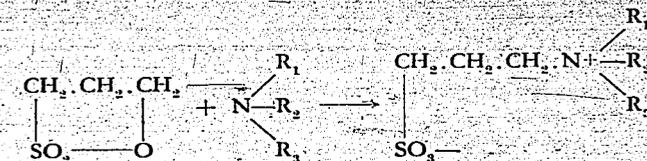
Die von uns neu hergestellten einfachen Sultone verhalten sich bei der Hydrolyse ähnlich wie die bereits bekannten komplizierten Vertreter dieser Klasse. Allerdings beim längeren Kochen mit Wasser, gegen das sie in der Kälte ziemlich beständig sind, gehen sie bereits quantitativ in Oxyalkylsulfosäuren über und diese lassen sich ihrerseits durch Wasserabspaltung wieder, und zwar ebenfalls praktisch quantitativ, in die Sultone zurückverwandeln.

Interessant ist das Verhalten gegen Ammoniak, mit dem unsere Sultone sehr energisch reagieren. Hierbei bestehen zwei Möglichkeiten: Entweder können Amide von Oxyalkylsulfosäuren entstehen oder Aminoalkylsulfosäuren. Das letztere ist der Fall. Dafür spricht, daß die beispielsweise aus Butansulton erhaltene Verbindung typischen Salzcharakter zeigt, so in Alkohol praktisch unlöslich ist, spielend leicht dagegen in Wasser. Dafür spricht weiter, daß die gleiche Verbindung entsteht bei der Umsetzung von Butansulton mit Phthalimid-Kalium und hydrolytischer Spaltung dieser im übrigen gut kristallisierten, in Wasser leicht löslichen Verbindung:



Wie Ammoniak verhalten sich weiter primäre und sekundäre aliphatische und aromatische Amine, wie Äthylamin, Diäthylamin oder Anilin. Auch negativ substituierte aromatische Amine lassen sich glatt zur Umsetzung bringen, wobei das Verhalten des 1-Aminoanthrachinons erwähnenswert ist. Diese Verbindung setzt sich glatt mit Propan- oder Butansulton um unter Bildung eines tief rot gefärbten, in Wasser leicht löslichen Farbstoffes, der Wolle aus saurer Flotte sehr egal klar blautichig rot anfärbt.

Auch tertiäre Amine reagieren glatt mit unseren Sultonen unter Bildung quartärer Ammoniumverbindungen.



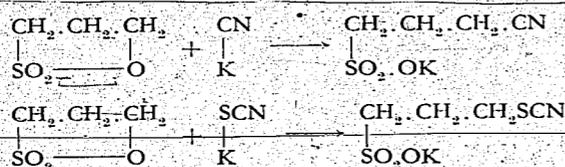
Besonders gut kristallisiert sind die Verbindungen des Propan- und Butansultons mit Dimethylanilin, Pyridin, Chinolin, Isochinolin usw.; infolge ihrer Schwerlöslichkeit in organischen Solventien — in Wasser sind sie sehr leicht löslich — eignen sie sich geradezu zur Charakterisierung der Sultone. Wir sind damit beschäftigt, auch lange aliphatische Ketten enthaltende primäre Basen der erwähnten Umsetzung zu unterwerfen mit dem Ziel, kapillar-aktive Verbindungen zu erhalten. Ebenso ist die Umsetzung von tertiären Aminen mit mindestens einem langkettigen aliphatischen Rest geplant. Die zu erwartenden quartären Verbindungen, die ähnlich wie die Desinfektionsmittel vom Typ des Zephirols aufgebaut sein werden, sollen dann ebenfalls auf ihre Desinfektionswirkung untersucht werden.

Die von aliphatischen Oxyalkylsulfosäuren sich ableitenden Sultone addieren also ganz allgemein basische Gruppen enthaltende Verbindungen. Die entstehenden Addukte sind innere Salze mit Zwitterion-Charakter. Damit verhalten sich die Sultone prinzipiell gleich wie die Alkylester von organischen Sulfosäuren oder der Schwefelsäure, etwa Dimethylsulfat. Es war danach zu erwarten, daß alle diejenigen Verbindungen, die von Dimethylsulfat alkyliert werden, sich auch mit unseren Sultonen würden umsetzen lassen, und diese Erwartung hat sich bei Versuchen, die bereits mit einer großen Anzahl von Verbindungen durchgeführt wurden, ohne Ausnahme bestätigt.

So ist altbekannt, daß Dimethylsulfat mit Kaliumjodid sehr glatt reagiert unter Bildung von Kaliummethylsulfat und Methyljodid. Unsere Sultone reagieren ebenfalls sehr glatt mit Kaliumjodid, unter Bildung der Kalisalze von Jodalkylsulfosäuren; 1-Jodpropan-3-sulfosäure, 1-Jodbutan-3-sulfosäure in Form ihrer gut kristallisierenden Salze sind so leicht zugänglich geworden. Wie Kaliumjodid verhalten sich auch Kaliumbromid und Kaliumfluorid; die Umsetzung erfordert dann allerdings etwas höhere Temperaturen.

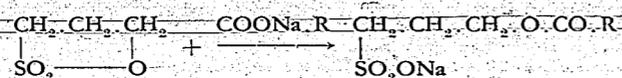


Mit Kaliumcyanid entstehen die Salze der Cyanalkylsulfosäuren, mit Kaliumrhodanid, das bereits bei Zimmertemperatur reagiert, die sehr gut kristallisierenden, in organischen Solventien schwer löslichen Salze der Rhodanalkylsulfosäuren:



und noch weitere anorganische Salze lassen sich mit den Sultonen zur Umsetzung bringen.

Aus den Alkalisalzen organischer Säuren entstehen mit Dimethylsulfat bekanntlich die entsprechenden Säureester. Mit Sulton erfolgt, wie mit Herrn Dipl.-Ing. Heyden festgestellt wurde, ebenfalls glatte Umsetzung unter Bildung von Estern der oxyalkylsulfosauren Salze:

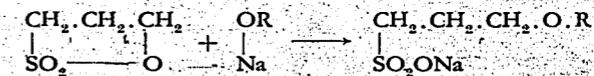


Die im Falle der Verwendung von Salzen höherer Fettsäuren, der Laurinsäure, der Stearinsäure, der Ölsäure usw. entstehenden Produkte sind kapillaraktiv und haben sehr gut reinigende Wirkung, was nicht verwunderlich ist, da sie prinzipiell

nach dem Igepon-A-Typ aufgebaut sind. In ähnlicher Weise lassen sich die Natriumverbindungen von Carbonsäureamiden ebenfalls mit den Sultonen umsetzen. Auch hier werden bei Verwendung der Amide höherer Fettsäuren wieder als Wasch- und Textilhilfsmittel brauchbare kapillaraktive Verbindungen vom Igepon-T-Typ in glatter Reaktion erhalten.



Alkoholate und Phenolate setzen sich ebenfalls sehr glatt mit Sultonen um unter Bildung ätherartiger Produkte.

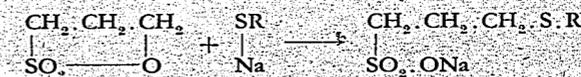


Auch hier werden bei Verwendung höherer Alkohole in Wasser leicht lösliche Produkte mit Waschwirkung erhalten, während die aus Naphthol erhaltenen Umsetzungsprodukte Netzwerkung zeigen, ähnlich wie die Nekale. Auch Natronzellstoff reagiert bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit Propan- und Butansulton unter mehr oder weniger starker Selbsterwärmung zu ätherartigen Cellulosederivaten, die in Wasser verhältnismäßig niedrig viskos spielend leicht löslich sind und die als Verdickungsmittel, als Schlichtmittel und dgl. interessieren.

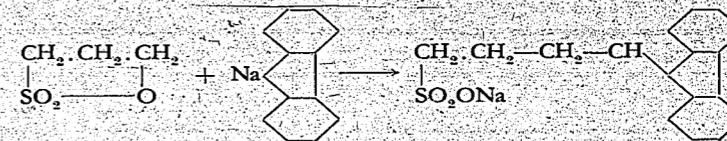
Die glatt verlaufende Umsetzung mit Natriumazetessigester führte zu Produkten der wahrscheinlichen Konstitution:



mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind. Daß Mercaptide, etwa Natriumthiophenolat, ebenfalls mit den Sultonen reagieren, unter Bildung von Thioäthersulfosäuren, mag kurz erwähnt werden.



Die Umsetzung der Metallverbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Sultonen erfolgt ebenfalls glatt. Besonders interessiert uns hier die von meinem Mitarbeiter Heyden zuerst durchgeführte Reaktion mit Fluoren-Natrium, die zu einer Verbindung führt, deren wässrige Lösung reinigende und stark netzende Eigenschaften besitzt.



Vielleicht ist es möglich, auf diesem Wege das Fluoren, einen im Steinkohlenteer enthaltenen und meines Wissens in größeren Mengen verfügbaren Kohlenwasserstoff, der technisch bisher noch nicht verwertet wird, als Rohstoff für die Gewinnung von Textilhilfsmitteln mit heranzuziehen. Auch das Carbazol setzt sich in Form seiner Natriumverbindung glatt um. Die entstehenden wasserlöslichen Produkte sind vielleicht ebenfalls als Textilhilfsmittel von Interesse.

Wie die angegebenen Beispiele, die durch weitere vermehrt werden können, zeigen, sind die mit Sulfonylen durchführbaren Reaktionen typische Alkylierungen. Sie verlaufen prinzipiell analog den mit organischen Sulfosäurealkylestern durchführbaren Alkylierungsreaktionen. Da es sich bei den Sulfonylen aber um innere Ester von Oxyalkylsulfosäuren handelt, tritt gleichzeitig mit dem Alkylrest die Sulfogruppe ein. Die erhaltenen Reaktionsprodukte sind durchweg Salze substituierter Alkylsulfosäuren, die in der Regel leicht wasserlöslich sind. Die Bedeutung der neuen Sulfalkylierungsreaktionen für die Technik liegt damit auf der Hand. Vergleichbar sind sie mit denjenigen der technisch so wichtigen Alkylenoxyde.

Fortschritte in der Chemie der Cyclopentanophenanthren-Derivate

W. Schöeller, Schering-A.G., Berlin.

I. Teil.

Um klarzustellen, welche praktische Bedeutung im Rahmen der Medizin jenen Cyclopentanophenanthren-Derivaten zukommt, die in den Geschlechtsdrüsen gebildet werden, möchte ich meinen chemischen Ausführungen einige physiologische Erläuterungen voranstellen. Dabei wird sich die Gelegenheit ergeben, auch die historische Entwicklung dieses Forschungsgebietes zu berücksichtigen.

Bekanntlich besitzt der Zellenstaat des Warmblüterorganismus eine nervöse Steuerung, die einestils dem Willen unterliegt, andernteils aber als das sogenannte autonome Nervensystem automatisch reflektorisch geführt wird.

Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts hat es sich nun gezeigt, daß sich dieser nervösen Steuerung noch eine weitere zugesellt und mit ihr äußerst sinnvoll verknüpft ist, nämlich eine chemische. Genau so wie wir Drüsen haben, die ihre Sekrete nach außen absondern, besitzen wir auch solche, die ihre Sekrete nach innen, in die Blutbahn abgeben. Diese Substanzen, nach Starling „Hormone“ genannt (von griechisch: hormao = ich reize), sind für den Stoffwechsel und die Funktion bestimmter Organe, aber auch für andere Drüsen notwendig und haben dort Schlüsselstellung; ohne diese Wirkstoffe kümmern die betreffenden Organe wie eine Pflanze ohne Düngung.

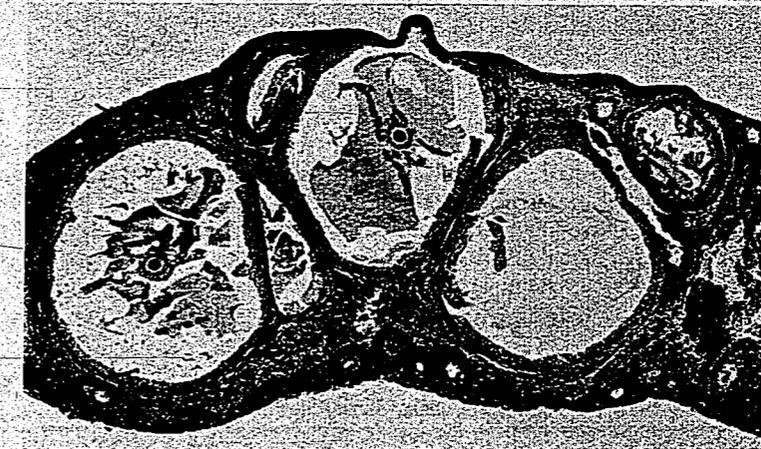


Bild 1
Kaninchen-Ovar: „Follikuläre Phase“

Derartige Drüsen mit innerer Sekretion sind z. B. die Keimdrüsen des Menschen, beim Manne die Hoden, bei der Frau die Eierstöcke. Welche Funktion diesen Drüsen zukommt, ist für den Tierphysiologen leicht zu ermitteln, denn nach Kastration der Tiere treten spezifische Ausfallserscheinungen auf, indem die sekundären Geschlechtsmerkmale atrophieren, z. B. bei den männlichen Säugetieren die Samenblasen, die Prostata und der Penis, bei den weiblichen Uterus, Vagina und Mamma.

Nun hat sich bei weiterem Studium des Genitalapparates weiblicher Säugetiere und seiner Funktion gezeigt, daß mit der Geschlechtsreife im Eierstock (Ovar) cyclische Veränderungen auftreten, die beobachtet werden können, sobald man das Ovar histologisch untersucht, und diesem Cyclus des Ovars entsprechen ganz bestimmte rhythmische Veränderungen in der Uterusschleimhaut, sowie im Aufbau der Scheide (Vagina) und ihrem Sekret.



Bild 2
Kaninchen-Ovar: „Corpus luteum-Phase“

Wir sehen auf Bild 1 einen Schnitt durch das Ovar eines Kaninchens; wird das Tier geschlechtsreif, dann bilden sich im Ovar Bläschen, sogenannte Graafsche Follikel, welche die weibliche Keimzelle, das Ei, enthalten. Ist dieses genügend gereift, so wird das betreffende Tier brünstig, alsdann platzt ein solcher Follikel (Ovulation), beim Kaninchen aber nur nach der Begattung. Das betreffende Ei gelangt sodann in die Bauchhöhle und kann, von den Eileitern chemotaktisch angezogen, in den Uterus wandern. Wird es auf diesem Wege befruchtet, so kann es auf der Uterusschleimhaut anwachsen, wenn nicht, muß es zugrunde gehen.

Wenn nun ein Follikel geplatzt und das Ei herausgetreten ist, wandelt er sich um in den sogenannten Gelbkörper, das Corpus luteum (Bild 2), und nun haben wir zu betrachten, welche Vorgänge sich gleichzeitig im Uterus abgespielt haben.

Bild 3 zeigt einen Schnitt durch den Uterus eines infantilen weiblichen Kaninchens. Bei der Geschlechtsreife gewinnt dieses Organ erst beträchtlich an Größe, und Bild 4 zeigt den Zustand des Uterus und seiner Schleimhaut im Inneren zur Zeit der Follikelreife (Proliferationsphase). Sobald sich aber nach der Ovulation ein Corpus luteum entwickelt hat, bildet sich die Uterusschleimhaut in ein schwammiges, drüsiges Organ um (Sekretionsphase, Bild 5), und nur auf diesem Untergrund vermag das befruchtete Ei anzuwachsen und den Fötus zu bilden. War das Ei nicht befruchtet, so wird beispielsweise bei der Frau das drüsige Gebilde (Decidua) wieder abgelöst und ausgeschieden (Menstruation).

Nun haben wir noch das cyclische Geschehen in der Vagina zu betrachten, am Beispiel der weiblichen Ratte. Während der Proliferationsphase nimmt auch entsprechend der Uterusschleimhaut die Schleimhaut der Vagina an Dicke zu. Dem-



Bild 3
Uterus des infantilen Kaninchens

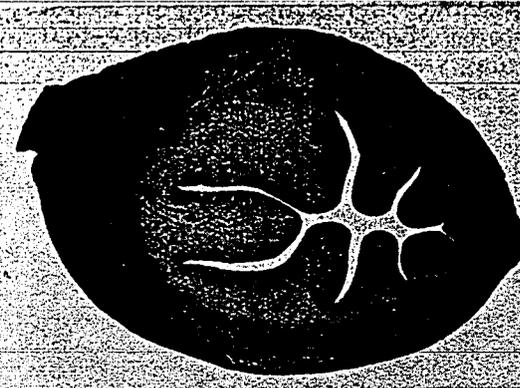


Bild 4
Uterus des geschlechtsreifen Kaninchens
(Proliferationsphase)

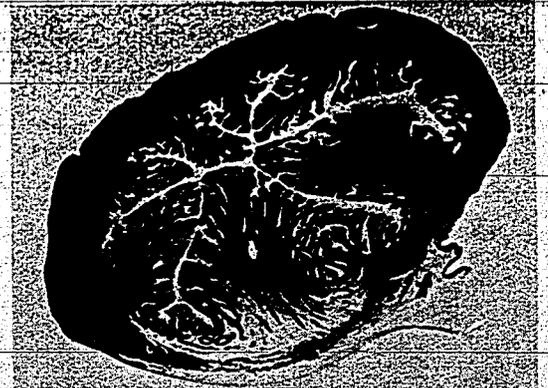


Bild 5
Uterus des geschlechtsreifen Kaninchens
(Sekretionsphase)

entsprechend ändert sich die zellenmäßige Zusammensetzung des Scheidensekretes. Wir können vier Stadien unterscheiden. Vor dem Beginn der Follikelreife, im sogenannten Intervall, zeigt das Vaginalsekret im wesentlichen Leukozyten und nur wenige hornhaltige Epithelzellen (Bild 6); mit der beginnenden Follikelreife, dem Prooestrus, treten mehr und mehr hornhaltige Epithelzellen auf (Bild 7), um zur

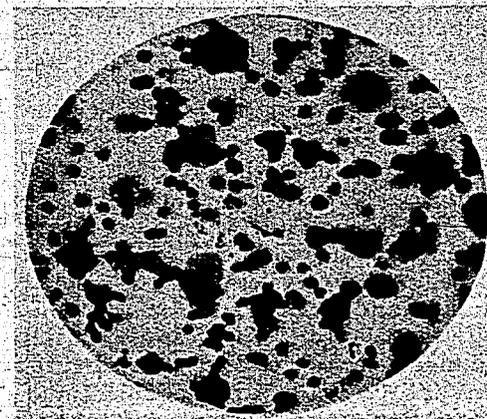


Bild 6
Intervall: Leukozyten, wenig kernhaltige Epithelzellen

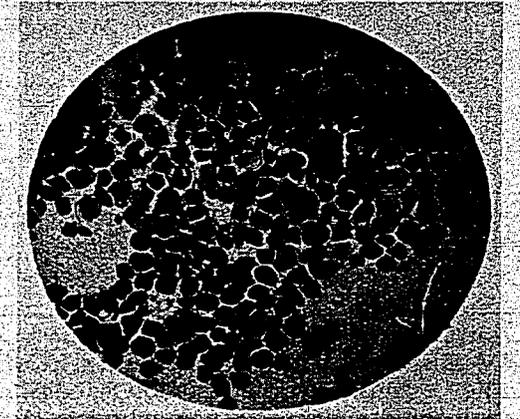


Bild 7
Prooestrus: Kernhaltige Epithelzellen

Zeit der Brunst (Oestrus) den verhornten Epithelzellen (Bild 8) Platz zu machen. Ist die Brunst vorüber (Metoestrus), so treten wieder Leukozyten auf (Bild 9), dann beginnt mit dem nächsten Cyclus das Spiel von neuem. Solch ein Cyclus dauert beim Rattenweibchen etwa 4 bis 5 Tage.

Dieses ganze rhythmische Geschehen, wie wir es hier am Beispiel des weiblichen Kaninchens resp. Rattenweibchens kennenlernten, wird, wie wir heute wissen, vom Vorderlappen der Hypophyse aus hormonal gesteuert. Es war nun sehr verlockend zu versuchen, die Sekrete zu erfassen, die hier offenbar am Werke sind. Der Chemiker kann nur dann sinnvoll extrahieren, wenn er Gelegenheit hat, die Extrakte mit Hilfe eines physiologischen Testes auszuwerten. Es war also für diese Arbeiten ein Test nötig, der in kurzer Zeit die Auswertung von Extrakten ermöglichte.

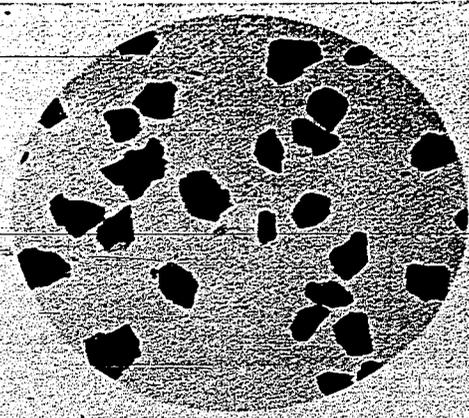


Bild 8
Volloestrus: Cornifizierte Epithelzellen (Schollen)

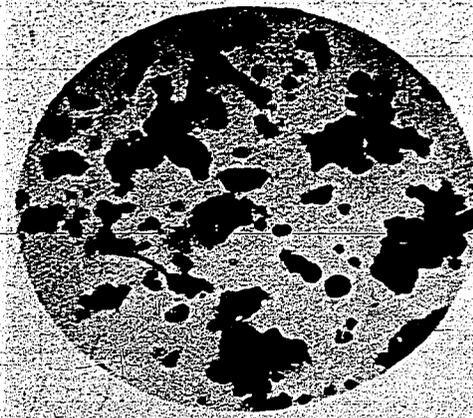


Bild 9
Metoestrus: Wiederauftreten von Leukozyten

Wir haben im Jahre 1923 den Entschluß gefaßt, dieses Gebiet zu erforschen, um der medizinischen Welt die hier wirksamen Hormone zugänglich zu machen. Wir kamen zu diesem Entschluß unter dem Eindruck der Arbeiten von Steinach, Wien, dem es geglückt war, kastrierten Meerschweinchenweibchen durch Implantation eines Hodens männliche Prägung zu verleihen und umgekehrt kastrierte Männchen durch Implantation eines Ovars zu verweiblichen. Die Möglichkeit, diese Arbeiten zu beginnen, ergab sich aber erst, als ein Test gefunden war, und dies ist, wie Sie wissen, amerikanischen Forschern geglückt.

Zunächst waren es Stockard und Papanicolaou, welche die in den Bildern 6 bis 9 beschriebenen cyclischen Veränderungen im zellularen Aufbau des Vaginalsekrets entdeckten, und dann ist es das unvergängliche Verdienst von Allen und Doisy, dieses rhythmische Geschehen zu einem brauchbaren Test ausgebaut zu haben; denn bei kastrierten Mäusen oder Ratten treten im Vaginalsekret keine rhythmischen Änderungen in der Zusammensetzung mehr ein. Behandelt man aber ein solches kastriertes Nagerweibchen mit Extrakten aus reifenden Follikeln, so kann man den Vaginalcyclus künstlich wieder hervorrufen, und nach etwa 2 1/2 Tagen erscheinen die verhornten Epithelzellen wieder, zum Zeichen, daß dieses kastrierte Tier künstlich wieder brünstig gemacht ist. Mit Hilfe dieser Allen und Doisy'schen Reaktion wurde es möglich, Extrakte auszuwerten, indem man den Verdünnungsgrad prüfte, der gerade noch die Testreaktion gab. Ich lernte die Allen und Doisy'sche Testreaktion durch eine Publikation des Pharmakologen Loewe im Sommer des Jahres

1925 kennen, und damit war die Möglichkeit gegeben, unseren zwei Jahre zuvor gefaßten Plan in die Tat umzusetzen.

Ich möchte Ihnen nun die Entwicklung unserer Keimdrüsenhormon-Arbeiten an Hand einer historischen Tabelle erläutern.

Entwicklung der Keimdrüsenhormon-Arbeiten der Schering A. G.

	Follikelhormon	Corpus luteum-Hormon	Männliches Hormon
1923 Sommer	Plan der Keimdrüsenhormon-Bearbeitung		
1925 Sommer	Kenntnis vom Allen- und Doisy-Test Arbeitsbeginn an Placenta-Extrakten		
1927 Juli	Zondgk, Harn grav. Frauen Progynon-Dragees in klin. Prüfung		
1928	Arbeitsgemeinschaft mit Prof. Butenandt Progynon-Dragees eingeführt		
1929	Oestron kristallin. Doisy Butenandt Oestron Benzooat	Kenntnis vom Corner- und Allen-Test Corpus luteum-Extrakte bearbeitet	
1930	Harn gravider Stuten erfaßt und bearbeitet		Kenntnis vom Hähnenkamm-Test nach Koch, Moore u. Gallagher Erfassung von Männerharn Beginn der Arbeiten am männl. Hormon
1931			Butenandt Androsteron, kristallinisch
1932	Oestradiol Schwenk und Hildebrand Rosenheim und King		Androsteron-Benzooat
1933	Progynon B oleosum Kaufmann-Therapie	Roh-Progesteron Fernholz Oxy-Bisnorcholensäure Beginn der Corpus luteum-Hormon-Synthese	Klinische Prüfung
1934	Klinische Indikationen	Progesteron kristallinisch Butenandt, Slotta Darstellung aus Stigmasterin Butenandt, Fernholz	Ruzicka Androsteron aus Cholesterin Technische Synthese des Dehydroandrosterons
1935			Entdeckung des Testosterons, Laqueur Synthese des Testosterons durch Butenandt und Ruzicka

Wir haben damit begonnen, Extrakte aus der Placenta der Kuh herzustellen und mit Hilfe des Allen- und Doisy-Testes auf ihren Gehalt an Follikelhormon auszuwerten. Den ersten Fortschritt brachte im Jahre 1927 die Beobachtung von Zondek, daß das Follikelhormon im Harn gravider Frauen enthalten war. Wir haben damit begonnen, diesen Harn in Kliniken zu erfassen, zu extrahieren und das wirksame Prinzip anzureichern. Es zeigte sich, daß der Wirkstoff in den Lipoidfraktionen enthalten war, und mit den bestgereinigten Präparaten aus Placenta und Frauenharn

haben wir noch in diesem Jahre nach sorgfältiger Prüfung der Verträglichkeit und Wirksamkeit am Tier klinische Versuche begonnen. Dabei ergab sich, daß das Präparat, Progynon genannt, in Dragéform wohl imstande war, leichtere Beschwerden der Frau, wie sie im Klimakterium als Wallungen aufzutreten pflegen, zu beheben.

Wir hatten bei unseren chemischen Arbeiten die Überzeugung gewonnen, daß unsere hochwirksamen, unverseiflichen, lipoiden Extrakte offenbar in die Klasse der Sterine gehörten. So ließ ich Professor Windaus fragen, ob er sich der Reindarstellung und Konstitutionsaufklärung des Follikelhormons widmen wollte. Professor Windaus war damals noch zuviel mit seinen klassischen Forschungen über das Vitamin D beschäftigt und empfahl uns, dies Thema seinem damaligen Mitarbeiter Dr. Butenandt anzuvertrauen, was wir gern getan haben. Vom Frühjahr 1928 an beginnt nun als Symbiose zwischen Wissenschaft und Industrie die Zusammenarbeit unseres Forschungslaboratoriums mit dem von Butenandt, die Progynondragées werden eingeführt, und schon im folgenden Jahre reifen die ersten Früchte. Denn während Doisy im August 1929 auf dem Internationalen Bostoner Physiologenkongreß die ersten Kristalle des Follikelhormons vorzeigte, konnte Butenandt darüber hinaus im November in den Naturwissenschaften mitteilen, daß ihm schon vor einigen Monaten die Isolierung des Follikelhormons in kristallinisch reiner Form gelungen sei, und die ersten Angaben über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Hormons machen.

Ferner lernten wir in diesem Jahre den Corner- und Allen-Test kennen, der es ermöglicht hat, Extrakte aus Corpora lutea auszuwerten, um so zur Darstellung des Corpus luteum-Hormons zu gelangen. Sein Prinzip ist die Überführung der Proliferationsphase der Uterusschleimhaut beim Kaninchen in die Sekretionsphase durch Injektion wirksamer Extrakte aus Corpora lutea. Eine praktisch brauchbare Form dieses Testes fand in unserem Laboratorium Dr. Hohlweg. Nach seinem Vorschlag wird die Uterusschleimhaut infantiler Kaninchen durch Vorbehandlung mit Follikelhormon in die Proliferationsphase gebracht und nunmehr mit den auszuwertenden Extrakten aus Corpora lutea in die Sekretionsphase übergeführt, welche histologisch leicht festzustellen ist. Mit Hilfe dieses Testes begann Dr. Hohlweg alsdann die Darstellung hochgereinigter Extrakte aus Corpora lutea der Kuh.

In das Jahr 1929 fällt dann noch die wichtige Beobachtung Butenandts, daß die Ester des Oestrone, wie z. B. das Benzoat, eine erheblich protrahierte Wirkung besitzen. Als Ester wird das Hormon besser ausgenutzt, und darum stellen diese die therapeutisch wichtige Anwendungsform dar.

Das folgende Jahr 1930 bringt die Entdeckung von Zondek, nämlich das reichliche Vorkommen des Follikelhormons im Harn gravider Stuten, die auch heute noch ausgenutzt wird. Wir begannen sogleich damit, eine Organisation zur Erfassung dieses wertvollen Ausgangsmaterials zu schaffen und ein technisch brauchbares Verfahren zur Gewinnung des Oestrone auszuarbeiten.

Im gleichen Jahre wurde, wiederum in USA., ein brauchbarer Test für die Isolierung männlicher Hormone gefunden. Koch, Moore und Gallagher konnten zeigen, daß sich die Regeneration des atrophischen Kammes eines kastrierten Hahnes als Test auf das männliche Hormon benutzen läßt. Wir sammelten daher auch den Harn junger Männer in Schupokasernen, um das wirksame Prinzip mit Hilfe eines Testes anzureichern. Aus einem Konzentrat von etwa 30 000 Litern konnte Butenandt im folgenden Jahre etwa 50 bis 60 mg des männlichen Hormons Androsteron isolieren.

Im Jahre 1932 gelang in unserem Laboratorium Schwenk und Hildebrandt im Rahmen von Hydrierstudien am Oestron die Entdeckung, daß die Hydrierung der Ketogruppe zum Oestradiol mit einer erheblichen Steigerung der oestrogenen Kraft verbunden ist, wie Dr. Hohlweg feststellte. Vier Jahre später wurde das Oestradiol von Doisy im Ovar des Schweines gefunden. Somit liegt die bemerkenswerte Tatsache vor, daß die am stärksten oestrogen wirksame physiologische Substanz, also

wohl das eigentliche weibliche Hormon, erst durch Synthese gewonnen, und später an seiner natürlichen Bildungsstelle aufgefunden wurde.

Durch Überführung in das Benzoat wurde das Oestradiol als Progynon B oleosum in die klinisch brauchbare Form gebracht.

Das Jahr 1932 brachte für die Sterinchemie eine wertvolle Anregung, indem Rosenheim und King für den Aufbau der Sterine das Chrysen-Gerüst in Vorschlag brachten; auf diese Anregung hin konnten Wieland und Windaus dann die eigentliche, noch heute gültige Sterinformel, das Cyclopentanophenanthren, bringen.

Das Jahr 1933 brachte uns die ersten bedeutsamen klinischen Erfolge. Angeregt durch einen Vortrag, den ich im Mai 1932 in Berlin gehalten hatte, und der im wesentlichen die in der Einleitung geschilderten hormonalen Zusammenhänge in der Steuerung des Cyclus weiblicher Säugetiere behandelte, erbot sich der Gynäkologe C. Kaufmann, die Eignung unserer beiden weiblichen Keimdrüsenhormone zum Aufbau der Uterusschleimhaut bei einer kastrierten Frau zu prüfen. Dieser klassische Versuch gelang erstmalig unter Verwendung von Oestronbenzoat und der Corpus luteum-Extrakte unseres Dr. Hohlweg. Bei richtiger Dosierung gelang Kaufmann die Erzielung einer echten Menstruation bei der Kastratin; der Ausbau dieser klinischen Erfahrung führte später zur sogenannten Kaufmann-Therapie, unter Verwendung von 25 mg Oestradiolbenzoat und etwa 30 mg Progesteron.

Dieses Jahr brachte aber noch einen wichtigen Fortschritt; denn im September erschien die Mitteilung von Fernholz über den Abbau des Stigmasterins zur Bisnorcholensäure. Es war uns sofort klar, daß hier die Möglichkeit vorlag, an das Corpus luteum-Hormon durch Abbau heranzukommen. Die Formel des Progesterons war damals Butenandt und seinem Forschungskreis und uns durch seine noch nicht publizierten Arbeiten bekannt, und so konnten wir den Abbau der Oxybisnorcholensäure vor Fernholz patentrechtlich sichern.

Das folgende Jahr brachte dann für Butenandt in scharfer Konkurrenz gegen Slotta die Darstellung des Progesterons in kristallinisch reiner Form aus den Hohlwegschen Extrakten und dann für Butenandt und uns gemeinschaftlich den Abbau der Oxybisnorcholensäure zum Hormon selbst, praktisch gleichzeitig mit Fernholz.

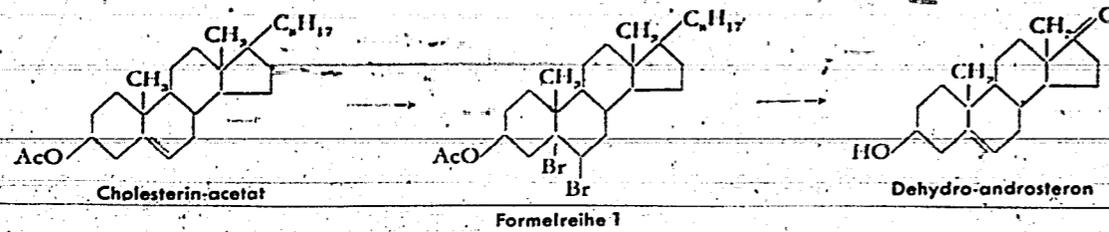
Bis dahin wurden alle Ergebnisse baldmöglichst patentiert und dann Schritt für Schritt von Butenandt publiziert, um die Priorität der deutschen Wissenschaft dem Ausland gegenüber zu wahren und zugleich die erzielten Erfolge wirtschaftlich zu sichern. Das war durchweg geglückt in scharfer Konkurrenz gegen Holland, wo Laqueur, gegen die Schweiz, wo Ruzicka auf dem gleichen Gebiet arbeitete, und gegen die amerikanischen und englischen Forscher. Butenandt war der Führende geblieben, und wir als Industrie beherrschten die patentrechtliche Situation. Da kam um die Mitte des Jahres 1934 der erste gefährliche Einbruch in unsere Position, indem es Ruzicka gelang, das Androsteron durch Abbau des Cholesterins mittels Chromsäureoxydation darzustellen.

II. Teil.

Um vom Cholesterin durch Abbau der Seitenkette zum Androsteron zu gelangen, wählte Ruzicka den Weg über die Hydrierungsprodukte. Er stellte die 4 möglichen isomeren Cholestanole dar, und zwar Cholestanol und Epi-Cholestanol einerseits, sowie Koprostanol und Epi-Koprostanol andererseits. Bei der Oxydation der entsprechenden Acetate dieser 4 isomeren Sterinalkohole mit Chromsäure in Eisessiglösung gelangte Ruzicka (1934), wenn auch in kleiner Ausbeute, zu den entsprechenden 4 isomeren Oxyketonen der Androstanreihe. Eines von diesen, das sich vom Epi-Cholestanolacetat ableitete, war identisch mit dem aus Männern 1931 von Butenandt isolierten Androsteron.

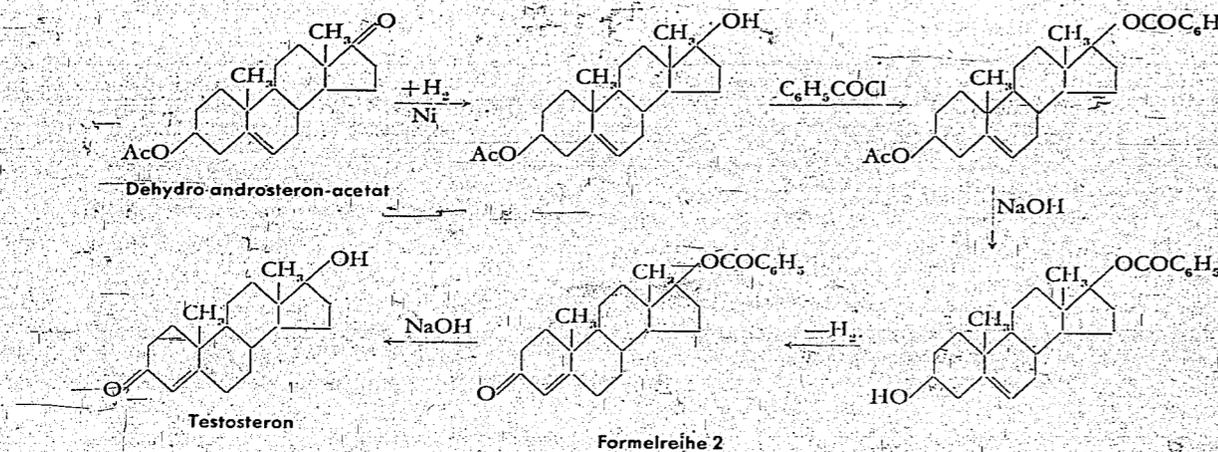
Da wir die Darstellung der therapeutisch wertvollen Ester des Androsterons rechtzeitig unter Patentschutz gestellt hatten, so lag auch uns daran, eine von

Ruzicka unabhängige Methode zur Darstellung des Androsterons zu haben. Wir wählten daher den Weg, die Oxydation unter dem Schutz der Doppelbindung durch Brom vorzunehmen (Formelreihe 1), und nicht, wie Ruzicka getan hatte,



das Ausgangsmaterial zu hydrieren. Wir gelangten auf diese Weise zu einer technischen Methode der Darstellung des Dehydroandrosterons, das Butenandt in kleinen Mengen aus Männerharn isoliert hatte.

Der glückliche Zufall wollte es, daß, als Laqueur im Frühjahr des nächsten Jahres das Testosteron aus Stierhoden isolierte, sich das Dehydroandrosteron als das gegebene Ausgangsmaterial für dessen Darstellung erwies. Die Synthese des Testosterons wurde fast auf den Tag genau — Anfang September 1935 — von Butenandt publiziert und von Ruzicka bekanntgegeben. Sie sehen den technisch etwas verbesserten Weg aus Formelreihe 2.

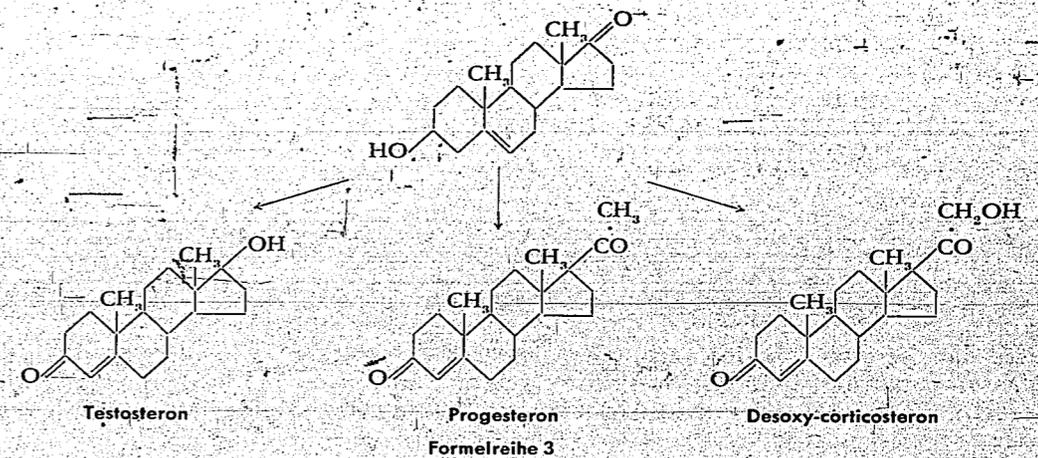


Das Dehydroandrosteronacetat wird in der 17-Stellung reduziert durch Hydrierung mit Raney-Nickelkatalysator in alkoholischer Lösung. Das hierbei erhaltene Androstendiol-3-acetat wird nunmehr benzyliert zum Androstendiol-3-acetat-17-benzoat; dieser Mischester läßt sich partiell verseifen, wozu schon etwa $\frac{1}{4}$ Mol. Alkali in wässrig-alkoholischer Lösung genügt. Das erhaltene Androstendiol-17-benzoat wird daraufhin nach dem Verfahren von Oppenauer, das bei uns durch Dr. Serini und Dr. Köster nur mit 14 Tagen Verspätung ebenfalls zum Patent angemeldet worden war, mittels Aluminium-isopropylats und Cyclohexanon in Toluollösung zum Testosteronbenzoat oxydiert. Diese Reaktion stellt die Umkehrung des schon lange bekannten Keton- bzw. Aldehyd-Reduktionsverfahrens von Meerwein und Schmidt, sowie von Ponndorf dar. Das betreffende Benzoat wird verseift und in das in Frage kommende Propionat übergeführt, da sich das Propionat im Tierversuch und auch klinisch besser bewährt hat.

Da diese Tagung dem Zwecke dient, Erfahrungen über Methoden der organischen Chemie auszutauschen, so möchte ich nicht unerwähnt lassen, daß bei

der Reduktion der 17-Carbonylgruppe mit Raney-Nickelkatalysator in alkoholischer Lösung die Doppelbindung im Ringsystem nicht angegriffen wird. Wendet man dagegen als Katalysator fein verteiltes Platin in Eisessig an, so kann man die Doppelbindung im Ring B hydrieren, ohne die Carbonylgruppe am C-Atom 17 anzugreifen.

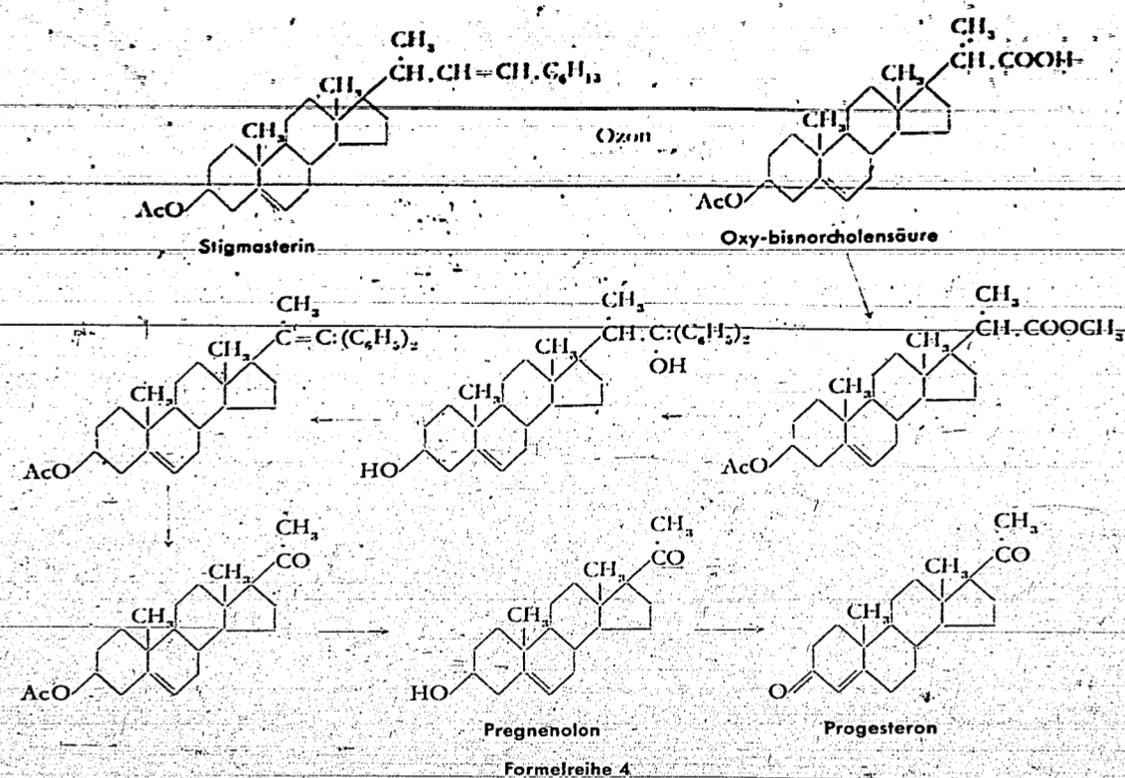
Die beim Testosteron im Ring A vorhandene Konfiguration zwischen Keto-Gruppe und Doppelbindung ist offenbar für die spezifische Wirkung dieses Hormons notwendig, denn Androsteron und seine Ester haben, verglichen mit den Estern des Testosterons, nur eine relativ schwache Wirkung auf die Vesikular-drüse und Prostata kastrierter Nagermännchen. Es liegt gewiß auch ein tieferer physiologischer Sinn darin, daß das Hormon des Corpus luteum, das Progesteron, und das Hormon der Nebennierenrinde, das Desoxycorticosteron, im Ring A die gleiche Konfiguration zeigen. Vom chemischen Standpunkt aus bestand die Möglichkeit, auch diese beiden Hormone von der Basis Dehydro-androsteron aufzubauen, wie Sie aus der nächsten Formelreihe 3 erschen.



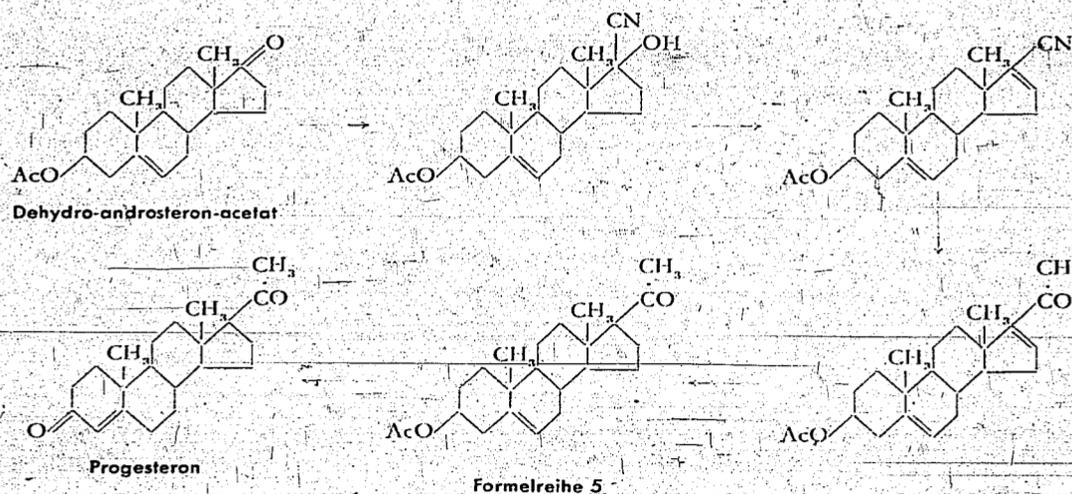
Die erste Synthese des Progesterons und damit die erste Synthese eines Keimdrüsenhormons überhaupt ging nicht vom Dehydroandrosteron aus. Wie eingangs erwähnt, ergab sich die Möglichkeit dazu, als im Herbst des Jahres 1933 die Arbeit von Fernholz über den Abbau des Stigmasterins aus Sojabohnen zur 3-Oxybischolensäure erschien. Es war uns sofort klar, daß der weitere Abbau dieser Säure nach Wieland, Curtius oder Hofmann zum Progesteron führen mußte. Die Formelreihe 4 zeigt Ihnen den Gang dieses Abbaues, wie Butenandt ihn durchführte, nämlich die Veresterung zum Acetat-methylester, Grignardierung zum Diphenylcarbinol, Wasserabspaltung zum Diphenyl-en-acetat mit Essigsäureanhydrid, Ozonisierung unter Bromschutz der Doppelbindung in Tetrachlorkohlenstoff zum Pregnenolonacetat, Verseifung und Dehydrierung des Hydroxyls in 3-Stellung nach Oppenauer.

Um von der Sojabohne unabhängig zu sein, haben wir uns auch in Gemeinschaft mit Butenandt der Aufgabe gewidmet, vom Dehydroandrosteron aus den Aufbau zum Progesteron vorzunehmen. Dabei kam es uns zunächst zustatten, daß bei der Chromsäureoxydation des Cholesterinacetat-dibromids nach unserem Verfahren neben dem Dehydroandrosteron auch das Pregnenolon, wenn auch in geringerer Menge, gebildet wird, das, wie wir eben sahen, leicht in Progesteron überführbar ist.

Ausgangsmaterial für Butenandts Progesteronsynthese stellte das von uns aus Dehydroandrosteron durch Blausäureanlagerung in glatter Reaktion erhaltene Oxy-



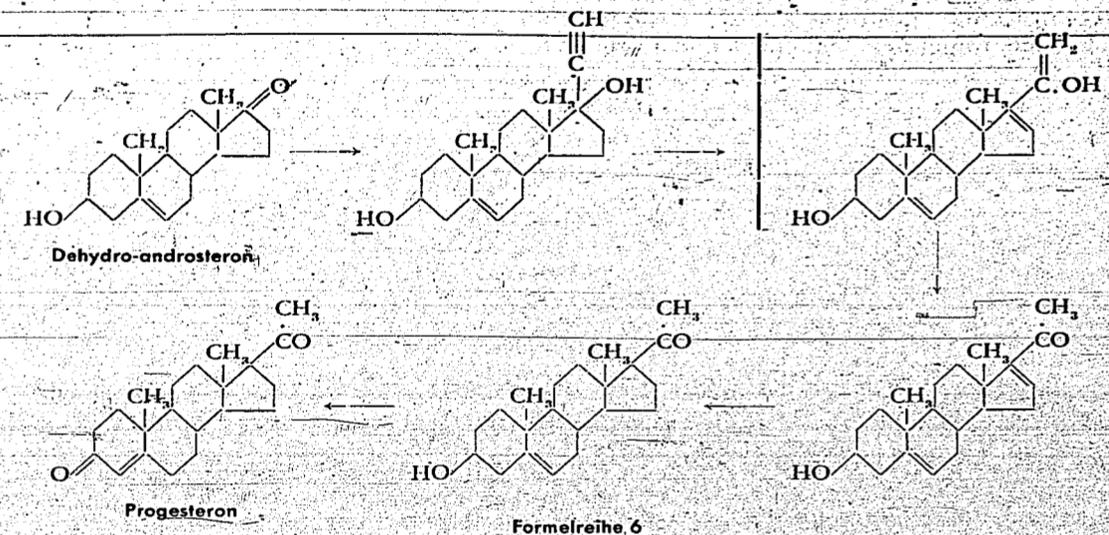
nitril dar. Wie Sie aus der nächsten Formelreihe 5 erschen, geht das Oxynitril durch Wasserabspaltung (mittels Phosphoroxychlorid in Pyridin) in das entsprechende ungesättigte Nitril über, das sich durch Einwirkung von Methylmagnesiumhalogenid



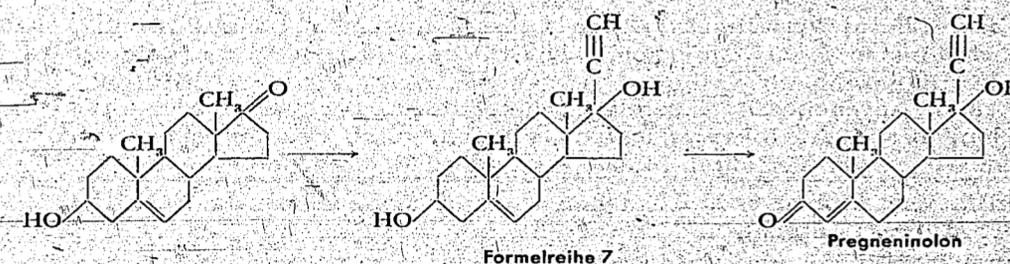
mit anschließender Hydrolyse über das intermediär gebildete Ketimin in das Dehydro-pregnenolon umwandeln läßt. Dieses Dehydro-pregnenolon läßt sich in guter Reaktion durch partielle Hydrierung mit einem Nickel- oder Palladium-Calcium-

carbonat-Katalysator in Essigester in das bereits mehrfach erwähnte Pregnenolon überführen.

Ein anderer Weg zum Übergang vom Dehydroandrosteron in Progesteron geht über das bei uns von Kathol dargestellte Acetylen-Anlagerungsprodukt des Dehydroandrosterons, nämlich das Äthinylandrostendiol. Dieses Äthinylandrostendiol läßt sich in einer einzigen überraschenden Reaktion, die aus dem Arbeitskreis von Ruzicka stammt, in das eben besprochene Dehydro-Pregnenolon umwandeln, und zwar braucht man nur das Äthinylandrostendiol in alkoholischer Lösung mit Queck-



silberacetamid zu kochen. Es findet hierbei gleichzeitig sowohl eine Wasseranlagerung an die dreifache Bindung, als auch eine Wasserabspaltung der 17-Hydroxylgruppe statt. Das hierbei intermediär gebildete Enol lagert sich zum Keton um (Formelreihe 6). Allerdings ist die Ausbeute bei dieser Reaktion nicht mehr sehr hoch, so daß sie vor der Hand keine Verwendung findet.

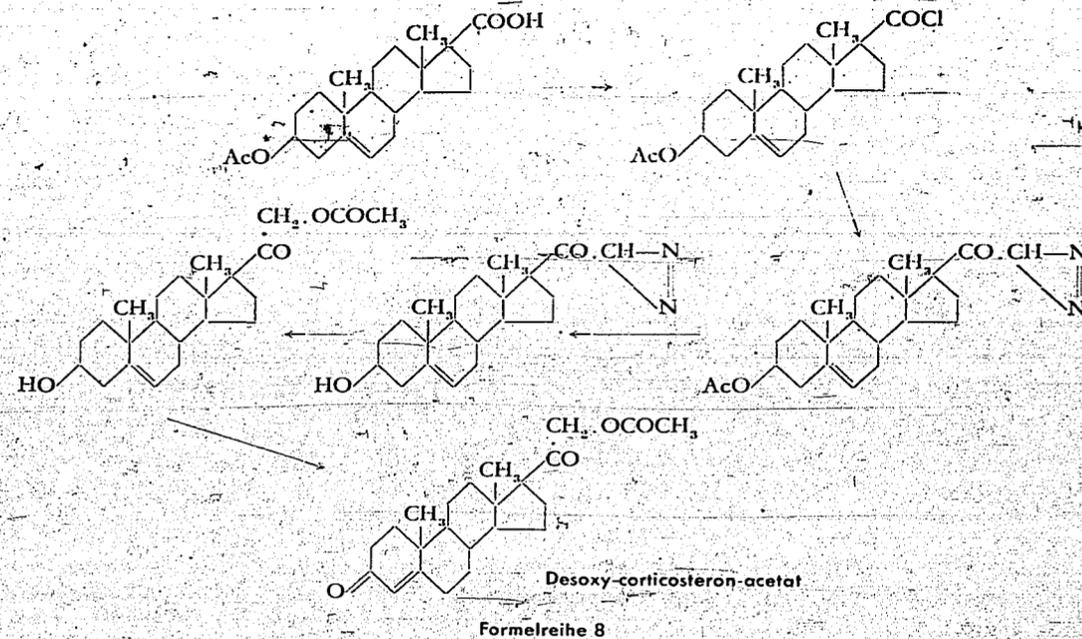


Ein überraschender Befund wurde gemacht, als wir das durch Oppenauer-Oxydation aus Äthinylandrostendiol dargestellte Äthinylttestosteron (Formelreihe 7) auf seine physiologische Wirksamkeit prüften. Es zeigte nicht — wie man hätte erwarten können — die Wirkungen des männlichen Hormons, sondern, wie Inhoffen und Hohlweg fanden, überraschenderweise die des Corpus luteum-Hormons, was aber doch letzten Endes verständlich ist, da es im Ring A, B und C mit dem Corpus luteum-Hormon völlig identisch ist und im Ring D nebst Seitenkette die

gleiche Kohlenstoff- und Sauerstoffatomzahl besitzt. Dieses Pregneninon besitzt gegenüber dem physiologischen Hormon den großen Vorteil, peroral wirksam zu sein und hat sich daher klinisch gut bewährt.

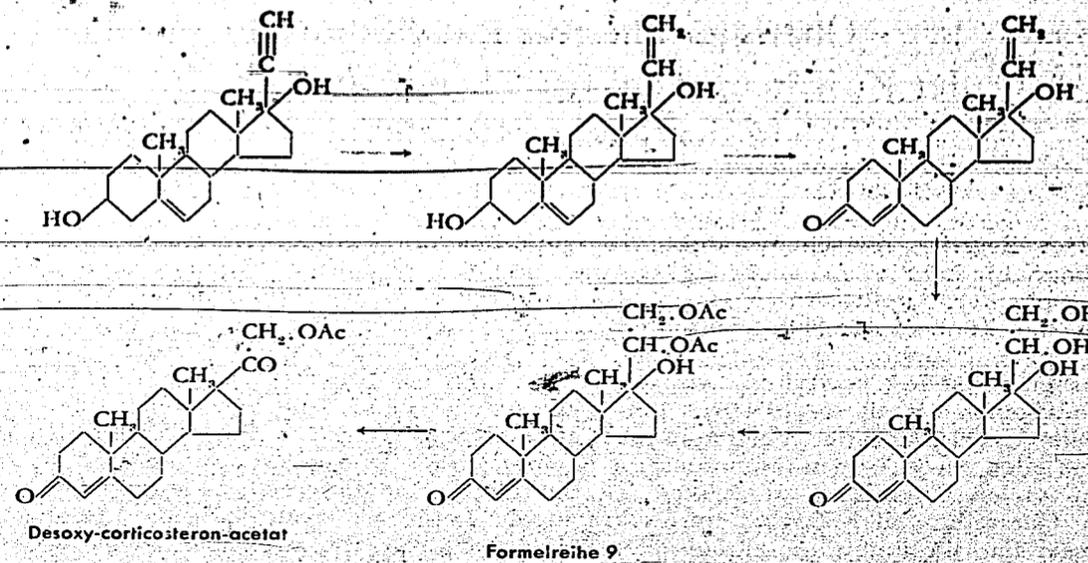
Das Nebennierenrindenhormon unterscheidet sich, wie wir aus den ausführlichen Untersuchungen von Reichstein wissen, vom Progesteron nur durch eine Hydroxylgruppe in Stellung 21.

Wir kennen heute 2 Methoden der Synthesen des Desoxycorticosteronacetats. Die erste geht aus von der sogenannten 3-Oxy-Ätiocholsäure. Diese Säure wird ebenfalls bei der Chromsäureoxydation unseres Cholesterinacetatdibromids als Nebenprodukt gewonnen. Der Aufbau zum Desoxycorticosteronacetat vollzieht sich nach folgendem Schema (Formelreihe 8): Zunächst wird die acetylierte Säure



in ihr Säurechlorid verwandelt. Durch Umsatz dieses Säurechlorids mit Diazomethan erhält man das entsprechende Diazoketon. Im Diazoketon wird zunächst wieder die OH-Gruppe in Stellung 3 in Freiheit gesetzt. Nunmehr wird das Diazoketon einer sogenannten Acetolyse unterworfen, wobei unter Stickstoffentwicklung das 21-Acetoxypregnenon erhalten wird, das in bekannter Weise nach dem Oppenauer-Verfahren in das Desoxycorticosteronacetat übergeführt wird.

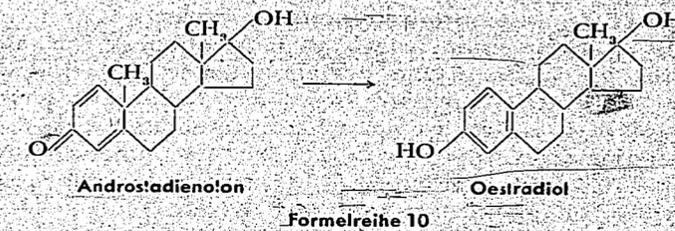
Neben diesem Aufbauverfahren haben wir noch ein zweites, das vom Dehydroandrosteron direkt ausgeht, und zwar wiederum über das bereits erwähnte Acetylenanlagerungsprodukt, das Äthinylandrostendiol. Dieses Äthinylderivat ist in unserem Laboratorium von den Herren Serini und Logemann auf folgendem Wege in Desoxycorticosteronacetat übergeführt worden (Formelreihe 9): Zunächst wird die dreifache Bindung mit einem Nickelkatalysator nach Rupe zur Doppelbindung hydriert. Nach Oxydation der 3-ständigen Hydroxylgruppe werden nunmehr mittels Osmiumtetroxyds in ätherischer Lösung 2 OH-Gruppen an die doppelte Bindung der Seitenkette angelagert. Bemerkenswerterweise wird hierbei, wie wir gefunden haben, die in Konjugation zur Ketogruppe stehende Doppelbindung nicht angegriffen. Das so erhaltene Pregnentriol wird in sein Diacetat umgewandelt. Hier-



aus wird durch Erhitzen mit Zinkstaub im Vacuum 1 Mol. Essigsäure abgespalten, wobei man das Desoxycorticosteronacetat erhält.

An diesen unseren chemischen Arbeiten und besonders an der Übertragung der verschiedenen Reaktionen im technischen Maßstab hat der Leiter unserer organisch-chemischen Abteilung, Dr. Serini, einen maßgeblichen Anteil, was ich auch an dieser Stelle gebührend hervorheben möchte.

In neuerer Zeit ist es Dr. Inhoffen in unserem Laboratorium gelungen, auch das Follikelhormon Oestradiol mit dem Dehydroandrosteron zu verknüpfen. Er konnte zeigen, daß durch thermische Zersetzung des Androstadienolons unter Methanabspaltung Oestradiol gebildet wird (Formelreihe 10). Wir glauben, daß auch



dieses Verfahren nach weiterer Durchbildung zu gegebener Zeit technische Verwendung finden wird.

Überblicken wir zum Schluß noch einmal das Ganze, so wird es klar, wie diese etwa 15jährige Arbeit von uns bewußt als ein Bündnis zwischen wissenschaftlicher und technischer Forschung geführt worden ist; gleichzeitig mußten die Ergebnisse vieler Forscher zusammengefaßt werden, um das erstrebte Ziel zu erreichen.

Die 4 Präparate aber, welche aus diesen Arbeiten entstanden sind, das Oestradiolbenzoat (Progynon B oleosum), das Progesteron (Proluton resp. Proluton C), das Testosteronpropionat (Testoviron) und das Desoxycorticosteronacetat (Cortiron) sind unentbehrliche und wertvolle Heilmittel in der Hand der Ärzteschaft geworden.

Überblick über die Entwicklung der Zwischenprodukten-Chemie in der I. G. in den letzten 10 Jahren

Detlef Deffs, I. G. Farbenindustrie A. G., Leverkusen.

Der Begriff „Zwischenprodukte“ stammt aus der Farbenchemie und umfaßte früher für uns alle die Produkte, die aus den gekauften Rohmaterialien wie Benzol oder Naphthalin in vielen Stufen fabriziert werden mußten, bis man darrangehen konnte, das Handelsprodukt, den Azofarbstoff oder das pharmazeutische Präparat, zusammensetzen. Heute, nach der Vergrößerung der Aufgaben der Farbenindustrie, verstehen wir unter der Zwischenproduktenchemie die Beschäftigung mit allen Verfahren der organischen Chemie, mit Ausnahme der speziellen Verfahren der Fertigung des Handelsproduktes. Sie können sich leicht vorstellen, welche unendlich mühsame Kleinarbeit an Tausenden von Verbindungen von vielen Chemikern zu leisten ist, um eine so umfangreiche Fabrikation wie die Herstellung der Zwischenprodukte in der I. G. zu bewältigen. Die Verfahren dieser Fabrikationen sind Ihnen allen geläufig. Es sind die alten klassischen Reaktionen, Sulfurierung, Alkalischemelze, Nitrierung, Chlorierung, Oxydation und Reduktion. Eine wesentliche Bereicherung der Verfahren ist durch die Entwicklung der Katalyse, der Hochdruckverfahren und der aliphatischen Chemie eingetreten.

Ich habe mich bemüht, für den heutigen Vortrag aus dem vorliegenden großen Material der letzten Jahre einerseits Dinge auszuwählen, die Sie über die technische Entwicklung auf dem Zwischenproduktengebiet in der I. G. unterrichten, soweit diese charakteristische Merkmale erkennen läßt, andererseits Beobachtungen zusammenzutragen, die geeignet sind, unser Bild von der organischen Chemie zu ergänzen oder unseren Erfahrungsschatz zu bereichern. Ich werde dabei mit Rücksicht auf die begrenzte Zeit oft genötigt sein, Beobachtungen ohne inneren Zusammenhang aneinanderzureihen. Aus dem gleichen Grunde ist es meist nicht möglich, auf analoge Reaktionen der Literatur hinzuweisen oder Überlegungen über die theoretische Deutung von Erscheinungen anzustellen.

Die Entwicklung der Zwischenproduktenchemie hängt eng mit der Entwicklung der Farbenindustrie in Deutschland nach dem Weltkriege zusammen. Während des Weltkrieges war die ausländische Farbenindustrie erstarkt, während unsere deutschen Fabriken unter den Nachwirkungen des verlorenen Krieges litten. Der Konkurrenzkampf mit der ausländischen Chemieerzeugung konnte erst dann mit Erfolg wieder aufgenommen werden, als durch den Zusammenschluß der deutschen Farbenfabriken zur I. G. Farbenindustrie A. G. unter der Führung von Duisberg und Bosch im Jahre 1926 die interne deutsche Konkurrenz ausgeschaltet wurde. In den nächsten Jahren, den Jahren der Rationalisierung in der I. G., wurden Fabrikationsverfahren ausgetauscht und die Fabrikationen gleicher Produkte zusammengelagt. Um diese Fabrikationen weiter zu verbilligen, wurden sie — soweit es wirtschaftlich von Vorteil war — kontinuierlich gestaltet. In anderen Fällen wurden neue Verfahren ausgearbeitet, welche eine kontinuierliche Fabrikation gestatteten. Der Ausbau dieser Verfahren wurde durch die außerordentliche Entwicklung der Katalyse, durch die großtechnische Ausführung der Fetthärtung (Normann) und der Ammoniaksynthese (Haber-Bosch) sowie durch die Durchbildung der Hochdruckverfahren in der Ammoniaksynthese (Bosch) begünstigt. Von dieser Änderung der Verfahren wurden einige Gebiete besonders betroffen, vor allem die Oxydation und die Reduktion bzw. Hydrierung.

Nachdem Wohl die katalytische Wirkung von Schwermetalloxyden, besonders der Vanadin-Verbindungen, auf die Sauerstoffübertragung auf organische Ver-

bindungen gefunden hatte, wurden katalytische Verfahren für die Luftoxydation in der Gasphase ausgearbeitet. Die Schwierigkeiten, die der technischen Ausführung dieser Oxydationen von dampfförmigen organischen Verbindungen entgegenstehen, insbesondere die Notwendigkeit, die entstehenden großen Wärmemengen, welche mehrere tausend Kalorien pro Kilo Substanz betragen, abzuführen, ohne daß eine schädliche Erhöhung der Reaktionstemperatur und damit Verbrennung der organischen Substanzen eintritt, wurden überwunden. Man nimmt die Oxydation in großer Verdünnung vor und sorgt außerdem dafür, daß die Reaktionswärme in geeigneter Weise abgeführt wird. Anthracen wird bei 350 bis 400° mit einer Ausbeute von 85% in Anthrachinon übergeführt. Verunreinigungen und ein Teil des Anthracens verbrennen dabei. Phthalsäureanhydrid entsteht mit einer Ausbeute von 80% aus Naphthalin bei 370 bis 420°.

Durch katalytische Oxydation mit Luft in flüssiger Phase werden, wie Ihnen allen bekannt ist, die Seifenfettsäuren aus Paraffin dargestellt.

Die kontinuierlichen katalytischen Verfahren haben sich jedoch nicht in allen Fällen durchgesetzt. Selbst große Produkte werden noch heute durch Oxydation mit Chemikalien fabriziert. Die Adipinsäure z. B., welche heute großes Interesse für die Herstellung von Superpolyamiden besitzt, läßt sich wie auch andere Carbonsäuren mit Vorteil nach der altbekannteren Oxydationsmethode mit 50–80%iger Salpetersäure in ausgezeichneter Ausbeute gewinnen. Dieses Verfahren ist deshalb rentabel, weil das Oxydationsmittel nicht verloren geht, denn durch einen einfachen Waschprozeß unter gleichzeitiger Luftoxydation wird die Nitrose in Salpetersäure zurückverwandelt. Auch die Oxydation mit Chromsäure bzw. Chromaten hat sich wegen vorteilhafter Verwendung der Nebenprodukte in der Technik behaupten können. Bei der Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon fällt ein Chromsulfat an, welches als Chromgerbesalz ausgezeichnet verwendbar ist. Benzoesäure und andere aromatische Carbonsäuren werden durch Oxydation mit Bichromat unter Druck nach dem Verfahren von Bozel-Malétra [1] dargestellt. Die Oxydation beginnt bei 180° und wird am besten bei 300° durchgeführt. Als wertvolles Nebenprodukt erhält man das Chrom in einer Form, die für die Herstellung von Chromoxydhydratgrün geeignet ist.

Die katalytischen Verfahren zur Hydrierung von Naphthalin zu Tetralin und Dekalin, von Phenol zu Cyclohexanol, die Fetthärtung und andere technisch ausgeführte Hydrierungen sind allgemein bekannt. Sie werden bei genügender Fabrikationsgröße heute kontinuierlich ausgeführt. Ein weiteres Gebiet, auf das ich nur hinweisen kann, ist die Hydrierung von Fetten und anderen Fettsäurederivaten zu Alkoholen, ein Gebiet, das große wirtschaftliche Bedeutung erlangt hat. Die Reduktion der Nitrokörper zu Aminoverbindungen, die früher fast ausschließlich mit Eisen ausgeführt wurde, wird jetzt zum Teil in großem Maßstab katalytisch vorgenommen. Interessant ist dabei die wirtschaftliche Seite. Die kontinuierliche katalytische Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin ist billiger als die Eisenreduktion. Es ist aber gelungen, für den Eisenoxydschlamm durch Überführung in hochwertige Eisenoxydfarben eine wertvolle Verwendung zu finden, so daß dieses Verfahren dem katalytischen durchaus konkurrenzfähig ist.

Viele andere Verfahren sind im Laufe der letzten Jahre mit Erfolg kontinuierlich gestaltet worden. Ich nenne Ihnen die Chlorierung von Benzol zu Monochlor- bzw. p-Dichlorbenzol, die Seitenkettenchlorierung von Toluol, die Sulfierung von Benzol zur Monosulfosäure für die Fabrikation von Phenol und die Umsetzung von Nitrochlorbenzolen mit Ammoniak im Druckrohr zu Nitranilinen. Große Bedeutung hat die kontinuierliche Umsetzung von Hydroxyverbindungen der aliphatischen und aromatischen Reihe mit Ammoniak über Katalysatoren zu Aminen gewonnen. Im Gegensatz zur Arbeitsweise bei gewöhnlichem Druck, bei der große Verluste durch Nebenreaktionen — Dehydrierung und Dehydratisierung — eintreten, verläuft die Umsetzung unter Druck glatt. Man wendet einen Überschuß

von 2 bis 10 Mol Ammoniak an und arbeitet bei 200 atü Druck bei Temperaturen um 400° in der aliphatischen Reihe, etwas höher bei Phenolen mit aktiven Tonerden als Katalysator. Das Ammoniak und jeweils unerwünschte Reaktionsprodukte, wie sekundäres oder tertiäres Amin, werden im Kreislauf geführt. Durch dieses Verfahren ist eine erhebliche Verbilligung der aliphatischen Amine eingetreten, die für die Entwicklung einiger Arbeitsgebiete, insbesondere des Textilhilfsmittelgebietes, von Bedeutung war.

Diese wenigen Beispiele für die Entwicklung der Zwischenproduktentechnik der letzten 15 Jahre mögen genügen, um Ihnen zu zeigen, welchen Einfluß die Katalyse und die Ausbildung der Hochdrucktechnik auf die Herstellungsverfahren der großen organischen Zwischenprodukte gewonnen haben. Die neuen Methoden liefern bei großer Einsparung von Arbeitskraft Produkte von vielfach besserer Qualität als die verlassenen Verfahren. Ihr Hauptwert jetzt und in der Zukunft liegt aber darin, daß sie bisher technisch schwer zugängliche Gebiete der organischen und besonders der aliphatischen Zwischenprodukte erschließen.

Ich will Ihnen jetzt noch kurz über ein Fabrikationsgebiet berichten, das in den letzten Jahren wie viele andere einen besonderen Aufschwung genommen hat: das Phenol und seine Homologen, die Kresole und Xylenole. Vor wenigen Jahren noch war die Verwendung der Phenole eine relativ beschränkte. Es wurde Salicylsäure daraus hergestellt, Pikrinsäure, Farbstoffe, pharmazeutische Produkte, Trikresylphosphat und in gewissem Umfang Phenolharze, Bakelite. Die Erzeugung an Phenolen betrug etwa 6000 bis 7000 t Phenol und 7000 bis 8000 t Kresol im Jahre aus dem Steinkohlenteer. Außerdem gab es eine Anlage für synthetisches Phenol in Leverkusen mit einer Kapazität von 3000 t, die in Betrieb gesetzt wurde, wenn der Marktpreis für Phenol — z. B. dadurch, daß in irgendeiner Ecke der Welt ein Krieg ausgebrochen war und große Mengen Pikrinsäure verbraucht wurden — zu hoch gestiegen war. Heute ist die Lage ganz anders. Die Verwendung von Phenol ist außerordentlich angestiegen, insbesondere für Phenolharze, Suprapolyamide und andere Kondensationsharze, Lackrohstoffe, Weichmacher, Austauschgerbstoffe und Textilhilfsmittel. Die Pikrinsäure spielt keine Rolle mehr. Der heutige Anfall an Phenol wird den Anforderungen der verarbeitenden Industrien nicht gerecht, obgleich die Erzeugung auf 50 000 bis 60 000 t Phenol-Kresol jährlich gestiegen ist. Hiervon entfallen auf die Teerdestillation 12 000 t Phenol und 16 000 t Kresol. Synthetisch werden 19 000 t Phenol erzeugt. Weitere große Mengen stammen aus der Braunkohlenschwelerei und -hydrierung. In wenigen Jahren werden wir mit einem Phenol-Kresolanfall von 70 000 bis 80 000 t jährlich rechnen können, der noch weiter steigerungsfähig ist. Die Mehrerzeugung wird zu einem Teil durch eine verbesserte Extraktion der Schwel- und Gaswässer mit Essigsäureestern nach dem Phenosolvanverfahren, zum anderen Teil durch weiteren Ausbau der Extraktion der Mittelöle der Steinkohlen- und Braunkohlenhydrierung erreicht. Die synthetischen Verfahren zur Herstellung von Phenolen sind Ihnen bekannt. Es handelt sich um die Alkalischemelze der Benzolsulfosäure, die Hydrolyse von Chlorbenzol mit Natronlauge unter Druck und das Raschigverfahren. Es ist möglich, daß in den nächsten Jahren noch neue Verfahren auf der Basis von Anilin technische Bedeutung erlangen werden.

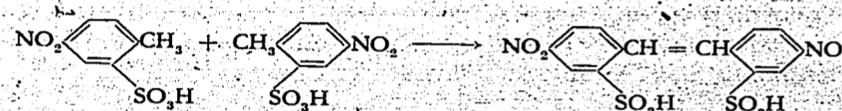
Nach dieser kurzen Darstellung der technischen Entwicklung auf dem Zwischenproduktengebiet wende ich mich jetzt den Ergebnissen der Laboratoriumsarbeiten zu.

Bei der Ausschaltung der innerdeutschen Konkurrenz der Farbenfabriken durch den Zusammenschluß zur I. G. und der folgenden Zusammenlegung von Fabrikationen wurden viele wertvolle Kräfte frei. Es setzte eine neue Forschung auf lange Sicht ein. Die Arbeitsergebnisse der einzelnen I. G.-Werke wurden in Fachkommissionen ausgetauscht. Neue Gebiete wurden in Angriff genommen. Die Versuche zur Darstellung des synthetischen Kautschuks wurden fortgesetzt. Die ali-

phatische Chemie entwickelte sich machtvoll. Die Früchte dieser Arbeit sind heute unsere Textilhilfsmittel, Kunststoffe und Lackrohstoffe und Buna. Im folgenden werde ich Ihnen über interessante Ergebnisse dieser Arbeiten berichten, die jedoch nur zu einem kleinen Teil technische Bedeutung erlangt haben.

I. Oxydation und Dehydrierung.

Die Oxydation bzw. Dehydrierung mit Luft ohne und mit Katalysatoren sind sehr allgemeiner Anwendung fähig. So wird die Umwandlung der 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure in die 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfosäure, die bekanntlich mit Hilfe von Hypochlorit in alkalischer Lösung durchführbar ist, am besten mit sehr fein verteilter Luft vorgenommen:



Das Stilbenderivat entsteht rein und in ausgezeichneter Ausbeute.

Die katalytische Beschleunigung der Luftoxydation in flüssiger Phase, die bei der Oxydation der Paraffine zu den Fettsäuren technische Anwendung gefunden hat, führt bei den alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen zu den α -Oxy- bzw. α -Oxyverbindungen. Toluol und andere Methylbenzole reagieren am schwersten. Als Endprodukt entsteht die Benzoesäure:



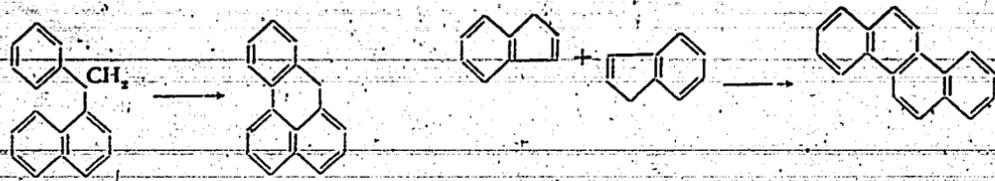
Isopropylbenzol liefert Phenylmethylcarbinol, Tetralin geht in α -Tetralon über:



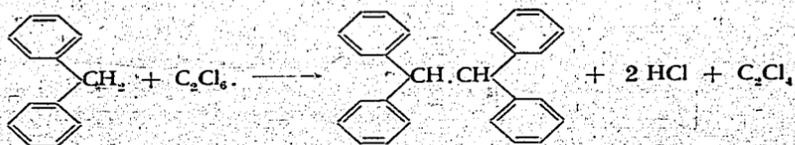
Katalysatoren sind Verbindungen der Schwermetalle, wie Mangan, Kupfer, Blei, Eisen, Kobalt. Die Oxydation läßt sich meist unter 150° durchführen. Sie wird durch negative Substituenten, wie COOH, NO₂ und CO, verhindert.

Die katalytische Beeinflussung der thermischen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen ist viel bearbeitet worden. Die Ergebnisse sind im wesentlichen von der Reaktionstemperatur abhängig. Sie lassen sich für die meisten Fälle wie folgt zusammenfassen: Die Aromatisierung alicyclischer oder teilweise hydrierter Kohlenwasserstoffe ist schon bei relativ niedriger Temperatur, 400 bis 450°, und mit Hilfe der spezifisch wirksamen Schwermetalloxyd- bzw. sulfid-Katalysatoren leicht durchführbar. Schwieriger ist schon die Dehydrierung von Paraffinen zu Olefinen. Die Reaktionstemperatur ist hier meist zwischen 550 und 650°. Die Anwendung spezifischer Katalysatoren ist schwierig, weil man in diesem Temperaturgebiet mit der Inaktivierung derselben durch Kohleabscheidung zu kämpfen hat. Man kann die Kohleabscheidung jedoch durch Zusatz von Wasserdampf zum Reaktionsgemisch hintanhaltend. Über 600° ist die Wirkung der spezifischen und der Oberflächen-Katalysatoren meist gleich. Auf diese Weise stellt man Butylen, Butadien, Styrol und Divinylbenzol her. Noch höhere Temperaturen erfordert die Verknüpfungs-Dehydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe, die bei 600° beginnt und zwischen 650 und 800° durchgeführt wird. In diesem Temperaturgebiet kann man im allgemeinen nicht mehr mit Katalysatoren arbeiten. Füllkörper wer-

den lediglich zur Wärmeverteilung angewandt, sie überziehen sich mit Graphit. Hierher gehört die Darstellung von Diphenyl, Dinaphthyl, Benzanthren aus α -Benzyl-naphthalin und von Chrysen aus Inden:



Eine weitere interessante Methode zur Verknüpfungs-Dehydrierung ist die Reaktion mit Hexachloräthan, die durch Eisen-, Kupfer-, Bleiverbindungen und Jod beschleunigt wird und die bei 150 bis 200° verläuft. Man erhält aus Äthylbenzol Diphenylbutan, aus Tetralin Ditetralyl, aus Diphenylmethan Tetraphenyläthan, aus Phenol Diphenol, aus Anilin Azobenzol.



Die Reaktion geht nur sehr selten glatt, zum Teil erhält man Chlorsubstitution. Der Reaktionsverlauf wurde nicht aufgeklärt. Er beruht auf der Neigung des Hexachloräthans, in Tetrachloräthylen überzugehen. Ubrigens ist die Reaktion vermutlich ähnlich aufzufassen wie die von Ott [2] mitgeteilte Dehydrierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit $\text{AlCl}_3 + \text{CCl}_4$.

An dieser Stelle möchte ich die Spaltung von Dibenzyläther in Toluol und Benzaldehyd erwähnen, eine Reaktion, die unter dem Einfluß von Kupfer, Silber oder Eisenoxyd bei 240 bis 270° fast quantitativ verläuft.



II. Hydrierung und Reduktion.

In den letzten Jahren hat die Hydrierung von Nitrilen zu primären, sekundären und tertiären Aminen technische Bedeutung gewonnen. So wird z. B. Octadecenylamin aus Ölsäure und Hexamethyldiamin aus Adipinsäure über die Nitrile dargestellt. Das Ergebnis der Nitrilhydrierung ist außerordentlich katalysatorabhängig. Kobalt bewirkt die bevorzugte Bildung von primären Aminen, mit steigender Reaktionstemperatur nimmt der Anteil der sekundären Amine zu. Nickel ist für die Darstellung der sekundären und tertiären Amine der beste Katalysator. Man hat es außerdem in der Hand, durch Zusätze die Art des Reaktionsproduktes zu beeinflussen: Der Zusatz von Ammoniak und Amin bei der Hydrierung von Ölsäurenitril mit Kobalt hat ein weiteres Ansteigen der Ausbeute an primärem Amin zur Folge. Setzt man dagegen bei der Hydrierung von Ölsäurenitril in Gegenwart von Nickelkatalysator Amin zu, so erhält man beispielsweise bei Verwendung von Dimethylamin das Dimethyloctadecenylamin in fast quantitativer Ausbeute.

Ein anderes Reduktionsverfahren verdient noch, in diesem Zusammenhang genannt zu werden. Es ist die Reduktion der Phthalsäure zu Benzaldehyd. Erhitzt man Phthalsäuredampf auf 400° über CO_2 -abspaltenden Katalysatoren, so erhält man bei Anwesenheit von Wasserdampf Benzoesäure (d. i. ein Fabrikationsverfahren für dieses Produkt). In Gegenwart von Wasserstoff entsteht dagegen der Benzaldehyd

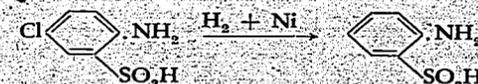
mit einer Ausbeute von über 80%, wenn man mit geeigneten aktivierten Zinkoxydkatalysatoren arbeitet. Dieses Verfahren arbeitet jedoch unwirtschaftlicher als die bestehenden Fabrikationsverfahren.

Die katalytische Reduktion von Nitrobenzol in alkalischem Medium zu Hydrazobenzol für die Darstellung von Benzidin läßt sich durchführen, sie ist aber der derzeitigen Fabrikationsmethode unterlegen, weil wegen der Schwerlöslichkeit des Hydrazobenzols mit viel Lösungsmittel gearbeitet werden muß. Das jetzt bevorzugte Fabrikationsverfahren für Benzidin besteht in der Reduktion des Nitrobenzols zu einem tiefschmelzenden Gemisch von Azo- und Hydrazobenzol mit dem Natriumamalgam, wie es bei der Elektrolyse von Kochsalz mit Quecksilberkathode anfällt. Weiterreduktion zu Hydrazobenzol und Umlagerung zu Benzidin.

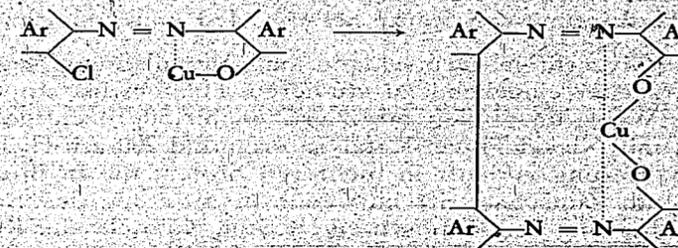
Halogenverbindungen bereiten bei der katalytischen Hydrierung wegen der Vergiftung der Katalysatoren oft Schwierigkeiten. Bekanntlich läßt sich diese Vergiftung in vielen Fällen durch Verwendung von Edelmetallkatalysatoren verhindern, z. B. bei der Darstellung von Aldehyden aus Säurechloriden nach Rosenmund. Es wurde nun gefunden, daß man mit Palladium auf Trägern Vinylchlorid zu Äthylchlorid unter erhöhtem Druck hydrieren kann:



Andererseits läßt sich der Ersatz von Halogen durch Wasserstoff in aromatischen Verbindungen mit Nickelkatalysatoren in wäßrig-alkalischer Lösung in vielen Fällen quantitativ durchführen, z. B. bei der Darstellung der Anilin-2-sulfosäure aus 4-Chloranilin-2-sulfosäure:

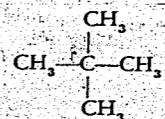
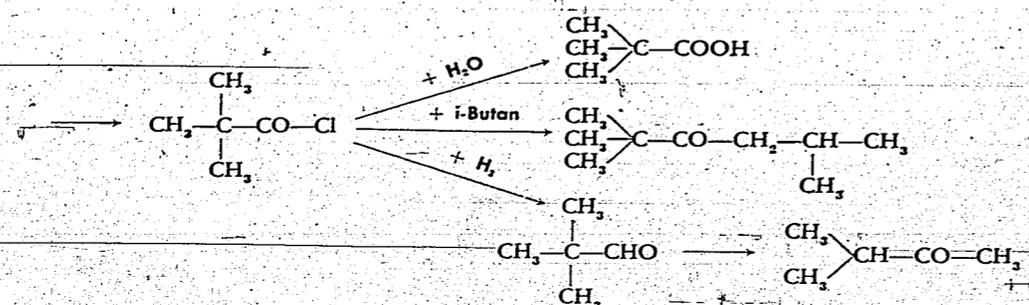
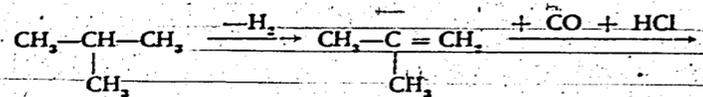
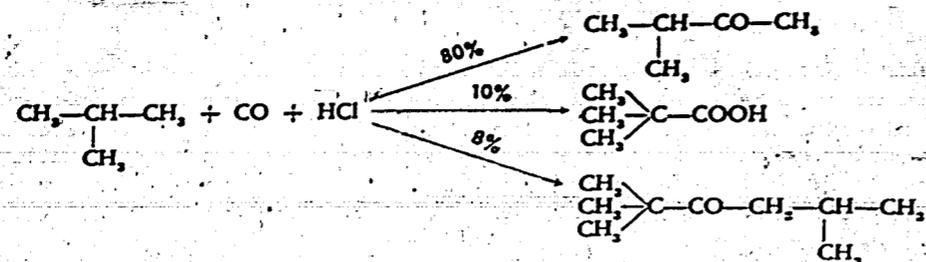


Eine überraschende Enthalogenerung unter Ausbildung der Diarylbindung wurde bei der Untersuchung von Halogenazofarbstoffen gefunden: Behandelt man o- bzw. peri-Halogen-o'-oxyazoverbindungen mit Kupfermetall bzw. Cuproverbindungen, so wird in wäßriger Lösung unter 100° das Halogen eliminiert und es entsteht in den meisten Fällen quantitativ die Disazoverbindung des 2,2'-Diaminodiphenylderivates. Die Reaktion wird mit Vorteil in Gegenwart von Basen, Pyridin, Ammoniak, Methylamin als Lösungsmittel für die Cupro-Verbindung durchgeführt. Vielleicht ist die Reaktion so zu erklären, daß der Cupro-Komplex des Ausgangsfarbstoffes intermediär unter Ausbildung eines Radikals in den Cupri-Komplex übergeht, worauf Vereinigung zweier Radikale erfolgt:



Im einfachsten Falle erhält man so aus o-Chloranilin das 2,2'-Diaminodiphenyl:



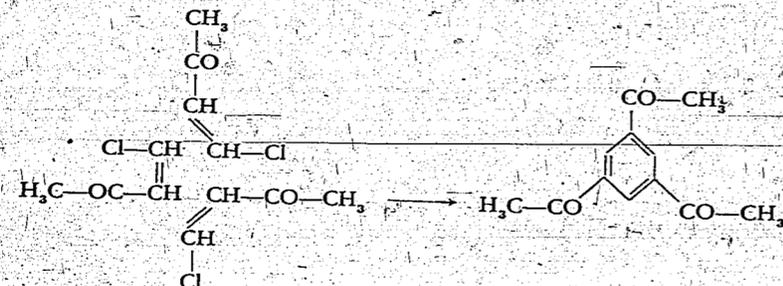


Tetramethylmethan ist nicht dehydrierbar.
Es reagiert auch nicht nach Friedel-Crafts.

Eine sehr glatt verlaufende Synthese nach Friedel-Crafts in der aliphatischen Reihe ist die Darstellung von Chlorvinylketonen aus Acetylen und Acylchloriden in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder gegebenenfalls Zinkchlorid bzw. Zinn-tetrachlorid, z. B.:

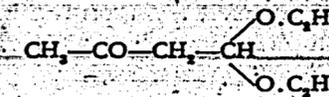


Die Chlorvinylketone sind sehr reaktionsfähig. Sie polymerisieren beim Stehen unter Salzsäureabspaltung zu Harzen. Mit wässrigen Säuren oder Laugen bildet sich aus Chlorvinylmethylketon das Triacetylbenzol:

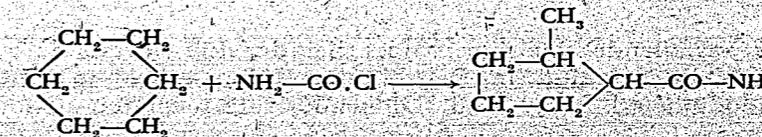
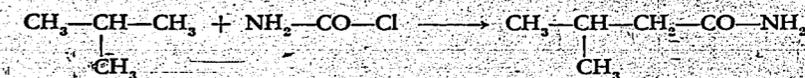


In ähnlicher Weise bildet sich das Triacetylbenzol bekanntlich nach Claisen aus Oxymethylenaceton: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$. Bei der Behandlung von Chlorvinyl-

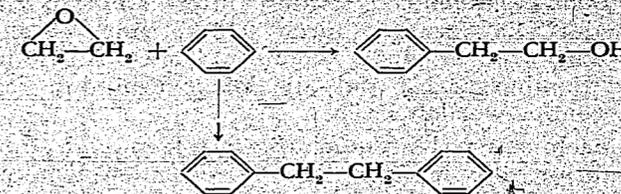
methylketon mit alkoholischer Lauge lagert sich der Alkohol an die Doppelbindung an und das Chloratom reagiert unter Austausch gegen die Äthoxygruppe. So entsteht das Diäthylacetal des Acetoacetaldehyds:



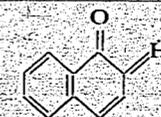
Die Carbonamidsynthese nach Gattermann [4] durch Einwirkung von Carbamidsäurechlorid + Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe wird nur selten ausgeübt wegen der schlechten Haltbarkeit des Carbamidsäurechlorids. Hier wurde eine wesentliche Verbesserung dadurch erzielt, daß eine Molverbindung des Carbamidsäurechlorids mit dem Aluminiumchlorid aufgefunden wurde, welche monatelang haltbar ist. Zur Carbonamidsynthese läßt man diese Molverbindung bei 50 bis 80° auf die betr. Kohlenwasserstoffe einwirken und erhält Ausbeuten von 85 bis 95%. In der aliphatischen Reihe läßt sich die Carbonamidsynthese auch durchführen. Man erhält die erwarteten Produkte jedoch nur in einer Ausbeute von 15 bis 25% d. Th.:



Nach Schaarschmidt [5] erhält man aus Benzol, Aluminiumchlorid und Äthylenoxyd 40% d. Th. Dibenzyl und 1% β -Phenyläthylalkohol. Hält man nun bei dieser Reaktion die Temperatur möglichst niedrig, so erhält man eine Ausbeute von 40% d. Th. Phenyläthylalkohol und mehr:

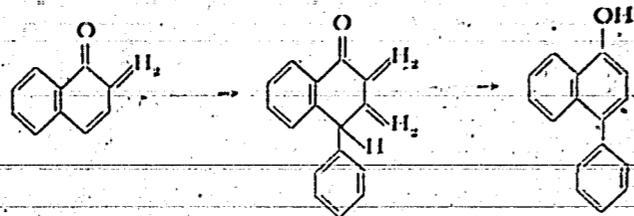


Die Naphthole reagieren oft so, als ob sie die Ketonstruktur besäßen, z. B. α -Naphthol:

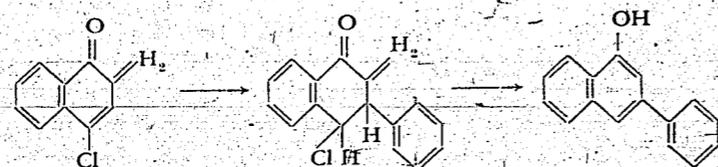


Dieses Verhalten tritt auch bei der Friedel-Craftsschen Synthese in Erscheinung. Läßt man Aluminiumchlorid auf eine benzolische α -Naphthollösung einwirken, so lagert sich das Benzol an die Doppelbindung des substituierten Ringes in 4-Stellung

an und man erhält das 4-Phenyltetralon-(1). Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhält man aus diesem Produkt 4-Phenyl-1-naphthol:



In ähnlicher Weise reagieren Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Diphenyl, Acetessigester, Aceton. Wird die 4-Stellung des α -Naphthols durch Chlor substituiert, so tritt die Anlagerung des Benzolringes nicht in 4-, sondern in 3-Stellung ein. Das entstandene 3-Phenyl-4-chlor-1-oxotetralin ist sehr unbeständig. Es spaltet schon während der Reaktion Salzsäure ab und geht in das 3-Phenyl-1-naphthol über. Ausbeute über 80%.

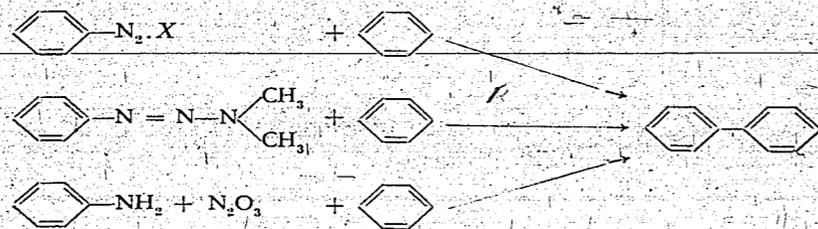


Eine andere auffallende Reaktion findet bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf N-Chloracetanilid in Benzol statt. Man erhält in guter Ausbeute das 4-Acetamidodiphenyl. Alkyl- und Halogenderivate reagieren analog:



Die alte Möhlause Beobachtung, daß Benzoldiazoniumchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid unter Bildung von Diphenyl reagiert [6], hat eine neue Bearbeitung erfahren. Beim Versuch, das Anilin durch Toluidin zu ersetzen, erhielt Möhlau nur Ersatz der Diazogruppe durch Chlor. Eine Verallgemeinerung des Verfahrens ist aber sehr wohl möglich. Schon bald nach Auffindung der Reaktion fanden Kühling und Bamberger [7], daß die Diazoverbindung auch in der Form des Diazotates angewendet werden kann.

Es bestehen nun nach neuen Untersuchungen folgende drei Möglichkeiten zur Ausführung der Reaktion, die je nach den betreffenden Komponenten verschiedene Resultate ergeben:



1. Nach Möhlau. Isoliertes trockenes Diazoniumsalz wird mit dem betreffenden Kohlenwasserstoff erwärmt und gegebenenfalls Aluminiumchlorid oder Eisen-

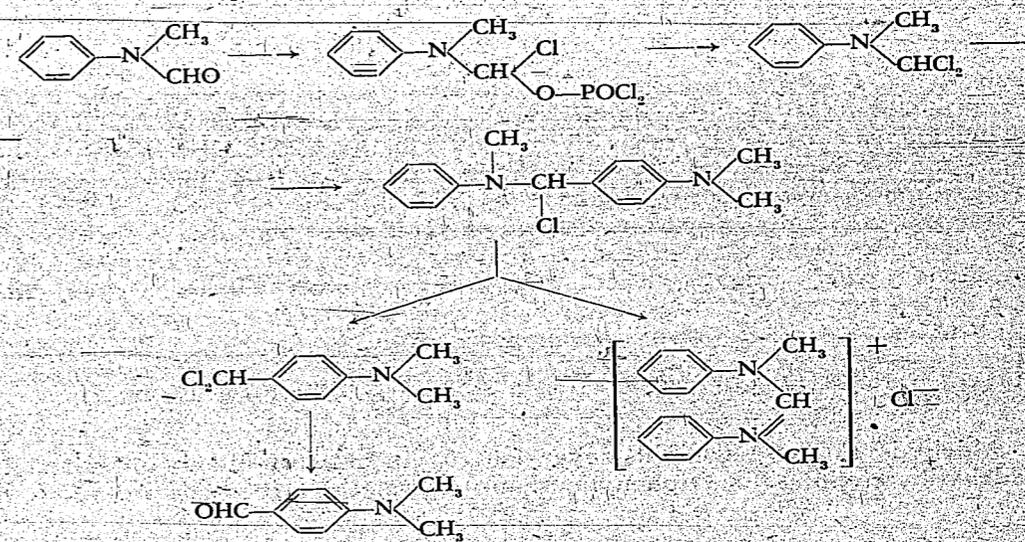
chlorid zugesetzt. Der Nachteil der Methode besteht darin, daß die Diazoniumsalze ungelöst sind und z. T. unter Ersatz der Diazoniumgruppe durch Halogen reagieren.

2. Man führt die Diazoniumverbindung durch Behandlung mit einem sekundären Amin (Dimethylamin, Piperidin) in eine Diazoamidverbindung über. Diese löst man in dem Kohlenwasserstoff auf und spaltet sie mit Salzsäure oder einer starken organischen Säure, wie Trichloressigsäure.

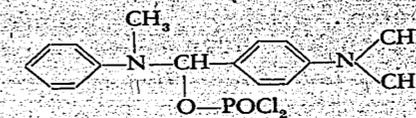
3. Man löst das Amin im Kohlenwasserstoff und diazotiert es mit gasförmigem N_2O_3 oder mit Natriumnitrit + Eisessig.

Besonders nach den Methoden 2 und 3 erhält man oft sehr gute Ergebnisse. Auch negativ substituierte Kohlenwasserstoffe lassen sich kondensieren, z. B. Nitrobenzol. Die Substitution erfolgt jedoch auffallenderweise in o- bzw. p-Stellung zur Nitrogruppe.

Eine Reaktion, deren Verlauf noch nicht völlig geklärt ist und die die Einführung der Aldehydgruppe ermöglicht, ist die Aldehyd-Synthese nach Vilsmeier [8]. 1927 machte Vilsmeier davon Mitteilung, daß es ihm gelungen sei, durch Einwirkung von Formylmethylanilin und Phosphoroxchlorid auf Dimethylanilin den p-Dimethylaminobenzaldehyd darzustellen. Er deutet die Reaktion folgendermaßen:

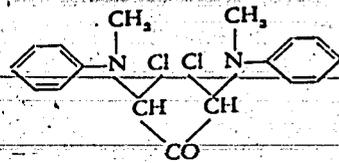


Die Reaktion verläuft aber sicher mindestens zum Teil nicht in dieser Weise; sonst müßte die Ausbeute an Aldehyd, bezogen auf das eingesetzte Formylmethylanilin, unter 50% d. Th. betragen. Das ist aber nicht der Fall. Die Ausbeuten sind meist sehr gut. Wahrscheinlich reagiert das von Vilsmeier angenommene erste Zwischenprodukt direkt mit dem Dimethylanilin zu dem Kondensationsprodukt:

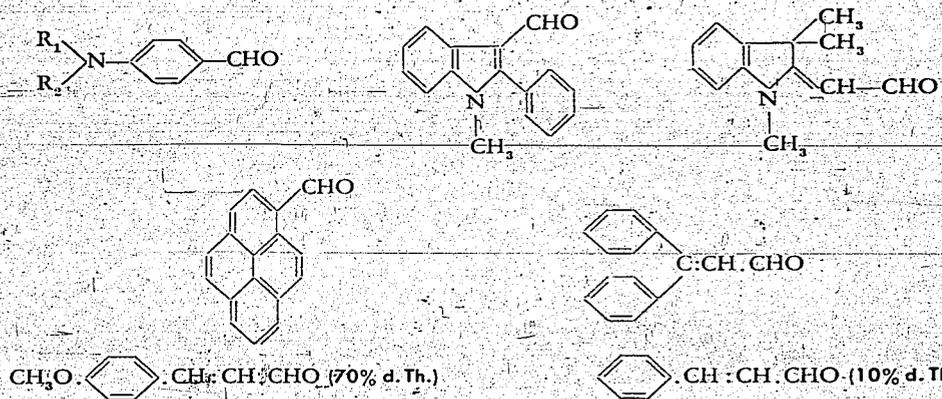


das beim Aufarbeiten gespalten wird.

Das Phosphoroxchlorid läßt sich auch durch Phosgen ersetzen. Es entsteht auch hier ein Zwischenprodukt, dem man vielleicht die Formel:



zuweisen kann. Bei der Herstellung von Aldehyden nach Vilsmeier läßt man Formylmethylanilin mit Phosphoroxchlorid oder Phosgen, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel wie Benzol, miteinander reagieren, gibt dann die zu kondensierende Verbindung zu, läßt bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden stehen und arbeitet dann mit Eis und Lauge auf. Die Reaktion ist zur Einführung der Aldehydgruppe in die verschiedensten organischen Verbindungen geeignet: N-Dialkylamine der Benzol- und Naphthalinreihe, die nicht negativ substituiert sind, N-Alkylindole, N-Alkyl-2-alkyl- bzw. -arylindole, 1.3.3-Trimethyl-2-methylenindolin, Pyren, 1.1-Diaryläthylene, die im Arylrest durch Halogene, OH, OCH₃, NH₂ substituiert sein können, p-Methoxystyrol und Styrol. Man erhält folgende Verbindungen mit z. T. ausgezeichneter Ausbeute:



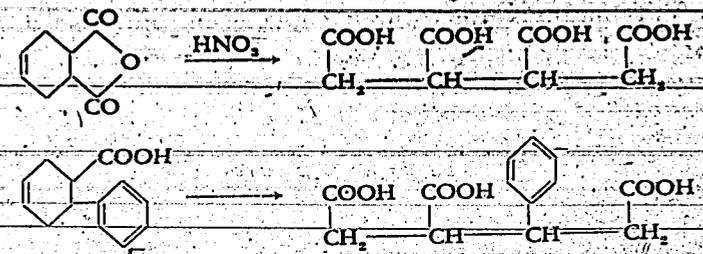
Die Aldehydsynthese nach Vilsmeier ist zu einem wertvollen Hilfsmittel bei der Aldehydherstellung für Triphenylmethan- und -methinfarben geworden.

IV.

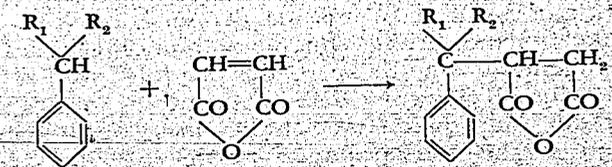
Weitere Methoden zum Aufbau organischer Verbindungen unter Ausbildung von C-C-Bindungen beruhen auf der Reaktionsfähigkeit von Doppelbindungen. Der Ausbau der aliphatischen Chemie hat so viele ungesättigte Verbindungen mit aktivierter Doppelbindung leicht zugänglich gemacht (α - β -ungesättigte Aldehyde, Ketone, Säuren, Nitrile, Sulfone und Sulfosäuren), daß sich aus diesen Produkten durch Anlagerung der verschiedensten Verbindungen an die Doppelbindung nach bekannten Verfahren eine Unmenge neuer Produkte darstellen lassen. Viele dieser neuen Verbindungen werden technisch hergestellt.

Die Diensynthese nach Diels und Alder, die eine große Zahl cyclischer Verbindungen leicht zugänglich machte, hat auch in der Technik Eingang gefunden. Die Anlagerung von Maleinsäure an Terpene und Colophonium liefert Di- bzw. Tricarbonsäuren, die für die Herstellung von Lackrohstoffen wertvoll sind. Wert-

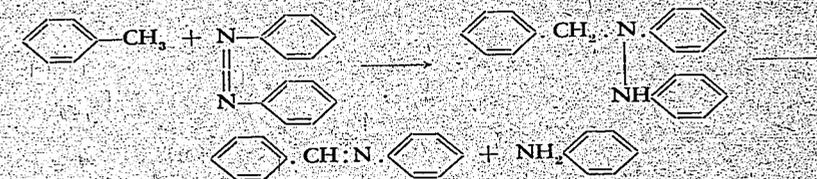
volle Polycarbonsäuren kann man außerdem durch Oxydation der Addukte von ungesättigten Verbindungen an Diene darstellen, z. B.:



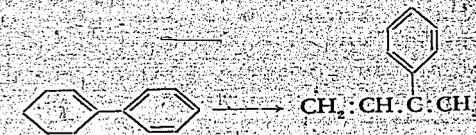
Maleinsäure reagiert mit vielen organischen Verbindungen nicht nach dem Mechanismus der Diensynthese, sondern unter Wasserstoffverschiebung und Aufhebung der Doppelbindung, z. B. bei der Reaktion mit Benzolhomologen:



Die Umsetzung verläuft erst bei höherer Temperatur (150–300°). Die Reaktion der Maleinsäure mit den homologen Benzolkohlenwasserstoffen ähnelt der Oxydation der Benzolhomologen mit Luft in flüssiger Phase in auffallender Weise. Tetralin wird am leichtesten zu α -Tetralon oxydiert. Tetralin reagiert auch am leichtesten mit Maleinsäureanhydrid zu Tetralylbernsteinsäure. Toluol reagiert am schwersten, Äthylbenzol und Isopropylbenzol stehen in der Mitte. Der Reaktionsmechanismus ist offenbar in beiden Fällen derselbe. Als dritte analoge Reaktion kann man in diesem Zusammenhang die Umsetzung von Benzolhomologen mit Azobenzol nennen. Azobenzol setzt sich über 100° unter Druck mit Toluol um. Man erhält Benzalanilin und Anilin, wahrscheinlich durch Spaltung eines Anlagerungsproduktes.

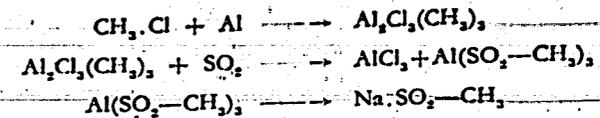


Interessante Komponenten für die Diensynthese sind das 2-Phenylbutadien und das 2-Cyanbutadien. 2-Phenylbutadien wird durch thermische Spaltung von Δ_1 -Phenylcyclohexen dargestellt:



Lagert man Blausäure unter guter Kühlung an Vinylmethylketon an, so erhält man das Cyanhydrin, aus dem man über das Acetat durch Essigsäureabspaltung das Cyan-

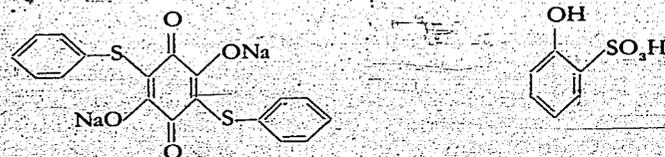
miniumchlorid und Aluminiumalkylsulfaten. Durch Behandlung mit wäßriger Lauge erhält man hieraus die Natriumsalze der Sulfinsäuren:



Im letzten Jahrzehnt wurden in zunehmendem Maße saure Alkylschwefelsäureester, insbesondere für die Verwendung als Textilhilfsmittel, fabriziert. Diese Produkte werden nach dem bekannten Verfahren durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure auf die Alkohole, gegebenenfalls in Lösungsmitteln, hergestellt. Ein besonders empfehlenswertes Verfahren zur präparativen Darstellung der sauren Schwefelsäureester empfindlicher Alkohole ist die Umsetzung derselben mit einem geringen Überschuß an Amidosulfonsäure bzw. deren Salzen. Es entstehen die Ammonsalze der sauren Schwefelsäureester.

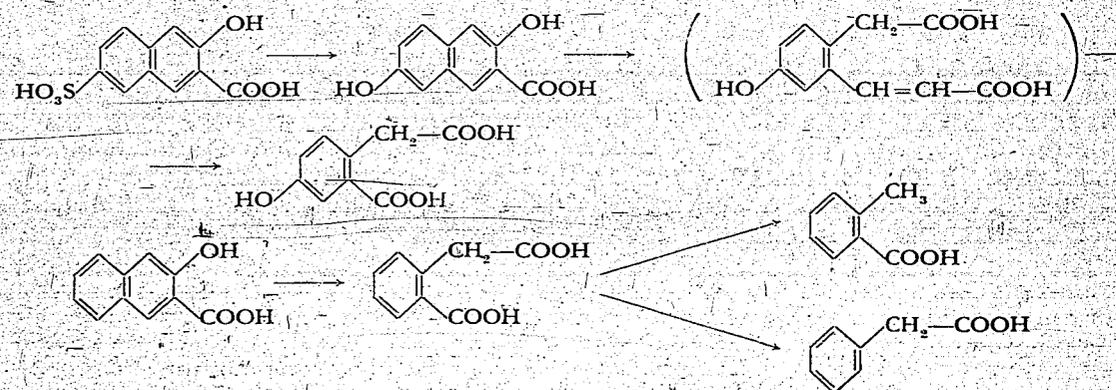


Bei der technischen Phenoldarstellung durch Alkalischnmelze der Benzolsulfonsäure wurden in sehr kleiner Menge zwei interessante Nebenprodukte festgestellt, die sich bei der kontinuierlichen Destillation des Phenols im nicht destillierenden Anteil anreichern. Nach der Destillation von 60 t Phenol erhält man 750 g eines roten Körpers der Formel:



und etwas größere Mengen phenol-o-sulfosaures Natrium. Das 2,5-Dioxy-3,6-bisphenylmercapto-1,4-benzochinon könnte durch Anlagerung von Thiophenol (durch Alkalischnmelze von Diphenylsulfon entstanden) an ein Chinonderivat (aus Phenol durch Oxydation) entstanden sein. Die Entstehung der Phenol-o-sulfosäure durch Alkalischnmelze der entsprechenden o-Disulfosäure ist sehr unwahrscheinlich, weil bei der Benzolmonosulfierung keine Disulfosäure nachgewiesen wurde und bei der Disulfierung des Benzols nur m-Disulfosäure entsteht. Wahrscheinlich bildet sich die Phenol-o-sulfosäure durch Einwirkung von Natriumsulfit auf Phenol.

Die Alkalischnmelze der aromatischen Sulfosäuren verläuft in vielen Fällen nicht glatt. Bei der 6-Sulfo-2,3-oxynaphthoesäure und bei der 2,3-Oxynaphthoesäure selbst wurden die Produkte der zersetzenden Alkalischnmelze isoliert:



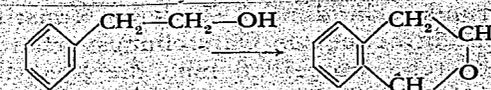
Die Umwandlung von Aminen, besonders der Naphthalinreihe, mit verdünnten Säuren, meist Schwefelsäure unter Druck, zu den Naphtholen ist eine geläufige Arbeitsweise. In der Benzolreihe erhält man jedoch wegen der erforderlichen hohen Temperaturen meist unreine Produkte in schlechter Ausbeute. Verwendet man Phosphorsäure oder Schwefelsäure + Phosphat zur Hydrolyse, so sind die Ergebnisse auch in der Benzolreihe sehr gut. Aus den Diamino- und Aminoxyverbindungen der Benzol- und Diphenylreihe entstehen die entsprechenden Phenole in Ausbeuten über 80% bei Temperaturen von 170 bis 210°. Bei den einfachen aromatischen Aminen, wie Anilin und Toluidin, sind höhere Temperaturen erforderlich. Hier entstehen als Zwischenprodukte die Diarylamine.

VII.

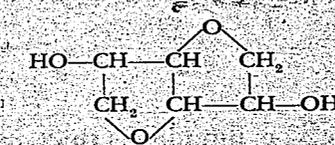
Die heterocyclischen Verbindungen sind in den letzten Jahren stark bearbeitet worden. Sie waren in der Farbenchemie schon immer von Bedeutung. In ihrem Verhalten unterscheiden sie sich jedoch so sehr von den aromatischen Verbindungen und untereinander, daß ihr Studium mit dem raschen Ausbau der aromatischen Zwischenprodukte nicht Schritt halten konnte. Heute finden die heterocyclischen Verbindungen als Bausteine für Textilhilfsmittel, Kautschukhilfsprodukte und Farbstoffe zunehmende Beachtung.

Im Folgenden werde ich zunächst über O- und S-Ringe, anschließend über stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen berichten.

Das Isochroman wurde durch Umsetzung von β -Phenyläthylalkohol mit Formaldehyd und Salzsäure in wäßriger Lösung dargestellt:

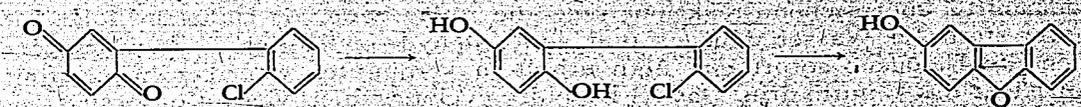


Leitet man in geschmolzenen Sorbit bei 80 bis 100° Salzsäuregas ein, so erhält man ein chlorfreies, stabiles Reaktionsprodukt, das im Vakuum unzersetzt destillierbar ist. Auf Grund seiner Eigenschaften und der Analyse wird ihm die folgende Formel zugewiesen:

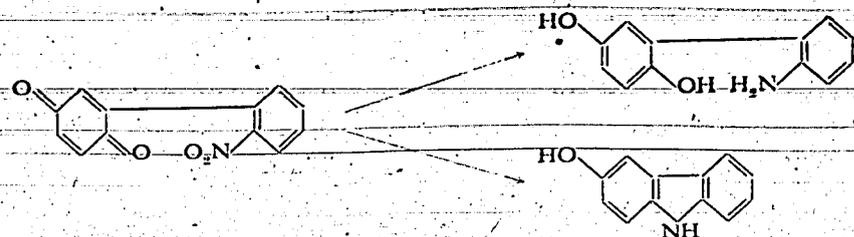


Durch Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Benzochinon erhält man unter Stickstoffabspaltung die Arylchinone [10].

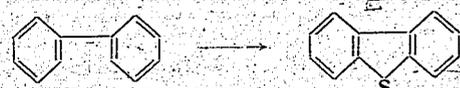
Mit o-Chlordiazoverbindungen entstehen so die o-Halogenarylchinone, die man zu den Hydrochinonen reduzieren kann. Durch Alkalibehandlung bei 170 bis 270° erhält man hieraus in sehr guter Ausbeute das 3-Oxy-diphenylenoxyd und seine Derivate, die als Farbstoffkomponenten von Bedeutung sind.



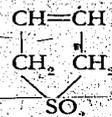
Aus den o-Nitroaryl-benzochinonen, die man in analoger Weise aus o-Nitro-diazo-
verbindungen herstellt, kann man durch Reduktion mit Eisen unter bestimmten
Bedingungen je nach Wahl die o-Amino-arylhydrochinone oder die 3-Oxycarbazole
darstellen:



Auch das 3-Oxydiphenylsulfid ist als Farbstoffkomponente wichtig. Das für
seine Synthese benötigte Diphenylsulfid wird durch Erhitzen von Diphenyl mit
1 Atom Schwefel und geringen Mengen Aluminiumchlorid bis auf 240° in einer
Ausbeute von etwa 80% dargestellt:



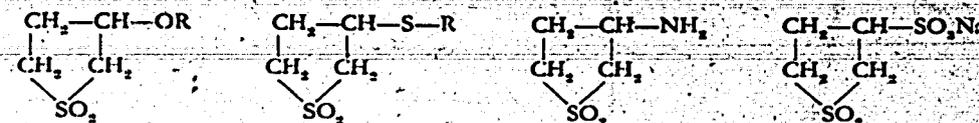
Bei der Reaktion von Butadien mit Schwefeldioxyd entsteht nach einem alten
Patent der B. A. S. F. [11] ein hochmolekulares unlösliches polymeres Produkt neben
einer monomeren Anlagerungsverbindung 1:1, deren Konstitution von Staudinger
aufgeklärt wurde, der auch ein bequemes Darstellungsverfahren für das monomere
Produkt angab [12]. Es besteht darin, daß man die Reaktion von Butadien mit
Schwefeldioxyd in Gegenwart solcher Verbindungen vornimmt, die die Poly-
merisation von Olefinen verhindern, z. B. Kupferverbindungen, Hydrochinon,
Pyrogallol. Es handelt sich um das 3,4-Dehydro-cyclotetramethylsulfon.



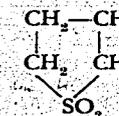
Mit anderen Dienen an Stelle von Butadien erhält man analoge Produkte.

Durch die Großfabrikation von Butadien ist das monomere Anlagerungsprodukt,
das 3,4-Dehydro-cyclotetramethylsulfon zu einem billigen Material für weitere
Umsetzungen geworden, so daß es einer genaueren Untersuchung unterzogen wurde.
Später und teilweise gleichzeitig wurden ähnliche Untersuchungen auch von anderer
Seite gemacht. Das Butadiensulfon zerfällt beim Erwärmen quantitativ in die Kom-
ponenten, schon bei 70 bis 80° ist der Zerfall merklich. Er wird bei 120° lebhaft.
Bei den Umsetzungen des Sulfons ist man daher an Temperaturen unter 70° ge-
bunden. Die Doppelbindung des Butadiensulfons ist in Kohlenwasserstoffen als
Lösungsmittel überraschend reaktionsträge, die Anlagerung von Halogen findet nur
langsam statt. Im Wasser dagegen und anderen hydroxylhaltigen Lösungsmitteln
wirken die Halogene sofort ein. Man erhält in verdünnter wäßriger Lösung mit
Chlor leicht das Chlorhydrin. Das 3,4-Dehydro-cyclotetramethylsulfon besitzt die

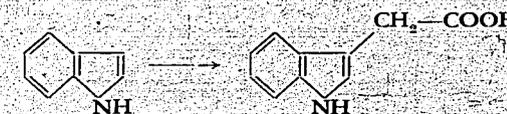
Fähigkeit, in alkalischem Medium Wasser, Schwefelwasserstoff, Alkohole, Phenole,
Mercaptane, Ammoniak und Amine, Sulfit, an die Doppelbindung anzulagern:



Das Butadiensulfon läßt sich trotz der niedrigen Zerfallstemperatur und obgleich
es eine Schwefelverbindung ist, verhältnismäßig glatt katalytisch hydrieren. Man
erhält das Cyclotetramethylsulfon selbst, eine unzerstört destillierbare Flüssigkeit
mit ausgezeichnetem Lösungsvermögen, die bei etwa 30° erstarrt, aber durch Zusatz
von geringen Mengen Wasser verflüssigt wird.

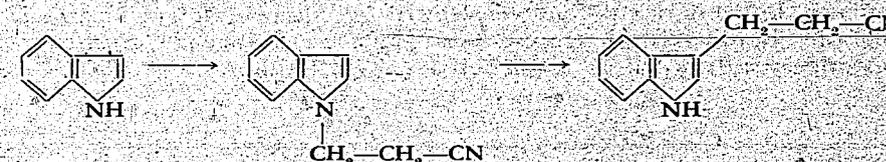


Die 3-Indolylessigsäure, das Hetero-auxin von Kögl, ist als Stimulans für das
Pflanzenwachstum interessant. Eine elegante Synthese der Verbindung besteht in
der Kondensation von Indol mit Formaldehyd und Alkalicyanid in wäßriger Lösung:



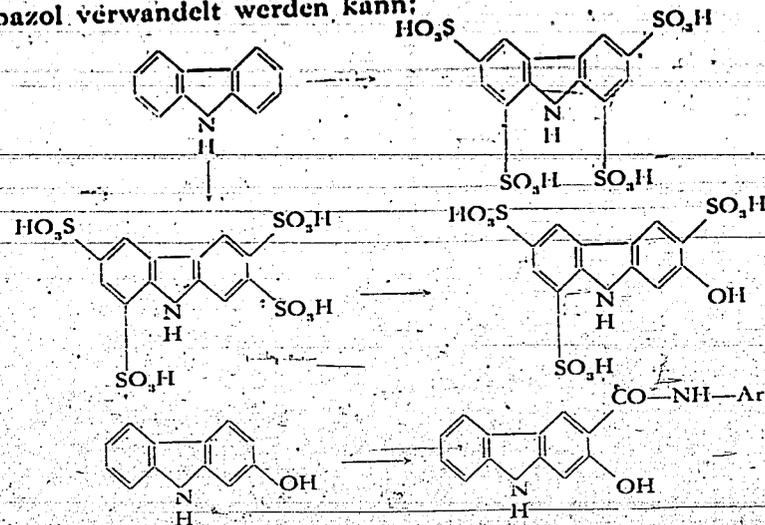
Erhitzt man das Reaktionsgemisch einige Stunden auf 170°, so erhält man unter
gleichzeitiger Verseifung der Cyangruppe 50 bis 60% d. Th. an Indolylessigsäure.
Der Formaldehyd kann nicht durch andere Aldehyde ersetzt werden.

Das Nitril der β-(3-Indolyl)propionsäure wird durch Anlagerung von Acryl-
säurenitril an Indol in Gegenwart von Kupfersalzen erhalten, wahrscheinlich unter
Umlagerung des intermediär entstandenen β-(N-Indolyl)propionitrils, das man aus
Indol und Acrylnitril in Abwesenheit von Katalysatoren erhält.

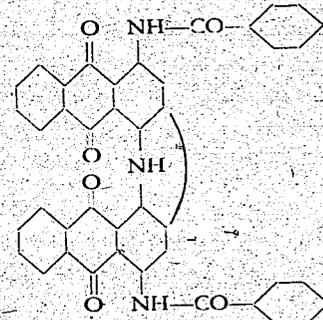


Das Carbazolmolekül ist zwecks Darstellung von Azofarbstoffkomponenten ein-
gehend bearbeitet worden. Die Arylide der 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure sind wert-
volle Komponenten für die Erzeugung unlöslicher brauner Farbstoffe auf Baumwolle.
Das 2-Oxycarbazol ist aber sehr schwer zugänglich, weil Carbazol bei der Chlo-
rierung, Nitrierung und Sulfurierung ausschließlich in 1,3,6- und 8-Stellung sub-
stituiert wird. Schon mit relativ verdünnter Schwefelsäure tritt leicht Sulfurierung
zu der 1,3,6-Tri- und der 1,3,6,8-Tetrasulfosäure ein. Es wurde nun aber über-
raschenderweise gefunden, daß der Eintritt wahrscheinlich der ersten Sulfogruppe
in 2-Stellung erfolgt, wenn man das Carbazol von vornherein in überschüssige
rauchende Schwefelsäure einträgt. Man erhält dann die 2,3,6,8-Tetrasulfosäure, die

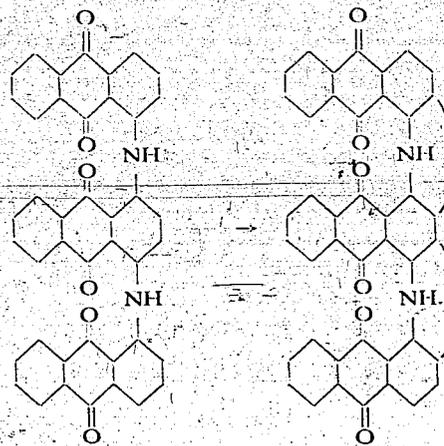
durch partielle Alkalischmelze und anschließende Säurehydrolyse leicht in das 2-Oxycarbazol verwandelt werden kann:



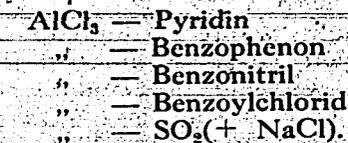
Die Synthese von Carbazolabkömmlingen durch Dehydrierung von Diarylaminen spielt in der Kупenfarbchemie eine große Rolle, z. B. wird das Indanthren Oliv R:



durch „Carbazolierung“ des 4,4-Dibenzoyl-diamido-1,1'-dianthrimids dargestellt. Die Benzoylamidogruppen erleichtern hier die Dehydrierung so sehr, daß der Ringschluß schon mit konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. Fehlen die Benzoylamidogruppen, so müssen stärker wirkende Kondensationsmittel angewandt werden, z. B. bei der Verbindung:

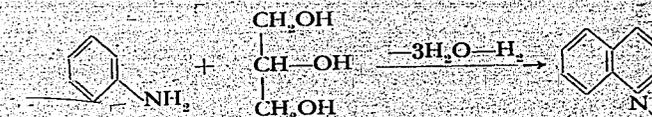


Hier hat sich das Aluminiumchlorid sehr bewährt. Die Reaktionstemperaturen liegen aber auch bei Verwendung der in vielen Fällen bewährten Aluminiumchlorid-Kochsalzschmelze so hoch, daß die Carbazole mit nur mäßigen Ausbeuten und unrein erhalten werden. Es wurden nun bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Molekülverbindungen des Aluminiumchlorids gefunden, welche ausgezeichnete Kondensationsmittel für den vorliegenden Zweck sind und vielleicht auch in anderen Fällen wertvolle Dienste leisten können.

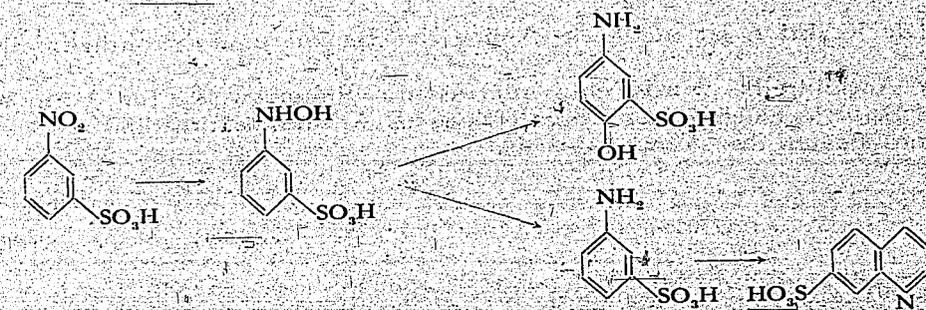


Diese Kombinationen besitzen ein außerordentliches Lösungsvermögen und gestatten die Durchführung der Carbazolierung bei Temperaturen unter 100° . Sie geben zum Teil bei leicht substituierbaren Verbindungen zu Nebenreaktionen Anlaß: bei der Verwendung von AlCl_3 -Benzoylchlorid Bildung von Ketonen, bei AlCl_3 - SO_2 Bildung von Sulfinsäuren.

In der Chinolinreihe ist die technische Ausarbeitung der Chinolin- und Chinaldinsynthese nach Skrapu bzw. Döbner-Miller bemerkenswert. Beim Gedanken an die Chinolinsynthese hat wohl jeder Chemiker die Beklemmung im Gedächtnis, mit der er als junger Praktikant an die Skrapusche Synthese heranging. Es gelingt nun aber leicht, selbst in größtem Maßstab, die Herstellung von Chinolin gleichmäßig, sicher und mit guter Ausbeute zu führen:



Die Verbesserung des Verfahrens wurde durch zwei Maßnahmen erreicht: Ersten wird als Oxydationsmittel zu allen Skrapusynthesen eine im Reaktionsmedium lösliche Nitroverbindung zugesetzt, und zwar als billigste die m-Nitrobenzolsulfosäure. Diese geht durch Reduktion über die Phenylhydroxylamin-sulfosäure in Metanilsäure bzw. das Chinolin dieser Säure oder durch Umlagerung der Hydroxylaminverbindung in 4-Aminphenol-2-sulfosäure über:

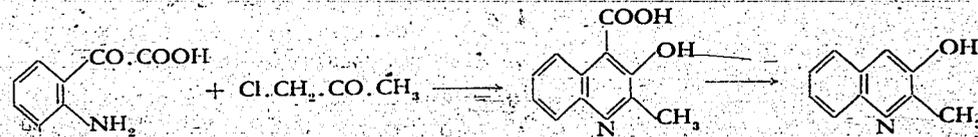


Wegen der Chinolinbildung aus der Metanilsäure muß man einen Überschuss an Glycerin einsetzen. Zweitens wird als Kondensationsmittel nicht mehr konz. Schwefelsäure genommen, sondern 55- bis 60%ige Säure, die während der Reaktion durch Abdestillieren von Wasser bis zu einer Innentemperatur von 145° konzentriert wird. Aus Anilin erhält man so 95% d. Th. an Chinolin. In analoger

Weise wird Chinaldin dargestellt, indem man in das Gemisch von 50- bis 80%iger Schwefelsäure, aromatischen Aminen und Nitrobenzolsulfosäure bei Temperaturen über 100° Crotonaldehyd eintropfen läßt.

So wurde die Synthese von Pyridinverbindungen zu einer technisch gut lenkbaren Reaktion, die auf den verschiedensten Gebieten mit gutem Erfolg angewendet wird. Fabrikatorisch wichtig sind bekanntlich die Chinaldine, welche mit Phthalsäureanhydrid zu den Chinophthalonen kondensiert und anschließend zu den Chinolingelbs sulfuriert werden.

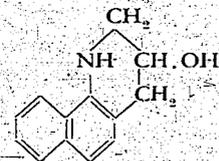
In der Reihe der Chinolingelbs wurde ein besonderer Erfolg mit der Sulfosäure des 3-Oxychinophthalons erzielt. Dieses Produkt gibt Wollfärbungen von hervorragender Lichtbeständigkeit, während die entsprechenden Verbindungen ohne Oxygruppe nur sehr mäßig lichtecht sind. Das 3-Oxychinaldin entsteht nach bekannter Reaktion aus Isatinsäure und Monochloraceton mittels Kalkmilch und anschließender Decarboxylierung der 3-Oxychinaldin-4-carbonsäure:



Die Nacharbeitung des E.P. 319 308 der British Celanese Corporation, nach welcher durch Kondensation von α -Naphthylamin mit Epichlorhydrin bei 130 bis 150° das Produkt

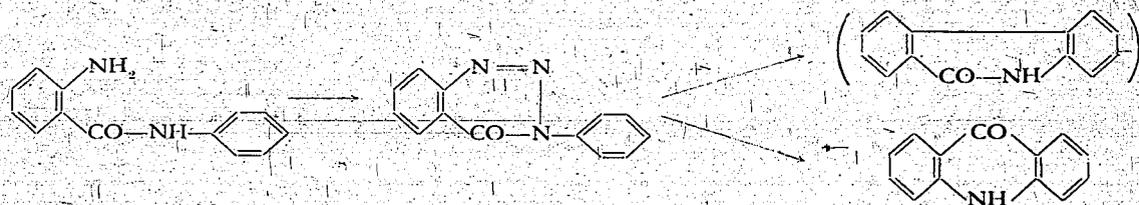


entstehen soll, hatte ein überraschendes Ergebnis. Es stellte sich heraus, daß nicht das angegebene Produkt, sondern ein hydriertes Naphthochinolin der Formel



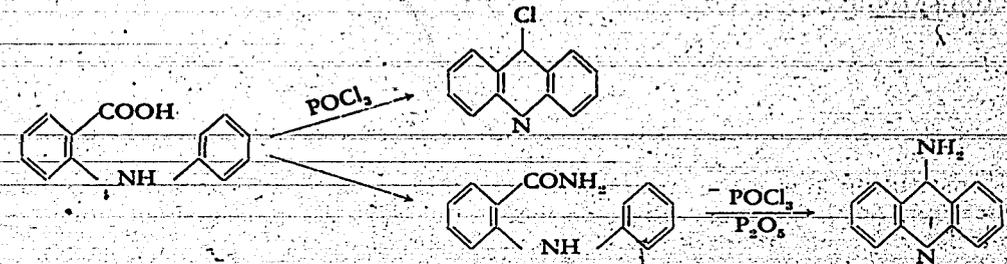
vorlag. Die Reaktion ist auf viele Amine der Benzol- und Naphthalinreihe anwendbar.

In der Acridinreihe wurde eine interessante Bildungsweise für Acridone beobachtet. Beim Versuch, das Phenanthridon aus Anthranilsäureanilid darzustellen, wurde statt dessen das Acridon erhalten:

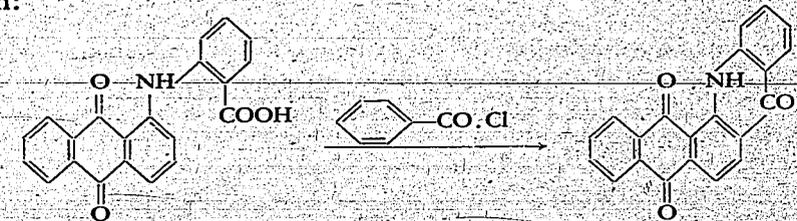


Die Diazotierung des Anthranilsäureanilids liefert die innere Diazoamidverbindung, die bei der thermischen Zersetzung nicht Phenanthridon, sondern Acridon ergibt.

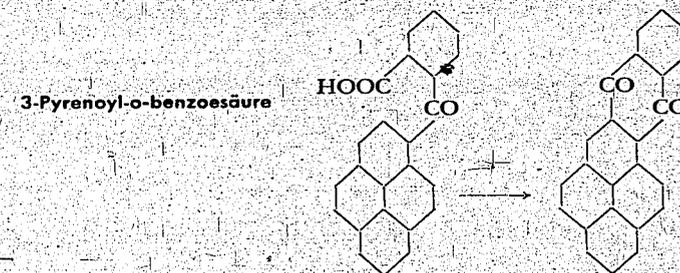
Das 9-Chlor- und das 9-Aminoacridin können aus der Diphenylamin-o-carbonsäure in einfacher Weise hergestellt werden:



Acridone sind ein wertvolles Aufbauprinzip für Küpenfarben. Der Ringschluß von Diarylamin-o-carbonsäuren läßt sich nach einer neuen Beobachtung sehr glatt durch Erhitzen der Säuren mit 1 Mol Benzoylchlorid, evtl. in Nitrobenzol, Trichlorbenzol oder Chlornaphthalin, ausführen, z. B. bei dem 1-(o-Carboxyphenylamino)-anthrachinon:

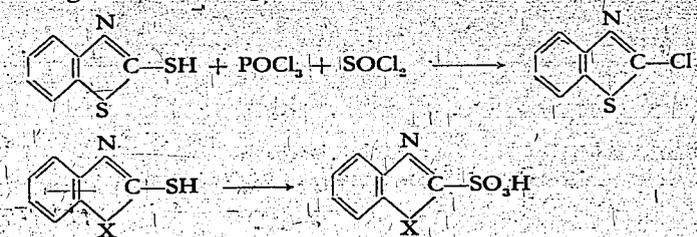


Diese außerordentlich einfache Methode ist auch in vielen anderen Fällen mit Vorteil anwendbar, wo andere Ringschlußmethoden, die unter Wasserabspaltung verlaufen, zu Nebenprodukten führen, z. B. wenn eine Aroyl-o-benzoesäure beim Ringschlußversuch mit Schwefelsäure sulfuriert wird:

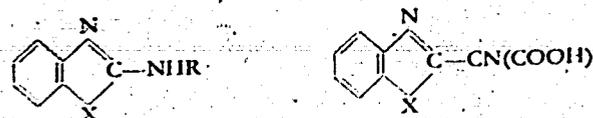


Arylenazolderivate haben als Farbstoffkomponenten und als Kautschukhilfsprodukte Bedeutung. Untersuchungen in dieser Gruppe beschäftigen sich mit der besonderen Reaktionsfähigkeit von Substituenten in der 2-Stellung.

Das Chloratom des 2-Chlor-benzothiazols, das man leicht aus Mercaptobenzothiazol mit $\text{POCl}_3 + \text{SOCl}_2$ darstellen kann, und die Sulfonsäuregruppe in den Arylenazol-2-sulfosäuren, die durch Oxydation der Mercaptane mit Hypochlorit oder aus den Halogenverbindungen mit Sulfit dargestellt werden können,



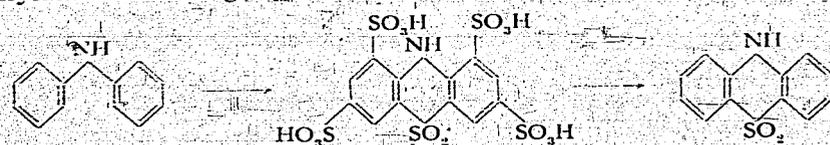
sind leicht austauschbar, und zwar die Sulfogruppe leichter als das Halogenatom. Mit Alkalien, Alkoholen, Aminen, Hydrazinen, Kaliumcyanid erhält man Kondensationsprodukte, z. B.:



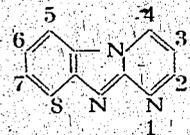
Die Konstitution der altbekannten, durch Sulfurieren von Dehydrothio-p-toluidin dargestellten Sulfonsäuren, wurde endlich aufgeklärt. Es handelt sich um die 2-Aminophenyl-6-methylbenzothiazol-7- bzw. -5-sulfosäuren:



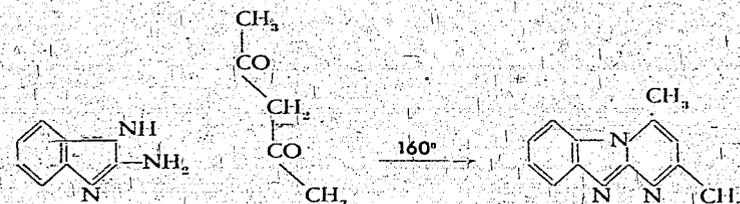
Bei der Sulfurierung von Benzidin mit rauchender Schwefelsäure bildet sich bekanntlich nach Duisberg das Benzidinsulfon. In analoger Weise erhält man durch Behandlung von Diphenylamin mit überschüssigem Oleum bei 110 bis 120° die Diphenylaminsulfon-tetrasulfosäure, die bei der Abspaltung der Sulfosäuregruppen das Diphenylaminsulfon ergibt:



Schließlich will ich noch zwei interessante neue kondensierte Heteroringsysteme erwähnen, als erstes:



dessen Derivate man durch Kondensation von 2-Amido-benzimidazol mit 1,3-Diketonen erhält:



Mit Acetylaceton erhält man die 2,4-Dimethylverbindung, aus Benzoylaceton die 2- oder 4-Methyl-4- bzw. -2-phenylverbindung, mit Acetessigeste die 2- oder 4-Methyl-4- bzw. -2-oxyverbindung. Nur eins der drei Stickstoffatome addiert Dimethylsulfat.

Das andere Produkt wurde bei der Dehydrierung von α -Benzylpyridin gefunden. Beim Überleiten des verdampften Produktes über Kupferkatalysatoren bei 580

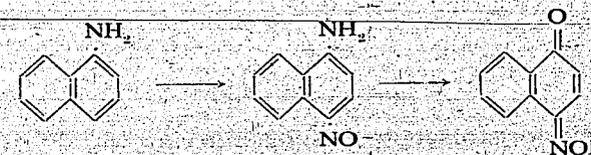
bis 600° wurde eine Substanz erhalten, der die aufgezeichnete Konstitution zugeschrieben wird:



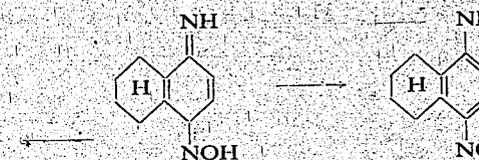
VIII.

Ich werde jetzt noch einige Arbeiten erwähnen, die sich nicht in die schon besprochenen Kapitel einfügen ließen.

Die Diazotierung von aromatischen Aminen wird im allgemeinen in wässriger Lösung ausgeführt. In manchen Fällen muß man jedoch in konz. Schwefelsäure arbeiten. Die Diazotierung wird auch hier durch die Anwesenheit von Wasser sehr beschleunigt. Versucht man nun, α -Naphthylamin in konz. Schwefelsäure (über 96%) zu diazotieren, so erhält man keine Diazoverbindung, sondern in einer Ausbeute von 80% das 4-Nitroso-1-naphthylamin, das sich als Sulfat isolieren läßt. Es hydrolysiert sehr leicht zum α -Naphthochinonmonoxim:

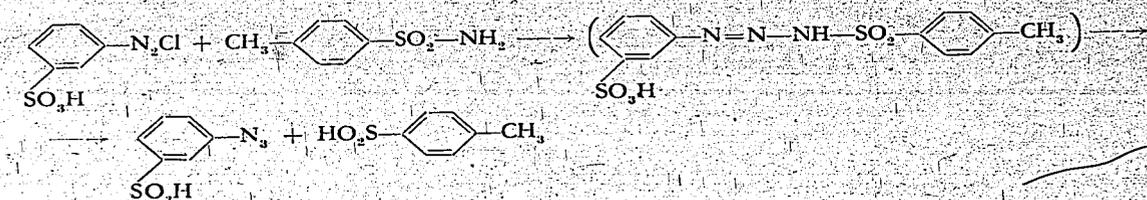


Die Reaktion ist auch auf andere aromatische Amine mit freier p-Stellung zur Aminogruppe anwendbar, die als Substituenten mindestens zwei Kohlenwasserstoffreste tragen, von denen sich einer in o-Stellung zur Aminogruppe befindet. Solche Amine sind: p-Xylidin, vic. o-Xylidin, 5-6-7-8-Tetrahydro-1-naphthylamin. Bei dem letzten Produkt ist die Isomerie zwischen Chinon-imidoxim und Nitrosoamin realisiert worden:

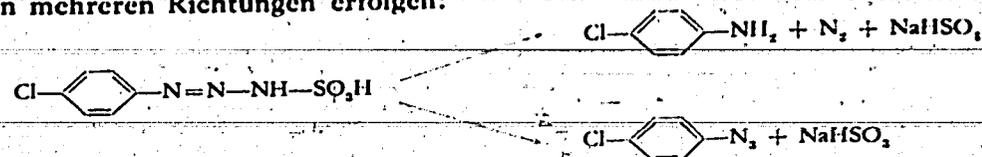


Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine führt bekanntlich zu den Diazoaminoverbindungen.

Zu interessanten neuen Ergebnissen führte die Untersuchung der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Sulfamide $R\cdot SO_2\cdot NH_2$. Bei gewöhnlicher Temperatur und einem pH von 9 bis 10 erhält man in guter Ausbeute Arylazide und sulfonsäure Salze:

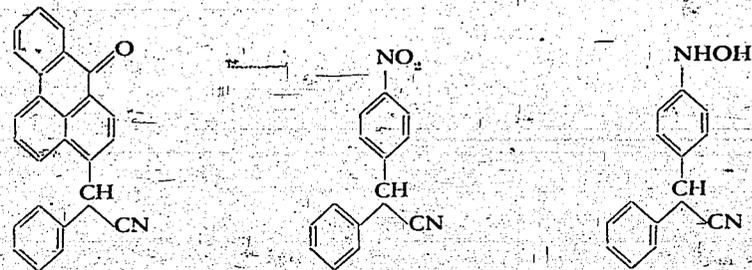


Die als Zwischenprodukt auftretende Diazomidoverbindung l\$\$sst sich nicht fassen. Im Falle der Amidosulfons\$\$ure ist die intermedi\$\$r entstehende Diazoamidoverbindung isolierbar und einige Tage haltbar. Die Zersetzung dieses Produktes kann hier in mehreren Richtungen erfolgen:



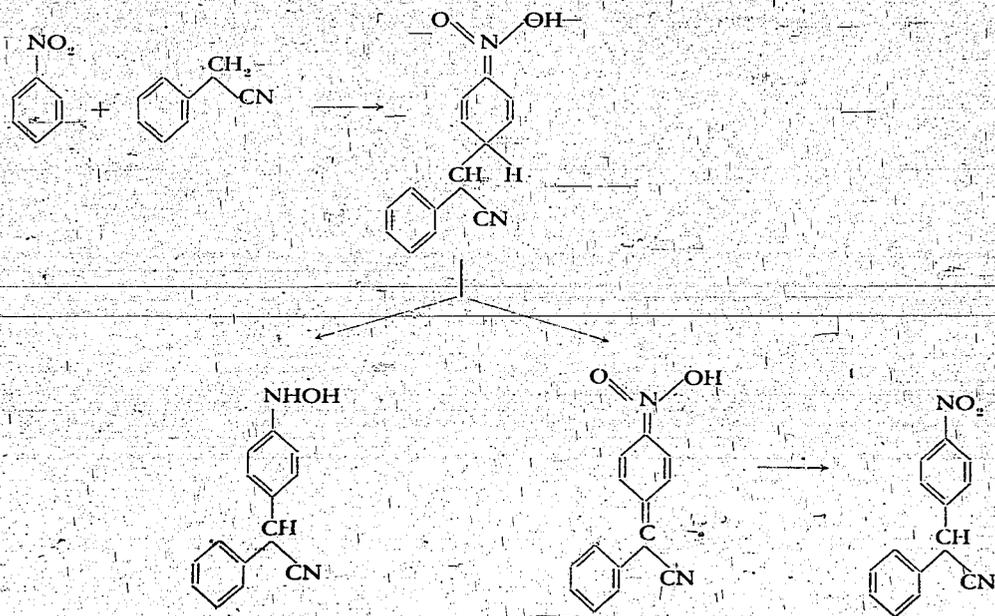
In saurem Medium erh\$\$lt man Amin, Stickstoff und Bisulfat, in alkalischer L\$\$sung Arylazid und Bisulfit.

L\$\$sst man Benzanthron oder Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumhydroxyd auf Verbindungen mit reaktionsf\$\$higer CH_2 -Gruppe einwirken, so erh\$\$lt man in \$\$berraschender Reaktion, z. B. mit Phenylacetonitril, die Reaktionsprodukte:



Die Reaktion wird in organischen L\$\$sungsmitteln, wie Pyridin, Benzol, Chlorbenzol, in Gegenwart von stark alkalischen Kondensationsmitteln, wie fein pulv. KOH, NaOH oder NaNH_2 , ausgef\$\$hrt. Man erh\$\$lt die Reaktionsprodukte in Form ihrer tiefgef\$\$rbten Alkalisalze. Statt Benzanthron oder Nitrobenzol lassen sich auch ihre Substitutionsprodukte kondensieren. Andere Verbindungen mit reaktionsf\$\$higer CH_2 -Gruppe sind z. B. Acetonitril, Malonitril, Ketone, Essigester, Succinimid.

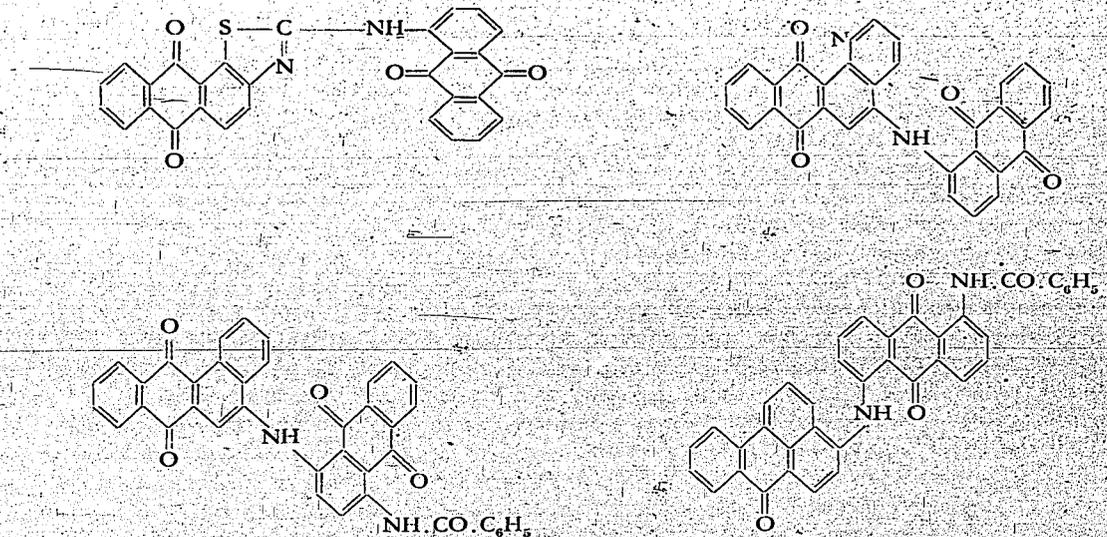
Beim Nitrobenzol ist der Reaktionsverlauf wahrscheinlich folgender:



Das Phenylacetonitril lagert sich an das Nitrobenzol zu einem Chinonderivat an, das als solches nicht best\$\$ndig ist und einer Disproportionierung unterliegt.

Die Reaktionsprodukte haben unangenehme Eigenschaften. Sie bewirken die Bildung von Ekzemen.

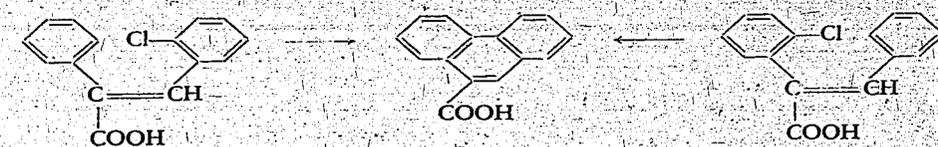
Eine andere unter der Einwirkung von Atzkali sich vollziehende neue Reaktion ist die Bildung von Diarylaminen durch Kondensation von Aminen mit kondensierten Ringketonen. Die Reaktion wurde eingehend in der Anthrachinonreihe studiert. Man l\$\$st oder suspendiert die Komponenten in Pyridin und behandelt bei gew\$\$hnlicher oder erh\$\$hter Temperatur mit pulv. Atzkali. Man erh\$\$lt die Reaktionsprodukte auch hier als tief gef\$\$rbte Alkaliverbindungen. Auf diese Weise wurden z. B. die folgenden Produkte hergestellt.



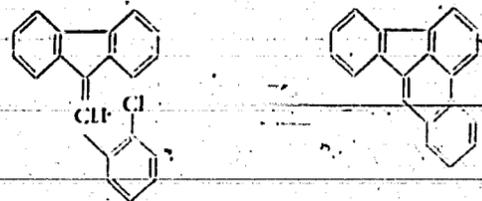
Zum Schlu\$\$ mag noch eine neue Phenanthrensynthese Erw\$\$hnung finden. Behandelt man o-Halogen-cis-stilbene in Chinolin mit Kalium- oder Natriumhydroxyd bei 150 bis 200°, so findet unter Salzs\$\$ureabspaltung die Bildung von Phenanthrenderivaten statt. Im einfachsten Fall erh\$\$lt man aus o-Chlor-cis-stilben das Phenanthren selbst.



Aus den beiden isomeren o-Chlor-cis-stilbencarbons\$\$uren bildet sich die Phenanthren-9-carbons\$\$ure.



Auch das o-Chlorbenzylfluoren reagiert in analoger Weise:



Wenn ich mir auch bewußt bin, daß vieles von dem berichteten Material fernab von den zur Zeit aktuellen Forschungsgebieten liegt, so habe ich doch die Hoffnung, daß die eine oder die andere der mitgeteilten Beobachtungen und Reaktionen Ihnen bei Ihrer Arbeit anregend und nützlich sein wird.

Anmerkungen und Schrifttum.

- [1] Franz. Pat. 714 701.
- [2] Angew. Chem. 54, 142 (1941).
- [3] Ein Teil seiner Arbeiten wurde veröffentlicht: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2739 (1931); 65, 482 (1932).
- [4] Ann. d. Chem. 244, 30 (1888).
- [5] Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1914 (1925).
- [6] Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 1196, 1994 (1893).
- [7] Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 41, 523 (1895); 29, 168 (1896).
- [8] Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 119 (1927).
- [9] Chem. Zentralbl. 1898 II, 26.
- [10] DRP. 508 395.
- [11] DRP. 236 386.
- [12] DRP. 506 839.

Neuere Ergebnisse der Farbenchemie

Siegfried Petersen, I. G. Farbenindustrie, Leverkusen.

Die Chemie der organischen Farbstoffe gehört zu den ältesten Zweigen der modernen industriellen Chemie. Die meisten der heute bestehenden chemischen Werke sind als Farbenfabriken gegründet worden; die Sammlung der chemischen Patentliteratur läuft bisher unter dem bezeichnenden, heute kaum mehr zutreffenden Namen: „Fortschritte der Teerfarbenindustrie“, und der durch diese Entwicklung herbeigeführte Ausbau der Chemie der aromatischen Verbindungen hat auch die wissenschaftliche Forschungsarbeit bis etwa zum Weltkrieg weitgehend beeinflußt.

Seit dieser Zeit sind andere Gebiete der technischen Chemie stark in den Vordergrund getreten. Durch die Entwicklung der Kohlehydrierung, der Acetylen- und Athylenchemie, des künstlichen Kautschuks und der Kunststoffe gewannen die aliphatischen Zwischenprodukte neben den aromatischen immer mehr an Bedeutung. Hinter dieser Entwicklung neuer und aussichtsreicher Gebiete traten die Probleme und Ergebnisse auf dem altbekannten Farbstoffgebiet für den Außenstehenden stark zurück.

Trotzdem ist bis in die jüngste Zeit hinein bei den großen Farbstoffproduzenten bedeutende Forschungsarbeit auch auf diesem nur äußerlich abgeschlossenen Gebiet geleistet worden. Das war schon aus rein wirtschaftlichen Gründen notwendig, da die deutsche Farbenindustrie auch unter den erschwerten Bedingungen der Zeit nach dem Weltkrieg ihre Führerstellung innehalten mußte. Zudem gab und gibt es auf dem Farbstoffgebiet eine Fülle von wissenschaftlichen und technischen Problemen. Diese erwachsen aus den Wünschen und Bedürfnissen der Praxis, die z. B. einfachere Färbeweise, klarere oder bisher fehlende Nuancen, bessere Echtheiten und auch billigere Preise von ihren Farbstoffen erwartet. Die Zeit bringt neue Färb- und Druckverfahren mit sich; vor allem ist eine interessante Wechselwirkung zwischen technischem Fortschritt und Mode auf diesem Gebiet festzustellen.

Noch wichtiger und interessanter erscheint die Tatsache, daß die Farbstoffchemie mit der Entwicklung der neuen Textilchemie Schritt halten muß. Wenn der Markt neue Fasern aufnimmt oder aufnehmen soll wie Viskose- und Kupferseide, Zellwolle, Acetatseide oder die neuen synthetischen Fasern aus Casein, Polyvinylchlorid oder Superpolyamiden (Carothers), so sollen alle diese Materialien auch anfärbbar sein, und zwar möglichst in jeder gewünschten Echtheitsstufe. Noch bedeutend schwieriger wird das Problem, wenn an den Chemiker und Coloristen die Frage herantritt, Mischungen solcher Fasern untereinander oder mit Baumwolle bzw. Wolle zu färben oder zu bedrucken. Die allgemeine technische Verwendbarkeit eines neuen Textilrohstoffes hängt — das muß klar ausgesprochen werden — unmittelbar mit seinen coloristischen Eigenschaften bzw. denen der dafür geeigneten Farbstoffe zusammen. Farbstoffchemie im modernen Sinne ist also auch Faserchemie. Sie zielt darauf hin, neue Fasern und neue Farbstoffe aufeinander abzustimmen, was sowohl von der textilen wie von der Farbstoffseite aus geschehen kann.

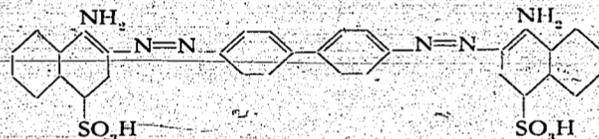
Es sei auch darauf hingewiesen, daß die moderne Entwicklung auf dem Gebiete der Lacke und Kunststoffe neue Aufgaben für den Farbstoffchemiker bereit hält. Ich glaube darum, daß ein Vortrag über die neuere Farbenchemie auch in der Zeit des Krieges und des Vierjahresplanes Interesse finden wird.

Wie betont, ergibt sich eine Fülle von Farbstoffproblemen schon daraus, daß das Anfärben der verschiedenen Textilien auf grundlegend verschiedenen physikalischen oder chemischen Gesetzen basiert.

I. Die animalischen Fasern wie Wolle, Seide und das aus Casein gewonnene Lanital binden die Farbstoffe, die saure Gruppen tragen, wahrscheinlich chemisch,

wobei der im Eiweiß gebundene (basische) Stickstoff, in untergeordnetem Maße vielleicht aber auch die -S-S-Brücken des Eiweißmoleküls eine Rolle spielen. Man kann heute wohl annehmen, daß sich im Falle der Wolle echte salzartige Verbindungen zwischen saurem Farbstoff und Fasermolekül ausbilden, wobei zweifellos auch Nebenvalenzkräfte eine Rolle spielen.

II. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei allen Cellulosefasern, den natürlichen, wie Baumwolle, Ramie, Jute, usw., und den für die Anfärbung besonders aufgeschlossenen Fasern aus regenerierter Cellulose wie Viskose, Kupferseide- und den Zellwollarten. Die für diese Materialien benötigten Farbstoffe müssen „Substantivität“ besitzen, d. h. aus neutralem bzw. alkalischem Bade auf die Faser aufziehen, wobei sicherlich keine rein chemische Bindung zur Faser eintritt. Es handelt sich vielmehr um einen rein physikochemischen (Adsorptions-) Vorgang. Man kennt heute eine große Reihe von Bauprinzipien zur Herstellung substantiver Farbstoffmoleküle: Konjugierte Doppelbindungen erhöhen die Substantivität, die Harnstoffgruppierung, gewisse Zwischenprodukte wie Dehydrothiolutidinsulfosäuren, aus den Aminonaphtholsulfosäuren, vor allem die wichtige 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure, das Naphthol-AS-Molekül, die Leukoform der Küpenfarbstoffe, sie alle bedingen oder erhöhen die Substantivität. Nach den Anschauungen von Schirm [1] wird die Eigenschaft der Substantivität durch eine Reihe (mindestens 8) konjugierter Doppelbindungen im Molekül hervorgerufen. Nach dieser Arbeitshypothese, die zweifelsohne eine Deutung für viele Fälle ermöglicht, wird beispielsweise das Kongorot folgendermaßen dargestellt (die Formel enthält nur die zur Erklärung der Substantivität wichtigen Doppelverbindungen):



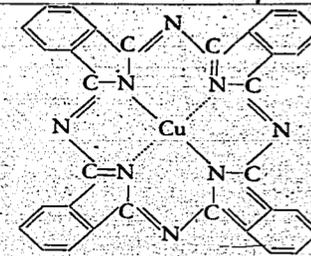
Außerdem scheint ein bestimmter kolloidaler Verteilungsgrad in der wäßrigen Lösung zusammen mit einer optimalen Molekülgröße für technisch brauchbare Farbstoffe notwendig zu sein. Für viele Fälle der substantiven Farbstoffe fehlt aber noch eine allgemein befriedigende theoretische Erklärung.

III. Fasern aus Acylcellulose folgen wiederum gänzlich anderen Färbegesetzen. In diesem Falle wird meist ein an sich wasserunlöslicher, aber in Wasser feinst verteilter Farbstoff durch die Faser sozusagen ausgeschüttelt und gelöst, so wie man etwa mit Chloroform oder Essigester ausschütteln kann. In der Tat werden die meisten Acetatseidenfarbstoffe auch von solchen Lösungsmitteln glatt gelöst. Der Färbvorgang ist also weder chemisch wie bei der Wolle, noch physikochemisch wie bei der Baumwolle, sondern als rein physikalischer Auflösungsprozeß zu erklären. Diese Verhältnisse treffen aber nur für das sogenannte Sekundärcetat zu, das durch Verseifen des zuerst gebildeten Cellulosetriacetats entsteht. Die Anfärbung dieses Cellulosetriacetats stellt ebenso wie die von Polyvinylchlorid- und anderen synthetischen Fasern ein noch weitgehend ungelöstes Problem dar.

IV. In diesen Fällen kann man sich prinzipiell dadurch helfen, daß man Farbstoffe bzw. Farbstoffpigmente der Spinnmasse zusetzt, also einspinn, und so von vornherein einen farbigen Faden erzeugt. Selbst Glasfäden, die man natürlich nicht nachträglich färben kann, lassen sich so in allen Farben herstellen. Diese an sich einleuchtende und moderne Methode wird aber den Anforderungen der Praxis nicht gerecht, da man so nur gewisse Stapelnuancen herstellen kann, nicht aber jeden modischen Ton und jedes modische Muster, das gerade vom Käufer gefordert wird. Die Echtheit eines eingesponnenen Pigmentes ist natürlich meist hervorragend.

„Doch erwachsen auch hier dem Farbstoffchemiker Probleme, da sich diese Farbstoffe in der Faser nicht in ausgebildeten Kristallen abscheiden dürfen, die durch ihre scharfen Kanten den Faden „zerschneiden“ und darum in seinen Festigkeitseigenschaften schädigen würden.“

Die Arbeitsweise des modernen Farbstoffchemikers bringe ich Ihnen vielleicht am besten an einem aktuellen Beispiel nahe: Durch die schönen Arbeiten der Imperial Chemical Industry zusammen mit Lindstead, war das Molekül des blauen Phthalocyanins [2] gegeben.



Es handelt sich um einen klaren, hoch lichtechten Farbstoff, der als Pigment vorliegt und in dieser Form nur als Farbstoff im graphischen Gewerbe, in der Papierdruckerei usw. verwendbar ist. Der Kunst des Farbstoffchemikers bleibt es vorbehalten, durch geeignete Variation des Moleküls diesen neuen Farbstofftyp für andere coloristische Verwendungszwecke zugänglich zu machen.

Die einfachste Umwandlung besteht in einer Sulfierung des Moleküls in Oleum [3], wobei man so verfährt, daß etwa zwei Sulfogruppen in das Molekül eintreten. Diese Disulfosäure — und nur sie — zeigt nämlich eine gewisse Substantivität für Cellulosefasern und kann wie ein normaler substantiver Farbstoff aus schwach alkalischem Bade ausgefärbt werden.

Größere Möglichkeiten bot aber die Umsetzung von Kupfer-phthalocyanin mit Chlorsulfonsäure, wobei vier SO_2Cl -Gruppen aufgenommen werden, die nun ihrerseits zu allen möglichen Reaktionen befähigt sind [4]:

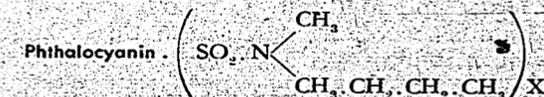
a) Amine mit Sulfogruppen wie Taurin bilden Farbstoffe, die trotz ihres großen Molekulargewichtes auf Wolle wie saure Farbstoffe aufziehen.

Typ: Phthalocyanin $(\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H})_4$

b) Polyamine mit sekundären Aminogruppe ergeben „basische“ Farbstoffe, die zum Färben, z. B. von gebeizter Baumwolle, geeignet sind.

Typ: Phthalocyanin $(\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_4$

c) Mit geeigneten länger-kettigen Aminen gelangt man zu technisch wichtigen, in organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Lackfarbstoffen etwa vom Typ



Solche Farbstoffe können auch so abgewandelt werden, daß sie sich zum Einspinnen in Acetatseide eignen.

Mit dieser Reaktionsfolge ist aufgezeigt, wie durch verhältnismäßig einfache chemische Umformung ein an sich noch nicht brauchbarer neuer Farbstoff für alle möglichen technischen Zwecke ausgebildet wird.

Daneben läuft das Bestreben, durch tiefgreifende Abwandlung des Moleküls eine größere Anzahl von Nuancen zu erhalten. Das blaue Phthalocyanin wird beispielsweise durch weitgehende Chlorierung in einen grünen Farbstoff umgewandelt. Gleichfalls zu wertvollen grünen Produkten gelangt man, wenn man statt Phthalsäure substituierte Phthalsäuren wie beispielsweise Diphenyl-3,4-dicarbon-säure als Ausgangsmaterial verwendet. Man erhält ein Tetraphenylphthalocyanin, das seinerseits ähnlichen Umwandlungen zu substantiven, sauren, basischen oder Lackfarbstoffen unterzogen werden kann.

Zu dem Aufgabenkreis des technischen Chemikers gehörte in diesem Zusammen-hang endlich die Ausarbeitung einer einfachen und billigen Darstellungsweise für das Phthalocyanin. Diese fand sich, indem man die als Ausgangsmaterial dienenden o-Dicarbon-säuren mit Kupferchlorür, Harnstoff und Ammonmolybdat in Gegenwart von Borsäure als Katalysator verschmolz.

Die Fülle des Materials auf dem Farbstoffgebiet zwingt mich dazu, nur einige interessante Probleme herauszugreifen. Dabei werden vor allem zwei Punkte stärker berücksichtigt werden: 1. Von den verschiedenen Farbstoffgruppen werde ich die Azofarbstoffe stärker berücksichtigen als die übrigen Klassen; es wird vielleicht an anderer Stelle Gelegenheit sein, das Gebiet der Küpenfarben im Zu-sammenhang darzustellen. 2. Es soll gezeigt werden, wie es immer wieder das Be-streben des modernen Farbstoffchemikers ist, seine Farbstoffe in möglichst leicht löslicher Form auf das zu färbende Material aufzubringen und dort in möglichst unlöslicher Form zu verankern, um auf diese Weise hohe Echtheiten zu erzielen.

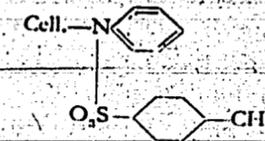
Salzbildung.

Zu diesem Zweck bedient man sich oftmals der an sich einfachen Reaktion der Salzbildung, die in den verschiedensten Ausführungsformen für die Farbstoffchemie Bedeutung gewonnen hat. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Anfärbung von Wolle mit sauren Farbstoffen auf Salzbildung beruht. Da nun bekanntlich heute das Mischen von Wolle und Cellulosefasern in Form von Zellwolle eine große Rolle spielt, so erhebt sich die Forderung, die beiden gemischten Faser-arten gleichzeitig und möglichst einbadig zu färben. Enthält nun die Cellulosefaser gleichfalls basische Gruppen, so muß auch sie zur Salzbildung befähigt und mit sauren, nicht substantiven Farbstoffen (vom Typ des Orange II), anfärbbar werden. Das Problem kann tatsächlich derart bis zu einem gewissen Umfang gelöst werden; diese Arbeitsrichtung wird unter dem Begriff der Animalisierung zusammengefaßt.

Dabei kann man auf zwei grundlegend verschiedene Weisen vorgehen: entweder so, daß man in das Cellulosemolekül selbst basische Gruppen einführt, oder so, daß man basische Fremdkörper auf der Faser erzeugt oder in dieselbe einspinnt. Der ersten Arbeitsrichtung sind dadurch Grenzen gesetzt, daß das Cellulose-molekül für technisch-chemische Reaktionen nur bedingt zugänglich ist, wenn es nicht Schaden leiden soll. Erwähnt sei als Beispiel dieser Art die Veresterung von Cellulose mit p-Toluolsulfosäure zu dem für Farbstoffe fast gänzlich unanfärb-baren Immungarn, das sich aber nun weiterhin mit Ammoniak und Aminen umsetzen läßt [5], wobei der Toluolsulforest abgespalten wird und der basische Rest in das Cellulosemolekül eintritt.



Auch tertiäre Basen reagieren, merkwürdigerweise mit dem Immungarn, wobei man den Vorgang etwa im Sinne der nachfolgenden Formulierung erklären kann:



Interessant erscheint weiterhin ein stickstoffhaltiges Cellulosederivat, das zwar keine freien basischen Gruppen zu enthalten scheint, aber trotzdem der Cellulose-faser starke Affinität für saure Farbstoffe verleiht. Es ist das Einwirkungsprodukt von Halogencyan auf Alkalicellulose [6]. Technische Bedeutung kommt diesem Verfahren aber bisher nicht zu, da bei chemischen Reaktionen zu leicht ein uner-wünschter Abbau der Cellulose erfolgt, und außerdem wäre es sehr unwirtschaftlich, wenn man das gesamte Textilmaterial einer chemischen Umwandlung unter-ziehen würde.

Wenden wir uns nun der zweiten Möglichkeit der Animalisierung, dem Ein-spinnen basischer Verbindungen, zu, so ist der an sich am nächsten liegende Ge-danke der, Eiweißbruchstücke [7], z. B. Hydrolysate einzuspinnen, um die Cellulose wollähnlicher zu machen. In der Tat hat es nicht an solchen Versuchen gefehlt; es sei beispielsweise an die in jüngerer Zeit veröffentlichten Arbeiten über die Verwendung von Fischeiweiß [8] erinnert. Um das Eiweiß fester in der Faser zu verankern, wird es mit Formaldehyd-, Ammonsalz- oder Zinkchloridlösungen nach-behandelt.

Günstigere Ergebnisse erzielt man aber, wenn man synthetische hochmolekulare Verbindungen einspinnt (oder auch mit ihnen die Faser nachbehandelt). Im Rahmen dieses Referates können nur einige Typen derartiger Verbindungen aufgezählt wer-den: z. B. Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, von Chlorparaffinen mit Aminen, Harze vom Bakelittyp, die basischen Gruppen einpolymerisiert ent-halten, Kondensations- oder Polymerisationsprodukte auf Grundlage von Äthylen-imin und viele, viele andere [9]. Ihnen ist allen gemeinsam, daß sie basischen Stick-stoff enthalten, der mit dem Farbstoff salzartig zu reagieren vermag. In der Tat sieht man bei mikroskopischer Betrachtung eines derart animalisierten und gefärbten Fadens, daß sich der Farbstoff nicht gleichmäßig verteilt, sondern an den Stellen haftet, an denen das eingesponnene Animalisiermittel abgelagert ist. Die technische Lösung der Frage der Anfärbung von Zellwolle mit sauren Farbstoffen ist sehr schwierig, da der Praktiker nicht nur fasergleiche Anfärbung mit der Wolle, sondern auch vergleichbare Echtheiten verlangt.

Ein zweites Kapitel der Salzbildung in der modernen Farbenchemie befaßt sich nicht mit den sauren, sondern mit den substantiven Farbstoffen. Es sind die so- genannten echtheitsverbessernden Substanzen für substantive Farbstoffe, im fol-genden mit dem I.G.-Namen kurz Solidogene genannt. Wie schon ausgeführt wurde, beruht die Färbung von Cellulosefasern mit substantiven Farbstoffen auf einer an sich lockeren neervalenten Bindung zwischen Farbstoffmolekül und Faser. Es ist darum verständlich, daß diese wasserlöslichen Produkte vom Typ des bekannten Kongorots nur sehr mäßige Naßecktheiten besitzen. Sie „bluten aus“, wie der Fachmann sich ausdrückt.

Es wurde nun gefunden, daß die Carbon- oder Sulfonsäuregruppen derartiger Farbstoffe nach dem Ausfärben auf der Faser durch eine Nachbehandlung mit der wäßrigen Lösung geeigneter basischer Verbindungen — eben der Solidogene — zu schwerlöslichen Salzen umgesetzt werden können, wodurch die Echtheiten einer substantiven Färbung erheblich verbessert werden. Die Bildung des schwer lös-lichen Farbstoffsalzes läßt sich ohne weiteres in Substanz nachweisen, da die

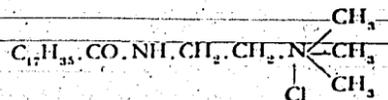
Lösung eines „Solidogens“ auf die Lösung des substantiven Farbstoffes sofort fällend wirkt. Es hat sich gezeigt, daß die Umsetzung zwischen anionenaktivem Farbstoff und höhermolekularen Kationen dem stöchiometrischen Gesetz folgt.



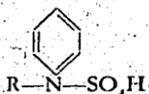
Als höhermolekulare wasserlösliche Basen seien beispielsweise genannt die Salze von Monoacylderivaten des Äthylendiamins [10]



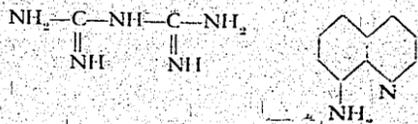
Besser wirken quartäre Verbindungen [11] mit höherem Molekulargewicht wie z. B.



oder



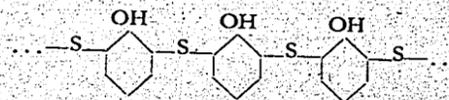
Des Interesses halber sei erwähnt, daß auch Sulfonium- und Phosphoniumverbindungen für den gleichen Zweck geeignet sind. Besitzt ein Solidogen mehrere salzbildende Gruppen, so vermag es mehrere saure Gruppen des nachzubehandelnden Farbstoffes abzusättigen, dadurch wird auf der Faser eine „Vernetzung“ hervorgerufen, die sich in einer noch beachtlicheren Echtheitssteigerung äußert [12]. In wie weit man die Eigenschaften von substantiven Farbstoffen nach diesem Prinzip beeinflussen kann, zeigen neuartige echtheitsverbessernde Mittel, die basische Verbindungen mit komplex gebundenem Metall darstellen. Solche Mittel vermögen nämlich unter Umständen sogar die geringe Lichtechtheit von substantiven Farbstoffen zu verbessern. Als Typ seien erwähnt die als Salze löslichen Kupferkomplexe von Biguanid und gewissen Chinolinderivaten, wie z. B. 8-Amino-chinolin [13].



Es erhebt sich vielleicht die Frage, warum man sich überhaupt im Zeitalter der Indanthrenfarbstoffe mit der Echtheitsverbesserung von an sich unechten Farbstoffen beschäftigt. Der billige Preis, die ganz einfache Färbeweise und gegebenenfalls auch die Nuance solcher Farbstoffe verlockt dazu. Das sei an einem dritten Beispiel der Salzbildung nachgewiesen (das übrigens zeitlich vor der Solidogenwirkung bekannt wurde): In diesem Fall ist der basische Anteil der Farbstoff; es handelt sich um die bekanntlich vollkommen lichtunechten Triphenylmethanfarben vom Typ des Malachitgrüns, die aber sehr klar und leuchtend sind. Die zur Nachbehandlung im Sinne der Solidogen verwendete Verbindung muß nun folgerichtig eine höhermolekulare Säure sein. Unter den rein anorganischen Heteropolysäuren fanden sich gewisse Verbindungen — sie enthalten Phosphor, Molybdän und Wolfram [14] — $(3 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18 [\text{W}_6\text{O}_3 + \text{Mo}_6\text{O}_3])$ reduziert mit Natriumbisulfit) die allem wesentlich besserer Lichtechtheit liefern. Die Salzbildung kann auf der Cellulosefaser oder in Substanz geschehen. Im letzteren Fall erhält man für den Papierdruck und die Lackindustrie Pigmente von bis dahin nicht gekannter Klarheit

und Lichtechtheit. Es sei betont, daß die theoretische Erklärung — zumal für die Lichtechtheitsbeeinflussung — bisher noch nicht gefunden wurde.

In diesem Zusammenhang sei noch ein moderneres Färbeverfahren erwähnt, das im weiteren Sinne auch unter das Kapitel „Salzbildung“ gerechnet werden kann. Bekanntlich färbt man basische Farbstoffe auf Baumwolle mit Hilfe einer Vorbeize, die früher meist mit Tannin und Brechweinstein hergestellt wurde. Es gelang später, synthetische Beizen aufzubauen, die substantiv auf die Cellulosefaser aufziehen und mit Hilfe ihrer sauren Gruppen die Auffärbung basischer Farbstoffe ermöglichen. Dabei handelt es sich um fast farblose geschwefelte Phenole [15], die durch Erhitzen von Phenolnatrium mit Schwefel in Wasser erhältlich sind. Sie stehen also in gewisser Weise den Schwefelfarben nahe, besitzen wie diese Substantivität, brauchen aber zum Aufbringen auf die Faser nicht reduziert zu werden und haben als solche keinen Farbstoffcharakter. Als Modell solcher schwefelhaltigen substantiven Beizen diene folgende Formel:



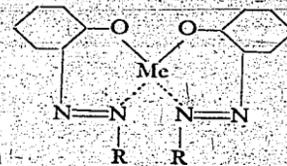
Der saure Charakter dieser Körper verleiht der Cellulosefaser Affinität zu basischen Farben, wobei die Polyoxyverbindung natürlich genau wie das Tannin auch zur Bildung von nebervalent aufgebauten organischen Komplexen geneigt ist.

Bei den oben erwähnten salzartigen Verbindungen zwischen Heteropolysäuren und basischen Farbstoffen bewegten wir uns schon auf dem Gebiet der Pigment- und Lackfarbstoffe. Es sei nun gezeigt, daß die Salzbildung nicht nur dazu geeignet ist, wasserunlösliche Farbstoffpigmente zu erzeugen. Die Umsetzung von Farbstoffen, vor allem von solchen mit sauren Gruppen, mit „organophilen“ Basen [16] verändert nicht nur ihre Löslichkeitseigenschaften in Wasser, sondern ruft auch eine bis dahin nicht vorhandene Löslichkeit in organischen, also Lacklösungsmitteln, hervor. Das ist für das Anfärben von Lacken und Kunststoffen von ausschlaggebender Bedeutung. Man kann so beispielsweise aus einem wasserlöslichen sauren Wollfarbstoff durch Umsetzung mit Tolybiguanid einen in Butylacetat oder Aceton gut löslichen Lackfarbstoff machen.

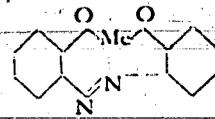
Metallkomplexe.

Die Bedeutung der Chemie der komplexen Schwermetallverbindungen für die Entwicklung der Teerfarbenindustrie ist lange bekannt, gehört aber zu den Zweigen dieses Gebietes, die bis in die jüngste Zeit intensiv bearbeitet wurden. Von den vielen zur Komplexbildung geeigneten Metallen spielen aber merkwürdigerweise nur zwei eine bedeutende Rolle, obgleich die anderen nicht weniger eifrig studiert wurden, und zwar benutzt man das Chrom für Wollfarben und das Kupfer hauptsächlich für Baumwollfarben. In beiden Fällen erreicht man eine wesentliche Steigerung der Echtheitseigenschaften.

Durch die Arbeiten von Pfeiffer ist die Bedeutung von Nebervalenzringen mit komplexen Metallatomen klargestellt worden [17]. Nach Pfeiffer bildet schon ein Mono-oxazofarbstoff solch einen Nebervalenzring.

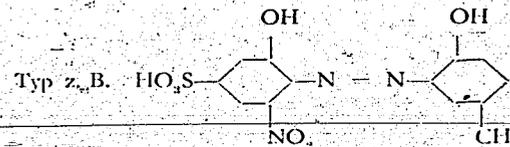


Für die Bedürfnisse der praktischen Färberei sind solche Komplexe aber zu instabil. Es müssen vielmehr orthoständig zur Azogruppe oder auch Azomethingruppe zwei metallkomplex-bindende Gruppen vorhanden sein. Die Formulierung im Falle der o-Dioxyverbindungen gestaltet sich dann wie folgt:



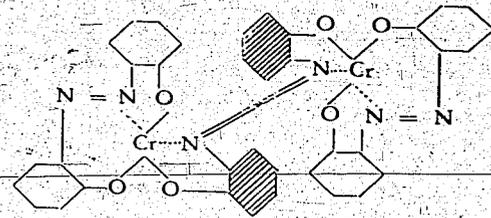
Es liegen also zwei ortho-kondensierte Nebervalenzringe vor, die eine wesentlich größere Stabilität solcher Komplexverbindungen hervorrufen.

Aus obenstehender Formel geht hervor, daß das Metall koordinativ 3-zählig mit dem Farbstoff verknüpft ist. Betrachten wir nun die Wollchromfarbstoffe, so kann das komplex gebundene Metall noch drei weitere Nebervalenzen betätigen. Daraus ergeben sich verschiedene Möglichkeiten. Man kann bekanntlich einen solchen Chromlack auf der Faser erzeugen:



In diesem Fall wird der Farbstoff nicht nur salzartig durch die SO_3H -Gruppe mit der Wolle verknüpft, sondern das komplex eingebaute Metall wird auch, da es noch freie Nebervalenzen besitzt, mit basischen Resten der Wolle reagieren. Damit wird der Farbstoff sehr fest auf der Faser verankert und zeigt sehr gute Naßechtheiten.

Stellt man dagegen solche Chromkomplexe in Substanz her, so lassen sich nicht nur Verbindungen denken, die Metall und Farbstoff im Verhältnis 1:1 besitzen, sondern auch solche im Verhältnis 2:3, z. B. schematisch:



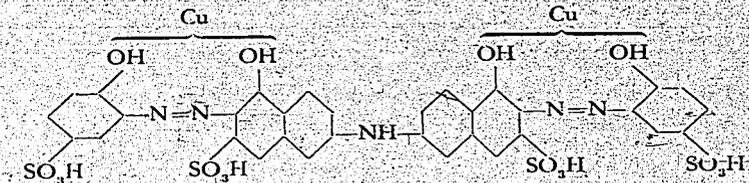
Im ersten Falle bleiben noch drei Nebervalenzen des Chroms frei (s. oben), im zweiten nur je eine, die durch basische Reste oder Wasser abgesättigt werden können. Man versteht leicht, daß auf diesem Prinzip dem Farbstoffchemiker die Möglichkeit geboten wird, auch gemischte Komplexe herzustellen aus verschiedenen komplexbildenden Substanzen. Auch spielen Farbstoffkomplexe, die Basen wie Pyridin, Aminosäuren u. a. nebervalent enthalten, eine Rolle. Aus dieser systematischen Untersuchung von Komplexverbindungen erwuchs eine Fülle wichtiger Farbstoffe, hauptsächlich die sogenannten Palatinechtfarbstoffe. Diese ersparen dem Färber das Nachbehandeln seiner gefärbten Wollfaser mit Chromsalzen. Er bekommt den in Substanz hergestellten Chromkomplex, der aber jeweils so aufgebaut ist, daß auch er noch nebervalent mit der Eiweißfaser zu reagieren vermag. Und so erhält man einbadig nach einfacher Färbeweise Färbungen mit beachtlichen Echtheitseigenschaften.

Allerdings kann man mit derartigen in Substanz hergestellten Chromkomplexen nur schwer gleichmäßige, oder, wie der Fachmann sagt, egale Färbungen bekommen, es sei denn, daß man in Gegenwart so hoher Mengen an Schwefelsäure färbt, daß Faserschädigung eintritt. Erst durch die Schaffung geeigneter Färbereihilfsmittel wurde dieses Problem befriedigend gelöst. Ich erwähne als Beispiel das Einwirkungsprodukt von 20 Mol Äthylenoxyd auf einen Fettalkohol wie Oktadecylalkohol oder Oleylalkohol [18]. Man setzt diese Mittel dem Färbebade zu und erzielt, auch bei Anwendung geringerer Säuremengen, gleichmäßige Färbungen.

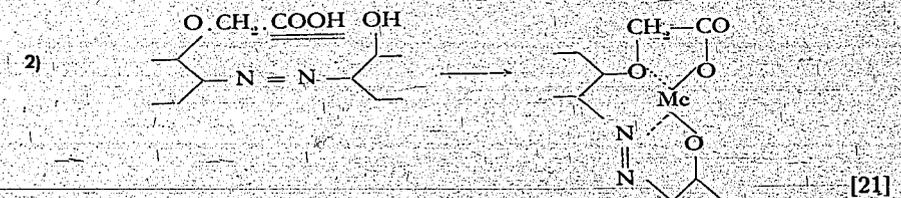
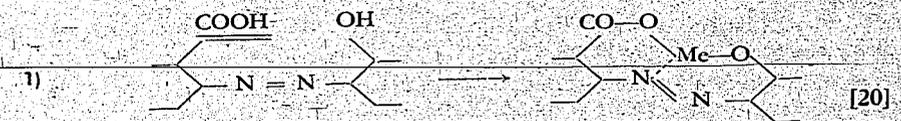
Es sei nur kurz erwähnt, daß neben den Metallisierungen, an denen die Azo- oder Azomethingruppe nebervalent beteiligt ist, in der neueren Farbchemie auch die Salicylsäuregruppierung und die Gruppierung des 8-Oxychinolins ihre Bedeutung als metallkomplexbindende Gruppen behalten haben



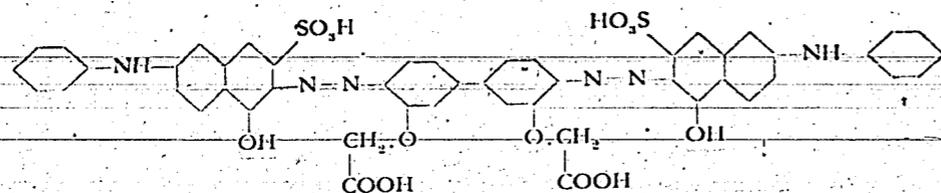
Für alle Cellulosefasern spielt nun, wie erwähnt, das Kupfer als Komplexmetall eine überragende Rolle. Es hat ganz allgemein die Eigenschaft, in Farbstoffen eingebaut, deren Lichtechtheit wesentlich zu steigern, worin es merkwürdigerweise von keinem anderen Metall erreicht wird. Auch in diesem Falle können die Metallkomplexe z. B. von substantiven Farbstoffen sowohl in Substanz wie auf der Faser erzeugt werden. Da jedoch bei der Cellulose eine Nebervalenzbindung nicht so wie bei der Wolle möglich ist, werden die in Substanz hergestellten Produkte [19] keine besonderen Naßechtheiten aufweisen. Typ eines solchen direkt färbenden Baumwollfarbstoffes:



Nimmt man die Metallisierung auf der Faser durch sogenanntes „Nachkupfern“ vor, so baut man den Farbstoff im allgemeinen so auf, daß dabei löslich machende Gruppen verschwinden. Solche, zum Teil erst in neuester Zeit aufgefundenen Konfigurationen zeigt nachfolgende Tabelle.

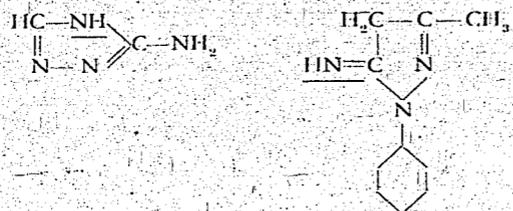


Im ersten Falle verschwindet die löslichmachende Carboxylgruppe, im zweiten die Oxyessigsäuregruppierung, im dritten das saure H-Atom an einem Heterocyclen, wie beispielsweise Aminotriazol, das gleichfalls löslichmachenden Charakter besitzt. Die neu aufgefundene Gruppierung 2 erhielt in kurzer Zeit ziemlich Bedeutung, weil es so erstmalig möglich war, sehr klare Kupferkomplexe aufzubauen. Als Modell sei ein Farbstoff der Benzidinreihe aufgeführt [21],



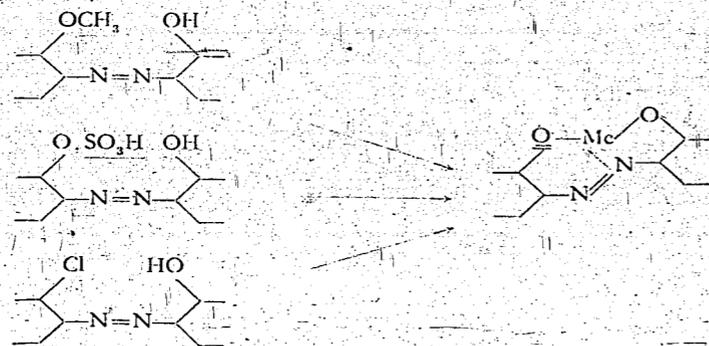
der im Aufbau den ältesten Farbstoffen dieser Klasse entspricht, aber als Kupferlack in seinen Echtheiten bei einfachster Färbeweise wesentlich höheren Ansprüchen genügt.

Die in der obigen Tabelle unter 3 angegebene Konfiguration führte in die Chemie der komplexen Azofarbstoffe ebenfalls neue Zwischenprodukte ein, die bisher nicht verwendet wurden, nämlich die heterocyclischen Verbindungen. Der Rahmen der reinen aromatischen Chemie wird damit gesprengt. Als Beispiele seien erwähnt das Aminotriazol [22] und seine Derivate als Diazotierungscomponenten und das 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol [23] als Kupplungskomponente.



Letzteres entspricht mit seiner aktiven, zur Kupplung befähigten Methylengruppe dem lange bekannten 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, vermag aber noch stabilere Komplexe zu bilden.

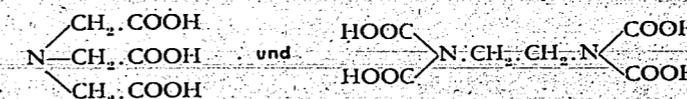
Das genauere Studium der Metallisierung von Farbstoffen hat zu einer überraschenden Feststellung geführt, über die kurz berichtet werden soll. Unter der Einwirkung von Metall werden in manchen Fällen Substituenten o-ständig zur Azobrücke umgewandelt [24], so daß sich ein Metallkomplex ausbilden kann, z. B.



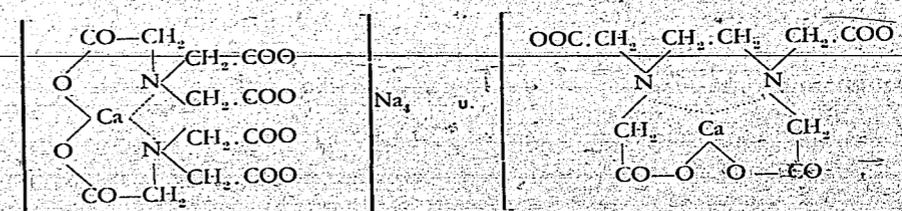
Diese Methode wird technisch in den Fällen angewendet, bei denen z. B. das direkte Kuppeln der trägen Diazoniumverbindungen aus 1,2-Aminophenolen Schwierigkeiten macht.

Endlich sei in diesem Zusammenhang auch auf ein anderes modernes Gebiet der Metallkomplexchemie hingewiesen. Alles Färben von Textilien erfolgt aus Wasser. Die Härtebildner des gewöhnlichen Wassers können nun gegebenenfalls sehr störend wirken, da sie mit Farbstoffen schwerlösliche Salze bilden oder sich auf der Faser absetzen. Es gelingt nun mit neuen organischen Verbindungen, die Erdalkalimetalle und das Magnesium komplexchemisch abzufangen und in Lösung zu halten.

Solche Verbindungen sind z. B. [25, 26]



bzw. ihre Calciumkomplexe



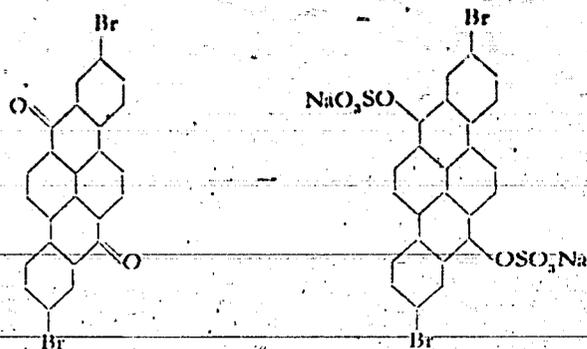
Diese Verbindungen haben neben den höheren Meta- und Pyrophosphaten, die ebenfalls komplexe Erdalkaliverbindungen zu bilden vermögen, als Färbereihilfsprodukte große Bedeutung erlangt.

Unlösliche Farbstoffe auf der Faser.

Wie sich aus den vorhergehenden Abschnitten über „Salzbildung“ und „Komplexchemie“ ergibt, besteht das Hauptbestreben der modernen Farbstoffchemie darin, unlösliche und damit echte Farbstoffe auf der Faser zu erzeugen. Es gibt nun eine ganze Reihe von weiteren Verfahren zur Erreichung des gleichen Zieles. Erwähnt seien die altbekannten Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe, sowie der Indigo und die Schwefelfarben, deren reduzierte lösliche Form auf die Faser aufgebracht und durch Oxydation in das unlösliche Pigment zurückgeführt wird. Ein anderes Verfahren stellt die Bildung der Naphthol-AS-Pigmente, also unlöslicher Azofarbstoffe, auf der Faser dar.

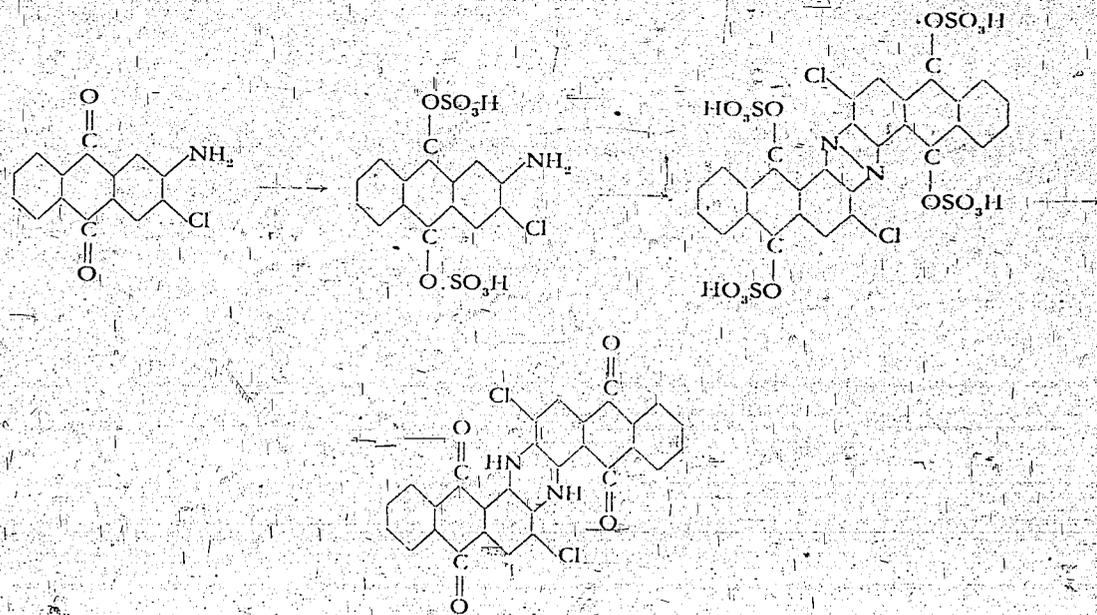
In dieser Übersicht seien nun einige neue Methoden erwähnt, die neue, technisch wichtige Variationen dieses alten Farbstoffproblems darstellen.

Auf dem Gebiet der Küpenfarben ging man schon vor längerer Zeit dazu über, die reduzierte Stufe in einer „stabilisierten Form“ herzustellen. Man wählte dazu die Schwefelsäureester der verküpten Produkte. Die Veresterung wird in Pyridin mit Chlorsulfonsäure [27] vorgenommen. Später wurde gefunden, daß man die Küpenfarbstoffe selbst in Gegenwart von Metallen wie Cu-Pulver in Pyridin-SO₃ [28] gleichzeitig reduzieren und verestern kann.



Derartige Leukoschwefelsäureester kommen unter dem Namen „Indigosole“ oder „Anthrasole“ in den Handel. Sie werden als solche auf die Faser gebracht. Die Überführung in den Küpenfarbstoff erfolgt auf der Faser durch ein saures Bad, dem gleichzeitig Oxydationsmittel wie z. B. Natriumnitrit zugesetzt wird. Der Fortschritt für Druckerei und Färberei besteht darin, daß dem Färber die Operation des Verküpens abgenommen wird. Außerdem dringen die so löslich gemachten Farbstoffe besser in das zu färbende Gewebe ein und liefern deshalb gleichmäßige Färbungen.

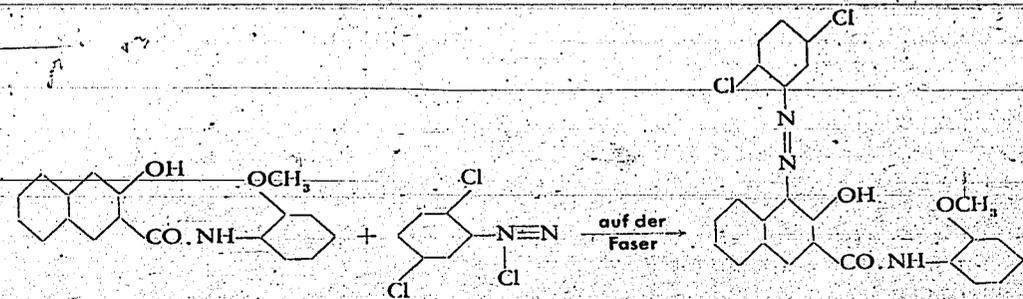
Es ist in manchen Fällen schwierig, die Leukoester von Küpenfarbstoffen herzustellen, und gerade bei dem wichtigen Dichlor-indanthrenblau ist das auf direktem Wege nicht einfach. Man half sich nach einer sehr eleganten indirekten Methode, indem aus dem 2-Amino-3-chloranthraquinon der entsprechende Leukoester hergestellt wurde und dieser erst zum Tetraester des Indanthrenblaus in alkalischer Lösung oxydiert wurde [29].



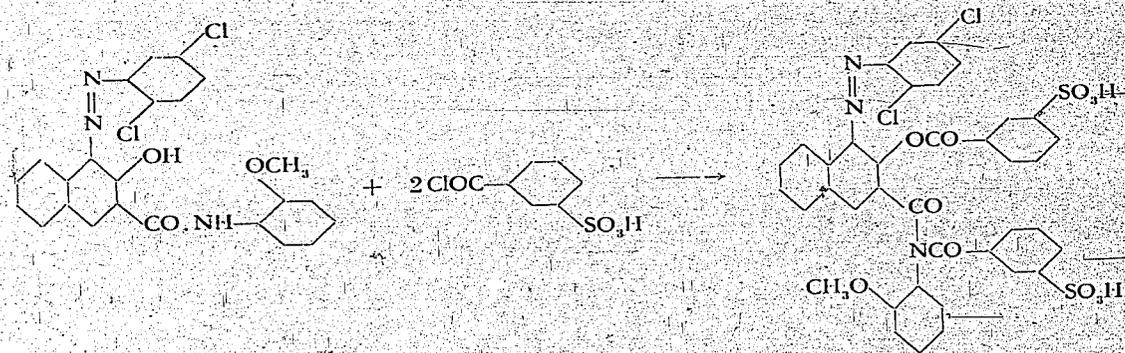
Weiterhin ist es interessant, daß es möglich ist, die Leukoschwefelsäureester von Aminoanthraquinonen zu diazotieren und in Azofarbstoffe einzubauen, ohne

daß bei der vorsichtigen Diazotierung Spaltung und Rückoxydation des Esters eintritt [30].

Auf einem ähnlichen Prinzip wie dem der Indigosole beruht ein neues Verfahren der Schweizer Farbstoff-Fabriken, um die ebenfalls sehr echten Naphthol-AS-Pigmente löslich zu machen. Diese werden für gewöhnlich derart auf der Faser erzeugt, daß man das sog. „Naphthol“ zuerst auf dem Gewebe aufbringt und dann mit geeigneten Diazoniumverbindungen entwickelt.



Man kann nun das in Substanz hergestellte Pigment, das als solches zum Färben von Textilien nicht mehr geeignet ist, in eine lösliche und damit für die Textildruckerei brauchbare Form überführen, wenn man es mit Benzoesäure-sulfochlorid in Pyridin umsetzt. Das Säurechlorid reagiert in diesem Falle als Benzoylchlorid-sulfosäure und tritt zweimal in das Molekül ein [31].

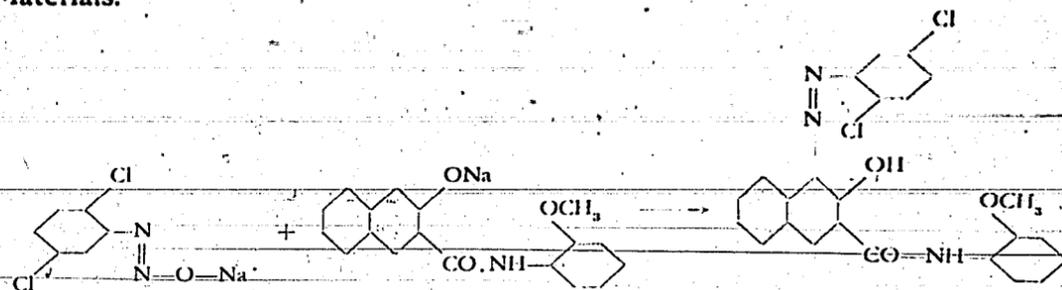


Das neue wasserlösliche Produkt kann durch eine alkalische Verseifung auf der Faser wieder zurückgespalten werden zu dem Naphthol-AS-Pigment, das in seinen coloristischen Eigenschaften genau dem nach dem alten Verfahren hergestellten ähnelt.

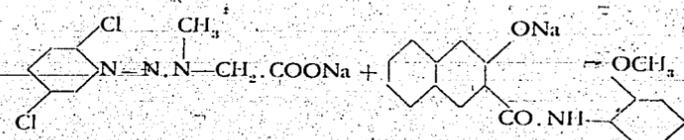
Von noch größerer technischer Bedeutung für das Naphthol-AS-Gebiet, vor allem beim Textildruck, sind die sogenannten Rapidechtfarben und Rapidegene geworden. Die Frage der löslichen Vorprodukte, die auf der Faser unlöslich werden sollen, ist hier so angefaßt worden, daß man gleichzeitig sowohl das als Naphtholat lösliche Naphthol AS und die in eine lösliche Form übergeführte, zur Kupplung vorgesehene diazotierte Base auf das Gewebe aufdrückt.

Bei den Rapidechtfarben verwendet man zu diesem Zwecke die Natriumsalze der Antidiazotate [32]. Die Entwicklung zum fertigen Naphthol-AS-Druck erfolgt

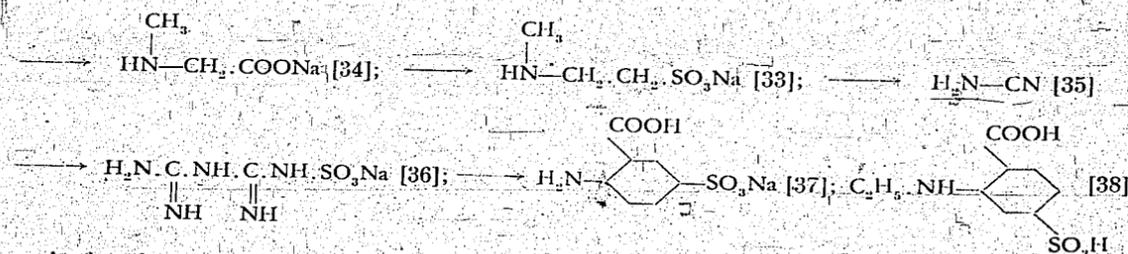
durch Dämpfen und nachfolgendes Absäuern des mit der Mischung bedruckten Materials.



Es ist verständlich, daß derart angesetzte Druckfarben eine gewisse Labilität besitzen und nicht beliebig lange beständig sind. Daher bedeutete die Erfindung der Rapidogene einen beachtlichen Fortschritt. In diesem Falle benutzt man die als lösliche Diazoaminoverbindungen verkappten kupplungsfähigen Basen, die man zusammen mit einem Naphtholat aufdruckt, [33] also im Sinne des oben angeführten Beispiels:

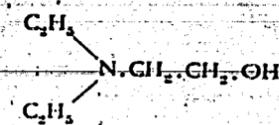


Bei saurem Dämpfen eines solchen gemischten Aufdrucks wird nun nicht nur wie bei den Indigosolen und den mit Benzoesäuresulfochlorid umgesetzten Produkten die löslichmachende Gruppe abgespalten, sondern es tritt gleichzeitig bei geeignetem p_H Kupplung, also Farbstoffbildung ein. Durch die intensive Bearbeitung dieses Gebietes wurde eine Reihe von „Stabilisatoren“ zur Herstellung von geeigneten Diazoaminoverbindungen aufgefunden, von denen einige charakteristische Vertreter aufgeführt seien. (Die Kupplungsstelle für die Diazoniumverbindung ist mit \rightarrow bezeichnet.)



Aufspaltung und Kupplung erfolgt, wie erwähnt, durch saures Dämpfen der entsprechend bedruckten Textilien. Dem Dampf wird zu diesem Zweck eine gewisse Menge Essigsäure zugemischt. Es ist nun verständlich, daß dieser Säurezusatz, zumal in der Wärme, stark korrodierend auf die benutzten Dampffapparate einwirkt. Aus diesem Grunde bemühte man sich in neuerer Zeit, der Druckpaste Verbindungen zuzusetzen, die beim neutralen Dämpfen ihrerseits genügend Säure abspalten, um einerseits die Druckfarbe zu neutralisieren und andererseits die Kupplung einzuleiten. Dieser Effekt wird im Prinzip zum Beispiel mit Ammonsulfat, mit Weinsäurediäthylester oder Chloressigsäure [39] erreicht, die beim Erhitzen in saure Bestandteile zerfallen. Es fand sich aber eine technisch noch viel brauchbarere Methode, um die erwünschte Kupplung beim Dämpfen auf der Faser einzuleiten. Man verwendet zu diesem Zweck beim Lösen des „Naphthols“ und der

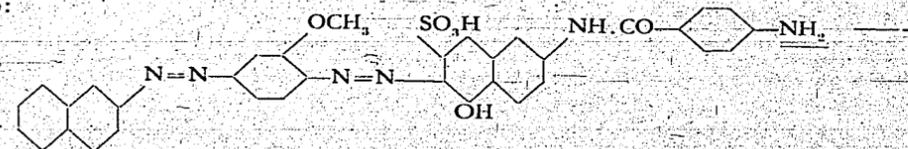
Diazoaminoverbindung eine flüchtige organische Base als Alkali. Dazu hat sich vor allem das Diäthylamino-äthanol [40] bewährt.



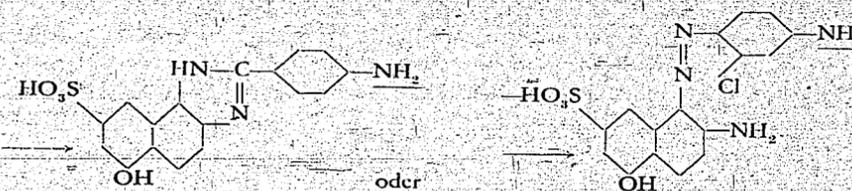
Beim Dämpfen verflüchtigt sich die Base, und obgleich der Neutralpunkt kaum erreicht wird, setzt die Spaltung des Diazoaminokörpers und die erwünschte Kupplung unter der Einwirkung des Dampfes ein. Dieses Neutralentwicklungsverfahren für Rapidogene ist eines der modernsten auf dem Echtfarbengebiet.

Als Anhang an dieses Kapitel befaße ich mich mit einer Farbstoffgruppe, die ihr Entstehen allein den neuen Faserproblemen, vor allem der Zellwolle in Mischung mit Wolle verdankt. Es ist ein altbekanntes Verfahren, Farbstoffe der substantiven Reihe dadurch auf der Faser unlöslicher und echter zu machen, daß man Produkte mit einer oder mehreren freien Aminogruppen auf der Faser nachträglich diazotiert und mit z. B. β -Naphthol oder Phenylmethylpyrazolon usw. koppelt.

Typ:



Dieser Gedanke wurde dahingehend modifiziert, daß man sich ein möglichst kleines Molekül aussucht, das in seinen Eigenschaften sozusagen zwischen einem „sauren“ und einem „substantiven“ Farbstoff steht und somit in der Lage ist, auf beide Faserarten, Cellulose und Eiweißfaser, aufzuziehen. Für diesen Zweck kommen hauptsächlich einfache Derivate der (wie schon betont) sehr substantiven 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure in Frage. Man wählt diese so, daß sie im Molekül sowohl eine diazotierbare Aminogruppe als eine Kupplungsstelle [41] enthalten. Z. B.

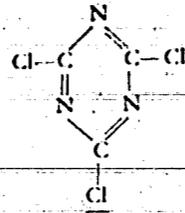


Diese an sich also meist noch farblosen Produkte werden nun wie die alten Diazotierfarben auf der Faser mit Nitrit und Salzsäure behandelt. Durch einfaches Umstellen des p_H koppelt nun das Molekül mit sich selber und ermöglicht auf diese Weise eine gleichmäßige Anfärbung von Mischgeweben. Dabei spielen allerdings auch Oxydationsvorgänge eine wichtige Rolle. Es ist also sowohl von der Faserseite (s. Animalisierung) wie von der Seite des Farbstoffs möglich, diese für die moderne Textilchemie wichtigen Fragen technisch zu lösen.

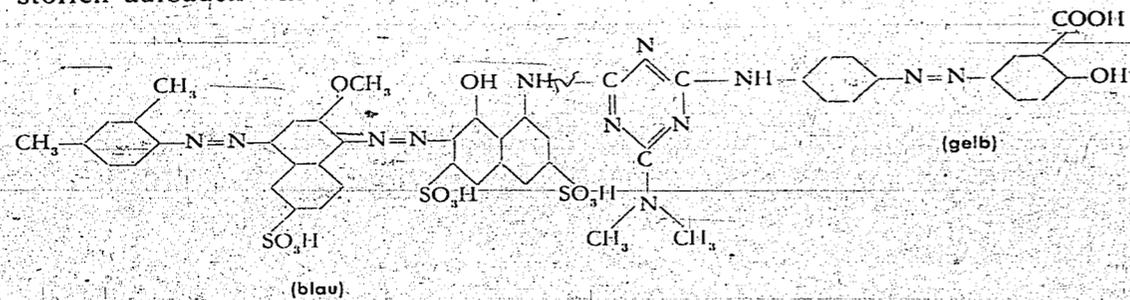
Neuere Methoden der Farbstoffchemie.

Als solche seien zunächst zwei Verknüpfungsreaktionen angeführt, die den einheitlichen Aufbau von komplizierten Farbstoffgebilden gestatten und die auch für andere Zweige der präparativen Chemie von Bedeutung sein dürfen. Durch

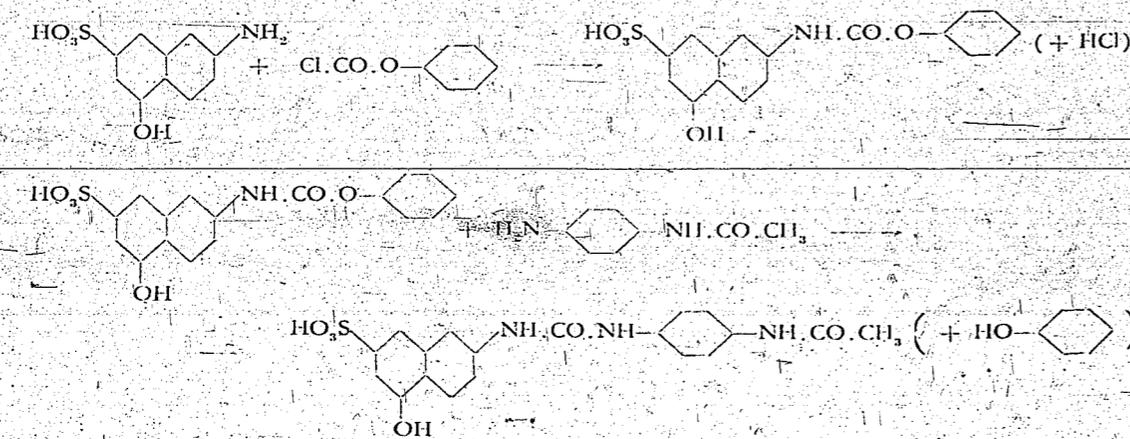
die Arbeiten der Schweizer Chemischen Industrie wurde das Cyanurchlorid [42] in die Farbenchemie eingeführt.



Es wurde gefunden, daß dieses Säurechlorid, in wäßriger Lösung fein verteilt, seine Chloratome gegen basische Verbindungen auszutauschen vermag, und zwar ganz sauber bei tiefer Temperatur das erste, bei etwa 40 bis 50° das zweite, wogegen das dritte nur sehr schwer bei Kochtemperatur zur Reaktion zu bringen ist. Verknüpft man nun unter den genannten Bedingungen nacheinander mit verschiedenen Farbstoffen bzw. Zwischenprodukten, so lassen sich ganze Reihen von neuen Körpern aufbauen, die zumal dann Bedeutung haben, wenn man einheitliche Farbstoffe mit „Zwischennuancen“ aus den entsprechenden Teilfarbstoffen aufbauen will: z. B. Grün aus Blau und Gelb [43].

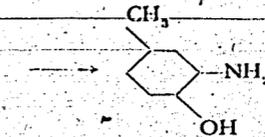


Die zweite, vor kurzer Zeit aufgefundenene Reaktion ermöglicht eine ähnliche Verknüpfung unter Bildung von unsymmetrischen Harnstoffen. Durch Einwirkung von Phosgen auf die Mischung zweier Amine läßt sich nur in den seltensten Fällen eine saubere unsymmetrische Verknüpfung erreichen. Diese gelingt, wenn man die erste Komponente mit Phenylchlorokohlensäureester umsetzt und dann dieses Reaktionsprodukt mit einem zweiten Amin zur Reaktion bringt. Dabei wird Phenol abgespalten und der unsymmetrische Harnstoff gebildet [44]:

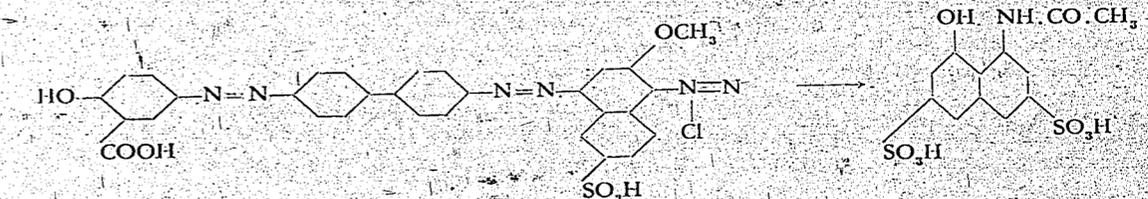


Es sei nur kurz darauf hingewiesen, daß beide Reaktionen, auch außerhalb des Rahmens der eigentlichen Farbstoffchemie z. B. im Gebiete der Mottenschutzmittel oder der Textilhilfsmittel ihre Bedeutung haben.

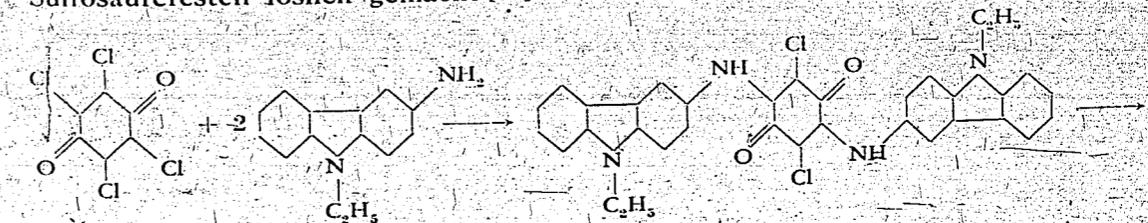
Die Chemie der komplizierten Azofarbstoffe hat durch einige neuere Methoden der Diazotierung und Kupplung eine bemerkenswerte Bereicherung erfahren. Während man im allgemeinen bei der Kupplung nur die Variation der Temperatur und des pH hat, ergeben sich einige Sonderfälle, bei denen unter gänzlich anderen Bedingungen gekuppelt wird. Der Vollständigkeit halber sei die schon länger bekannte Kupplung auf m-Amino-p-kresol [45] erwähnt,

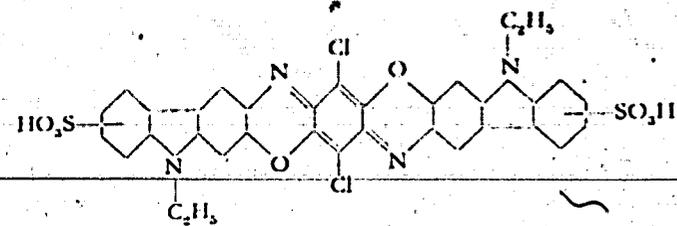


die merkwürdiger Weise nur in Gegenwart von Natriumthiosulfat möglich ist. Von sehr großer Bedeutung wurde aber vor allen Dingen die Beobachtung, daß viele an sich schwierig verlaufende alkalische Kupplungen in Gegenwart von Pyridin erheblich beschleunigt werden können. Manche Kupplungen von Polyaazofarbstoffen werden durch die Anwendung von Pyridin überhaupt erst möglich. In vielen Fällen genügen schon geringe Mengen dieses Lösungsmittels, um die Kupplung katalytisch zu beschleunigen, in anderen verwendet man bis zu 60 bis 80-proz. wäßrige Pyridinlösungen. Dabei wirkt die Base zweifellos zum Teil einfach als Lösungsvermittler und kann in solchen Fällen manchmal mit Erfolg durch methylalkoholisches Ammoniak ersetzt werden. Darüber hinaus ist aber der Einfluß des Pyridins ein ganz spezifischer und um so beachtlicher, als die Base an sich ein ausgesprochenes „Gift“ für Diazoniumverbindungen ist und diese leicht zersetzt. (Beispiel einer Pyridinkupplung [46]:)



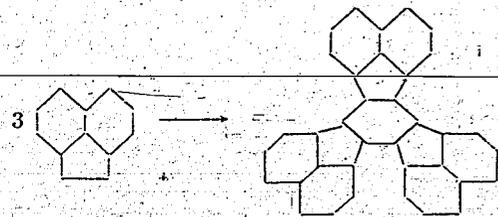
Ein kurzer Abschnitt sei hier eingeschaltet, in dem an Hand einiger charakteristischer Beispiele gezeigt wird, wie neuartige, zum Teil hochkondensierte Ringsysteme in die Farbenchemie Eingang fanden. In der substantiven Reihe gehört hierher das schon erwähnte sulfierte Phthalocyaninmolekül. Weiterhin erwähne ich neue blaue Farbstoffe der Oxazinreihe. Sie werden gewonnen durch Umsetzung von Chloranil mit 2 Mol einer basischen Verbindung, im unten angegebenen Fall mit 3-Amino-N-äthylcarbazol. Das zuerst erhaltene substituierte Benzochinon wird anschließend zum Oxazin oxydiert und durch Einführung von Sulfosäureresten löslich gemacht [47].





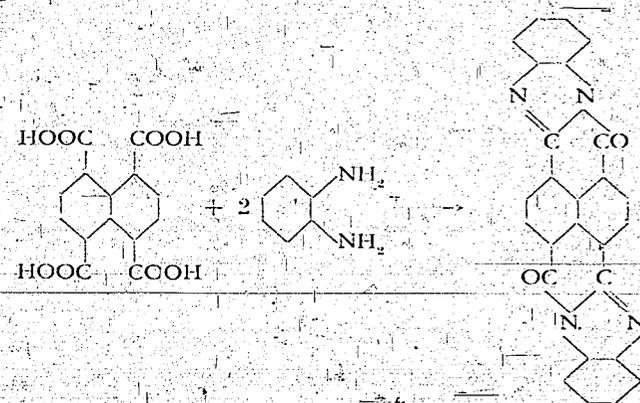
Nach diesem Verfahren wurde eine Anzahl sehr lichter blauer Farbstoffe der substantiven Reihe aufgebaut.

In der Gruppe der Schwefelfarben lag vor allen Dingen das Bedürfnis nach chlorechten Farbstoffen vor. Diese Forderungen sind heute mit Hilfe neuer Schwefelungsprodukte weitgehend erfüllt. Aus Acenaphthen z. B. läßt sich beim Dehydrieren mit Schwefel das Decacyclen [48] gewinnen.

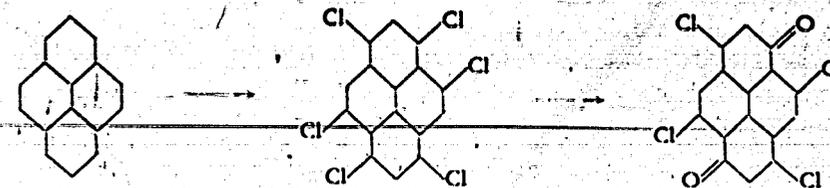


Dieser hochkondensierte Kohlenwasserstoff ergibt beim Verbacken mit Schwefelchlorür auf 280° oder auch mit Schwefel ein Produkt, das, mit Schwefelnatrium in Lösung gebracht, Baumwolle in kräftigen braunen Tönen anfärbt, die sich durch hervorragende Echtheiten auszeichnen. Durch Chlorieren bzw. Nitrieren des Moleküls sind allerlei Abwandlungen des Farbstoffes möglich.

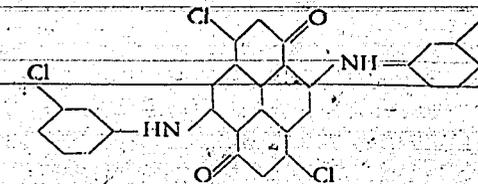
Das eigentliche Gebiet der polycyclischen Verbindung ist und bleibt natürlich das der Küpenfarbstoffe. Dabei ist es vor allem in diesem Zusammenhang interessant, daß auch Ringsysteme, die sich weit von dem ursprünglichen Anthraquinonmolekül entfernen, mit Erfolg herangezogen werden konnten. Ich erwähne die aus 1.4.5.8-Naphthalintetracarbonsäure und o-Phenylendiamin erhältlichen Bis-imidazole [49]:



die orange bis rote Küpenfärbungen ergeben. — Auch das Molekül des Pyrens wurde mit Erfolg in die Farbenchemie eingeführt. Durch energisches Chlorieren des Pyrens erhält man — über einige faßbare Zwischenstufen — Hexachlorpyren, das mit Salpetersäure zum 2.5.7.10-Tetrachlorpyren-3.8-chinon oxydiert werden kann.



Tauscht man zwei der Chloratome gegen m-Chloranilin aus, so gelangt man zu einem leuchtend grünen Küpenfarbstoff [50].



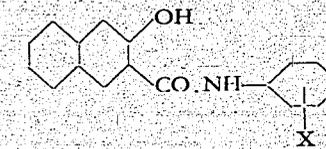
der in Form seines Schwefelsäureesters (s. o.) im Handel ist.

Das Naphthol-AS-Gebiet.

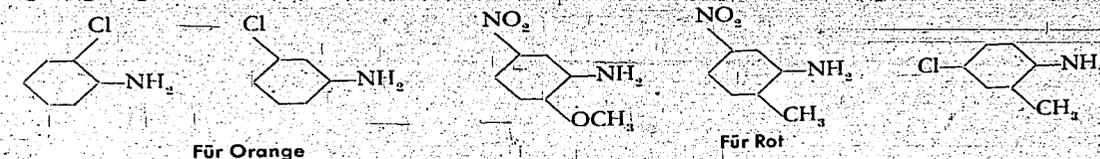
Endlich sind auch im Naphthol-AS-Sortiment kondensierte Ringsysteme herangezogen worden. Doch möchte ich dieses Gebiet zum Abschluß meiner Ausführungen im ganzen noch etwas ausführlicher darstellen, um Ihnen an einem besonders augenfälligen Beispiel die Leistungen der modernen Farbenchemie darzustellen.

Die Entdeckung der Azofarbstoffe durch Peter Grieff hatte eine ungemein gründliche Bearbeitung dieser neuen Körperklasse zur Folge, die in der organischen Chemie kaum ihresgleichen hat. Die einfachen Kombinationen der Benzol- und Naphthalinreihe ergeben bekanntlich Monoazofarbstoffe, deren Nuance von Orange bis Rotviolett abgewandelt werden kann. Erst die Erfindung der Polyazofarbstoffe führte zu anderen Farbtönen. Es blieb der jüngsten Entwicklung dieses Gebietes vorbehalten, Monoazofarbstoffe aufzufinden, die nicht nur die ganze Farbskala von Gelb über Rot, Blau, Grün bis Schwarz abdecken, sondern auch Echtheiten auf Textilien aufweisen, wie man sie anfänglich kaum für möglich gehalten hätte. Ich denke an das schon mehrfach erwähnte Naphthol-AS-Sortiment, dessen Farbstoffe z. T. das Indanthren-Etikett tragen dürfen, das doch eigentlich für die besten Küpenfarben reserviert war.

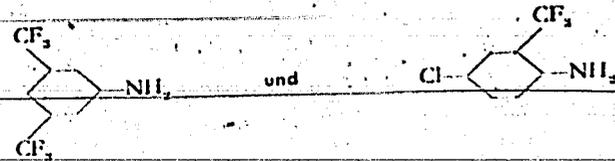
Auch in diesem Sortiment wurde das Orange- und Rotgebiet zuerst entwickelt. Als Kupplungskomponente dient das β -Oxy-naphthoesäurearylid, das je nach dem Farbton in der amidartig gebundenen Aminkomponente weiter substituiert ist.



Von den diazotierten Basen ist beispielsweise das o- und m-Chloranilin für Orangetöne, die Nitro- oder Chlortoluidine bzw. die Nitroanisidine für Rottöne gut geeignet.

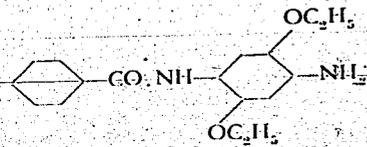


Besonders klare und leuchtende Töne der Orange- und Rotreihe erhält man mit Hilfe neuer Basen, die eine oder mehrere CF_3 -Gruppen im Molekül tragen [51], wie z. B.

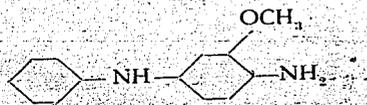


Mit dieser zweiten Base werden u. a. die leuchtenden Rottöne der Hakenkreuzflagge hergestellt.

Eine bedeutende Erweiterung und Förderung dieser Farbstoffklasse war durch die Auffindung von Basen gegeben, die mit dem Naphthol-AS-Molekül zu blauen Tönen koppeln: es sind einerseits Derivate des Aminohydrochinonäthers [52], z. B.

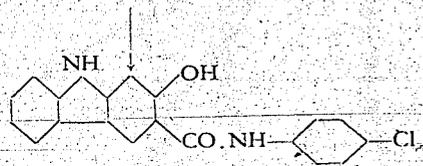


und andererseits Verbindungen der 4-Aminodiphenylaminreihe [53].

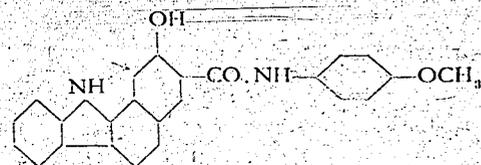


Bei der Diazotierung dieser letztgenannten Basen tauchten zuerst einige Schwierigkeiten auf, da sich das Molekül leicht am sekundären Diphenylaminstickstoff nitrosiert.

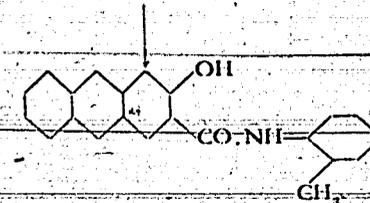
Die fehlenden Töne des Naphthol-AS-Sortimentes können nun nach 2 verschiedenen Methoden hergestellt werden, entweder nach der altbekannten, daß man auch hier Polyazofarbstoffe herstellt, wobei das ursprüngliche Naphthol-AS-Molekül als letzte Kupplungskomponente dient, oder dadurch, daß man die Arylidkomponente variiert und so für alle Töne mit Monoazofarbstoffen auskommt. Dazu bedient man sich auch in dieser Farbstoffklasse höher kondensierter, auch heterocyclischer Ringsysteme, die die Verwandtschaft zum Naphthol-AS-Molekül klar erkennen lassen, z. B. für Braun das 2-Oxycarbazol-3-carbonsäurearylid [54]



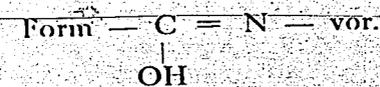
für Schwarz das Naphthocarbazolderivat [55]



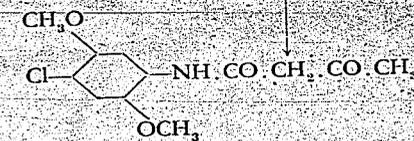
für Grün das 2-Oxyanthracen-3-carbonsäurearylid [56]



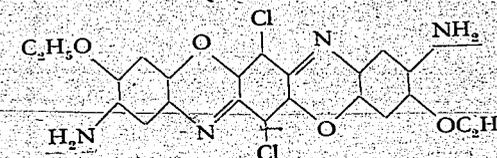
Es ist überraschend, wie stark durch eine derartige „Beschwerung“ des Moleküls der Farbton nach der dunklen Seite verschoben wird. Die Carbonamidgruppierung CO-NH scheint für die Eigenschaften des Naphthol-AS-Moleküls von ganz besonderer Bedeutung zu sein, da bei geringster Abwandlung an diesem Teil des Moleküls die Eigenschaften, vor allem die Substantivität ungünstig beeinflusst werden. Wahrscheinlich liegen die „Naphthole“ in der tautomeren



Die notwendige Ergänzung des Sortimentes nach der rein gelben Seite wird erst möglich durch Einführung von Verbindungen, die in ihre aktive Methylengruppe hereinkuppeln. Von den mancherlei Typen, die dafür in Frage kommen wie Pyrazolone, Barbitursäure, 2.4-Dioxychinoline usw. haben sich in diesem Sortiment nur die Acetessigsäurearylide [57] bewährt, z. B.

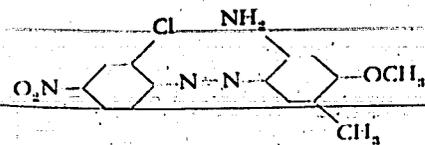


Die üblichen diazotierten Basen der Benzolreihe ergeben mit solchen Verbindungen strahlende Gelbtöne von guten Echtheiten. Als Kuriosum sei erwähnt, daß man aber selbst für eine solch ausgesprochene Gelbkomponente wie dieses Acetessigarylid kuppelungsfähige Basen gefunden hat, die sogar Schwarztöne ergeben. Es sind dies Amine der Oxazinreihe [58] wie beispielsweise:



Damit sei angedeutet, zu welch interessanten Ergebnissen man gelangen kann bei geeigneter Kombination zweier an sich einander fremder Farbstoffklassen. Über die andere Möglichkeit, auf Grundlage des ursprünglichen Naphthol-AS-Moleküls dunkle Nuancen wie Braun und Schwarz zu erzeugen, nämlich durch Herstellung von Disazofarbstoffen auf der Faser, will ich nicht eingehen. Ich greife nur den Sonderfall der sog. „Braunbase“ heraus, eines diazotierbaren

Aminomonoazofarbstoffes, der mit dem β -Oxynaphthoesäurearylid schöne Brauntöne ergibt. Dieser Farbstoff der Formel



trägt seine zu diazotierende Aminogruppe ortho-ständig zur Azobrücke, eine Konfiguration, die man lange Zeit nicht für diazotier- und kupplungsfähig hielt.

Es ist natürlich unmöglich, im Rahmen eines kurzen Referates mehr als einen allgemeinen Überblick über die moderne Entwicklung der Farbenchemie zu geben. Von der Fülle der auf diesem Gebiet geleisteten Arbeit macht man sich am besten eine Vorstellung, wenn man hört, daß die coloristischen Abteilungen der Farbstoff-Fabriken im allgemeinen unter 500 bis 800 neu hergestellten Individuen nur einen einzigen Farbstoff herausfinden, der technische Bedeutung gewinnt. Allein in der Leverkusener wissenschaftlichen Färberei wurden in den letzten 7 Jahren rund 40 000 neue Produkte geprüft. Auf Grund dieser intensiven Bearbeitung ist es verständlich, daß beispielsweise das Sortiment unserer echtsten Indanthrenfarbstoffe von etwa 30 Vertretern im Jahre 1923 auf rund 100 Farbstoffe z. Zt. anwachsen konnte. Forschung und Fortschritt haben auf dem Gebiet der Farbenchemie auch in jüngster Zeit Ergebnisse gezeitigt, die sich würdig an die bedeutenden Arbeiten der „klassischen Zeit“ anreihen.

Schrifttum.

- [1] Journ. prakt. Chem. [2] 144, 69 (1935).
- [2] Ber. dtsh. chem. Ges. 72 (A) 93 (1939).
- [3] DRP. 586 906 (Frld. 20, 1054), DRP. 645 735 (Frld. 24, 981).
- [4] F. P. 838 935, E. P. 838 448.
- [5] Helv. chim. Acta 9, 591 (1926), DRP. 438 324 (Frld. 15, 843), DRP. 459 200, E. P. 284 358.
- [6] DRP. 491 972 (Frld. 16, 1806).
- [7] F. P. 781 268, F. P. 827 726, E. P. 444 626.
- [8] Melliands-Textilber. 19, 1 (1938).
- [9] s. z. B. E. P. 441 448, Zellwolle u. Deutsche Kunstseidenzeitung 5, 149 ff. It. P. 345 284, F. P. 793 179, F. P. 805 905, E. P. 501 804.
- [10] DRP. 464 142 (Frld. 16, 2112), DRP. 582 101 (Frld. 19, 2430).
- [11] DRP. 559 500 (Frld. 18, 1625).
- [12] DRP. 633 691 (Frld. 22, 1237), F. P. 779 583.
- [13] DRP. 657 117.
- [14] DRP. 539 174.
- [15] DRP. 400 242 (Frld. 14, 1069), DRP. 496 903 (Frld. 17, 2062), DRP. 510 444 (Frld. 17, 2063).
- [16] s. z. B. DRP. 697 185.
- [17] Zusammenfassung: Angew. Chem. 53, 93 (1940).
- [18] DRP. 605 973 (Frld. 21, 1263).
- [19] DRP. 335 809 (Frld. 13, 531).
- [20] DRP. 380 058 (Frld. 14, 993), DRP. 410 758 (Frld. 14, 1502).
- [21] DRP. 684 524, DRP. 677 663.
- [22] DRP. 651 105 (Frld. 24, 993).
- [23] F. P. 855 406.
- [24] DRP. 474 997 (Frld. 21, 1263), DRP. 639 728 (Frld. 23, 851).

- [25] F. P. 811 938.
- [26] DRP. 638 071 (Frld. 23, 157).
- [27] DRP. 424 981 (Frld. 15, 592 ff.).
- [28] Pat. Ann. S. 71 101 (Frld. 16, 1134).
- [29] DRP. 470 809 (Frld. 16, 1316), DRP. 580 013 (Frld. 20, 1377).
- [30] DRP. 461 500 (Frld. 16, 1011).
- [31] F. P. 815 575, s. auch Helv. chim. Acta 24, 197 (1941).
- [32] DRP. 287 086 (Frld. 12, 364), DRP. 291 076 (Frld. 12, 370), s. auch DRP. 540 607 (Frld. 18, 1052).
- [33] DRP. 525 399 (Frld. 18, 1096), DRP. 526 879 (Frld. 18, 1098), DRP. 532 562 (Frld. 18, 931), DRP. 534 640 (Frld. 18, 1046).
- [34] DRP. 510 441 (Frld. 17, 1060).
- [35] DRP. 614 198 (Frld. 22, 872).
- [36] E. P. 515 980, E. P. 515 981.
- [37] DRP. 513 209 (Frld. 17, 1063).
- [38] DRP. 500 437 (Frld. 17, 1058).
- [39] DRP. 639 238 (Frld. 23, 912).
- [40] DRP. 697 185.
- [41] s. auch Melliands Textilber. 18, 75 (1937).
- [42] DRP. 485 185 (Frld. 16, 1049), DRP. 436 179 (Frld. 15, 531).
- [43] DRP. 586 638 (Frld. 19, 1740).
- [44] It. P. 379 549, It. P. 579 550.
- [45] DRP. 224 024 (Frld. 10, 844).
- [46] DRP. 590 472 (Frld. 19, 1737).
- [47] DRP. 517 194 (Frld. 17, 942).
- [48] Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1586 (1903), DRP. 653 675 (Frld. 24, 620), DRP. 655 487 (Frld. 24, 621).
- [49] DRP. 430 632 (Frld. 15, 788).
- [50] DRP. 600 055 (Frld. 21, 1166), DRP. 624 168 (Frld. 22, 1165).
- [51] DRP. 590 255 (Frld. 20, 1099), DRP. 551 882 (Frld. 19, 1625).
- [52] DRP. 561 400 (Frld. 18, 454), DRP. 556 866 (Frld. 18, 456), DRP. 566 601 (Frld. 18, 555).
- [53] DRP. 508 585 (Frld. 17, 967), DRP. 532 685 (Frld. 18, 941).
- [54] DRP. 551 880 (Frld. 19, 1627).
- [55] DRP. 539 116 (Frld. 18, 949).
- [56] DRP. 549 983 (Frld. 19, 1609).
- [57] DRP. 556 479 (Frld. 19, 1620), DRP. 637 019 (Frld. 23, 793).
- [58] DRP. 704 731.

Aussprache

Zum Vortrag Orthner.

Skita fragt, ob man in der Technik die Umsetzung von Aldehyden mit Ammoniak bzw. Amin und Wasserstoff so führen kann, daß je nach Wahl nur primäre, sekundäre oder tertiäre Amine entstehen.

Orthner führt aus, daß man zunächst ein Gemisch erhält, aber sekundäres und tertiäres Amin in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak zu primärem Amin hydrieren kann. Wenn man von vornherein im Überschuß von Ammoniak arbeitet, entsteht das primäre Amin gleich in der Hauptmenge. Umgekehrt läßt sich primäres Amin mit weiterem Aldehyd in Gegenwart von Wasserstoff in sekundäres und tertiäres Amin überführen. Man hat es also in der Hand, das gewünschte Amin vorzugsweise herzustellen und von dieser Möglichkeit macht die Technik weitgehend Gebrauch.

Skita hat Aldehyde mit Ammoniak und Wasserstoff in Anwesenheit von Ammonsalzen fast ausschließlich zu tertiären Aminen reduzieren können, also z. B. Zimtaldehyd mit Ammoniumacetat, zu Triphenylpropylamin in quantitativer Ausbeute. Primäre Amine können dargestellt werden, wenn in Gegenwart von Essigsäureanhydrid gearbeitet und sekundäre Amine wieder, indem die ganze Reaktion mit überschüssigem Aldehyd ausgeführt wird.

Zum Vortrag Helberger.

Ebel fragt an, ob die zu Sultonen führende Reaktion schon in der Industrie bekannt ist.

Herold hat sich kaum mit der Sulfochlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen beschäftigt. Auf Grund einiger Beobachtungen wurde vermutet, daß die Sulfochloridgruppe möglichst weit vom Chlor weg tritt. Die Arbeiten von Helberger bestätigen diese Vermutung.

Helberger erwidert auf Anfrage von Herold, daß praktisch in verdünnter Lösung gearbeitet wird, weil die Reaktion zu 50% durchgeführt und dann das nicht umgesetzte Material zurückgewonnen wurde.

Herold möchte weiter wissen, wie rasch die Reaktion vor sich geht. Er hat die Erfahrung gemacht, daß sie sehr langsam verläuft und daß man verhältnismäßig viel Licht braucht, verglichen mit den reinen Kohlenwasserstoffen.

Helberger fand, daß n-Chlorbutan und Chlorisopentan sich außerordentlich glatt sulfochlorieren lassen. Man muß allerdings ziemlich intensiv belichten, aber dann werden Chlor und Schwefeldioxyd geradezu gefressen. Wenn man mit Strömungsgeschwindigkeiten von etwa 40 l Chlor in der Stunde im 2-l-Kolben arbeitet, kommt keine Spur von Chlor mehr heraus. Er hat immer mit 1,5- bis 2-fachem SO_2 -Überschuß gearbeitet.

Schumacher bemerkt, daß man Sulfoverbindungen auch auf anderem Wege herstellen kann als nach dem Reedschen Mechanismus, z. B. nach der Methode von Kharasch. Diese besteht darin, daß man SO_2Cl_2 unter sehr starker Belichtung einwirken läßt. Die Ausbeuten sind sehr schlecht, werden aber besser, wenn Chlor zugegen ist. Dann kann man sogar Äthylchlorid umsetzen, was nach Angaben von Helberger wahrscheinlich nicht geht, weil das Chlor zu sehr benachbart ist.

Man kann auch rein thermisch mit flüssigem SO_2 und Chlor in einem Lösungsmittel arbeiten. Und schließlich kann man anscheinend auch katalytisch arbeiten. Sch. hat durch Zufall einmal eine Flüssigkeit bekommen, von der ein Tropfen genügte, um eine sehr schnelle Reaktion einzuleiten. Leider ist es ihm bis jetzt nicht möglich gewesen, sie wieder aufzufinden.

Herold bestätigt, daß die Kharasch'sche Methode sehr schlechte Ausbeuten gibt. Bei Cycloparaffinen geht es noch einigermaßen, nebenher entstehen aber viel Chlorverbindungen. In Ergänzung zu Schumacher bemerkt H., daß man mit Vorteil an Stelle des Sulfurylchlorids Thionylchlorid nimmt. Man kann dann sogar ohne Chlor arbeiten.

Pongratz fragt, ob man auch Äthan sulfochlorieren kann.

Helberger hat es noch nicht versucht. Nach Herold soll die Sulfochlorierung in der Gasphase nicht gelingen. Man müßte also in der flüssigen Phase arbeiten. Dazu fehlen ihm aber die Druckapparaturen.

Herold ist es gelungen, Äthan auch kleintechnisch zu sulfochlorieren, indem er die Konzentration im Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff dadurch erhöht, daß er unter Druck arbeitet. Der Umsatz ist annehmbar. Die Reaktion verläuft eindeutig, weil nur zwei Methylgruppen zur Verfügung stehen.

Helferich würde gerne wissen, wo der für die Sulfochloride nötige Sauerstoff herkommt, wenn man Thionylchlorid verwendet.

Herold erwidert, daß sich dann natürlich keine Sulfochloride bilden, sondern, wie er annimmt, Dichlorverbindungen.

Reppe fragt Helberger, ob auch 1,4-Dichlorbutan seiner Reaktion zugänglich ist.

Helberger hat Untersuchungen mit 1,4-Dichlorbutan in Aussicht genommen, ebenso auch die von ähnlichen Produkten.

Asinger hält es nach seinen Untersuchungen für ausgeschlossen, daß 2 Sulfogruppen in $\alpha\beta$ -Stellung gehen. Es gibt nur eine Ausnahme, das ist Äthan. $\alpha\beta$ -Äthandisulfochlorid entsteht allerdings nur in geringer Ausbeute.

Ebel fragt, ob man an Butendiol ähnlich wie an Allylalkohol Kaliumbisulfit anlagern kann. Das entstehende Sulton müßte noch eine CH_2OH -Gruppe enthalten.

Helberger erwidert, daß nach den letzten Angaben von Kharasch dabei der Luftsauerstoff eine wesentliche Rolle spielen soll. Aber die Verhältnisse sind noch recht unklar. Es ist sehr einfach, ohne Ausschluß von Luftsauerstoff — wahrscheinlich spielt das Licht eine große Rolle — Allylalkohol und Bisulfit zusammenzubringen. Die gebildete Oxypropansulfosäure ist aber bestimmt sehr unrein. Wenn man sie destilliert, bekommt man in wechselnden Mengen das entsprechende Sulton, aber immer einen sehr großen polymeren Rückstand im Kolben.

Ebel weist darauf hin, daß die Reaktion, die Helberger vorgeführt hat, wohl eine wesentliche Neuerung in der organisch präparativen Methodik darstellen dürfte, denn es ist eine Möglichkeit, Verbindungen wasserlöslich zu machen, die bei entsprechend leichter Zugänglichkeit der Sultone den Sulfierungs-, den Oxalkylierungs- oder den Glukosidierungsreaktionen gleichberechtigt gegenübertritt. Es eröffnen sich damit in der Technik neue Möglichkeiten auf dem Gebiet der Farbstoffe, der Textilhilfsmittel usw., Fragen, die Helberger schon angeschnitten hat. Bei dem großen Umfang dieses Gebietes wird gebeten, daß man die Bearbeitung Helberger noch eine Weile überläßt. Soweit es sich um die technische Auswertung handelt, wo es sich also nur darum dreht, daß man in Serienversuchen z. B. den

macht worden sind. Man hatte erwartet, daß sie in der Substantivität auf Baumwolle und Viskose besser wären. Das war aber nicht der Fall.

Brill bestätigt die Erfahrungen Dr. Greunes.

Die Unechtheit der Triphenylmethanfarbstoffe beruht auf der Aufnahme von Sauerstoff. Es entstehen Peroxyderivate, die sich irreversibel spalten. Bei ganz schwer löslichen Farbstoffen ist die Aufnahme von Sauerstoff wahrscheinlich behindert.

Ebel fragt, ob die vorhin geäußerte Meinung richtig ist, daß irgendwie die Fluoreszenzeigenschaften der Wolframfarbstoffe für die Echtheitsverbesserung maßgebend seien, indem das allzu kurzwellige Licht in längerwelliges Licht verwandelt wurde.

Delfs stellt dazu fest, daß bei der graphischen Darstellung der Lichtabsorption der Triphenylmethan Komplexe mit Phosphor-wolfram-molybdänsäure diese eine viel niedrigere und breitere Bande haben als die Triphenylmethanfarbstoffe selbst. In geringerem Maße findet diese Verbreiterung auch statt bei der entsprechenden Behandlung mit Grünerde.

Ebel schließt die Tagung unter nochmaligem Hinweis auf die Geheimhaltungspflicht.

Druckfehlerberichtigung.

Monat	Seite	Druckfehler	Berichtigung
Dez. 1941	182	lies richtig:	v. Salmuth . . . Gehr. Giuliani G. m. b. H., Ludwigshafen. Sauerbrey . . . Reichsamt für Wirtschaftsausbau. Schenek . . . Universität Marburg.
Dez. 1941	241	lies richtig:	Zeile 5 von unten: statt Acetolyl-lies-Acetoxyll.

Berichtigung.

Im Novemberheft 1941 (Seite 93) ist bei der Aussprache zum Vortrag von Professor Jayme eine Aussprache-Bemerkung von Dr. Ploetz weggeblieben. Sie lautete gemäß der Magnetophonaufnahme wie folgt:

„Wir haben in Heidelberg schon seit längerer Zeit Versuche in ähnlicher Richtung laufen. Wir arbeiten sowohl mit Nadelholz als auch mit Buchenholz. Die Vorbehandlung wird mit organischen und anorganischen Säuren von Konzentrationen unter 1% bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Auf diese Weise gelingt es, aus dem Holz die Pentosane und die Hauptmenge der Hemicellulosen in Lösung zu bringen. Um Zuckerzersetzen möglichst zu vermeiden, arbeiten wir im durchströmten System nach Art der Schollerschen Holzverzuckerung. Man bekommt auch analoge Verzuckerungswürzen, die sich auf Alkohol, Futterhefe oder Furfurol verarbeiten lassen. Die Rückstände dieser Vorbehandlung lassen sich wie bei Professor Jayme auf Zellstoff verarbeiten.“

Wir haben aber noch einen anderen Weg eingeschlagen. Bei geeigneter Lenkung der Vorbehandlung gelingt es nämlich, aus den Rückständen die darin enthaltene Cellulose mit den üblichen Lösungsmitteln direkt herauszulösen. Das Lignin hinterbleibt als fester Rückstand. Die gelöste Cellulose zeigt nach dem Fallen und Nitrieren eine Viskosität, die der guter Kunstseidenzellstoffe entspricht.“

6600007517

Gedruckt bei © Erich Zander Druck- und Verlagshaus, Berlin SW 29

MISC PROCESS

30/4.02

Vertraulich

670000758

H. Herold

Zusammenfassender Bericht
 über die Herstellung
 aromatischer Amine mittels
 Wasserstoffs unter Dr.² R.

Herold -

Preparation of Aromatic Amines
by hydrogenation under pressure

670000759

Es besteht Veranlassung, auf die Rundschreiben der Werksleitung vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 befr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

Berichte

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschuß** aufzubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um betriebs-eigene Berichte handelt.
Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro Tel. 9461.

№ 158

LH

Leuna Werke, den 8. Dezember 1927.

670000760

Zusammenfassender Bericht

über die Versuche zur Herstellung aromatischer Amine mittels
Wasserstoffs unter Druck.

A. Einleitung.

Im Schwefelreinigungsbetrieb war beabsichtigt worden, die unvermeidlichen Betriebsverluste an Schwefelammonlösung dadurch zu ersetzen, daß man anstelle des in Form von Na_2S hinzugekauften Sulfidschwefels einen Teil des Polysulfidschwefels der bei der Extraktion der a-Kohle anfallenden Ammonpolysulfidlösung reduzierte.

Es wurden zu diesem Zwecke im hiesigen Versuchslaboratorium in verschiedenen Richtungen Versuche unternommen, darunter auch zur direkten Reduktion der Polysulfidlösung mittels hochkomprimierten Wasserstoffs auf katalytischem Wege. Sie führten in befriedigender Weise zum Ziele. Das Verfahren wurde unter J 28585, Kl. 12 i v. 20.7.26, O.Z. 3672, zum Patent angemeldet.

Danach gelingt nicht nur die Reduktion von Polysulfid- und elementarem Schwefel, sondern auch von Thiosulfatschwefel. Daher lag der Gedanke nahe, diese Reaktion zur Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen zu verwenden. Bekanntlich lassen sich aromatische Nitroverbindungen mit Alkali- oder Ammonsulfidlösungen glatt in die entsprechenden Amine überführen, wobei das Sulfid zu Thiosulfat oxydiert wird. Durch dessen erneute Reduktion zu Sulfid nach dem genannten Verfahren mußte es also möglich sein,