

Angefertigt Exemplare

Verteilt an Zentralarchiv Expl.

Abteilung: Zentralarchiv

Betreff: Über die Aufgabenstellung im
Zentralarchiv

insges. Expl.

Patent Nr.

Bericht des Herrn Dr. Grottel

vom 22. Juli 1943

Gesehen vom Abteilungsleiter Herrn Dr. Grottel

„ „ Vorstand Prof. Dr. Grottel

BAG Target

3413 = 22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift
<u>Hr. Bäcklauer</u>	<u>30.4.43</u>	<u>10.5.43</u>	<u>Hr. Bäcklauer</u>
<u>Hr. Schwärmer</u>	<u>✓</u>	<u>✓</u>	
<u>Hr. Kengel</u>	<u>11.5.43</u>	<u>29.5.43</u>	<u>Kengel</u>
<u>Prof. Dr. Grottel</u>	<u>28.7.43</u>	<u>19.8.43</u>	<u>Grottel</u>
<u>Hr. Thiel</u>	<u>19.8.43</u>	<u>21.10.43</u>	<u>Thiel</u>
<u>Hr. Koch</u>	<u>21.10.43</u>	<u>22.10.43</u>	<u>H. Koch</u>

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in 1 Expl., eingeg. 22. 7. 43 registr. u. Nr. 11487

„ „ Archiv der Abtlg. in Expl.

BAG

Target Zentral-Laboratorium

den 22.2.1943. Dr. Ca/N.

3413

22/19

Ueber Alkylbrenzöle und deren Oxäthylierungsprodukte.

Bei der Aufarbeitung der Braunkohlenschwefelwässer in Brück wird u.a. als technisches Produkt ein "Brenzöl" erhalten, das zu einem erheblichen Anteil aus Brenzkatechin und seinen Homologen besteht. Nach Ausbau der Fabrikationsanlagen soll es in grösseren Mengen (ca. 12 000 Tonn) anfallen und ist daher als günstiges Produkt für die Weiterverarbeitung anzusehen. Von diesem Brenzöl stehen mehrere Sorten zur Verfügung, die sich durch den mehr oder weniger grossen Gehalt an Brenzkatechin und den Homologen unterscheiden.

Die folgende Arbeit befasst sich mit dem sogenannten Brenzöl 60, das einen besonders hohen Anteil an Brenzkatechin und seinen Homologen enthält.

Das Ziel der Arbeit bestand in der Darstellung von oxäthylierten Alkyl-Brenzölen von der Art der Igepale, damit eine Verknappung der auf Phenol-Basis aufgebauten Igepale ausgeglichen würde, falls nicht mehr genügend Phenol zur Verfügung stehen sollte. Ein weiteres Ziel bestand darin, igepalähnliche Körper zu schaffen, die infolge besonderer Eigenschaften neben den schon bestehenden Handels-Igepalen als Wasch-, Schmalz- u. Emulgiermittel oder ähnliches auf den Markt kommen könnten. Ferner blieb die Frage zu beantworten, ob solche mehr oder weniger stark oxäthylierten Produkte nicht auch auf anderen Gebieten (z.B. Kunststoffgebiet) eingesetzt werden könnten.

Die Arbeit gliederte sich in zwei Abschnitte:

- 1.) Alkylierung.
- 2.) Oxäthylierung der nach 1) gewonnenen Alkyl-Brenzöle.

1.) Alkylierung.

- a) Alkylierung des Brenzkatechins.

Da sowohl das Brenzöl als auch die für die Umsetzung vorgesehenen Olefine:

M 4-Olefin = Gemisch von Diisohexylen und Diisohexylen,

Kp von 82-210° C, Mol.Gew. 173.

Dodecylen = Kp 130-210° C.

M 4-Olefin Halbe = Gemisch von Isohexylen und Isoheptylen,
 Kp von 64-100° C (Hauptfraktion von 74-84° C),
 Triisobutylen = Kp von 85-225° C

uneinheitliche Produkte sind, wurde der Chemismus der Alkylierung zu nächst an einheitlichen Produkten, also reinem Brenzkatechin, sowie an einheitlichen Olefinen studiert. Es war zu erwarten, dass so die Reaktion leichter übersehen werden konnte.

Als Olefine wurden gewählt:

- 1.) n-Hepten (3), Kp 76-96° C, Mol.Gew. 97,
- 2.) Diisobutylen, Kp 98-117° C, Mol.Gew. 113,

da beide einheitliche Reaktionsprodukte erwarten liessen. (Das Diisobutylen ist zwar ein Gemisch von 2 Isomeren, doch ergeben sie das gleiche Alkylierungsprodukt.)

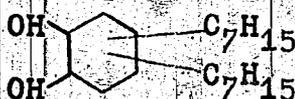
Analysenzahlen (Hö.) vom Brenzkatechin und Brenzöl:

	<u>Brenzkatechin</u>		<u>Brenzöl</u>	
			roh	destilliert
Kp	Kp ₂₀ 143° C		Kp₂₀ 100-145° C	
	Kp ₇₆₀ 245° C		umgerechnet auf	
			Kp ₇₆₀ ca. 200-250° C	
Mol.Gew.	100 (berechnet 110)		114	121
C	65,40%		69,54%	70,45%
H	5,46%		6,45%	7,08%
O	29,20%		23,84%	22,72%
OH	31,00%		22,60%	22,10%

Infolge des niedrigen Kp von Hepten wurde die Umsetzung auf dem Wassbad bei 92-95° C (Innentemperatur) durchgeführt. Als beste Katalysatoren erwiesen sich BF₃ und BF₃ - Eisessig in einer Menge von 2%, bezogen auf das eingesetzte Brenzkatechin und berechnet auf BF₃. Die Ausbeuten betragen über 90% des theoretisch Möglichen.

Kp des Reaktionsproduktes : Kp_{0,1} 130-170° C. Aus den Analysenzahlen geht hervor, dass höchstwahrscheinlich ein

Diheptylbrenzkatechin



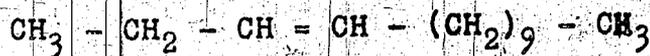
entstanden ist.

Möglicherweise ist aber auch ein Tetradecylbrenzkatechin:



entstanden. Es können aber auch beide Produkte nebeneinander entstanden sein.

Bei der Aufarbeitung des wiedergewonnenen Heptens, das im Ueberschuss angewendet wurde, stellte sich nämlich heraus, dass bei der Umsetzung - vermutlich unter dem Einfluss des BF_3 - teilweise Dimerisation des Heptens eingetreten war. Es ist nun natürlich denkbar, dass das dimerisierte Hepten:



sich ebenfalls an der Umsetzung mit dem Brenzkatechin beteiligt hat.

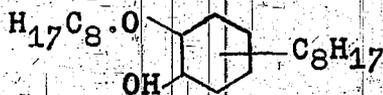
Etwas anders verlief die Umsetzung von Brenzkatechin mit Diisobutylene. Aus den Analysenzahlen ergab sich ein Nebeneinander von drei Reaktionsprodukten: $Kp_{0,2}$ 118-170° C

1.) Isooctylbrenzkatechin:

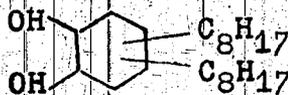


geringe Mengen

2.) Mono-isooctyläther des Isooctylbrenzkatechins:



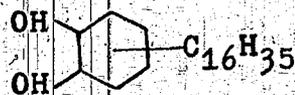
3.) Di-(isooctyl)-brenzkatechin:



bezw.

Hauptmenge

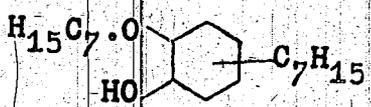
4.) Isohexadecylbrenzkatechin:



Auch in diesem Falle wurde nämlich beim Aufarbeiten des zurückgewonnenen Diisobutylens festgestellt, dass teilweise Dimerisation des Diisobutylens eingetreten war. Daher ist es zweckmässig, bei Umsetzungen mit niedrigen Olefinen nur einen geringen Ueberschuss an Olefin einzusetzen.

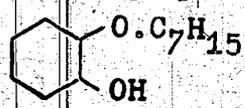
Bei der Verwendung von Schwefelsäure 66° Bé als Katalysator verlief die Umsetzung ähnlich wie bei der Verwendung von BF₃, doch waren die Ausbeuten erheblich schlechter.

Das Reaktionsprodukt bestand neben wenig Heptylbrenzkatechin und Monoheptyläther des Heptylbrenzkatechins:



zur Hauptsache aus Diheptylbrenzkatechin bzw. Tetradecylbrenzkatechin. Auch bei dieser Reaktion war teilweise Dimerisation des n-Heptens eingetreten. Beim Diisobutylene verlief die Umsetzung ähnlich.

Bei der Verwendung von AlCl₃ als Katalysator verlief die Umsetzung mit besonders schlechten Ausbeuten. Neben grossen Mengen unveränderten Brenzkatechins wurde beim Hepten nur eine Substanz erhalten, die nach den Analysenzahlen den Monoheptyläther des Brenzkatechins



darstellt.

Beim Diisobutylene trat in grossem Umfang Verhärtung ein. Der Ordnung halber sei erwähnt, dass ohne Anwendung eines Katalysators eine Umsetzung der Olefine mit Brenzkatechin überhaupt nicht zu beobachten war.

b) Alkylierung des Brenzöls.

Nach den bei der Alkylierung des Brenzkatechins gemachten Erfahrungen wurde dann die Alkylierung des Brenzöls durchgeführt.

Der wesentlichste Unterschied in der Alkylierung des Brenzöls und des Brenzkatechins liegt darin, dass die Alkylierung des Brenzkatechins mit besseren Ausbeuten vor sich geht. Eine Verbesserung der Ausbeuten bei der Alkylierung des Brenzöls kann erreicht werden durch vorherige Destillation des rohen Brenzöls. Unbedingt notwendig ist aber die Entwässerung des rohen Brenzöls, das merkliche Mengen Wasser enthält. Dieser an sich kleine Wassergehalt beeinflusst die Reaktion ungünstig (Umsetzung des Wassers mit dem BF₃).

Ebenso ist es zweckmässig, das handelsübliche Olefin vor der Umsetzung zu trocknen (NaOH). Als Reaktionstemperatur hat sich eine Temperatur

von 95-100° C als ausreichend erwiesen. Doch sind die Untersuchungen hierüber noch nicht abgeschlossen.

Ueber die Umsetzung ist folgendes zu sagen. Die besten Ausbeuten gibt die Alkylierung des Brenzöls mit M 4 Olefin Halbe. Die Reaktion springt unter erheblichem Temperaturanstieg bis zum Sieden sofort an, wenn bei ca. 60° C das BF₃ zugesetzt wird. Kp des Reaktionsproduktes: Kp_{0,15} 117-180° C.

Aehnlich der Alkylierung mit Hepten und Diisobutylen erhält man ein Gemisch, das zum kleineren Teil aus Monoalkylbrenzöl, zum grösseren Teil aus Dialkylbrenzöl besteht. Auch hier besteht die Möglichkeit, dass M 4 Olefin Halbe sich nebenher dimerisiert und als Dimeres mit dem Brenzöl umgesetzt hat. Auch in diesem Falle konnte nämlich bei der Aufarbeitung des wiedergewonnenen M 4 Olefin Halbe festgestellt werden, dass Dimerisation eingetreten war.

Neben dem preiswerten M 4 Olefin Halbe wurde besonders das ebenfalls preisgünstige M 4 Olefin in die Untersuchung einbezogen.

Bei diesem Olefin verläuft die Alkylierung eindeutig in dem Sinne, dass nur ein Alkylrest in das Brenzöl - Molekül eintritt. Kp_{0,3} 120-190° C. Doch wurden auch geringe Mengen eines verätherten Brenzöls beobachtet. Dieser Reaktionsverlauf hängt vermutlich damit zusammen, dass das M 4 Olefin - Molekül infolge seiner Grösse (12-14 C) nicht mehr so leicht zur Dimerisation befähigt ist wie das viel kleinere Molekül vom M 4 Olefin Halbe (6-7 C).

Die Alkylierung mit Dodecylen und Triisobutylen verläuft ähnlich wie die Alkylierung mit M 4 Olefin.

Die Alkylbrenzöle stellen dicke orangegelbe Oele dar, die beim längeren Stehen unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs von der Oberfläche her sich braun färben (o-Dioxyverbindung!).

Die Alkylbrenzöle werden in den entsprechenden Abteilungen des Werkes Höchst geprüft auf eine Verwendung als Weichmacher für Kunststoffe, als Lederfettungsmittel sowie als Schmiermittel. Endgültige Beurteilungen stehen noch aus.

2.) Oxäthylierung der Alkylbrenzöle.

Die Oxäthylierung lässt sich anfangs ohne Katalysator durchführen. Will man jedoch grössere Mengen Aethylenoxyd einführen, so ist die Anwesenheit eines Katalysators notwendig. Als recht brauchbar erwies

sich der Zusatz von 1-2% Natriummethylat. Leider tritt durch das Natriummethylat eine starke Verfärbung des Alkylbrenzöls (Einwirkung von Alkali auf o-Dioxyverbindung !) und damit des Endprodukts ein.

Systematisch wurden alle Oxäthylierungsstufen (1 bis 10 AeO auf 1 OH - Gruppe) dargestellt. Von 3 AeO auf 1 OH - Gruppe an sind die Produkte wasserlöslich. Die Härtebeständigkeit der wasserlöslichen Produkte ist ausgezeichnet. Das Schaum- und Waschvermögen steht in Abhängigkeit von der Zahl der AeO - Moleküle sowie vom Alkylrest.

Als beste Produkte hinsichtlich ihrer Waschwirkung haben sich nach dem Urteil unserer Netzmittelabteilung bisher folgende Körper erwiesen.

- 1.) Brenzöl + M 4 Olefin Halbe + 10 Mol AeO (auf das Mol Alkylbrenzöl gerechnet),
- 2.) Brenzkatechin + n-Hepten + 12 Mol AeO (auf das Mol Alkylbrenzkatechin gerechnet),
- 3.) Brenzkatechin + n-Hepten + 15 Mol AeO (auf das Mol Alkylbrenzkatechin gerechnet).

Die Netzmittelabteilung beabsichtigt nach näherer Durchprüfung dieser Verbindungen der C.K. vorzulegen. Bei den beiden auf Basis Brenzkatechin und n-Hepten aufgebauten Verbindungen wird versucht, das teure Brenzkatechin durch das billigere Brenzöl und das n-Hepten durch das preisgünstigere M 4 Olefin Halbe zu ersetzen.

Ferner ist vorgesehen, Alkylbrenzöl mit weniger als 10 AeO - Gruppe (auf das Mol Alkylbrenzöl gerechnet) mit Schwefelsäure umzusetzen und diese Schwefelsäureester auf ihre Waschwirkung prüfen zu lassen.

Die Oxäthylierungsprodukte werden auch geprüft als Lederfettungsmittel sowie als Schmiermittel, die wasserunlöslichen (niedrige Oxäthylierungsstufe) auch als Weichmacher auf dem Kunststoffgebiet.

BAG Target

3413 22/19

K. L. L.