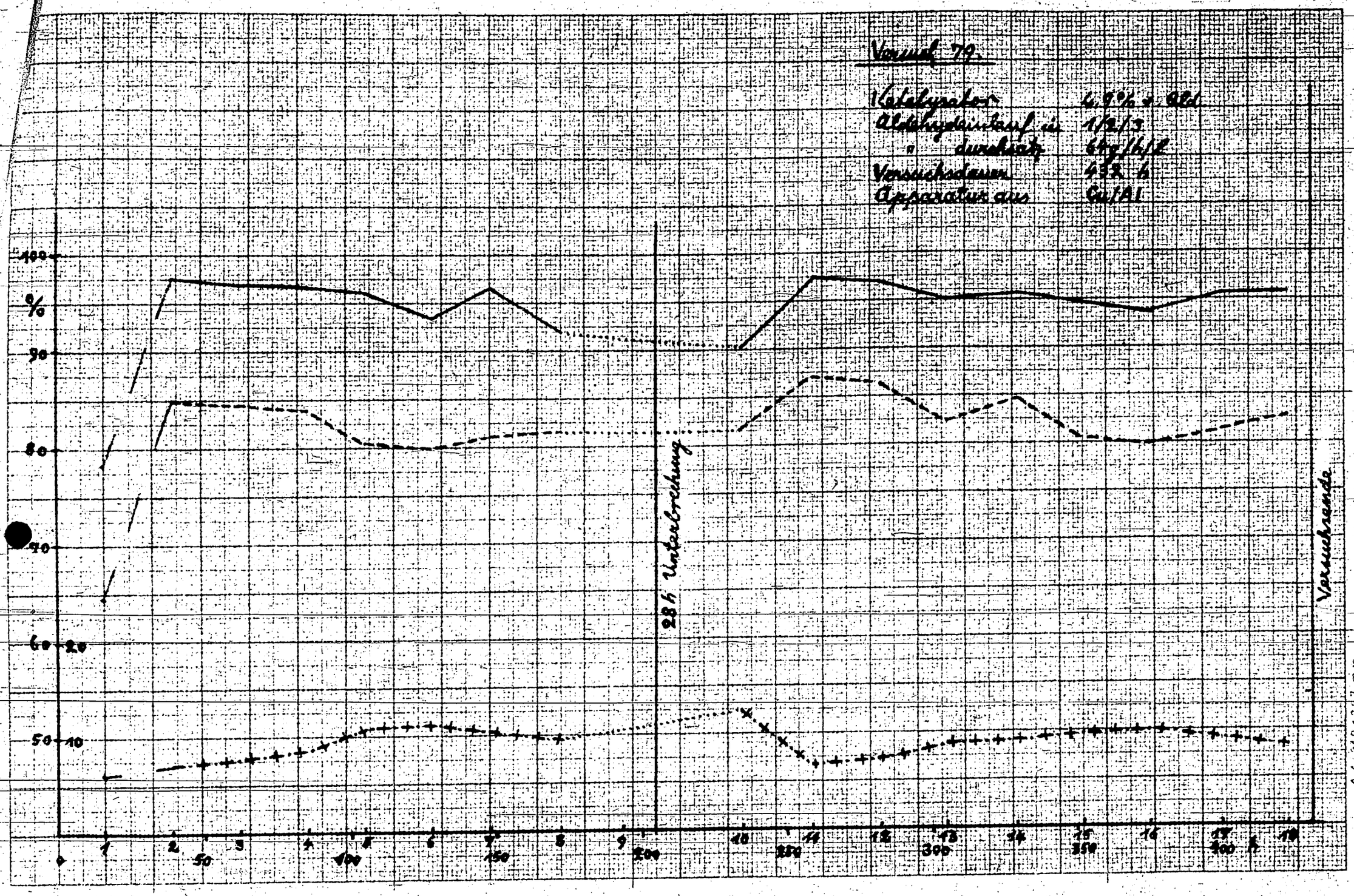
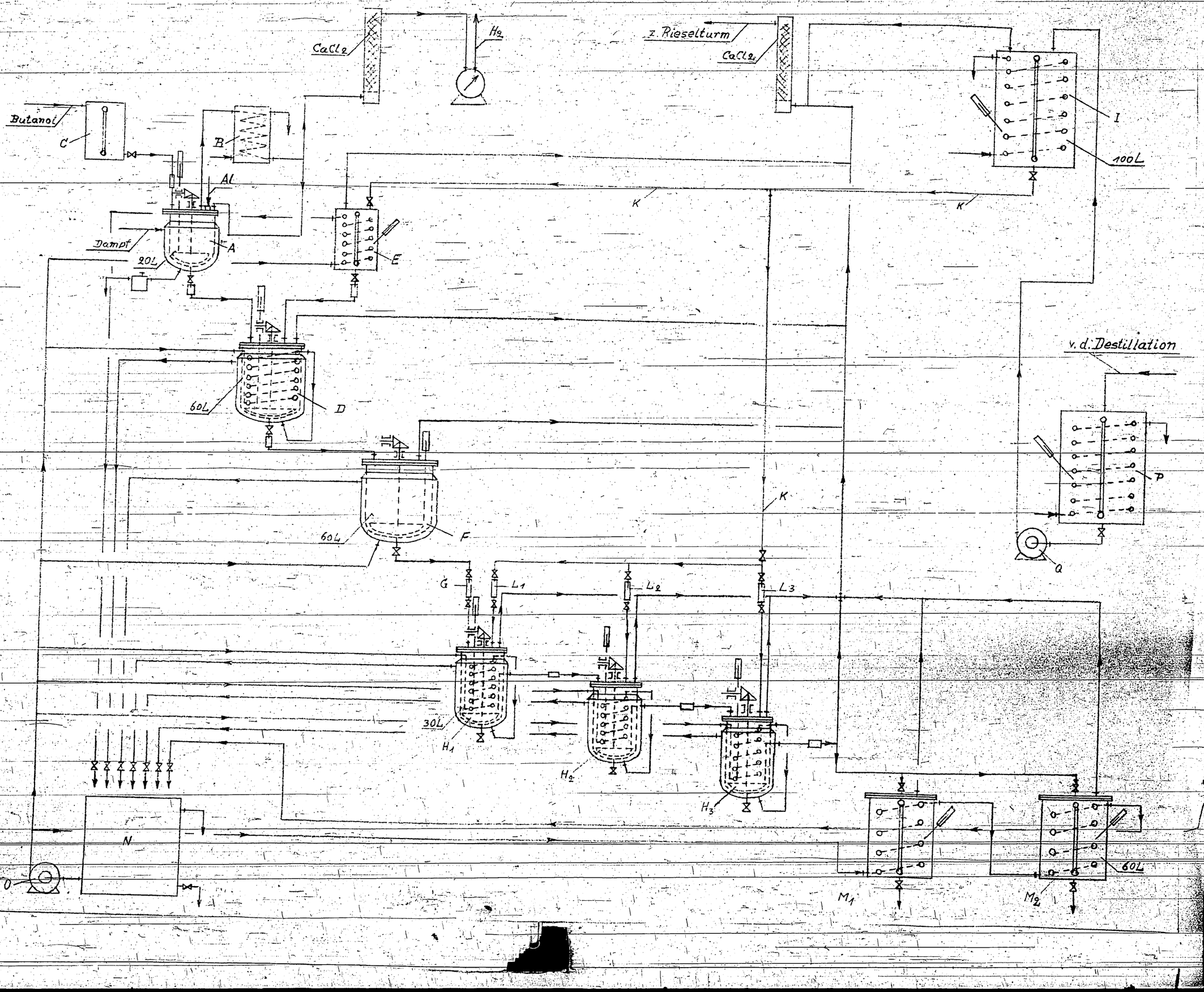
Versuch 79.

Katalysator 6,9% a. Ald.
Aldehydeinsatz in 1/2/3
" durchsatz 6 to/h/l
Versuchsdauer 45 x h
Apparatur aus Cu/Al



A 4 310 x 297 mm

0060


CaCl2
H2
z. Rieselturm
CaCl2
Butanol
C
B
I
100L
Al
K
K
Dampf
20L
A
E
v. d. Destillation
60L
D
P
K
60L
F
Q
G
L1
L2
L3
30L
H1
H2
H3
N
O
M1
M2
60L

2523-31
30/9.06

Deutsche Gold- und Silber-
Scheideanstalt vormals Roessler
Abt. FORSCHUNG

Nr. 2624 /0

Frankfurt a. M., den 3. Juli 1943.

Lab. OLA 647 Dr.Sch./Schbg.

LABORATORIUMSBERICHT Nr. 2624 /0

Thema: Ringsprengung vom Formyldihydropyran zu 1,2,6-Hexantriol und seinen Derivaten.

Bearbeiter: Dr. S c h u l z.

Stichworte: Formyldihydropyran,
1,2,6-Hexantriol,
Chlorhexandioldiacetat.

Zusammenfassung

Anknüpfend an alte Arbeiten aus dem Jahre 1941 wurde die Ringöffnung des 2-Formyl-2,3-dihydropyrans zu 1,2,6-Hexantriol einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Insbesondere das Studium des Hydratisierungsvorganges brachte neue Erkenntnisse, denen zufolge ein Verfahren ausgearbeitet werden konnte, welches reproduzierbar zu Ausbeuten von 85-86 % d.Th. führt. Wesentliche Kennzeichen für den Arbeitsvorgang sind:

1) Einsatz von frisch destilliertem Formyldihydropyran,
2) Anwendung wässriger Lösungen von nicht zu hoher Konzentration (40%)
3) Verwendung von Toluolsulfosäure für die Hydratisierung; Vermeidung hoher Temperaturen bei der Hydratisierung (40°),
4) Hydrierung in wässriger Lösung.

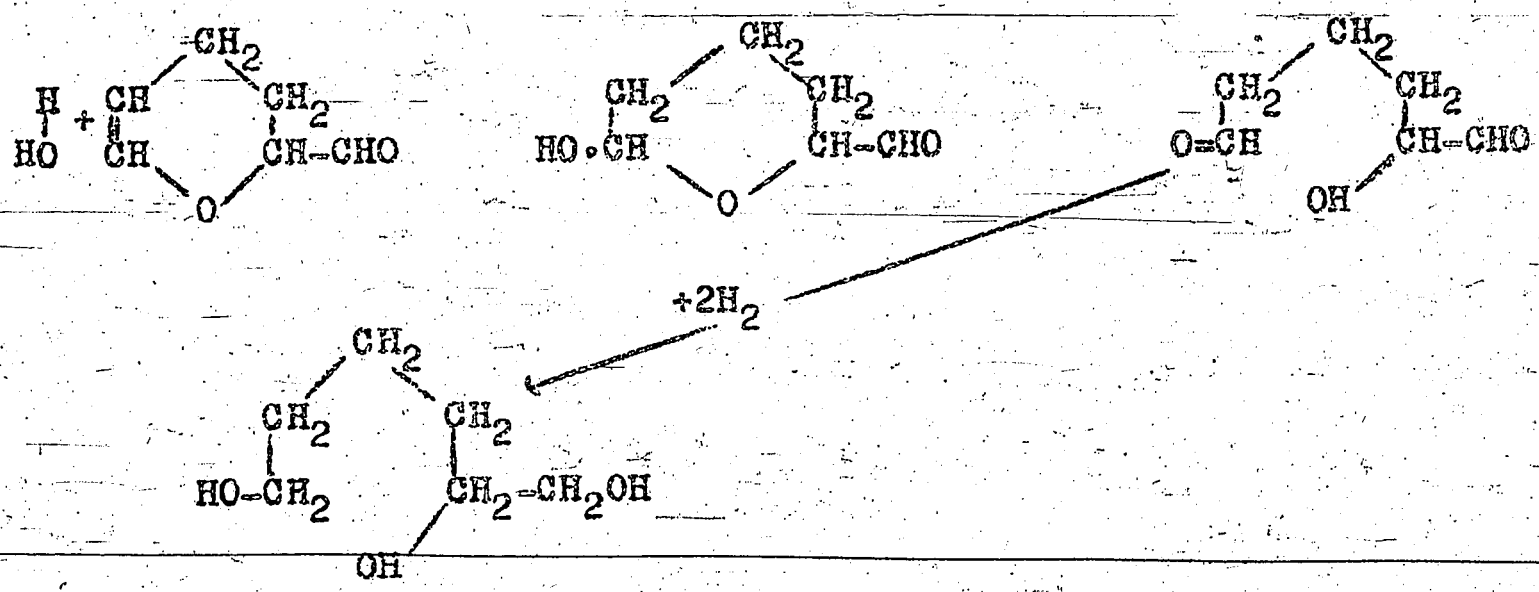
Die Ringsprengung des Esters vom hydrierten Formyldihydropyran wird mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid vorgenommen. Die Ausbeuten sind schlecht. Das Verfahren dürfte nur wissenschaftliches Interesse haben.

- - - -

Verteilung: Postzimmer T. L., Dr. Schulenburg, Dr. Wiesler, Dipl.-Ing. Anderson,
Prof.Dr.Fuchs - Dr.Bugge gegen Rückgabe - Dr. Wagner - Dr.Brendle
Dr.Leyerzapf/Dr.Schwarze/Szarvasi z.K. - Dr.Schulz.

desgl. (nur Z): Z.S.V. Dr. v. Retze, Patent-Abt. Dir.Dr.Baerwind (leihweise)

Im Laboratoriumsbericht Nr.2410/O vom 5.1.42. findet sich auf Seite 15 bereits eine kurze Beschreibung über die Darstellungsmöglichkeit von 1,2,6-Hexantriol durch Hydratisierung von 2-Formyl-2,3-dihydropyran mit anschliessender Hydrierung.Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Die Arbeitsweise, die sich in dem Bericht aus dem Jahr 1942 angegeben findet, führte jedoch nicht zu reproduzierbaren Resultaten, was im wesentlichen an der Art der Hydratisierung und an der Verwendung eines ungeeigneten Lösungsmittels für die Hydrierung lag. Seinerzeit wurde das Hydratisierungsprodukt, der 2-Oxyadipinaldehyd, durch Behandlung mit wässriger Ameisensäure und Entfernung des Wassers im Vakuum gewonnen. Wie wir jetzt mit Sicherheit annehmen können, enthält das auf diese Weise vom Wasser befreite Präparat neben nur relativ geringen Anteilen an wahrem Oxyadipinaldehyd wahrscheinlich mehrere polymere Formen des Oxyaldehyds. Die Folge davon war, dass man, um eine Wasserstoffaufnahme zu erzwingen, schliesslich bis auf Temperaturen von 190° unter Verwendung von Adkins-Katalysator gehen musste.

In Anlehnung an die alten Versuche wurde in der später sich als irrig herausstellenden Annahme, dass Wasser für die Hydrierungsreaktion schädlich sei, zunächst auch so gearbeitet, daß kein großer Überschuss an Wasser über den Äquivalenzbetrag hinausgehend zur Verwendung kam. Ein Mol Formyldihydropyran wurde mit annähernd einem Mol Wasser unter Zusatz geringer Mengen Ameisensäure hydratisiert, mit Dioxan

versetzt und der Hydrierung mit Raney-Nickel unterworfen. Hierbei konnten jedoch nur 32,4 % d.Th. an Hexantriol erhalten werden. Eingehende Beschäftigung mit der Hydratisierungsreaktion führte sodann zu der Erkenntnis, dass folgende Punkte für einen glatten reproduzierbaren Verlauf der Reaktion wesentlich sind.

1.) Formyldihydropyran muss unmittelbar vor der Behandlung mit Wasser frisch destilliert werden, da sich der Pyranaldehyd innerhalb einiger Tage polymerisiert. Wenn man ein Präparat, welches einige Tage nach der Destillation bei Raumtemperatur sich selbst überlassen bleibt, nochmals destilliert, so gehen zunächst etwa nur 2/3 bei dem Formylpyran-Siedepunkt von 42° bei 12 mm Hg über, während der Rest erst bei vermehrter Wärmezufuhr, d.h. bei Erhöhung der Badtemperatur auf ca. 150° zum Sieden kommt. Hierbei wird das polymere Produkt gespalten und liefert einwandfreien monomeren Aldehyd. Ein weiterer Beweis für die Veränderlichkeit des Aldehyds ist die Tatsache, dass das Produkt nach längerem Stehen bei Zusatz von etwa einem gleichen Anteil Wasser zum größten Teil ungelöst bleibt, während der frisch destillierte Aldehyd mit einem gleichen Volumen Wasser beim Schütteln innerhalb weniger Minuten unter Erwärmung in Lösung geht. Der gealterte Aldehyd ist nur nach Zusatz geringer Säuremengen in Lösung zu bringen.

2.) Zwischen der hydratisierten Ringform des Oxyadipinaldehyds, welche dessen Halbacetal darstellt und der offenen Kette existiert zweifellos ein Gleichgewicht, welches anscheinend von der Menge des als Lösungsmittel fungierenden Wassers abhängig ist. Um gute Ausbeuten an Hexantriol zu erhalten, ist es also notwendig, größere Mengen Wasser, als dem Äquivalenzbetrag entsprechen, anzuwenden. Es hat sich gezeigt, dass Konzentrationen von etwa 40% Formyldihydropyran in Wasser ausreichen, um die Kettenform soweit zu begünstigen, dass Ausbeuten über 85% d.Th. an Hexantriol erhalten werden können. Immerhin findet man bei dieser Konzentration bei der Carbonylgruppenermittlung mit Hydroxylaminsalz, daß nur etwa 75-80% als freier Aldehyd vorliegen. Eine weitere Verringerung der Konzentration auf 20% Pyranaldehyd in der wässrigen Lösung brachte jedoch keine Erhöhung des Aldehydtiters. Systematische Untersuchungen über die

0601

Verschiebung des Gleichgewichts in Abhängigkeit von der Wassermenge wurden noch nicht ausgeführt, sollen jedoch folgen.

3.) Zur Beschleunigung des Hydratisierungsvorganges und zur weitgehenden Vermeidung von Aldehydkondensationen arbeitet man zweckmässig bei relativ niederen Temperaturen von etwa nicht über 50° in Gegenwart geringer Mengen einer starken Säure. Als sehr vorteilhaft hat sich die Verwendung von p-Toluolsulfosäure ergeben, mit der eine qualitative Hydratisierung innerhalb höchstens einer Stunde bei Temperaturen um 40° erzielt werden kann.

4.) Als bestes Medium für die Hydrierung hat sich Wasser erwiesen, was zum größten Teil wohl daran begründet ist, dass der Oxyadipinaldehyd in diesem Lösungsmittel, welches zugleich Reaktionskomponente ist, am wenigsten zu Nebenreaktionen neigt.

Aus dem formalen Reaktionsverlauf bei der Hydratisierung des Formyldihydropyrans leitet sich zwangsläufig die Formel eines 1,2,6-Hexantriols ab. Dieser Alkohol ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Bekannt sind das 1,2,3-; 1,2,4-; 1,2,5-; 2,3,4-; 2,4,5-Hexantriol. Für die Konstitution eines 1,2,6-Trioxybutans, welche s dem neuen Produkt aus Formyldihydropyran zugeschrieben wird, sprechen die Art der Entstehung, die Hydroxylbestimmung nach Verley-Bölsing, die Elementaranalyse und der oxydative Abbau zu Glutarsäure mit Kaliumpermanganat.

Ausser den Versuchen zur Ringsprengung durch Hydratisierung und Hydrierung, welche mit Erreichung einer Ausbeute von 85 % und mehr als vorläufig abgeschlossen betrachtet werden können, wurden noch Untersuchungen zur Ringöffnung mit Hilfe von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid durchgeführt, die sich an analoge Verfahren für Furfurol anlehnen. Auch hierbei wurde Ringöffnung erzwungen, jedoch nur mit recht unbefriedigenden Ausbeuten unter Verharzung des größten Anteils der Substanz. Zur Ringsprengung des Tetrahydrofurfurylalkohols mit Essigsäureanhydrid sind Arbeiten von R. PAUL bekannt geworden. (C.1931,II,2304, s.a.C.1939,II,1262)

0601

Über die Öffnung des Furanringes mit Acetylchlorid liegen Arbeiten von GOLDFARB und SMORGONSKI vor; (C.1939,II,4234) ferner Arbeiten der I.G. (J. 62267 und F.P. 859068; C.1941,I,2860). Der durch Hydrierung von Formylpyran erhältliche Pyranalkohol scheint jedoch gegenüber so energisch wirkenden Reagentien, wie Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid bei höherer Temperatur wesentlich empfindlicher zu sein als das Furananalogon.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE.

Hydratisierung mit annähernd äquivalenten Mengen Wasser und Hydrierung in Dioxan.

56 g gealtertes Formyldihydropyran (0,5 Mol) wurden zunächst mit 10 g n/100 Ameisensäure (= 0,56 Mol Wasser) bei Raumtemperatur belassen und der Umsatz durch bromometrische Titration bestimmt. Da der Umsatz mit 4,2 % für die Zeit von 3 Stunden als sehr unbefriedigend zu bezeichnen ist, wurden dem Ansatz im Verlaufe von weiteren 7 Stunden zusätzliche kleinere Mengen von Ameisensäure hinzugefügt. Gleichzeitig wurde die Reaktionsmischung bei Wasserbadtemperatur gehalten. Das Fortschreiten des Umsatzes in Abhängigkeit von Zeit und Ameisensäurezusatz geht aus der folgenden Aufstellung hervor.

Erster Ansatz:	Umsatz nach	bei	% Umsatz
56 g Formyldihydropyran + 10 g Ameisensäure v. 0,05 %	3 Stdn.	20°	4,2 %
Weitere Zusätze:			
+ 2 g Ameisensäure v. 0,05 %	weitere 2 Stdn.	100°	25,0 %
+ 5 g " " "	" 2 "	"	42,5 %
+ 5 g " " "	" 1½ "	"	72,4 %
-	1½ "	"	95,2 %
	insgesamt 10 Stdn.		

Das Reaktionsprodukt war gelb gefärbt und schwach getrübt.

060

Ein aliquoter Anteil, welcher 48 g Formyldihydropyran entsprach, wurde mit 65 g Dioxan vermischt, mit ca. 5 g Raney-Nickel versetzt und 1½ Stunden bei 130 bis 160° mit Wasserstoff unter 80 at behandelt. Zur Aufarbeitung durch Destillation kamen 74 g.

Erhalten:

Fraktion	Druck mm	Destillations-temp. °C	Ölbadtemp. °C	Gewicht g	
1	37	37-46°	120°	15	Wasser
2	2	67-70°	230°	3	?
3	2	165-170°	275°	18	Hexantriol
Rückstand				7	
				43 g	

Der Gewichtsverlust entspricht der in die Wasserstrahlpumpe gegangenen Wassermenge. Nach Umrechnung der als Fraktion 3 erhaltenen Menge Hexantriol auf den Ansatz an Formylpyran ergibt sich eine

Ausbeute der Theorie: 32,4 %.

Hydrierung in wässriger Lösung.

Wie eingangs näher erläutert, ist die mangelhafte Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydratisierung, von der die obige Zusammenstellung eine Vorstellung vermittelt, auf den Anteil an Polymeren im Formylpyran zurückzuführen. Frisch im Vakuum destilliertes Formylpyran zeigt beim Schütteln mit Wasser folgendes Verhalten:

Anfangs liegen 2 Phasen vor, die beim kräftigen Schütteln sehr bald in eine Emulsion übergehen, die nach einem Verlauf von etwa 1-2 Minuten plötzlich aufklart und eine blanke Lösung unter Erwärmung des Gemisches auf 40-50° ergibt. Dementsprechend ist die Umsetzungsgeschwindigkeit zu Oxyadipinaldehyd gegenüber der Arbeitsweise mit gealterten Präparaten bedeutend erhöht. Ein Gemisch von 40 Teilen Formyldihydropyran und 60 Teilen Wasser, welches während der Exothermreaktion durch zeitweilige Kühlung ½ Stunde lang auf 30° gehalten worden war, wies nach einer weiteren ½ Stunde, während der auf dem Wasserbad auf 70° erwärmt wurde, bereits einen Umsatz

von 66 % aus, der sich im Verlaufe von 1¼ Stunden bei 75° auf 94 % erhöhte. Zusatz von starken Säuren, wie Toluolsulfosäure, bringen verständlicherweise eine weitere Beschleunigung der Reaktion mit sich und ausserdem den Vorteil, da man bei tieferen Temperaturen arbeiten kann, ohne einen Zeitverlust in Kaufnehmen zu müssen. Die bei tieferen Temperaturen sich ergebenden Reaktionsgemische sind auch farblos, während man bei Wasserbadtemperatur auch ohne Säurezusatz gelblich gefärbte Mischungen erhält. In Gegenwart von etwa 0,2 % p-Toluolsulfosäure, welche dem Gemisch in Form von n/5 Säure zugefügt wurde, war innerhalb einer Stunde bei Temperaturen um 40° praktisch quantitativer Umsatz, d.h. 98-100 %, zu erreichen. Vor der Hydrierung wurde die Säure mit n-Natronlauge neutralisiert und die Lösung auf p_H = 6 eingestellt.

Reaktionsansatz: 60 g frisch destilliertes Formyldihydropyran
(Vers.84 v.2.4.43.) 60 g Wasser.

Beim Schütteln nach 1 Minute klare Auflösung, Temperaturerhöhung auf 45°. Nach 10 Minuten zugegeben:

10 ccm n/5 p-Toluolsulfosäure
20 g Wasser
150 g. Gemessenes p_H = 3,7.

Nach einer Stunde, während der durch zeitweilige Abkühlung eine Temperaturüberschreitung über 40° vermieden wurde, wurden zur Einstellung auf p_H = 6, 1,3 ccm n-NaOH zugefügt.

Hydrierung:

Von 152 g, enthaltend 60 g Formyldihydropyran, zur Hydrierung eingesetzt:

150 g = 133 ccm,
3 Löffel Raney-Nickel (Löffel-Ø 20x30 mm) =
18 g einschliesslich Alkohol,

Freier Gasraum im Autoklaven 300 - 133 = 167 ccm
Gasraum im Leitungssystem = 100 "
267 ccm.

Die Hydrierung setzt bereits bei Raumtemperatur ein, um bei 40-50° lebhaft zu werden.

Zur Aufarbeitung wurden von insgesamt 154 g (Ansatz + Alkohol aus Raney-Nickel) nach Filtration 144 g farblose wässrige Lösung gebracht

Erhalten:

Frakt.	Druck mm	Destillationstemp. °C	Ölbadtemp. °C	Gewicht g	
1	Atmosphärendruck	80-99	150	17	Äthanol + Wasser
2	"	99-100	150	16	
3	12	25-30	90	40	Wasser
4	5	180	240	1	Zwischenfr.
5	2	167	240	58	Hexantriol
Rückstand				3	
				135 g	

Theoretisch zu erwartende Ausbeute: $\frac{60 \cdot 67 \cdot 144}{56 \cdot 154}$ = 67,1 g

Erhalten: = 58,0 g.

Ausbeute der Theorie: 86,5 %.

Das Ergebnis war bei weiteren 3 größeren Ansätzen mit je 200 g Formyldihydropyran mit 85 % Ausbeute gut reproduzierbar. Bei einem Ansatz mit 280 g Formyldihydropyran, welcher in einem Autoklaven ausgeführt wurde, dessen Behälter aus V2A-Stahl, der Deckel und das Rührwerk jedoch aus Eisen bestand, wurde ein ganz anderes interessantes Ergebnis erhalten.

Reaktionsansatz: 280 g frisch destilliertes Formaldihydropyran
(Vers.92 v.20.4.43.) 200 g Wasser.

Nach Schütteln und Abklingen der Hauptreaktion Zugabe von
50 ccm n/5 Toluolsulfosäure
170 g Wasser
700 g.

Wie die bromometrische Titration ergab, war nach Verlauf von einer Stunde 99% Umsatz erzielt.

061

Neutralisation und Einstellung auf p_H = 6,5 mit 10,5 ccm n-NaOH. Zugabe von 6 gehäuften Löffeln Raney-Nickel (s.oben). Der Verlauf der Hydrierung ist in folgender Zusammenstellung aufgeführt:

Zeit	Temp. °C	Druck at	Zeit	Temp. °C	Druck at
12,45	20	133	18,00	126	108
13,00	30	133	18,30	129	98
13,30	57	138	19,00	124	90
13,40	110	152			
13,55	121	150	7,40	20	125
14,05	129	149	8,15	65	140
14,15	133	145	8,30	98	151
14,25	121	135	8,45	123	142
15,15	78	132	9,00	130	134
15,30	118	135	10,00	125	128
15,35	127	136	11,00	125	128
16,00	132	127	11,30	122	127
16,30	131	111			
17,00	125	98			
17,10	128	95			
17,30	125	120			

Hieraus ist ersichtlich, dass die Wasserstoffaufnahme erst bei ungefähr 100° lebhaft zu werden beginnt. Das nach Filtration vom Raney-Nickel erhaltene Reaktionsprodukt war schmutziggrün gefärbt und auch durch Öl aus der Stopfbüchse des Rührwerks verunreinigt.

Vakuumdestillation:

Fraktion	Druck mm	Destillations-temp. °C	Ölbadtemp. °C	Gewicht g	
1	12	35	150	?	Wasser
2	2	105-115	165	58 ?	kristall.
3	2	115-150	180	17	Zwischen-produkt
4	2	170-180	235	65	Hexantriol
Rückstand				87	
				227 g.	

Dieses völlig abweichende Ergebnis, insbesondere der auffallende Anfall einer kristallisierten Substanz muss zweifellos auf Verunreinigungen, die aus dem Autoklavenmaterial in die Mischung gelangt sind, zurückzuführen sein. An metallischen Beimengungen, die den Verlauf der Reaktion katalytisch beeinflusst haben, wurde Eisen und vermutlich auch Zink ermittelt, dagegen konnte die naheliegende Annahme der

Anwesenheit von Nickel durch die Analyse nicht bestätigt werden. Das Zink kann dem Rührwerk aus vorhergehenden Versuchen noch angehaftet haben.

Es stand zu vermuten, dass die kristallisierte Fraktion 2 aus 1,6-Hexandiol besteht, welches unter der Einwirkung des Zinks durch Dehydratisierung an der sek. Hydroxylgruppe entstanden sein könnte. Überraschenderweise wiesen die Kristalle, roh auf Ton abgepresst, jedoch einen Schmelzpunkt, der zwischen 55 und 65° lag, während reines 1,6-Hexandiol den Literaturangaben nach und nach eigener Kontrolle an einem größeren Muster der Dehydag bei 42° schmilzt. Überdies ist eine verhältnismässig gute Löslichkeit in Äther abnorm, die dem Verhalten des bekannten 1,6-Hexandiols, welches nur spurenweise in siedendem Äther löslich ist, nicht entspricht. Die fragliche Substanz löst sich ferner leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und ist unlöslich in Benzinkohlenwasserstoffen. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus gleichen Gewichtsteilen Äther konnte schliesslich eine Substanz mit einem Schmelzpunkt von 74-75° gewonnen werden. Während die Hydroxylgruppenbestimmung nach Verley-Bölsing mit 99,7 % und 98,8 % sehr gut auf die Konstitution eines Diols passt, liefert die Elementaranalyse keine befriedigenden Werte.

	Gefunden:	Berechnet auf $C_6H_{14}O_2$ (118)
C	61,71 %	60,97 %
H	10,49 %	11,94 %.

Zur Konstitutionsaufklärung wurde eine Oxydation mit Permanganat vorgenommen; und zwar wurden 5 g Substanz der Fraktion 2 mit Kp_2 105 bis 115° und F = 74° in 15 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und mit 17,5 g Kaliumpermanganat in 350 ccm Wasser versetzt. Nach dreitägigem Stehen bei Raumtemperatur war die Lösung noch stark violett gefärbt; sie wurde deshalb 3 Stunden auf Wasserbadtemperatur gebracht. Nach Filtration des Braunsteins wurde die Lösung mit 15 ccm 10%iger H_2SO_4 auf p_H = 7 gebracht und im Vakuum zur Trockne verdampft. Das weiße Kaliumsalz wurde mit 50 ccm Wasser aufgenommen, die Lösung

061

mit A-Kohle entfärbt und mit 12,5 ccm 13 n-H_2SO_4 = ca. 8,0 g H_2SO_4 absolut angesäuert. Dabei fällt ein feines Kristallpulver in einer Menge von 2 g an. Durch Einengen des Filtrats wurden nochmals 1,5 g gewonnen. Nach Umkristallisieren aus Wasser wurden sehr gut ausgebildete gefiederte Kristallaggregate mit F = 151-152° erhalten. Der Schmelzpunkt entspricht der Adipinsäure. In der Tat wird auch mit reiner Adipinsäure keine Schmelzpunktsdepression erhalten und auch die Titration (34,00 ccm n/10 NaOH für 0,2495 g) liefert einen Wert, der auf Adipinsäure berechnet, 99,5 % ergibt. Hydroxylgruppenbestimmung und Oxydation zu Adipinsäure weisen eindeutig auf 1,6-Hexandiol hin. Dem entgegen steht jedoch der viel zu hohe Schmelzpunkt und das völlig anders geartete Löslichkeitsverhalten. Eine Erklärung hierzu kann im Augenblick noch nicht gegeben werden; jedoch muss und wird versucht werden, die Konstitution zu ermitteln, da unsere Bemühungen darauf hinauslaufen, aus Formyldihydropyran eine α-ω-ständige Oxyverbindung zu synthetisieren.

Auch sind Versuche im Gange, sowohl durch gleichzeitige Dehydratisierung und Hydrierung aus 1,2,6-Hexantriol 1,6-Hexandiol zu machen, als auch die zufälligerweise infolge Verwendung des unreinen Autoklaven sich ergebenden Reaktionsbedingungen zu reproduzieren, um das fragliche Diol in größeren Mengen zu erhalten.

Die Konstitution des 1,2,6-Hexantriols dürfte ausreichend genug sichergestellt sein,

1.) durch die Art der Entstehung der Verbindung,
2.) durch eine Hydroxylgruppenbestimmung nach Verley-Bölsing, welche in 2 Analysen 96,0 %, als Triol gerechnet, ergab. Mit Rücksicht auf die Tatsache, dass Glyzerin ebenfalls Werte von 97 % liefert, ist diese Analyse als auf ein Hexantriol zutreffend zu bezeichnen.
3.) durch die Elementaranalyse, welche folgende Werte lieferte:

	gefunden	berechnet auf $C_6H_{14}O_3$ (134)
C	53,58 %	53,69 %
H	10,63 %	10,51 %

061

4.) durch den oxydativen Abbau zu Glutarsäure.

6,7 g = 1/20 Mol Hexantriol in 20 ccm n-NaOH wurden mit 32 g Kaliumpermanganat in 650 ccm Wasser versetzt. Nach 20-stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde 2 Stunden auf dem Wasserbad bis zur Entfärbung erwärmt. Nach Filtration vom Braunstein wurde congosauer gemacht und eingeengt. Es wurden 3,5 g Kristalle erhalten, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 95° schmolzen und mit reiner Glutarsäure keine Depressionen ergaben.

Folgende physikalische Konstanten des 1,2,6-Hexantriols wurden ermittelt:

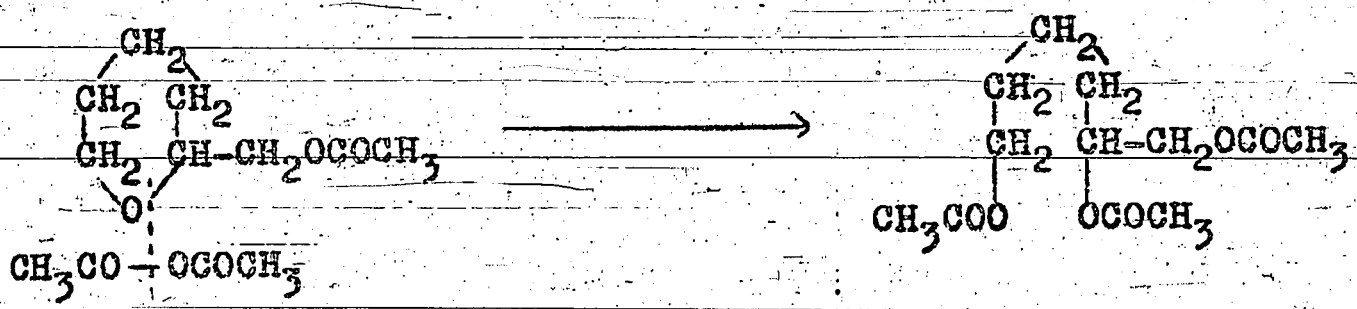
$Kp_1 = 161^\circ$, $Kp_2 = 167^\circ$

$D_4^{20} = 1{,}1049$

$n_{20}^{D} = 1{,}4754$.

Ringsprengung mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid.

Hexantrioltriacetat



30 g Tetrahydropyranalkoholacetat
50 g Essigsäureanhydrid
0,3 g Zinkchlorid

werden 12 Stunden im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Durch Vakuumdestillation erhalten:

Fraktion 1	11 mm Hg	37°		Anhydrid und etwas Essigsäur
" 2	10 mm Hg	88-92°		unveränderter Ester
" 3	10 mm Hg	172-173°	9 g	Hexantrioltriacetat.

061

Ausbeute an Triacetat 18,2 %.

Chlorhexandioldiacetat.

Der Mechanismus der Reaktion verläuft ganz analog dem oben bei Hexantrioltriacetat gegebenen Formelschema.

28 g Tetrahydropyranalkoholacetat
30 g Acetylchlorid
0,3 g Zinkchlorid

werden 8 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Die erhaltene Lösung ist schwarz gefärbt, am Rand teilweise verharzt. Zur Vakuumdestillation eingesetzt: 48 g; erhalten:

Fraktion 1	12 mm Hg	45°		
" 2	15 "	"	94-140°		unveränderter Ester
" 3	13 "	"	140-160°	10 g	Chlorhexandioldiacetat.

Da der chlorierte Ester noch freie Chlorwasserstoffsäure enthielt, wurde mit Sodalösung gewaschen und nochmals destilliert. Das reine Chlorhexandioldiacetat siedete unter 22 mm Hg bei 167-173°. Die Esterbestimmung konnte mit 97 %, gerechnet als Chlorhexandioldiacetat, einigermassen befriedigen, während der durch Verseifung gefundene Chlorgehalt über 100 % lag. Ausbeute d.Th. bezogen auf Rohprodukt: ca. 22 %.

Kuhn

0611

2523-32
30/9.06

Du./ Dr.Schulz
√Dr.Brendlein
Dr.Gaul
Mappe Trioxybutan

An
Deutsche Hydrierwerke A.G.
R o d l e b e n
- - - - - - - - - - - - - -
Post Dessau-Roßlau

OLA 571 4.5.1943.

Betr.: Trioxybutan.

Bezugnehmend auf den Anruf Ihres Herrn Dr. Lübbe am 29. v.Mts. teilen wir Ihnen folgendes mit:

1.) Sicromalblase: Die Korrosionsversuche mit Eisen gegen Rohcrotylalkohol wurden inzwischen abgeschlossen. Den Bericht hierüber geben wir Ihnen in Abschrift bekannt:

"Für Herrn Dr. Brendlein wurden Versuche unternommen, die Korrosionsbeständigkeit von Eisen gegen eine im Crotylbetrieb in Rodleben anfallende Lösung zu prüfen. In diesem Versuchsbetrieb zur Herstellung von Trioxybutan soll an Stelle einer vorgesehenen Sicromalblase eine eiserne Blase verwendet werden. Da seinerzeit keine betriebsmässig erhaltene Flüssigkeit zur Verfügung stand, wurde eine sinngemäße synthetisch zusammengestellt von folgender Zusammensetzung 1 Crotonaldehyd, 70% Crotylalkohol, 15% n-Butanol, 14% "Öle". Auch diese Versuche wurden in Schliffapparatur im Ölbad bei Siedetemperatur durchgeführt. Nach 4-tägiger Einwirkungsdauer der Crotyllösung auf die beiden Eisenbleche zeigen diese keine Veränderung in ihrem Aussehen. In den Lösungen wurden Spuren Eisen festgestellt.

Metall	angreifendes Agens	Spez. Gew.	Temp.	Anfg. Gew. g	Oberfläche cm²	Gew.verÄnderung g	Vers. dauer h	1mm wird gelöst i/Jahr J/mm	Gew. verÄnderung %
Eisen	Crotylalkohol roh	7,86	Sd.T.	12,8230	18.604	-0,0050	737	246,1	
Eisen	Crotylalkohol roh	7,86	Sd.T.	12,6870	18,822	+0,0008	737		+0,006

Wie Sie daraus ersehen, ist Eisen gegen den rohen Crotylalkohol beständig. Wir haben daher keine Bedenken, an Stelle der Sicromalblase, Pos. 22, eine Eisenblase für die Destillation des Crotylalkohols zu verwenden.

-2-

Schbg.

00610

2.) Chlorierungsturm: Wie Herr Dr. Lübbe mitteilte, haben Sie bei der Äthylenchlorierung mit den Bleikühlschlangen erneut sehr schlechte Erfahrungen gemacht, sodass Sie bestrebt sind, einen geeigneteren Baustoff zu finden. Einen solchen glauben Sie im "Acidur", einem Silizium/Eisenguss, gefunden zu haben, mit dem Sie im Kleinversuch befriedigende Ergebnisse erhielten, sodass Sie seine Einführung im Betrieb in Erwägung ziehen und im Bewährungsfall auch beim Trioxybutan vorschlagen.

Acidur hätte vor dem von uns befürworteten Vinidur den Vorzug der besseren Wärmeleitfähigkeit, kann aber nicht als Schlange, sondern nur in Form senkrechter, am Deckel befestigter, in den Turm einhängender Kühlelemente eingebaut werden. Falls sich hierbei keine konstruktiven Schwierigkeiten ergeben, sind wir mit der Verwendung von Acidur für die Kühlrohre einverstanden.

3.) Silberkühler: Wie wir bei einem Besuch bei der Firma Siebert in Hanau kürzlich hörten, ist die Bestellung der beiden Silberkühler, Pos. 16 und 24, von Ihnen rückgängig gemacht worden. Da wir hierüber noch keine Nachricht von Ihnen erhalten haben, bitten wir Sie um Mitteilung, aus welchem Grund dies geschehen ist, bzw. welchen Baustoff Sie statt des Silbers für diese beiden Kühler vorsehen wollen.

Wir freuen uns, dass die Bauarbeiten für die Trioxybutananlage günstig fortschreiten und bitten Sie, uns auch weiterhin auf dem laufenden hierüber zu halten.

Heil Hitler !

D E G U S S A.

i.A.

2523-33
30/9.06

Deutsche Gold- und Silber-
Scheideanstalt vormals Roessler
Abt. FORSCHUNG organisch

N Nr. 1207/0.
Frankfurt a. M., den 26.1.1943.
Lab. org.Dr. Gl./Hat.

NIEDERSCHRIFT Nr. N 1207/0.

betr.: Trioxybutan-Anlage in Rodleben.

Verfasser: Dr. Gaul.
Stichworte: Trioxybutan.

Zur Klärung verschiedener technischer Fragen besuchte ich am 21.ds. Mts. die Dehydag in Rodleben. Aus der dortigen Besprechung mit den Herren Dr. Libbe und Kozack sei folgendes festgehalten:

Mit unserem Vorschlag zur Konstruktion des Chlorierungsturmes ist die Dehydag einverstanden. Nur gegen die von uns vorgesehenen Vinidur-Leitungen, besonders gegen die Vinidur-Kühlschlangen, äusserte sie starke Bedenken, die sich auf schlechte Erfahrungen mit Hipolam im Thiodiglykolbetrieb gründen. Dort hatte sich während eines längeren Betriebsstillstandes aus der in der Umwälzleitung stehengebliebenen Chlorhydrinlösung das als Nebenprodukt gebildete Äthylenchlorid abgesetzt und das Hipolam aufgequollen, sodass es seine mechanische Festigkeit verlor und bei dem Wiederingangsetzen der Pumpe aufriß. Da auch wir, zwar in kleineren Mengen, höherchlorierte, wasserunlösliche Nebenprodukte erhalten, so fürchtet Rodleben, dass auch bei uns die Vinidur-Leitungen im Lauf kurzer Zeit angegriffen werden. Rodleben dachte statt dessen an Kühlelemente aus Glas oder Porzellan (Heschotherm mit besonders günstigem Wärmedurchgang). Ein bei Dr. Hermann seit einigen Wochen laufender Korrosionsversuch mit Vinidur-Rohrstücken in einer Chlorhydrinlösung ergab, wie H.Dr. Hermann heute mitteilte, keine Korrosion. Da diese Chlorhydrinlösung indessen nur einen geringen Gehalt an höheren Chlorverbindungen hatte, ist beab-

Verteilung: Prof.Dr. Fuchs,
Dr. Schulz,
Dr. Brendlein
Dr. Gaul,
Mappe.

0618

sichtigt, den Korrosionsversuch zu wiederholen mit einer Lösung, die ein besonders hohen Gehalt an höherchlorierten Nebenprodukten besitzt. Ich stellte noch die Möglichkeit zur Erwägung, eine eiserne Kühlschlange mit einem geeigneten Kunststoff zu überziehen. Rodleben nannte hierfür Vetrodur, einen Einbrennlack der Fa. Spieß Hecker u. Co. in Köln-Raderthal. und stellte uns 3 damit überzogene Blechstückchen zur Verfügung. Rodleben bittet, die Material-frage bald zu klären, damit der neue Chlorierungsturm in Auftrag gegeben werden kann.

Die Fa. V. Hänig, Dresden, welche die Eindampf- und Destillierapparatur liefert, hat mitgeteilt, dass sie, vorausgesetzt, dass keine weiteren Einberufungen von Arbeitern erfolgen, und dass die Unterlieferanten die zugesagten Lieferfristen einhalten, bis zum 31. 10.43 mit der Montage beider Apparaturen fertig sein will. Rodleben rechnet damit, die eigenen Montagearbeiten ebenfalls bis zu diesem Zeitpunkt beendet zu haben, sodass die Trioxybutan-anlage unter den genannten Voraussetzungen also Ende dieses Jahres in Betrieb genommen werden könnte. (Vgl. Notiz v. 25.1. betr. Trioxybutan.)

Rodleben wird die von uns beizusteuernden Altapparate in Kürze abrufen und bittet uns, für deren prompten Versand zu sorgen.

Die von unserer Frankfurter Werkstatt auszuführenden Arbeiten: Ausbesserung zweier Aluminium-Behälter und Neuanfertigung eines etwa 50 Liter fassenden Scheidegefässes aus Eisenblech müssen nunmehr auch in Angriff genommen werden. Für die Aufbewahrung der zur Neutralisation der Chlorhydrinlösung nötigen Säure werden wir aus unseren Beständen ein grösseres Steinzeuggefäss zur Verfügung stellen, das ebenfalls abzurufen ist.

Die übrigen in Rodleben besprochenen Fragen behandelten technische Einzelheiten der Apparatur, Ergänzungen und Verbesserungen, die in unserem Brief an Rodleben vom 9. ds. Mts. angeführt sind.

Rodleben frug nach dem Preis des Crotonaldehyds. Bei einer dort aufgestellten Kalkulation, bei der mit RM 100/10[illegible] kg Crotonaldehyd gerechnet wurde, ergab sich ein Gestehungspreis für das Trioxybutan von RM 220. Hierbei ist eingesetzt für:

Wasserstoff	RM 0,11/cbm einschl. Kompression auf 300 atü
Dampf	" 4,00/to
Wasser	" 0,02/cbm
Strom	" 0,04/KWh
Heizgas	" 0,04/cbm

Der Verbrauch an Heizgas wurde mit 20 000 cbm /Monat angegeben.

00619

/

2523-34 Du./ Dr.Schulz
Dr.Brendlein
Dr.Gaul
30/9.06 Mappe Methylglyzerin

An

Deutsche Hydrierwerke AG
Rodleben

Dessau-Rosslau
- - - - - - - - - - - - - -
Postfach 32.

Ko/Kö. - M.5 19.12.42. Dr.Gl./Schbg. 9.1.43.

Betr.: Trioxybutan.

In der Anlage senden wir Ihnen eine schematische Skizze des Chlorierungsturmes. Die von uns für am vorteilhaftesten erachteten Bauart lehnt sich eng an die Ihres Bleiturmes an. Der Turm ist reichlich bemessen, um Raum für die Nachreaktion zu gewinnen und um eine etwaige spätere Steigerung der Erzeugung zu ermöglichen. Die Maße sind aus der Skizze ersichtlich. Der Turm soll aus Havag bestehen. die Einzelheiten der technischen Ausführungen bitten wir Sie selbst anzugeben, da Sie von Ihrer eigenen Apparatur her über zahlreiche Erfahrungen auf diesem Gebiet verfügen. Wir möchten nur noch auf folgende Punkte hinweisen:

Zur Erzielung eines gleichmäßigen Umwälzstromes halten wir es für zweckmäßig, das untere Ende des Turmes konisch auszubilden und die umgewälzte Flüssigkeitsmenge am oberen Ende in geeigneter Weise, z.B. durch einen Verteilerteller oder ein Verteilerkreuz, über den Querschnitt des Turmes zu verteilen. Zum Abziehen der Chlorhydrinlösung dient das Einhänge- und Überlaufrohr, das durch das Mannloch herausgenommen werden kann, um es nötigenfalls nach Bedarf verkürzen oder verlängern zu können.

Zunächst ist vorgesehen, das Chlor durch die unterste, mit 4 Filterkerzen ausgerüstete, Ringleitung einzuführen. Sollte diese Stelle zu tief sein, sodass elementares Chlor mit in die Pumpe gerissen würde, so soll die nächst höhere Ringleitung dafür verwendet werden. Andernfalls könnte durch diese oder durch die oberste Ringleitung das Frischwasser zugeführt werden, doch haben wir zunächst vorgesehen, das Wasser ebenso wie den Crotylalkohol unmittelbar der Umwälzpumpe zuzuleiten, um eine sofortige Durchmischung und Umsetzung zwischen der HOCl und dem Crotylalkohol zu erreichen. Der oberste Teil des Turms dient dann nur als Nachreaktionsraum, während im unteren die Bildung der HOCl vor sich geht.

Die Kühlschlange für die Solekühlung soll aus Vinidur bestehen. Bei dem vorgesehenen Durchsatz von 42,5 kg/h Crotylalkohol ist eine Wärmemenge von 21500 kcal/h abzuführen. Aus Angaben unseres Werkes Rheinfelden errechnet sich hierfür bei einer Arbeitstemperatur von 10-15°, einer Soletemperatur von -14° und einer Wandstärke der Vinidurschlange von 1,5 mm, eine Kühlfläche von 8,6 qm. Um eine gewisse Sicherheit zu

-2-

00620

haben, wollen wir die Kühlschlange um 50 % grösser, also 13 qm groß, wählen. Bei einer Rohrweite von 40 mm und einem Schlangendurchmesser von 800 mm sind hierfür etwa 40 Windungen erforderlich.

- - - -

Das uns überlassene Schema senden wir Ihnen in der Anlage zurück, nachdem wir die von uns für nötig gehaltenen Ergänzungen bzw. Abänderungen mit Blaustift eingetragen haben. Im einzelnen bemerken wir hierzu noch folgendes:

1.) Flüssigkeitsstände. Nach den Erfahrungen auf unseren Werken halten wir es für erforderlich, an den Lagerbehältern, besonders aber an den Destillierblasen, Flüssigkeitsstände anzubringen. Schwierigkeiten haben sich bei uns hiermit bei sorgfältiger Bedienung noch nicht ergeben. Wir haben die Flüssigkeitsstände in das Schema eingetragen und mit "S" bezeichnet.

2.) Entlüftungsleitungen. Wir nehmen an, dass für alle Behälter Entlüftungen vorgesehen sind, die nur im Schema nicht aufgenommen wurden. Um Zweifel auszuschliessen, haben wir da, wo es erforderlich ist, die Entlüftung angedeutet und mit "E" bezeichnet.

3.) Roheroton-Pumpe, Pos.2. Zum raschen Entleeren der Kesselwagen mit Crotonaldehyd nach Behälter Pos.1, ist die Aufstellung einer größeren Kreiselpumpe erforderlich. Wir schlagen vor, hierfür eine Hescho-Porzellanpumpe mit einer Förderleistung von 25 cbm/h zu beschaffen. Die Pumpe ist unter Pos. 1a eingezeichnet.

4.) Hydrierung. Von den in Ihrer Hydrierung vorhandenen 2 Druckabscheidern ist der erste für unsere Zwecke nachteilig, weil das hier niedergeschlagene Katalysat ungekühlt in die Entspannungsvorlage gelangen würde. Wir empfehlen deshalb, nur Abscheider 2 zu verwenden und diesen zur Feststellung des jeweiligen Inhalts auf eine Wage zu setzen oder aber Abscheider 1 entsprechend anders zu schalten.

5.) Vorlaufkolonne, Pos.15. Die hierfür vorgesehene Äthanolkolonne besteht, soweit uns bekannt ist, aus 18 Entgeistungsböden und 39 Verstärkerböden. Da wir diese Zahl von Verstärkerböden zur quantitativen Abtrennung des Vorlaufs nötig haben, ist der Einlauf des Behälters Pos. 13 entsprechend tiefer zu setzen, wie wir es im Schema angedeutet haben.

6.) Crotylmischbehälter, Pos. 27 a + b. Wir beabsichtigen, den in den beiden, je 2,5 cbm fassenden, Mischbehältern angesammelten Crotylalkohol durch Umpumpen mit der Pumpe Pos.28 zu durchmischen. Hierzu ist eine entsprechende Verbindungsleitung zwischen der Pumpe und den beiden Behältern anzubrin en. Ausserdem wäre es vorteilhaft, an Stelle der vorgesehenen Pumpe, die 2,5 cbm/h fördert, eine größere Pumpe von mindestens 5 cbm/h Förderleistung zu wählen.

7.) Verseifung. Da nach der Sodaverseifung noch eine Nachverseifung mit Natronlauge und anschliessend eine Neutralisation mit Säure vorgenommen werden muss, ist es erforderlich, hierfür noch je ein Vorratsgefäß aufzustellen. Für die Lauge, von der etwa 50 Ltr. für eine Füllung der Verseifungsblase gebraucht werden, genügt ein kleines Eisengefäß von etwa 200-300 Ltr., Für die Säure können wir Ihnen aus unseren Beständen ein Steinzeuggefäß von etwa 1 cbm Inhalt zur Verfügung stellen. Die beiden Behälter sind unter Pos, 34 a (Lauge) und 34 b (Säure) eingezeichnet.

0062

8.) Roh-M.G.-Lager, Pos.45. Um das konzentrierte Roh-Trioxybutan von der Eindampfapparatur nach Behälter 45 zu fördern, der vermutlich höher steht, dürfte die Aufstellung einer Pumpe, Pos. 45a, erforderlich sein.

9.) A.K.-Pumpe, Pos.50. Wie in dem Bericht über den gemeinsamen Besuch bei der Firma Henkel erwähnt, ist die Verwendung einer Kreiselpumpe zum Durchdrücken der mit A-Kohle behandelten Ware zweckmässiger, da der Verschleiß an Filtertüchern hierbei geringer ist. Wir empfehlen daher an Stelle der Kolbenpumpe eine Kreiselpumpe neu zu beschaffen.

10.) M.G.-Lager, Pos.47. Einige notwendige Ergänzungen an Rohrleitungen und Hähnen haben wir im Schema vermerkt. Hierbei möchten wir noch allgemein darauf hinweisen, alle Rohrleitungen mit den erforderlichen Leerlaufhähnen zu versehen.

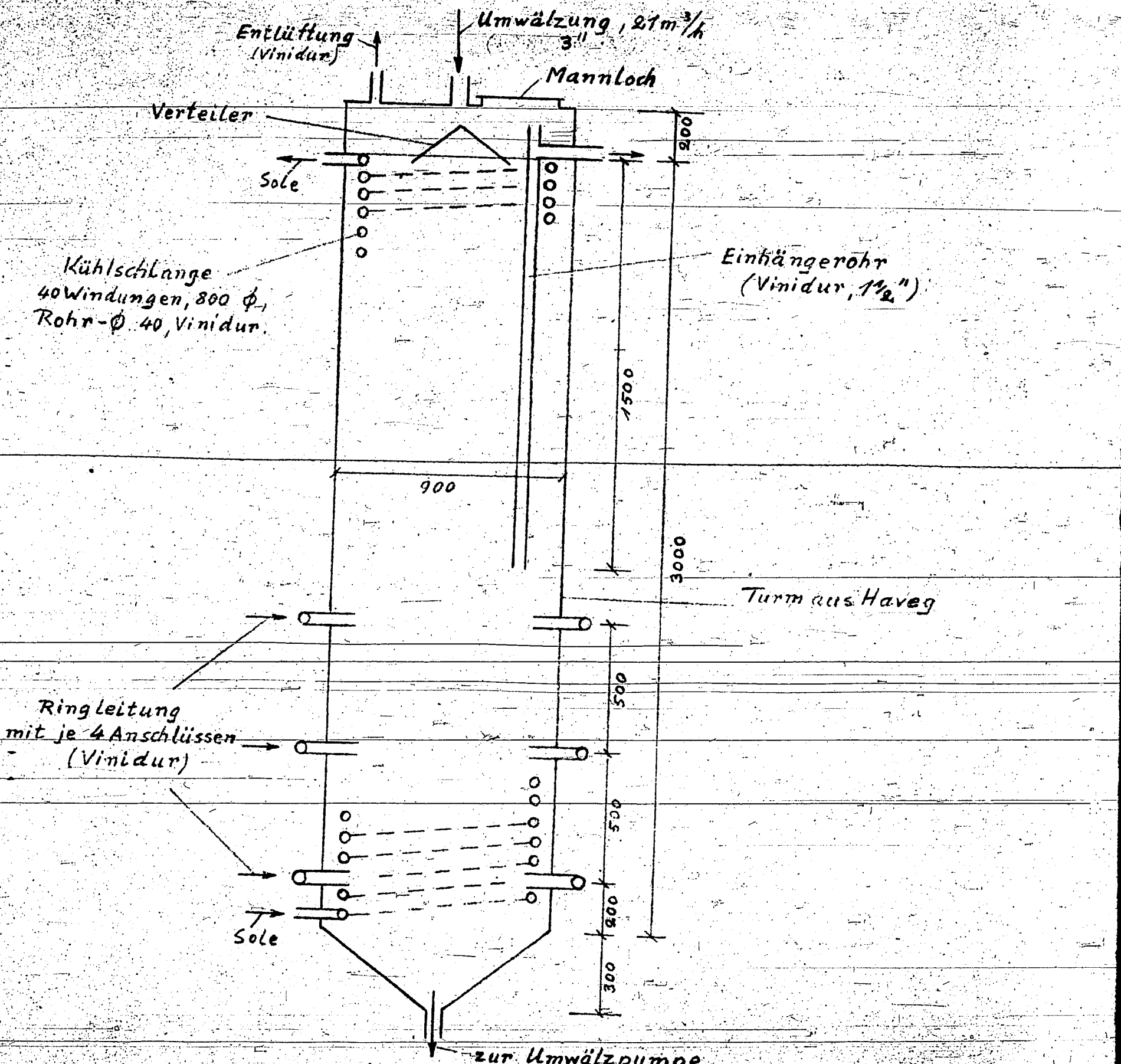
Zum Ablesen des Flüssigkeitsstandes in den Lagerbehältern, Pos.47 a-d, in den A.K.-Behältern, Pos. 49 + 52, sowie im Roh-M.G.-Lager Pos.45, sind wegen der hohen Viskosität des Trioxybutans Flüssigkeitsstände nicht verwendbar. Wir schlagen daher vor, für diese Behälter eine Schwimmerablesung vorzusehen.

Wir hoffen, mit diesen Angaben Ihren Wünschen entsprochen zu haben und sind zu etwa nötigen weiteren Auskünften gern bereit. Wir möchten Sie bei dieser Gelegenheit noch bitten, die von uns bereitgestellten Altapparate möglichst noch im Januar abzurufen.

Heil Hitler !

2 Anlagen.

00622



7.1.42. Gl.

00623

2523-35

30/9.06

Dr. Schulz,
Dr. Brendlein
Dr. Gaul

Deutsche Hydrierwerke
in Berlin

A.G.
Rodleben

Post Dessau-Rosslau.

Dr.Gl./Hst. 24.10.1942.

Betrifft: Trioxybutan, Zentrifuge.

Wir danken Ihnen nochmals für die Aufnahme unseres Herrn Dr. Gaul am 20.10.1942. Wir haben inzwischen die Frage der Zentrifuge nochmals erörtert und möchten Ihnen hierzu noch folgendes mitteilen: In unserem Pentabetrieb bedienen wir uns zum Abse laudern verschiedener Produkte weitgehend der Zentrifugen. Wir haben mit unserem Herrn Dr. Hensinger, der vom Penta her seit langem Erfahrungen mit Zentrifugen besitzt, einige vergleichende Tastversuche ausgeführt, die uns zeigten, dass sich unser Salz ebensogut zentrifugieren lassen wird wie Rohpenta, der eine ähnliche Beschaffenheit des festen wie auch des zu entfernenden flüssigen Anteiles hat. Mit Rücksicht auf eine grössere Filtriergeschwindigkeit empfiehlt Dr. Hensinger, besser 2 kleinere Zentrifugen von etwa 700 bis 800 mm ⌀ anstatt einer grossen aufzustellen.
Die schlechten Ergebnisse, die Sie in Ihrem Thiodiglykolbetrieb mit Zentrifugen gehabt haben, sind nach den Erfahrungen unserer mit dem Zentrifugieren vertrauten Herren nur auf die Gegenwart des Eisensulfids zurückzuführen. Dieses verstopft durch seine amorphe, schmierige Beschaffenheit den Filterkuchen derart, dass einmal eine sehr geringe Filtrationsgeschwindigkeit, zum Teil sogar ein Aufhören des Flüssigkeitsdurchganges die Folge ist, wodurch andererseits eine ungleichmässige Dicke des Filterkuchens und damit eine ungleichmässige Belastung der Trommel hervorgerufen wird. Dies muss, u.U. noch verstärkt durch die nicht mehr ablaufende, sich mit anderer Geschwindigkeit drehende Flüssigkeit, zu einem heftigen Schlagen der Trommel mit allen von Ihnen festgestellten Schäden führen.
Da bei unserem Salz solche Produkte nicht vorliegen, die Verunreinigungen vielmehr flüssig und wasserlöslich sind, sind wir der Überzeugung, dass das Salz sich ohne weiteres zentrifugieren lassen wird. Um auch Ihre Bedenken zu zerstreuen, wollen wir uns noch mit der Firma Henkel in Verbindung setzen, die das bei der Glyzerinherstellung anfallende Kochsalz ebenfalls durch Zentrifugieren reinigt. Wir schlagen Ihnen vor, dass Ihr Herr Dr. Lübbe und unser Herr Dr. Gaul demnächst nach Düsseldorf fahren, um sich an Ort und Stelle das Zentrifugieren von Kochsalz anzusehen. Hierbei könnte vielleicht auch gleich die dortige Glyzerindestillation besichtigt werden. Wir schrieben heute lt. beiliegendem Durchschlag an Henkel und hoffen Sie mit unserem Vorschlag einverstanden.

Heil Hitler!

0062

2523-36

Du./ Dr.Schulz
Dr.Gaul
√Dr.Brendlein
Mappe Trioxybutan

B. 30/9.06

An
Deutsche Hydrierwerke AG

R o d l e b e n
- - - - - - - - - - -
Post Dessau-Roeslau

Ks/Ka. 7.12.42. Dr.Brdl./Schbg. 17.12.1942.

Betr.: Trioxybutananlage, Silberkühler.

Zu Ihrem Schreiben vom 7.12.42. teilen wir Ihnen folgendes mit:

1.) Silberkühler, Pos.16, 12 m^2 Kühlfläche.

Es sollen stündlich 114 kg Vorlauffüssigkeit bestehend aus 104 kg sek. Butanol, 7 kg Crotonaldehyd und 2,5 kg Butyraldehyd destilliert werden. Da mit einem Rücklaufverhältnis von 4:1 gerechnet werden muss, beträgt die stündlich zu kühlende Flüssigkeitsmenge 570 kg. Die Eintrittstemperatur in den Kühler ist 103-105°C. Die Vorlauffüssigkeit verlässt den Kühler mit einer Temperatur von 30°C. Zur Abführung der Wärme ist stündlich 2640 kg Wasser erforderlich, das mit einer Temperatur von 20°C in den Kühler eintritt und diesen mit 60°C verlässt.

Als Baumaterial kommt ausser Silber höchstens noch VA in Betracht. Da die Schwierigkeiten in der Beschaffung von Silber und VA etwa gleich gross sind und ~~se~~ von der jeweiligen Metallage abhängen, wurde von uns Silber bevorzugt, weil dieses damals, als wir das Schema aufstellten, leichter zu beschaffen war als VA.

Andere Baustoffe scheiden aus:

Eisen, weil es von den Aldehyden angegriffen wird und infolgedessen Eisenteilchen auf den Hydrierungskontakt gelangen und diesen nach kurzer Zeit unbrauchbar machen würden.

Kupfer, weil die Aldehyde Kupfer angreifen und dieses auf dem Kontakt niedergeschlagen würde.

Aluminium, weil Butanol vorhanden ist, welches das Aluminium unter Bildung von Aluminiumbutylat nach kurzer Zeit auflösen würde.

2.) Silberkühler, Pos.24, 6 m^2 Kühlfläche.

Hier sollen stündlich 63 kg eines Gemisches aus ca. 75% Crotylalkohol und 25 % n-Butanol destilliert werden. Das Rücklaufverhältnis ist 4:1, sodass die gesamte zu kühlende Menge 315 kg beträgt. Da aus der kontinuierlichen Trennung noch Teile von Vorlauffüssigkeit, also auch Crotonaldehyd und Butyraldehyd in dem Rohcrotylalkohol vorhanden sind, muss für diesen Kühler aus denselben Gründen, wie sie unter 1) angegeben sind, ebenfalls Silber oder VA gefordert werden. Die rest- b.w.

00621

liche Vorlaufflüssigkeit geht bei der diskontinuierlichen Aufarbeitung des Crotyl-Butyl-Gemisches zuerst über und gelangt in den Kreislauf zurück.

Die Hauptmenge des Destillates tritt mit einer Temperatur von 121° in den Kühler ein und verlässt diesen mit 23°. An Kühlwasser ist stündlich 1600 kg erforderlich, das im Gegenstrom zu dem Destillat mit 20°C in den Kühler eintritt und diesen mit 60°C verlässt.

Zur Einreichung von Zeichnungen für den G.B.-Chemie empfehlen wir Ihnen die beiden Zeichnungen SP 760/II und SP 761/II zu verwenden, die dem Schreiben unserer Zweigniederlassung Siebert, Hanau, an Sie vom 6.7.42. beigefügt waren.

Wir hoffen, Ihnen mit diesen Angaben gedient zu haben und begrüssen Sie mit

Heil Hitler !

00621

2523-37
30/9.06

Deutsche Gold- und Silber-
Scheideanstalt vormals Roessler
Abt. FORSCHUNG organisch

Nr. H 1221 /0

Frankfurt a. M., den 16.2.1943.

Lab. org. Dr.Sch./Schbg.

NIEDERSCHRIFT Nr. 1221 /0

betr. 2000 jato Trioxybutan-Anlage Fürstenberg, Hochdruckhydrier-anlage. Besprechung mit Dehydag am 11.2.1943 in Rodleben.

Verfasser: Dr. S c h u l z, Dipl.Ing. G n ä d i n g e r .

Stichworte: Trioxybutan, 2000 jato, Fürstenberg.
Crotonaldehyd-Hydrierung, Großanlage für Fürstenberg.
Crotylalkohol, Hochdruckhydrierung, Betriebsanlage 2000 jato.

Anwesend:	Dir.Dr. Jung,	Dehydag (zeitweise)
	Dr. Rittmeister,	"
	Dipl.Ing.Hansi,	"
	Dr. Lübbe,	"
	Obering.Brobeil,	Degussa
	Dipl.Ing.Gnädinger,	"
	Dr. Pohl,	"
	Dr. Schulz,	"

Vom Reichsamt für Wirtschaftsausbau liegt ein Auftrag vor, in Fürstenberg eine 2000 jato Trioxybutan-Anlage zu bauen. Da uns für den Teil der Hochdruckhydrierung eigene Erfahrungen fehlen, haben wir uns mit der Dehydag zwecks Erörterung der für die Anlage erforderlichen Eisenmengen in Verbindung gesetzt. Über das Ergebnis der Besprechung mit den maßgebenden Herren der Dehydag in Rodleben soll in folgendem kurz berichtet werden.

Eine Berechnung der Anlage wurde auf Grund der gegebenen Voraussetzungen und der kalorischen Verhältnisse von uns vor dem Besuch in Rodleben vorgenommen. Auf Grund dieser Unterlagen konnte in Gemein-

Verteilung: TL - Dir.Dr.v.Retze - Obering.Brobeil - Dipl.Ing.Gnädinger - Dr. Pohl - Dr. Brendlein - Dr.Gaul - Dehydag,Rodleben - Mappe Trioxybutan - Mappe Niederschriften (2).

062

schaft mit den Herren der Dehydag eine Klärung über offene Apparatefragen herbeigeführt werden. Die folgende Wiedergabe unserer Überlegungen gliedert sich dementsprechend in 3 Teile:

I. Gegebene Voraussetzungen.
II. Berechnung der Apparateleistung.
III. Ermittlung der erforderlichen Eisenmengen.

I. Gegebene Voraussetzungen.

Es wird mit einer Arbeitszeit von 30 Tagen im Monat = 720 Stunden/Monat gerechnet und bei der Ermittlung der Apparateleistung ein Aufschlag von 10% für Reparaturen und Katalysatorausbau gemacht.

Soll-Leistung:

2000 jato Trioxybutan	= 167 moto %	=	232 kg/h
+ 670 " Butanol	= 56 " "	=	79 kg/h.

Ausbeute:

Trioxybutan aus Crotylalkohol	74 % d.Th.	=	109 Gew.%
Crotylalkohol aus Crotonaldehyd	66 % d.Th.	=	68 Gew.%
Butanol aus Crotonaldehyd	24 % d.Th.	=	25 Gew.%
Öle aus Crotonaldehyd	10 % d.Th.	=ca.	10 Gew.%
			103 Gew.%

Umsatz: Crotonaldehyd/Crotylalkohol 85 %.

Rohprodukte:

Crotonaldehyd-Verbrauch: 226 moto = 313 kg/h

Eingang in die Apparatur

Crotonaldehyd	368 kg/h
sek. Butanol	+ 552 kg/h
Mischung 40/60:	920 kg/h

bei Dichte von 0,83 = 1110 l/h.

062

Aus der in Laboratoriumsversuchen erhaltenen Zusammensetzung des aus Crotonaldehyd durch Hydrierung gewonnenen Katalysates (s.oben unter Ausbeute) berechnet sich ein Wasserstoffverbrauch

für 1 kg Crotonaldehyd von 400 nl H_2

(Gas-Volumen auf 760 mm Hg und 20°C bezogen. Mol-Volumen also ca.24 l.)

Verbrauch also 313 · 0,4 = 125 nm^3/h.

Als Wasserstoffquelle kommt für Fürstenberg voraussichtlich Elektrolyt-Wasserstoff in Frage. Dieser dürfte praktisch mit einer Reinheit von 99,9 % anfallen. Der Sicherheit halber soll jedoch auch mit Rücksicht auf bei der Katalyse in untergeordnetem Maß anfallende Kohlenwasserstoffmengen mit einem Wert von 99,0 % gerechnet werden. Die Abgasmenge ergibt sich bei Zugrundelegung eines Wasserstoffgehaltes im Abgas von 90 % aus folgender Erfahrungsformel:

$$\text{Abgas} = V \cdot \frac{a}{a'}$$

(V = theoretische H_2-Menge,
a = Inertgas im Frisch-H_2,
a' = " " Abgas.)

$$\text{Abgas} = \frac{125 \cdot 1}{10} = 12{,}5\ m^3/h \text{ v. } 90\% = 11{,}25\ m^3/h \text{ von } 100\ \%.$$

Gesamt-Verbrauch: 125 m^3/h + 11,25 m^3/h = 136,25 m^3/h von 100 %,
entsprechend 138 m^3/h von 99 %.

II. Berechnung der Apparateleistung.

1.) Flüssigkeitspumpe.

Die Soll-Förderleistung beträgt: 1110 l/h.
Mit 10% Reserve zu wählen etwa: 1250 l/h.
Ausserdem als Reserve eine gleichgroße Pumpe. Zweckmässigerweise ist stufenweise Regelbarkeit vorzusehen. Arbeitsdruck 225 at.

2.) Wasserstoff-Kompressor.

Soll-Leistung gemäß I: 138 nm^3/h.

Infolge Löslichkeit des Wasserstoffs im Katalysat ist nach Erfahrungswerten von Rodleben mit einem sogenannten Entspannungsverlust zu rechnen, welcher 50 % der Frischwasserstoff-Solleistung entspricht. Der Kompressor ist also für eine effektive Leistung von 210 nm^3/h vorzusehen. Herr Dr. Rittmeister schlägt vor, eine regelbare Pumpe mit einem Regelbereich zwischen 250 und 160 nm^3/h zu wählen. Arbeitsdruck: 225at. Zu wählen Bauart mit maximal 250 at.

3.) Wasserstoff-Umlaufpumpe.

Das Hydrierverfahren lehnt sich an das von der Dehydag als zweckmässig erkannte System der Wärmeabführung der bei der exothermen Reaktion auftretenden Reaktionswärme durch umlaufenden Wasserstoff an. Die Menge des umzuwälzenden Wasserstoffs berechnet sich dementsprechend aus der bei der Hydrierung des Crotonaldehyds frei werdenden Wärmemenge Ausserdem hat der im Kreislauf geführte Wasserstoff die Aufgabe, das in den Kontaktofen eingebrachte Substrat, also die Mischung von Crotonaldehyd und sek. Butanol, auf die Reaktionstemperatur aufzuheizen. Wenn man bei der Berechnung der Umlauf-Wasserstoffmenge die Wärme der Exothermreaktion zur Grundlage macht, so ist die für Aufheizung und Verdampfung des Substrates aufzuwendende Wärmemenge durch Überhitzung des Wasserstoffs aufzubringen.

a) Umlaufwasserstoffmenge.

Die Reaktionswärme beträgt bei der Bildung von 68 Gew.% Crotylalkohol, 25 Gew.% Butanol und 10 Gew.% Ölen für 1 kg Crotonaldehyd: 342 Cal.

Insgesamt werden frei: 313·342 Cal = 107000 Cal/h.

Bei einer optimalen Reaktionstemperatur von 285° im Kontaktofen soll zur Voraussetzung gemacht werden, dass der Wasserstoff mit 260° in den Ofen eintritt und sich nach Passieren des Katalysators unter Aufnahme der Reaktionswärme auf 285° erwärmt. Spezifische Wärme des Wasserstoffs = 6,8 cal/Mol, entsprechend 0,284 Cal/m^3 von 760 mm und 20°.

063

Umzuwälzende Wasserstoffmenge also: $\frac{107000}{0,284 \cdot 25^0} = 15000\ nm^3 (v.20^0)$.

Wie sich bei Zugrundelegung dieser Wasserstoffmenge berechnen läs würde eine Überhitzung zwecks Verdampfung des Substrates auf 320° erforderlich sein. Nach Angaben von Herrn Dr.Rittmeister erscheint diese Temperatur etwas zu hoch. Erwünscht wäre eine Erniedrigung auf 305-310°. Ausserdem erscheint die Menge des umzuwälzenden Wasserstoffs mit 15000 nm^3/h etwas zu gering, da man nach Erfahrungen von Rodleben optimale Betriebsbedingungen erhält, wenn die Menge des Umlaufwasserstoffs, in m^3 gerechnet, etwa das 20-fache der zur Umsetzung kommenden Flüssigkeit, in l gerechnet, beträgt. Da in unserem Fall stündlich 1100 l Substrat durch den Ofen gehen, wäre also mit einer Umlaufwasserstoffmenge zweckmässigerweise von 20000 m^3 zu rechnen.

Unter Zugrundelegung dieser Zahl ändert sich der oben zur Voraussetzung gemachte Temperaturanstieg von 25° naturgemäß folgendermassen ab:

Temperaturgefälle im Ofen $= \frac{107000}{0,284 \cdot 20000} = 19^0$.

Dementsprechende Temperatur im Ofeneingang 266°. (s.Skizze Seite 9)
" " " Ofenausgang 285°.

b) Substratverdampfung.

920 kg des Gemisches von 40% Crotonaldehyd mit 60% sek.Butanol sin auf Siedetemperatur zu erhitzen, zu verdampfen und auf die Reaktionstemperatur von 266° zu überhitzen.

Dementsprechende Überhitzung auf 260°: $920 \cdot 24o \cdot 0,52 = 115000$ Cal
Verdampfung: $920 \cdot 140 = 129000$ "
244000 Cal.

Diese Wärmemenge soll durch Überhitzung des umlaufenden Wasserstoffs aufgebracht werden, also Überhitzung $= \frac{244000}{20000 \cdot 0,284} = 43^0$.

Da am Kopf der Kolonne nach 3a) eine Temperatur von 266° herrschen soll, ist der Wasserstoff auf 246+43° = 309° zu überhitzen.(s.Seite 9

Es ist aus diesen Berechnungen ersichtlich, dass mit einer umlaufenden Wasserstoffmenge von 20000 m^3/h die Substratverdampfung gut auf die Abführung der Reaktionswärme abstimmbar ist.

063

4.) Kontaktofen.

Im Laboratorium sind Versuche mit einem 175 cm^3 und einem 8 l-Ofen gemacht worden. Die 8 l-Einheit ließ sich nicht voll ausnutzen, da eine für die erforderliche Umlaufwasserstoffmenge genügend große Gasumlaufpumpe nicht zur Verfügung stand. Infolgedessen konnte der große Ofen auch nur mit der halben Belastung ausgenutzt werden. Die Zahlen betrugen:

für den 175 cm^3 Ofen: 0,4 kg Crotylalkohol/l Kontakt und Stunde,
" " 8 Ltr. " : 0,15 " " " " " .

Es darf mit einiger Wahrscheinlichkeit gerechnet werden, dass auch im Betrieb Belastungen bis zu 0,4 kg erreicht werden können. Der Sicherheit halber soll jedoch nur eine Leistung von 0,2 kg Crotylalkohol/l Kontakt und Stunde zu Grunde gelegt werden. Bei 213 kg/h Soll-Leistung Crotylalkohol ist also eine Kontaktmenge von 1065 l erforderlich. Für rund 1000 l Katalysator ist zweckmässigerweise ein Ofeninhalt von 1200 l zu wählen. Zur Dimensionierung bringt Rodleben in Vorschlag: 600 mm l.Ø 5000 mm Höhe. Für den sich hierdurch ergebenden Querschnitt wäre mit einer linearen Gasgeschwindigkeit von 0,19 m/Sek. zu rechnen. Diese Zahl bezieht sich auf eine Temperatur von rund 300°, auf 220 at Druck und auf freien, nicht mit Katalysator ausgefüllten Querschnitt. Der Ofen erhält ein V4A-Hemd.

5.) Wärmeaustauscher.

Der umlaufende Wasserstoff soll den größten Teil seiner Wärme in einem Wärmeaustauscher an den aus der Gasumwälzpumpe gelieferten Wasserstoff abgeben. Der Wasserstoff verläßt den Ofen mit einer Temperatur von 285° und tritt unter Berücksichtigung von Abstrahlungsverlusten in den Wärmeaustauscher mit voraussichtlich 280° ein.

Nach Erfahrungen von Rodleben kann man nach Wärmeaustausch mit einer Temperaturdifferenz von 30° rechnen, d.h. der den Wärmeaustauscher verlassende aufzuheizende Wasserstoff geht aus dem Austauscher mit 250° heraus, während für die Temperatur des die Gasumlaufpumpe verlassenden Wasserstoffs mit 30° gerechnet wird. (s.Skizze Seite 9)

a.) Wärmeaufnahmeseite.

$$Q = (250-30)\cdot 0{,}284\cdot 20000 = 1250000 \text{ Cal.}$$

b.) Wärmeabgabeseite.

Für die Berechnung des Temperaturabfalls wird vorausgesetzt, dass das abgekühlte Gas mit einer Temperatur von über etwa 100° den Austauscher verläßt. Dementsprechend wird zur Vereinfachung der Rechnung auch angenommen, dass der größte Teil der unter normalem Druck bei 117° siedenden Dämpfe unter dem vorherrschenden Druck von 220 at zur Kondensation kommt. Ist Δt die durch die Abkühlung bedingte Temperaturdifferenz, so werden folgende Wärmemengen abgegeben:

aus der Abkühlung des Wasserstoffs: $(20000\cdot 0{,}284\cdot \Delta t)$ Cal

" " " der Dämpfe: $(920\cdot 0{,}52\cdot \Delta t)$ Cal

aus der Kondensation der Dämpfe: $920\cdot 140$ Cal.

Diese Wärmemenge entspricht der auf der Gegenseite aufgenommenen von 1250000 Cal. Daraus errechnet sich:

$$\Delta t = \frac{1250000-920\cdot 140}{20000\cdot 0{,}284+920\cdot 0{,}52} = 182^{\circ}.$$

Temperatur der abgekühlten Gase am Austritt des Wärmeaustauschers: $280^{\circ}-182^{\circ} = 98^{\circ}$.

Für die Ermittlung der Wärmeaustauschfläche rechnet Rodleben bei Wasserstoff von 200 at mit einer Wärmedurchgangszahl von k = 500 Cal/m^2, $1^{\circ}C$, h. Bei den gegebenen Temperaturverhältnissen, die durch $\frac{280^{\circ} \longrightarrow 98^{\circ}}{250^{\circ} \longleftarrow 30^{\circ}}$ dargestellt werden, errechnet sich eine mittlere logarithmische Temperaturdifferenz von 46°, sodass die Wärmeübertragungsfläche wird:

$$F = \frac{1250000}{46\cdot 500} = 54{,}5 \text{ } m^2.$$

Zu wählen ist F = 60 m^2.

In Rodleben wird beispielsweise mit einem Wärmeaustauscher von 70 m^2 gearbeitet, der aus 66 Windungen mit 2500 mm Ø besteht und 25,5 t Eigengewicht besitzt. Lieferfirma dafür waren die Deutschen Röhren-Werke.

Es wurde damit gerechnet, dass die Alkoholdämpfe vollständig zur Kondensation gelangen. Aus Überlegungen, die sich hinsichtlich der Sättigung des Wasserstoffs mit dem Katalysat bei ca. 100° ergeben, folgt, dass etwa die Hälfte des Katalysates nicht zur Kondensation gelangen kann. Da sich an der Größenordnung des errechneten Temperaturabfalls im Wärmeaustauscher keine wesentlichen Änderungen ergeben, wurde diese Tatsache vernachlässigt.

6.) Überhitzer.

Der Wasserstoff, welcher den Wärmeaustauscher mit 250° verläßt, muss, wie oben unter 3 gelegentlich der Berechnung der Wasserstoffumlaufmenge erläutert wurde, auf 309° überhitzt werden. Es ist also die Wärmemenge

$$Q = 20000 \cdot 0{,}284 \cdot (309^\circ - 250^\circ) = 335000 \text{ Cal}$$

aufzubringen. Für Abstrahlung wird gerechnet mit ca. 25000 Cal

360000 Cal.

Die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz errechnet sich aus dem Schema: $\frac{250^\circ \longrightarrow 309^\circ}{400^\circ \longleftarrow 800^\circ}$ zu 290°.

Bei einem Wärmedurchgangskoeffizienten von k = 15 ergibt sich die Heizfläche zu $F = \frac{360000}{15 \cdot 290} = 83 \text{ m}^2$. Zu wählen $F = 90 \text{ m}^2$.

Da wir in Fürstenberg keinen Ferngasanschluss besitzen, ist es nicht ohne Interesse, die notwendige Gasmenge für die Überhitzung kennen zu lernen. Bei 50 %iger Ausnutzung des Heizgases wären stündlich $\frac{720000}{4000} = 180 \text{ m}^3$ bzw. 4300 m^3/Tag aufzuwenden. Bei elektrischer Heizung wären 440 kW aufzubringen.

7.) Kühler.

Bei Betriebswasser von 25° erfolgt Abkühlung von 100° auf 30°. Die abzuführenden Wärmemengen setzen sich zusammen aus:

Kondensation des Katalysates (ca.50%, Rest im Wärmeaustauscher)	65 000 Cal
Abkühlung des Katalysates um 70°: 920·70·0,52 =	33 000 "
Abkühlung des Wasserstoffs " " :20000·70·0,284 =	400 000 "
	498 000 Cal.

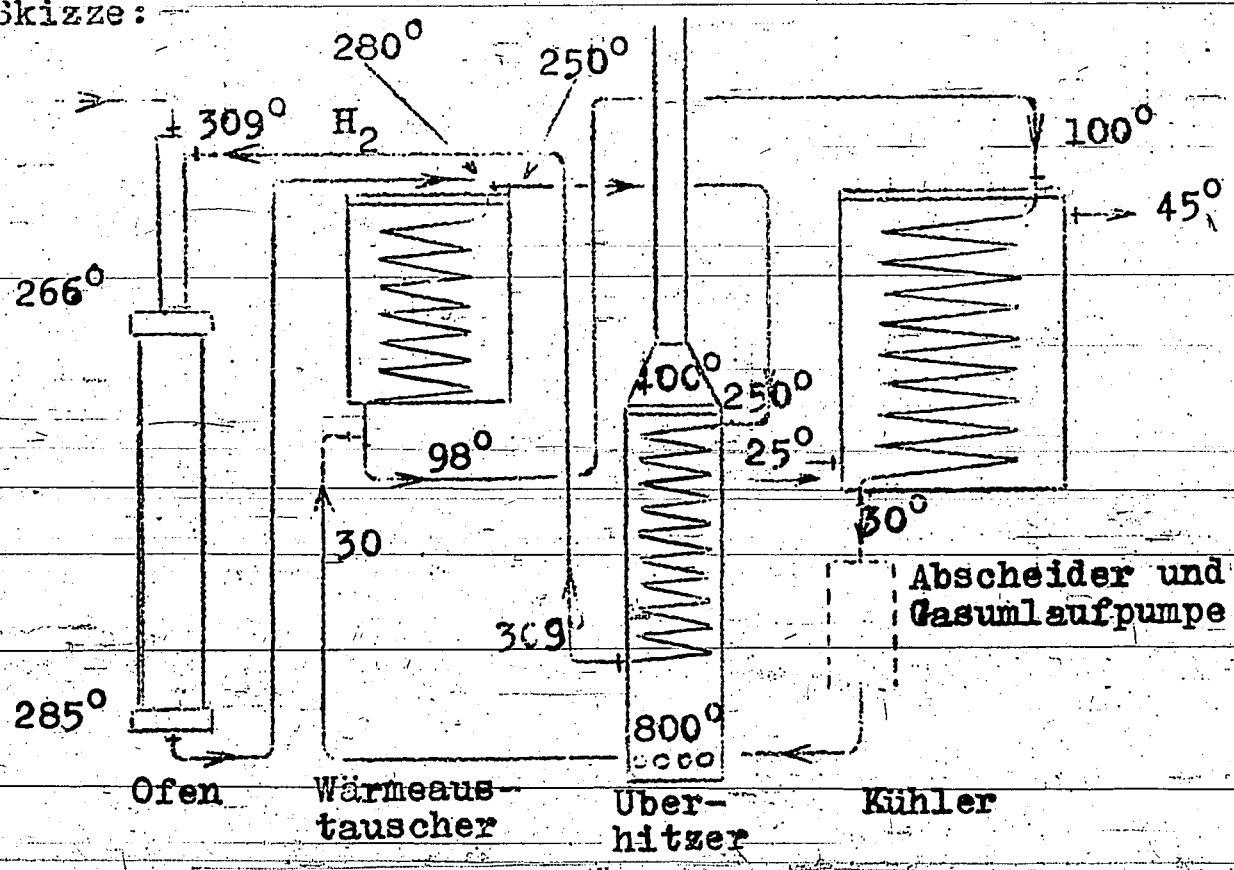
Die mittlere Temperaturdifferenz aus dem Schema: $\frac{100^\circ \longrightarrow 30^\circ}{45^\circ \longleftarrow 25^\circ}$ errechnet sich logarithmisch zu 21°. Als Wärmedurchgangszahl wird in Rodleben mit einem k = 150 gerechnet.

$$F = \frac{498000}{21 \cdot 150} = 160 \cdot m^2.$$

Zu wählen ist F = 200 m^2. Ein in Rodleben befindlicher Kühler mit 67 m^2 Kühlfläche besitzt ein Fertiggewicht von 12 t.

Die Wärmetauschapparate sind in Rodleben durchweg als Doppelmantelschlangen ausgebildet. Die Herstellerfirma dafür ist Krupp. Der Vorteil ist die große Gasgeschwindigkeit und die zwangsläufige Gegenstromführung während als Nachteil der große Platzbedarf zu nennen ist. Nach Angabe von Herrn Dr. Rittmeister sind bei der I.G. auch Hochdruckröhrenwärmeaustauscher in Gebrauch. Es ist vorläufig noch nicht zu übersehen, welches von den beiden Systemen den größeren Eisenaufwand erfordert. Mit Rücksicht auf die in Rodleben mit Schlangensystemen gemachten Erfahrungen wären Schlangen vorzuziehen.

Zur Erläuterung der Temperaturverhältnisse in dem System: Kontaktofen, Wärmeaustauscher, Wasserstoffüberhitzer und Kühler diene die folgende Skizze:



063

III. Ermittlung der erforderlichen Eisenmengen.

Auf Grund der oben berechneten Apparateleistungen wurden uns an Hand von Vergleichen mit bekannten in Rodleben befindlichen Apparaten Angaben über die voraussichtlichen Gewichte gemacht, die in der folgenden Liste tabellarisch zusammengestellt sind. Es ist noch eine Aufteilung vorgenommen worden unter dem Gesichtspunkt, dass es u.U. zweckmässiger sein kann, 2 Apparateeinheiten von der halben geforderten Leistung zur Aufstellung zu bringen.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass uns die Herren der Dehydag in entgegenkommendster Weise mit rückhaltloser Offenheit ihre Erfahrungen auf dem Hochdruckgebiet zur Kenntnis gebracht haben. Auch wurde uns von Herrn Dr. Rittmeister nach Abschluss der Besprechungen der Hydrierbetrieb mit allen Einzelheiten in der Wasserstoff-Fabrikation gezeigt.

Materialbedarf bei einer Apparateeinheit.

Stück	Gegenstand	Fe kg	Fe leg. kg
1	H_2-Kompressor, 250 nm^3/h, 250 atü	25000	
2	Hochdruckflüssigkeitspumpen, 1100 l/h, 250 atü	7500	500
1	Reaktionsofen mit V4A-Hemd, 600 Ø / 5000 Höhe	-	12000 1000
1	Wärmeaustauscher, 609 qm	5000	15000
1	Überhitzer, 90 qm	5000	17000
1	Kühler, 200 qm	8000	32000
1	Umlaufpumpe für H_2, 20000 nm^3/h, p_1-p_2= 15 atü	12000	-
4	Abscheider, 800 Ø/4000 Höhe/Stck, St 50.11	30000	-)
	Rohrleitungen u. Armaturen	10000	40000
	Verschnitt u. Zuschlag f.Kontingentgewicht	37500	42500
	Sa.	140000	160000

Der legierte Stahl teilt sich in folgende Stahlklassen auf:

500 kg Klasse C5 (V2A)
1000 kg " D4 (V4A)
158500 kg " A1 (3%iger Cr.Stahl)

Materialbedarf bei aufgeteilter Leistung in 2 Apparateeinheiten.

2	H_2-Kompressoren, à 125 nm^3/h, 250 atü	40000	-
3	Hochdruckflüssigkeitspumpen, à 600 l/h, 250 atü	10000	800
2	Reaktionsöfen mit V4A-Hemd, 500 Ø / 4000 Höhe	-	19000) 1600
2	Wärmeaustauscher, à 30 qm	8000	18000
2	Überhitzer, à 45 qm	8000	20000
2	Kühler, à 100 qm	13000	36000
2	Umlaufpumpen für H_2, 10000 nm^3/h, p_1-p_2= 15 atü	19000	-
8	Abscheider, 600 Ø/4000 Höhe	48000	-
	Rohrleitungen u. Armaturen	16000	60000
	Verschnitt u.Zuschlag f.Kontingentgewicht	48000	44600
	Sa.	210000	200000

Der legierte Stahl teilt sich in folgende Stahlklassen auf:

800 kg Klasse C5 (V2A)
1600 " " D4 (V4A)
197600 " " A1 (3-iger Cr-Stahl)

2523-38
30/9.06

Gelesen für Herrn:
Gesehen für Herrn:

Frankfurt/M., den 28. Juli 1942.
Org.Labor. Dr.Brdl./Schbg. (5)

P r o t o k o l l.

Betr.: Explosion im Raum 122 am 28.7.42.

Bei einem Versuch, Crotylchlorid mit Natriumnitrit umzusetzen, ereignete sich am 28.7.42. nachmittags zwischen 15 und 15½ Uhr eine heftige Explosion, bei der zum Glück nur geringer Sachschaden entstand.

Nachdem eine Umsetzung zwischen Natriumnitrit und Crotylchlorid auch nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler nicht beobachtet werden konnte, sollte versucht werden, den Umsatz bei höherer Temperatur zu erzwingen. Es war beabsichtigt, bei 140°C zu arbeiten.

In einem Schüttelautoklaven mit Schraubverschluss, der bis zu 300 Atmosphären Druck belastbar ist und einen Inhalt von 1 Liter hat, wurden 180 g Crotylchlorid, 150 g Natriumnitrit und 150 g Wasser von dem Laboranten Sieger eingefüllt. Unter Schütteln wurde langsam angeheizt und nach ca. 45 Minuten eine Innentemperatur von 103°C erreicht. Kurz nach der Temperaturablesung ereignete sich eine heftige Explosion, bei der der Autoklav wie ein Geschoss in der Schüttelrichtung an der offenen Türe T vorbei in den Raum 121 hineingeschleudert wurde und den in 5,5 m vom Schüttelgestell entfernt stehenden Schreibtisch des Chemikers Dr.Brendlein vollkommen zerstörte. Dabei ging auch die Schreibtischlampe zu Bruch.

Der Kopf des Autoklaven wurde durch die Explosion aus dem Gewinde herausgerissen und nach der entgegengesetzten Seite geschleudert. Auf seinem Flug zerstörte er den Ofen und die Ölleitung eines Hochdruckkompressors und prallte an der hinter dem Kompressor befindlichen Panzerwand P ab.

Durch irgendwelche abprallenden Bruchstücke wurde im Raum 122 noch eine Fensterscheibe und ein Kontaktmanometer zerstört. Die Scherben der Fensterscheibe fielen zum Teil in die Schneidwallgasse, ohne Schaden anzurichten.

Ausser den hier aufgeführten Gegenständen und dem zerstörten Autoklaven selbst entstand kein weiterer Schaden.

Anlage 1 Skizze.

Brendlein

063

2523-39
30/9.06

Frankfurt/M., den 23. Dezember 1942.
Org.Labor. Dr.Brdl./Schbg.

Hydrierung von Acrolein zu Propionaldehyd.

Ebenso wie die Hydrierung von Crotonaldehyd zu Butyraldehyd ist die Hydrierung von Acrolein zu Propionaldehyd verhältnismässig einfach durchzuführen, da sich bekanntlich die Doppelbindung unter normalen Hydrierungsverhältnissen leichter hydrieren läßt als die Aldehydgruppe.

Wir haben früher, als wir das erste Acrolein aus Laborversuchen zur Verfügung hatten, einige Hydrierungsversuche zu Propionaldehyd damit durchgeführt. Dabei konnten wir feststellen, dass das Acrolein bei den in Betracht kommenden Temperaturen (für den Raney-Kontakt 20-30°C, für andere weniger aktive Katalysatoren etwa 100°C) noch durchaus gut zu verarbeiten ist, ohne dass eine unerwünschte Harzbildung aufgetreten wäre. Auch hinsichtlich der zu verwendenden Drucke ist die Hydrierung sehr elastisch, d.h. man kann praktisch bei jedem Druck von ca. 5 at an aufwärts arbeiten.

Die Reaktion ist also insofern recht günstig, als sie voraussichtlich in jeder Hydrierungsapparatur durchgeführt werden kann, sei es eine bei Niederdruck arbeitende Fetthärtungsapparatur, eine Mitteldruck-oder eine Hochdruckapparatur. Wenn es endgültig feststeht, welche Einheit für die Propionaldehydherstellung zur Verfügung gestellt werden kann, wäre es erforderlich, noch einige Laborversuche hierzu durchzuführen.

Aus unserer Versuchsreihe sei das folgende Beispiel noch mitgeteilt:

130 g einer 43%igen methanolischen Lösung von Acrolein wurde mit 5 g Raneynickel in einen 500 ccm V2A-Schüttelautoklaven gegeben und 100 at Wasserstoff aufgedrückt. Der Schüttelautoklav wurde mit Wasser gekühlt, sodass die Reaktionstemperatur dauernd zwischen 20 und 25° gehalten wurde. Der Druckabfall ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

Zeit /Min.	Druck /at
0	100
7	30
25	23
40	20

Im Reaktionsprodukt waren keine Doppelbindungen mehr vorhanden. Die Ausbeute an Propionaldehyd betrug 95 % d.Th., während die restlichen 5 % zu Propanol hydriert worden sind.

Brandstein

2523-40
30/9.06

Du. T.L.
Dr.Wagner
Dr.Brendlein
Dir. Dr.Hentrich, Dehydag, Berlin

Herrn
Prof.Dr. Helberger
Techn.-Chemisches Institut
Berlin-Charlottenburg 2.
Gartenufer 1.

Dr. Sch./Hst. 5.4.1943.

Sehr geehrter Herr Professor!

Wir haben inzwischen Gelegenheit gehabt, uns mit Herrn Dr. Hentrich über das Hexandiol zu unterhalten. Herr Dr.Hentrich ist mit uns der Ansicht, dass wir wegen der Herstellung dieser bifunktionellen Verbindung mit der Phrix keineswegs kollidieren werden, denn wir haben nicht die Absicht, uns mit der Fabrikation von Fasermaterial aus Kondensationsprodukten von bifunktionellen Verbindungen zu beschäftigen. Herr Dr. Hentrich will so freundlich sein, in diesem Sinne die Phrix zu verständigen und auch Ihnen eine entsprechende Nachricht zu geben.

Nachdem die Situation mit der Phrix in dieser Weise klargestellt ist, bestehen durchaus keine Bedenken, das Verfahren der hydrierenden Ringsprengung des dimeren Acroleins zum Patent anzumelden. Nach unserem Dafürhalten ist hier ein rasches Handeln geboten, da wir wissen, dass sich Prof. Ider gleichfalls mit Diensynthesen aus Acrolein beschäftigt. Die Anmeldung kann nun entweder von Ihrer Seite aus direkt getätigt werden oder über die DAGUSA erfolgen. Im letzteren Falle würden wir als Anmelder auftreten, während Sie als Erfinder genannt würden. Wir bitten Sie, eine diesbezügliche Entscheidung zu treffen und uns, falls Sie sich für die zweite Möglichkeit entscheiden, die notwendigen Unterlagen zukommen zu lassen. Wenn Sie wünschen, die Anmeldung selber zu tätigen, wären wir für eine Übersendung Ihres Anmeldungstextes dankbar.

-2-

00640

2. Herrn Prof.Dr.Helberger.Berlin. 5.4.43.

Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, eine grössere Menge Formyldihydropyran herzustellen und werden Ihnen, sobald unser eigener Bedarf gedeckt erscheint, eine Fraktion davon, wie gewünscht, zukommen lassen.

Zu Ihrer Anfrage in Ihrem letzten Brief vom 26.3.43 über unsere Versuche zur Herstellung von 1,3-Trimethylenglykol können wir Ihnen mitteilen, dass wir die Hydratisierung des Acroleins bisher mit verdünnter Schwefelsäure vorgenommen haben und dabei gute Resultate erzielten, d.h. Ausbeuten an durch Titration mit Hydroxylaminsulfat feststellbarem Hydracrylaldehyd von 90 % d.Th. und mehr erhalten konnten. Der Hydracrylaldehyd wurde im Vakuum vom Wasser befreit und in alkoholischer Lösung mit Raney-Nickel hydriert. Wir erhielten neben höhersiedenden Produkten, unter denen wir 1,5,6-Hexantriol vermuten, bisher Ausbeuten um 40 % d. Th. an 1,3-Propylenglykol nach diesem Verfahren. Wir sind jedoch damit beschäftigt, sowohl die Hydratisierung des Acroleins wie auch die anschliessende Hydrierung durch Variation der Lösungsmittel und Katalysatoren zu modifizieren.und sind der Überzeugung, auf diese Weise noch Fortschritte zu erzielen. Es würde uns sehr interessieren, von Ihnen zu erfahren, in welchem Stadium sich Ihre derzeitigen Versuche befinden.

Wir erwarten gerne eine Nachricht von Ihnen zu den von uns aufgeworfenen Fragen und bitten darum, uns bei dieser Gelegenheit gleich mitzuteilen, ob Sie inzwischen in den Besitz von Natrium und Natriumoxyd gelangt sind, andernfalls wollen wir nochmals recherchieren.

Mit den besten Grüßen und Heil Hitler!

D E G U S S A

i.A.

0064

2523-41
30/9.06

Liste der Katalysatoren. Zu unm.Brief vom 14.5.42 an Auergesellschaft Herrn Dr.Pütter.

1 Q Mg89 Al8 Cu3, Sulfate mit NaOH heiß gefällt, mit 5% Al-Pulver verpreßt,formiert.

2Q Mg 71 Ti 6 +) Cu 10 Cr13, Sulfate mit NaOH heiß gefällt, mit 5% Al-Pulver verpreßt,formiert. +) Ti-K-Oxalat.

3Q Cu 38 Cr62, Sulfate mit NaOH heiß gefällt, mit 5% Al-Pulver verpreßt,formiert.

4Q CuO gefällt heiß aus Sulfat mit NaOH + 0,2% Ceroxyd.

5Q Cu57 Cr29 Ti14 +) Sulfate mit NaOH heiß gefällt +) Ti-K-Oxalat.

6Q 50% (Fe80 Zn15 Mn5), 50% Eisenpulver A, 5% Al-Pulver. Oxyde aus Sulfaten heiß mit Na_2CO_3 gefällt,verpreßt u.form.

7Q Zn57 Cu29 Cr14, Sulfate mit NaOH heiß gefällt, mit 5% Al-Pulver verpreßt,formiert.

8Q Mg 44,5 Ti4 +) Cu 20,5 Cr 31, Sulfate mit NaOH heiß gefällt,mit 5% Al-Pulver verpreßt,formiert +) Ti-K-Oxalat.

9Q Mg 89 Ti 8 +) Cu3,Sulfate mit NaOH heiß gefällt. +) Ti-K-Oxalat.

10Q Mg89 Cd8 Cu3,Sulfate mit NaOH heiß gefällt, mit 5% Al-Pulver verpreßt,formiert.

11Q Zn 80 Fe 15 Mn 5 , Sulfat mit Na_2CO_3 heiß gefällt.

12Q Si (Th 15 Zn 15) Silicagel mit Thorium-und Zinknitrat wässerig imprägniert.

13Q Si (Th 5) Silicagel mit Nitrat wässerig imprägniert.

14Q Si (Al 11 Th 1,5) Silicagel mit Nitraten wässerig imprägn.

B15 T7, Trägersubstanz Aluminiumgranalien, auf 1000 ccm Al-granalien sind aufgetragen: 110 g NH_4VO_3, 32 g Vanadinsäure,40 g Titansäure, 40 g Oxalsäure im Luftstrom auf 400°C erhitzt.

B16 Borsäure-A-Kohle. 500 ccm Borsäure wurden mit 150g Borax und 100 g Borsäure in wässriger Lösung imprägniert und getrocknet.

B17 Ag auf Silicagel. 215 g Silicagel wurden mit einer Lösung von 50 g $AgCO_3$ (in ca.250 ccm) NH_3-Wasser eingedampft und 4 Stunden bei 200°C behandelt.

B18 CuO CdO, mit NaOH gefällt.Zusammensetzung: 75%Cu 25%Cd.

B19 MgO CdO mit NaOH gefällt.Zusammensetzung: 2 Mol MgO 1 Mol CdO

B20 Kupfer-Chromit-Kontakt. Hergestellt durch Zersetzen von Kupferammoniumchromat nach Adkins und Connor Journ.Am. Chem.Soc. 53. 1041 (1931)

0064

B21 Phosphorsäure-Kupferacetat-A-Kohle. 500 g A-Kohle wurden mit 5g Cu-Acetat, 100 g 85%iger H_3PO_4 (in 500 ccm H_2O gelöst) imprägniert und zur Trockne eingedampft.

B22 Cd auf Silicagel. 240 g Silicagel mit 150 g Cadmiumacetat in Lösung eingedampft und erhitzt.

W23 Silicagel-Stäbchen + 5 Gew.% Na_2SiO_3.

W24 Silicagel-Stäbchen + 5 Gew.% LiOH.

W25 Silicagel-Stäbchen + 25 Gew.% $Na_2Si_2O_5$.

W26 Silicagel-Stäbchen + 10 Gew.% $TlCO_3$.

W27 Silicagel-Stäbchen + 10 Gew.% $Be(Ch_3COO)_2$.

S28 K 4 Trägersubstanz Bimsstein. Bimsstein mit NH_4VO_3-Lösung behandelt und hierauf im Luftstrom bis zur Bildung von V_2O_5 auf 350-400°C erhitzt.

S29 K 3 Trägersubstanz: Aluminiumgranalien. Al-granalien mit NH_4VO_3-Lösung behandelt und hierauf im Luftstrom auf 350-460°C bis zur Bildung von V_2O_5 erhitzt.

S30 K 6 Trägersubstanz Silicagel. 1000 ccm Silicagel mit einer wässrigen Lösung von 100 g NH_4VO_3 und 60 g K_2SO_4 behandelt und im Luftstrom bei 350-400°C erhitzt.

S31 K 2 Trägersubstanz: Bimsstein; auf 1000 ccm Bimsstein sind aufzutragen: 200 g Molybdänsäure, 80 g Vanadinsäure, 100 g Titansäure, 100 g Oxalsäure.

S32 K 5 Trägersubstanz Silicagel. Silicagel mit NH_4VO_3-Lösung behandelt und hierauf im Luftstrom bis zur Bildung von V_2O_5 auf 350 bis 400°C erhitzt.

S33 K 1 Zinkvanadat.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm.Roessler, Frankfurt/Main, organisches Laboratorium. Bp/i.

0064

2523-42

Frankfurt/Main, 15.4.1940

30/9.06 Pt/B

Name	Formel	Kp	Dampfdruck (mm Hg) bei 20° C: Danio Brachydanio I.	Danio Brachydanio L.	Danio Brachydanio Ei	Kornkäfer Imago	Kornkäfer Larve	Wirbellose Daphnien	Wirbellose Chlorella	Wirbellose Larven	Wirbellose Ameisen-Schabe	Wirbellose Kleiderlaus I.	Wirbellose Kleiderlaus L.	Wirbellose Kleiderlaus Ei	Wirbellose Kleiderlaus K. motile
Aethylenoxyd	$CH_2 \cdot O \cdot CH_2$	11°	40	60	15	70	40	100	80	150	15	6	7	3	
Aethylensulfid	$CH_2 \cdot S \cdot CH_2$	34°				40									
Epichlorhydrin	$CH_2 \cdot O \cdot CHCH_2Cl$	117°	50	70	20	40	110	25	200		2				
Blausäure	HCN	26°	2	4	1	110	80	2	3	150	1				
		63°				250									
Chloracetonitril	CCl_3CH	85°	60	90	100	200		90	40	55	4 18		120/30°	200	
		83°				50									
" (Di-)	$CHCl_2CN$	113°	20			50		40							
" (Mono-)	CH_2ClCN	125°	0			12		12							
Bromacetonitril (Mono-)	CH_2BrCN	170°				15		15							
		104°				65									
Methylbromid	CH_3Br	4.5°	65	85	85	45		55			15				
Methyljodid	CH_3J	43°				20									
		128°				150									
Methylfluorid	HC_3F	-78°				310									
Methylformiat	HCO_2CH_3	32°				175	75	2 0							
						150-200									
Methylrhodanid	$CH_3 \cdot SCN$	133°				175									
						250									
Chlorpikrin	CCl_3NO_2	112°	60	90	180	30	20	40	30		27				
		138°				200									
Dimethylsulfat	$SO_2(OCH_3)_2$	188°				35		40							
Acetylbromid	CH_3COBr	76°				150		50							
Acetylchlorid	CH_3COCl	51°				300		25							
Acetoncyanhydrin		200°	5	5											
Chloraceton	CH_3COCH_2Cl	119°				50		70							
Pyrrolydin	$(CH_2)_4NH$	89°	30			125		37							
Acrolein	$CH_2:CH \cdot CHO$	52°													
		98°													

064
090

2523-42
30/9.06

Gasförmig wirkende Insektizide 2. Ordnung

(nach gut-Werten des Degesch-Labors)

Name	Formel	Kp	Korn-Käfer	Tribolium	Wanze Imago	Wanze Larve	Wanze Ei
Allylchlorid	C_3H_5Cl	45°	33o				
Äthylacrolein	$C_2H_5.CH:CH.CHO$	92°	26o	14c			
Chloroform	$CHCl_3$	61°			2oc(4o%)	2oc(35%)	
Cymol ("Heavy Naphtha")	$C_{10}H_{14}$	175°			25o		
Isobutylamin	$(CH_3)_2CH.CH_2.NH_2$	68°	3oc	175	175		
Methallylchlorid	C_4H_7Cl	72°	21o	12o	21o		
Methyläthylketon (Butanon)	$CH_3.CO.C_2H_5$	8o°	25o	11o			
Methylchloroform	$CCl_3.CH_3$	75°		2o3(2o%)			
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	9o°			2oc(5o%)	2oc(2o%)	
Perchloräthylen	C_2Cl_4				2oc(45%)	2oc(15%)	2oc(0%)
Schwefelkohlenstoff	CS_2	46°	3oc	5oc	Acrida 55		
Schwefelwasserstoff	H_2S	-6o°	33o(6o)		-45°		
Tetrachloräthan	$CH_2Cl.CCl_3$	131°			2oc(3o%)	2oc(3o%)	2oc(0%)
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	77°			2oc(5o%)	2oc(2o%)	
Trichloräthylen	$CCl_2:CHCl$	87°	4oc(o)		2oc(1o%)	2oc(2o%)	2oc(0%)

Noch geringere Wirkung zeigten:

Acetylaceton, Dioxan, Holzgeistvorlauf, Methylal, Methylchlorid, Methylzyklohexan, Propylenchlorid, Trimol, Vinylbromid, Vinylchlorid, Zyklohexanoxyd, Dimethylsulfid, Isopropenylchlorid.

15 Mai 1940

Dr. Pt/-

2523-43
30/9.06

Dr.H./Mr. 27. April 1943.

Notiz für Herrn Dr. Brendlein !

Betr.: Prüfung von Chloriminen auf insektizide Wirksamkeit.

Die uns mit Notiz vom 13.3.43 übermittelten beiden Chlorimine wurden auf ihre Eignung als Atmungsgifte gegen Kornkäfer geprüft. Entsprechend früheren Ergebnissen mit Aminen und Iminen andefer Zusammensetzung wurde auch hier wieder festgestellt, dass diese Verbindungsreihen nur eine sehr geringe insektizide Wirksamkeit besitzen. Das von Ihnen übermittelte Präparat I zeigte bis zu einem Wirkungswert von 90 gst noch keinerlei Einwirkung, das Präparat II war selbst bei 200 gst noch vollkommen ohne Einfluss. Da ausserdem der Siedepunkt der beiden Präparate für Durchgasungszwecke recht hoch liegt und die Dämpfe grosse Sesshaftigkeit zeigen, kommen die beiden Imine für die Raumdurchgasung leider nicht in Frage.

Frdl.

DEGESCH

Heinrich

2523-43

30/9.06

Kriv.Dr.Fuchs
Dr.Schulz
Dr.Peters
Dr.Brendlein

Frankfurt/M., den 13. März 1943.
Org.Labor. Dr.Brdl./Schbg. (6)

Notiz für Herrn Dr. Heinrich.

Bezugnehmend auf das Telefongespräch mit Herrn Dr. Peters am 12.3.43. übergeben wir Ihnen Proben von zwei verschiedenen Chloriminen mit der Bitte, diese hinsichtlich ihrer insektiziden Wirkung zu untersuchen.

Bei dem Präparat 1 handelt es sich um ein Produkt der Formel

$CH_2 - CH - CH_2Cl$ (NH) Sdp.107°C

Für das Präparat 2 steht die Konstitutionsformel noch nicht endgültig fest. Es bleibt hier noch zu entscheiden, ob das Formelbild 1 oder 2 richtig ist:

1) $CH_2-CH-CH-CH_2Cl$ (NH) Sdp.133°C

2) $CH_2-CH-CHCl-CH_3$ (NH)

676

B.

Frankfurt/M., den 20.6.1939.
Labor Dr.Wsl./Hst.

2523-44

30/9.06

N o t i z.

Betrifft: Furfurolhydrierung.

Schon als wir im Spaltkolonnenöl zuerst eine ziemliche Anreicherung des Furfurols erkannt hatten, ist daran gedacht worden, das Furfurol zu isolieren und zum Tetrahydrofurfuralkohol zu hydrieren, welcher manche wertvolle Verwendung finden könnte. Die ersten Versuche blieben ohne den gewünschten Erfolg. Sowohl Dr. Schultes (Bericht Nr. 1322) als auch Dr. Hupe (Bericht Nr. 1356) erhielten bestenfalls eine teilweise Umwandlung zum Tetrahydrofurfuralkohol; in der Hauptsache blieb die Hydrierung beim Furfuralkohol stehen. Ähnliche Erfahrungen hatte schon früher Dr. Mielck gemacht (Berichte Nr. 721 u. 728). Die Versuche wurden nun in der letzten Zeit erneut aufgenommen und Dr. Brendlein ist es durch Verwendung von Katalysatoren, die sich bei anderen Hydrierungsversuchen schon gut bewährt hatten, gelungen, die Hydrierung zum Tetrahydrofurfuralkohol glatt durchzuführen (Bericht Nr. 1585). Der so gewonnene Tetrahydrofurfuralkohol war von guter Qualität, in der Siedelage, im Geruch usw. erheblich besser als ein Vergleichsprodukt der BEHYDAG. Die Untersuchung im Lacklabor (Bericht L.Nr. 479) bestätigte, dass dieser Alkohol als Lösungsmittel wertvolle Eigenschaften besitzt. Geprüft wurde das Lösevermögen gegenüber verschiedenen Lackgrundstoffen und die Verträglichkeit einer Nitrocelluloselösung gegenüber von Nichtlösern.

Das Acetat des Tetrahydrofurfuralkohols wurde ebenfalls im Lacklabor untersucht (Bericht L.Nr. 477). Es siedet bei 190 bis 195° (Bericht Nr. 1587), ist eine wasserhelle Flüssigkeit mit schwach esterartigem Geruch. Es lässt sich mit 3 bis 4 Teilen Wasser mischen. Auf Grund dieser Eigenschaften, ferner wegen seines guten Lösevermögens und der ebenfalls günstigen Verdunstungszahl stellt es ein geeignetes Ersatzmittel für das technisch sehr wertvolle Lösungsmittel RS 200 dar, welches aus den Produkten der Holzverkohlung kaum mehr hergestellt wird.

00641

Von den Herren der Firma Henkel wissen wir, dass die Furfurolhydrierung u.U. einen äusserst stürmischen Verlauf nehmen kann. Um Gefahren zu vermeiden, arbeitet die DEHYDAG nach dem Umpumpverfahren, sodass jeweils verhältnismässig kleine Furfurolmengen den Hydrierungsbedingungen ausgesetzt sind. Unsere Laboratoriumsversuche wurden, abgesehen von einigen Vorversuchen im Schüttelautoklaven, kontinuierlich in der Laboratoriums-Hochdruckapparatur durchgeführt. Bei dieser Arbeitsweise kommen auch jeweils nur kleine Mengen zur Reaktion, sodass der Verlauf ungefährlich ist.

Wenn man alles Spaltkolonnenöl (Furfuröl), das bereits gewonnen wird, oder später noch gewonnen werden soll, zusammen rechnet, so kommt man auf einen monatlichen Anfall von 30 to eines Öles, das etwa 30 % Furfurol enthält. Das entspricht 9 moto Furfurol 100%ig. Zur Zeit wird das Spaltkolonnenöl durch doppelte Vakuumrektifikation in ein Produkt übergeführt, welches 85 % Furfurol enthält. Die DEHYDAG nimmt uns dieses Produkt ab, wenngleich nicht besonders gerne. Denn im Produkt sind noch etwa 15% Öle enthalten, deren Entfernung nach dem Hydrieren dort zuerst nicht gelang. Später haben wir der DEHYDAG eine Reinigungsmethode vorgeschlagen (Dr. Seib), welche die glatte Abtrennung der hydrierten Öle gestattet; die DEHYDAG sagt jedoch, dass der Tetrahydrofurfuralkohol immer noch einen unangenehmen Beigeruch aufweise. Der Preis, den wir für das 85%ige Furfurol erzielen, liegt bei RM 60.-/100 kg% Furfurol. Das im Laboratorium gewonnene Hydrierungsprodukt ist geruchlich u.E. einwandfrei.

Wenn wir selbst die Hydrierung ausführen würden, wäre es nicht nötig, das Furfurol auf 85% anzureichern, denn es ist Dr. Brendlein gelungen, auch ein 60%iges Produkt, wie es nach der ersten Vakuumrektifikation erhalten wird, glatt auszuhydrieren. Von diesem Ausgangsmaterial würden nach obiger Berechnung 50 moto zur Verfügung stehen. Daraus würde man nach den im Laboratoriumsbericht Nr. 1608 angegebenen Ausbeutezahlen folgende Produkte erhalten:

7,85 moto Tetrafurfuralkohol,
4,7 " hydrierte Öle,
1 " Pentandiole (1-2 und 1-5).

-3-

0064

Der Versuch, das ursprünglich 30%ige Furfurolöl direkt zu hydrieren (Bericht Nr. 1610) verlief nicht so günstig. Vermutlich aber wird man ein vielleicht 50%iges Produkt noch ganz gut verwenden können, wie man es erhält, wenn man bei der ersten Vakuumrektifikation nicht so scharf abtrennt, als es jetzt geschehen muss. Dadurch wird sich vorwiegend der Anfall an hydrierten Ölen erhöhen, aber auch die erfasste Furfurolmenge wird etwas zunehmen.

Die hydrierten Öle (Bericht Nr. 1610) bestehen zu etwa 70% aus Methylcyclopentanol, entstanden durch Hydrierung von Methylcyclopentenon. Falls die praktische Durchführung in Betracht gezogen wird, so wäre noch nach einer guten Verwendung für dieses Nebenprodukt zu suchen. Wir vermuten, dass es ähnlich verwendbar ist wie das Cyclohexanol. Im Lacklabor wollen wir das Acetat des Methylcyclopentanols im Vergleich mit dem Cyclohexanolacetat lacktechnisch untersuchen. Man könnte auch daran denken, das Methylcyclopentanol zu dehydrieren zu Methylcyclopentanon, das vielleicht ähnliche Verwendungseigenschaften wie das Cyclohexanon hat.

Die als Nebenprodukt bei der Hydrierung entstehenden Pentandiole sind bestimmt auch gut brauchbare Lösungsmittel bezw. Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Lösungsmitteln, wie z.B. Ester oder Äther, in Analogie zu den Glykolderivaten.

Für die Hydrierung von 1 kg 50%ig. Furfurolöl braucht man ungefähr 570 Liter Wasserstoff; für 15 moto werden also monatlich 8550 cbm Wasserstoff gebraucht. Bei den bisherigen Versuchen werden pro Liter Kontakt und Stunde etwa ½ kg Öl durchgesetzt. Der Durchsatz kann vermutlich noch gesteigert werden. Die Hydrierungskosten haben wir noch nicht berechnet, wir glauben aber, dass die Hydrierung wirtschaftlich möglich ist; denn das Spaltkolonnenöl wird bei uns mit dem Wert von RM 7.-/100 kg berechnet; das 85%ige Furfurol wird mit RM 52.- 55.- bewertet. 50%iges Konzentrat wird man mit rund RM. 25.- bewerten dürfen. Der Preis des Tetrahydrofurfuralkohols dürfte etwa bei RM. 100.- liegen. Auch für die Nebenprodukte hoffen wir einen Verwendungszweck zu finden, der eine ähnliche Bewertung zulässt. Die Preisspanne zwischen Ausgangsmaterial und Hydrierungsprodukt ist also voraussichtlich gross genug.

065

Erwähnt sei bei dieser Gelegenheit noch, dass von verschiedenen Instituten bei uns nach Methylcyclopentenon angefragt worden ist (Privatdozent Dr. Bockenmüller, Würzburg, Prof.Dr. C.A. Rojahn, Halle, Dr. L. Ruzicka, Zürich, Frl.Dr.Dane , München, Dr. Rinkes, Amsterdam). Vermutlich braucht man dieses Produkt für eine bestimmte Vitaminsynthese. Auch die J.G., wie dies aus einer Anfrage hervorgeht, ist daran interessiert. Wir haben sz. (von Mombach aus) eine Ölfraktion bemustert (Prof. Dr. Bockenmüller, Würzburg), welches das Methylcyclopentenon enthält. Spätere Anfragen mussten wir ablehnend erwidern. Vielleicht können wir nun darauf zurückkommen, wo wir wissen, dass die das Furfurol begleitenden Öle in der Hauptsache aus Methylcyclopentenon bestehen. Dr. Gaul versucht, die Isolierung des Furfurols aus dem 85%igen Konzentrat durch Extraktion vorzunehmen. Gewisse Erfolge liegen auch schon vor. Wenn dies gelingt, so würde man vielleicht gleichzeitig auch das Methylcyclopentenon isolieren können.-

Verteilung: Herrn Dir. Dr. Koka,
" Dir. Dr.v.Hetze,
" Prof. Dr. Fuchs,
" Dr. Brandlein

20.1o.1944

Dr.P/Bo. 2523-15
30/9.06

T.Nr. 1/2

an Werk M o m b a c h .

Betrifft: Dissousgas / Dimethylformamid

Inzwischen sind in unseren Labor Wolfgang von Herrn Dr.Brendlein Messungen über die Ausdehnung von Dimethylformamid beim Auflösen von Acetylen vorgenommen worden. Es ergibt sich hierbei, dass die Volumenzunahme des Dimethylformamids hierbei 1,82 Ltr/kg gelöstes Acetylen beträgt. Der entsprechende Wert für Aceton berechnet sich aus den Zahlenangaben in Vogel " Das Acetylen " zu 1,83 . Aus der nun bekannten Volumenzunahme des Dimethylformamids beim Auflösen von Acetylen, der Porosität der Füllmasse und der Löslichkeit des Acetylens im Dimethylformamid lässt sich die zulässige maximale Füllung mit Dimethylformamid je Ltr. Behälterraum berechnen, wenn man die Grösse des Sicherheitsraumes festlegt. Es bestehen keine Bedenken, dieselben ebenso gross wie beim Aceton zu wählen.

Nachstehend seien die sich rechnerisch ergebenden Verhältnisse für Aceton und Dimethylformamid im Falle unserer Mipag-Füllmasse (78 % Porosität) einander gegenüber gestellt:

1.) Löslichkeit des Acetylens bei 15° und 1 ata Partialdruck.

	Ltr Acetylen/ ltr Lösungsmittel
Aceton	22,8
Dimethylformamid	41,6

2.) Zulässige maximale Füllung je Ltr Behälterraum.

Aceton	0,322 kg
Dimethylformamid	0,295 kg

3.) Aufteilung des Inhalts einer gefüllten 40 Ltr-Flasche (Mipagmasse)

a) Aceton als Lösungsmittel:

	Vol.%	Ltr.	kg	
Poröse Masse	22,o	8,8o	15,o	
Aceton	4o,7	16,25	12,9	
Gelöstes Acetylen	3o,2	12,1o	6,6)	6,7 kg Acetylen
Sicherheitsraum	7,1	2,85	o,1)	
	1oo,o	4o,o	34,6	

00652

b) Dimethylformamid als Lösungsmittel:

	Vol.%	Ltr.	kg	
Poröse Masse	22,0	8,80	15,0	
Dimethylformamid	30,9	12,35	11,8	
gelöstes Acetylen	40,0	16,00	8,8)	8,9 kg Acetylen
Sicherheitsraum	7,1	12,85	0,1)	

Es ergibt sich die bemerkenswerte Feststellung, dass, während die Löslichkeit des Acetylens im Dimethylformamid 1,76 mal so gross ist als im Aceton, die Acetylenaufnahme einer mit Dimethylformamid gefüllten Flasche gegenüber Aceton nur auf den 1,33-fachen Betrag ansteigt.

Es wird interessant sein, obige theoretisch berechnete Zahlen mit der Praxis zu vergleichen. Vor einiger Zeit erhielten Sie eine grössere Probe Dimethylformamid zwecks Vornahme praktischer Füllversuche. So viel wir uns erinnern, hatten Sie auch schon mit Vergleichsversuchen begonnen, aber - da Ihnen damals die im Hinblick auf den Sicherheitsraum höchst zulässige Füllung mit Dimethylformamid nicht bekannt war - nur eine geringere Menge eingefüllt. Ausserdem wurden wegen Einberufung Dr. Richter's die Versuche abgebrochen. Zahlenmaterial liegt bei uns infolgedessen noch nicht vor.

Wir bitten Sie nunmehr, sobald es Ihre Zeitverhältnisse erlauben, die Versuche wieder aufzunehmen. Dabei wäre die Füllung der 10 Ltr-Versuchsflasche mit Dimethylformamid auf den zulässigen Maximalwert (0,295 kg/Ltr Behälterraum) zu ergänzen und dann diese Flasche gleichzeitig mit einer besonders sorgfältig mit Aceton gefüllten Vergleichsflasche in üblicher Weise mit Acetylen zu füllen, und die beiderseitigen Acetylen-Aufnahmen zu ermitteln.

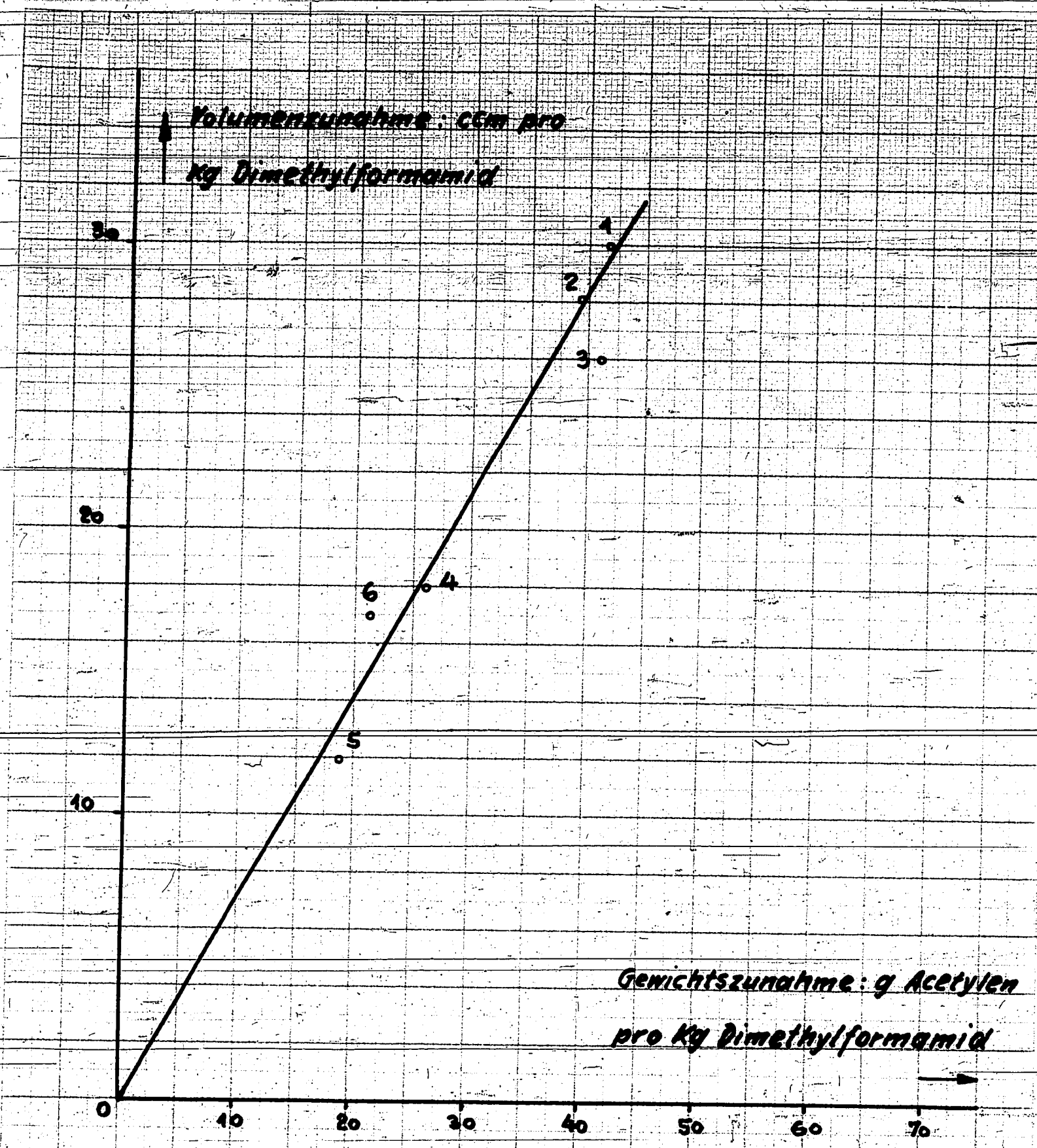
Freundschaftlich!

D R G U B A

i.V.: Dr. von Retze

Dr. Brendlein, Wolfgang

00653



Volumenverhältnisse bei der Aufnahme von Acetylen in Dimethylformamid

0065

2353-46

301

d. 15. Dez. 43
PAT 2Bl

D 89 500 IVe/12 o

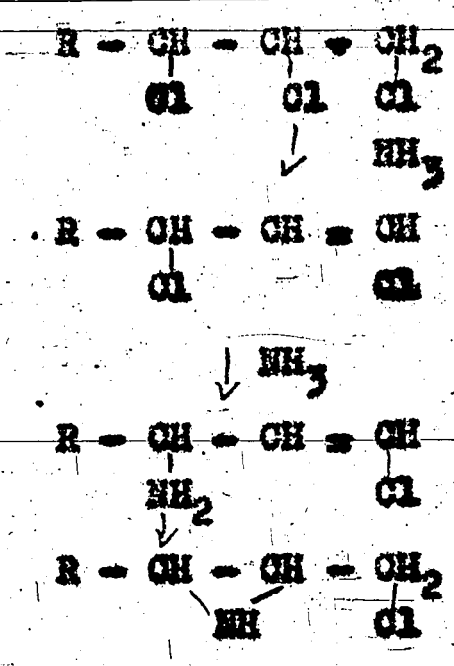
Verfahren zur Herstellung von halogen- und stickstoffhaltigen Verbindungen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein neuartiges Verfahren zur Herstellung halogen- und stickstoffhaltiger Verbindungen. Das Verfahren besteht darin, daß man auf Paraffinkohlenwasserstoffe bzw. substituierte Paraffine bzw. deren Derivate mit mindestens 3 Kohlenstoffatome, welche 3 benachbarte Halogenatome enthalten, Ammoniak in Abwesenheit von Lösungsmitteln einwirken läßt. Als Ausgangsstoffe für das vorliegende Verfahren kommen z. B. in Frage: 1,2,3-Trichlorbutan, 1,2,3-Trichlor-2-methylpropan, 1,2,3-Tribrompropylbenzol, 1,2,3-Trichlorbutanol, 1,2,3-Tribrombutyraldehydacetal usw. Zur Durchführung der Reaktion genügt es, die Ausgangsstoffe mit Ammoniak, vorteilhaft mit überschüssigen Mengen zu versetzen, sodaß auf 2, im allgemeinen auf 3 Halogenatome mindestens 2 Mol. Ammoniak kommen. Die Reaktion wird vorteilhaft in flüssigem Medium durchgeführt. Mit besonderem Vorteil arbeitet man mit verflüssigtem Ammoniak selbst. Die angewendeten Arbeitstemperaturen richten sich nach der Beweglichkeit der Halogenatome im Ausgangsmaterial. Es genügt im allgemeinen bei der Verwendung von bromhaltigen Ausgangskörpern das Arbeiten bei Zimmertemperatur; während in anderen Fällen wie z. B. bei der Verwendung von chlorhaltigen Ausgangsstoffen höhere Arbeitstemperaturen in Betracht kommen können.

0065

An sich ist es schon bekannt, Paraffine bzw. deren Derivate die mehr als 3 Kohlenstoffatome und 3 benachbarte Halogenatome enthalten, mit Ammoniak umzusetzen. Dabei wurde jedoch ausschliesslich in Gegenwart von Lösungsmitteln, vor allem von Alkohol, gearbeitet. Bei all diesen Verfahren entstehen ungesättigte Verbindungen, während erfindungsgemäss beim Arbeiten in Abwesenheit von Lösungsmitteln keine ungesättigten Verbindungen entstehen, sondern Körper, die darauf schliessen lassen, daß in der Hauptsache Imine entstehen.

Verwende man beispielsweise als Ausgangsmaterial bei der Durchführung des neuen Verfahrens 1,2,3-Trichlorbutan, so erhält man bei Verwendung von überschüssigem Ammoniak als Endprodukt wesentlich entweder 1 Chlorbutylen-(2,3)-Imin oder 3 Chlorbutylen 1,2 Imin. Der Reaktionsverlauf spielt sich vermutlich folgendermassen ab:



R kann ein Kohlenwasserstoff oder sonst ein beliebiger organischer Rest sein.

Arbeitet man mit geringeren Mengen Ammoniak, so entsteht

00650

als Reaktionsprodukt ausser den genannten Iminen noch eine Stickstoffbase, welche die Formel

$$C_8H_{13}NCl_2$$

besitzt.

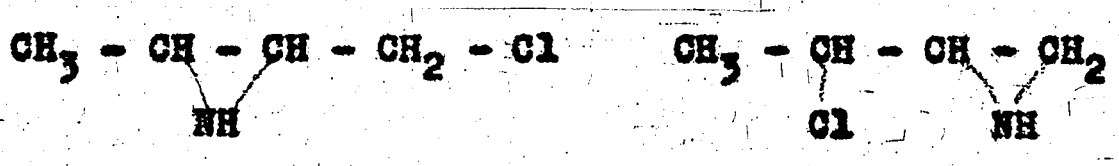
B e i s p i e l :

870 g = 5,4 Mol 1,2,3-Trichlorbutan wurden mit 1000 g flüssigem Ammoniak 3 Std. bei 100°C in einem eisernen Schüttelautoklaven behandelt und nach dem Abstellen der Gasheizung noch 16 Std. weitergeschüttelt. Während der 3-stündigen Reaktionszeit betrug der Druck im Autoklaven 65 at und ging nach Erkalten des Autoklavens auf 10 at zurück. Der nicht umgesetzte Ammoniak wurde nun abdestilliert und konnte für weitere Versuche Verwendung finden. Die im Autoklaven zurückgebliebene Reaktionsmischung wurde mit Äther verdünnt und filtriert. Das auf dem Filter zurückbleibende Ammoniumchlorid wurde noch zweimal mit Äther behandelt und der zum Waschen benutzte Äther schliesslich abfiltriert und mit dem ersten Filtrat vereinigt. An getrocknetem Ammoniumchlorid wurden 557 g erhalten. Nachdem der Äther von dem flüssigen Reaktionsprodukt abdestilliert war, wurde dieses wie folgt fraktioniert destilliert:

Fraktion 1: 376,5 g bei 134-136°C $D\ \frac{20}{4}$ 1,0432

Fraktion 2: 142,5 g bei 90- 93°C und 3 mm Hg $D\ \frac{20}{4}$ 1,1126

Fraktion 1 ist identisch mit dem Imin, dem entweder Formel I oder II zukommt.



Bei der Fraktion II handelt es sich um eine Stickstoffbase der Summenformel $C_8H_{13}NCl_2$,

0065

deren Chlorhydrat bei 173°C schmilzt.

Während bei der Bildung des Imins aus 1 Mol 1,2,3-Trichlorbutan mit 3 Mol Ammoniak 1 Mol Imin entsteht unter Bildung von 2 Mol Ammoniumchlorid, entsteht 1 Mol der Stickstoffbase $C_8H_{13}NCl_2$ aus 2 Mol 1,2,3-Trichlorbutan, durch Umsetzung mit 5 Mol Ammoniak unter Bildung von 4 Mol Ammoniumchlorid.

Zur Bildung der erhaltenen Mengen an Imin und an Stickstoffbasen $C_8H_{13}NCl_2$ waren 5,05 Mol 1,2,3-Trichlorbutan erforderlich; das entspricht einer Ausbeute von 93,5% d.Th.

Nach obiger Arbeitsweise wurden 70,6% des in Reaktion getretenen 1,2,3-Trichlorbutans zu Imin und 29,4% zur Stickstoffbase $C_8H_{13}NCl_2$ umgesetzt.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen können zur Herstellung von Arzneimitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln oberflächenaktiven Stoffen, Vulkanisationsbeschleunigern, Kunststoffen und zur Durchführung anderer organischer Synthesen Verwendung finden.

00658

5. Reichspatentamt 15. Dez. 43

Patentansprüche :

1. Verfahren zur Herstellung von halogen- und stickstoffhaltigen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Paraffine bzw. substituierte Paraffine bzw. deren Derivaten mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, welche 3 benachbarte Halogenatome enthalten, Ammoniak in Abwesenheit von Lösungsmitteln einwirken läßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man verflüssigtes Ammoniak zur Einwirkung bringt.

00659

2523-47
30/9.06

Deutsche Gold- und Silber-
Scheideanstalt vormals Roessler
Abt. FORSCHUNG organisch

Nr. N 1042/0

Frankfurt a. M., den 10.7.1942.

Lab. org.Dr. Sch./Hst.

NIEDERSCHRIFT Nr. N 1042/0.

betr. **Propansulton / Patentanmeldungen von Professor Helberger Besprechung in Berlin am 6.7.1942.**

Verfasser: Dr. Schulz

Stichworte: Propansulton

Da wir uns, wie aus verschiedenen vorhergehenden Berichten ersichtlich, mit der Absicht tragen, die von Prof. Helberger, Techn. Hochschule, Berlin zum Patent angemeldeten Verfahren zur Herstellung von Propansulton und dessen Umsetzung mit reaktionsfähigen organischen Körpern zu übernehmen, war eine Zusammenkunft von Prof. Helberger mit Herrn Dr. Hentrich und dem Unterzeichneten in Berlin am 6.7.42 verabredet, um den Wortlaut der Patente kennen zu lernen und den weiteren Arbeitsplan zu besprechen.

Helberger hat folgende Verfahren zum Gegenstand von Patentanmeldungen gemacht:

A. Darstellung.

Hauptanmeldung: Darstellung von aliphatischen Sultonen aus Oxy- oder Chloralkylsulfosäuren durch Abspaltung von Wasser bezw. HCl.

Zusatzanmeldung: Aus Alkoxyverbindungen durch Abspaltung von Alkohol.

Verteilung:
Dir. Dr. Roka
Dir. Dr. v. Retze
Prof. Dr. Fuchs
Dr. Hentrich, Dehydag
Dr. Wagner
Dr. Brendlein
Dr. Walter
Riesenhuber

066

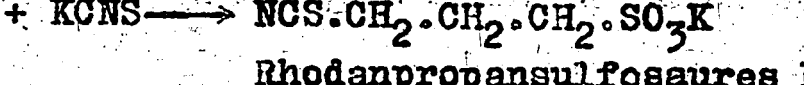
B. Umsetzungen.

1.) Mit NH_3 und organischen Basen (einschließlich tertiärer Basen) z.B.

$$NH_3 + CH_2(O)\cdot CH_2\cdot CH_2(SO_2) \longrightarrow {}^{+}NH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3^{-}$$

Amidopropan-sulfosäure (als Zwitterion geschrieben)

oder



Pyridiniumpropansulfosäure
(Betain-artig gebaut)

2.) Mit Sulfiden oder Hydrosulfiden, z.B.

$+ Na_2S \longrightarrow NaS.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3Na$ bezw.

$NaHS \longrightarrow HS.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3Na$

Mercaptanopropansulfosaures Natrium

3.) Mit Mercaptiden, z.B.

$+ R.SNa \longrightarrow R.S.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3Na$

Alkylthiopropansulfosäure
(=Thioäther)

4.) Mit Halogeniden, z.B.

$+ KJ \longrightarrow J.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3Na$

Jodpropansulfosaures Natrium

5.) Mit Cyaniden und Rhodaniden

$+ NaCN \longrightarrow NC.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3Na$

Cyanpropansulfosaures Na bezw.

$+ KCNS \longrightarrow NCS.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3K$

Rhodanpropansulfosaures K

6.) Mit aliphatischen und aromatischen (cyclischen) OH-Verbindungen einschließlich Cellulose, z.B.

$+ RONa \longrightarrow RO\text{-}CH_2.CH_2.CH_2.SO_3Na$

Alkoxypropansulfosaures Na

7.) Mit carbonsauren Salzen

$+ R.COONa \longrightarrow R.COO.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3Na$

(Igepon A-Typ)

8.) Mit Carbonsäureamiden, z.B.

$+ R.COONHNa \longrightarrow RCOONH.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3Na$

(Igepon T-Typ)

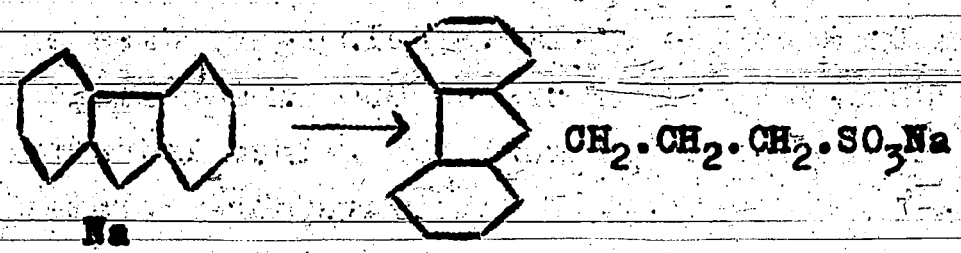
9.) Mit Sulfonamiden

$+ R.SO_2NHNa \longrightarrow R.SO_2NH\ CH_2.CH_2.CH_2.SO_3Na$

Alkyl(aryl)sulfamidopropansulfosaures Na

066

10.) Mit Metallverbindungen von Kohlenwasserstoffen, z.B.



Fluoren

oder mit Phenylmagnesiumbromid, Phenyl-Natrium usw.

11.) Mit Kohlenwasserstoffen oder Chlorkohlenwasserstoffen in Gegenwart von metallischem Natrium bei 200°.

Die Herstellung von Propionaldehydsulfosäure und deren Reduktion zu Oxypropansulfosäure ist bekannt und nicht mehr schutzfähig. Helberger denkt des weiteren an ein neues Darstellungsverfahren, nach welchem aus 1,3 Propylenglykol (welches wir aus Acrolein über Hydracrylaldehyd bisher mit 40% Ausbeute gewinnen konnten) mit Thionylchlorid zunächst der cyclische Schwefligsäureester dargestellt wird, aus dem durch Umlagerung das Sulton resultieren müsste.

Die Frage der Loslösung der Helberger'schen Arbeiten vom Reichsamt bezw. von den Ansprüchen der I-G. stösst nach wie vor auf grösste Schwierigkeiten. Helberger las uns einen Passus aus der Verhandlung mit dem Reichsamt vor, nach welchem das Reichsamt bezw. die I.G. zufolge dem Beitrag zur Themenstellung und wegen der finanziellen Unterstützung Anspruch auf ausschliessliche Überlassung der Helberger'schen Sultonarbeiten erheben. Bestenfalls käme nach dem gegenwärtigen Stand der Dinge eine gütliche Vereinbarung mit der I.G. in Frage, die jedoch die Überlassung des Hauptanteiles der Arbeiten an die I.G. voraussehen lässt. Helberger machte den Vorschlag, dass es rein formalrechtlich angängig wäre, Patente uns zu übertragen. Hier musste Herr Dr. Hentrich jedoch ablehnen, da die künftige Entwicklung bei Auseinandersetzungen mit der I.G. hierbei noch weniger zu übersehen ist und grösste Schwierigkeiten vorausahnen lässt. Professor Helberger wird von sich aus nochmals einen Vorstoß beim Reichsamt unternehmen, um zu versuchen, unter welchen Bedingungen eine Löslösung realisierbar sein könnte.

Für die Übernahme der Sultonarbeiten durch die J.G. sind Prof. Helberger eine einmalige Auszahlung von RM 2000.- und eine Lizenz von 2 %, auf den Verkaufspreis von Sulton berechnet, zugesagt

066

worden. Helberger fragte uns, ob wir uns eine Idee über die finanzielle Gegenleistung gemacht hätten. Auf die Gegenfrage von Herrn Dr.Hentrich erklärte Helberger, dass er dem Reichsamt grössenordnungsmässig 50 bis 60 000 RM schulde, eine Summe, die für die obigen Verfahren wohl von keinem Industrieunternehmen bezahlt wird. Da Helberger eine ungefähre Vorstellung über den von uns abzuschätzenden Wert der Verfahren zu erhalten wünschte, teilte ich mit, dass nach meinem Dafürhalten eine Lizenzgebühr von 3 bis 5 % von den Gestehungskosten des Sultons in Frage kommen kann.

Auch die Dehydag hat genau wie wir ein Arbeitsabkommen mit Prof. Helberger getroffen, nach dem Helberger eine Summe von monatlich RM 500 zur Verfügung gestellt wird, wohingegen Helberger es übernimmt, künftige Mitarbeiter für die Dehydag unter besonderer Rücksicht auf die Arbeitsrichtung bei der Dehydag auszubilden. Helberger wird einen grösseren Posten Propansulton aus Methoxypropanol herstellen und diesen an die Dehydag zur Vornahme von Umsetzungsreaktionen liefern.

Wegen der evtl. Übernahme der Sultonanmeldungen müssen wir warten, bis eine Klärung von Seiten Helbergers mit dem Reichsamt herbeigeführt worden ist.

Deutsche Gold- und Silber-
Scheideanstalt vormals Roessler
Abt. FORSCHUNG organisch

25-23-48
30/9.06 Nr. 1382

Frankfurt a. M., 18.2.44.

Lab: T.Gr.III Prof.Dr.Fs./W.

NIEDERSCHRIFT Nr. 1382

Ohm. 22,2

betr.: Dimethylformamid

Verfasser: Professor Dr. Fuchs

Stichworte: Dimethylformamid - Dissousgas - Aceton -

Schon bevor die neuesten Nachrichten vorlagen, die lt. Schreiben der Firma A. Keller & Co., Köln vom 14.2.44 nun über die ersten günstigen Ergebnisse mit Dimethylformamid anstelle von Aceton aufgrund von Versuchen bei den Vereinigten Sauerstoffwerken G.m.b.H., Berlin, berichten, war im Labor überlegt worden, wie wir am zweckmässigsten diesen Körper herstellen werden.

Zur Herstellung der verschiedenen Methylamine sind die billigsten Ausgangsstoffe zweifellos Methanol und Ammoniak. Leider erhält man neben unverändertem Ammoniak alle drei Amine und ihre Trennung voneinander ist bekanntermaszen schwierig. Es scheint indes der Weg durchaus gangbar, Methylformiat mit einem Gemisch der Amine umzusetzen und erst nachträglich durch Destillation Formamid, Monomethylformamid und Dimethylformamid zu trennen. Herr Dr. Roka hat sofort vermutet, dass umgekehrt eben bei den Bemühungen um ein Verfahren zur sauberen Trennung der verschiedenen Amine die I.G. zu diesen Körpern gekommen ist, und dass erst an zweiter Stelle dann die Verwendung in der Dissousgasflasche ins Auge gefasst worden ist. Diese Vermutung wird jetzt durch die Nachricht von Keller bestätigt, dass die I.G. Versuche mit einem Gemisch von Mono- und Dimethylformamid anrege.

Verteilung: TL - Dr. von Retze - Hubert/Grimm - Dr.Achterath - Dr.Schulz - Querfurth/Dr.Brdl./Dr.H.Schmidt - Dipl.-Ing.Göcke/Weickel - Dr.Fuchs -

Die Umsetzung von Methylformiat mit Ammoniak und mit Dimethylamin ist von Herrn Dr. Brendlein bereits ausgeführt worden. Sie verläuft sehr glatt und ist leicht vollständig zu gestalten. Als zweite experimentell äusserst interessante Frage ergibt sich folgende: Was erhält man bei der Hydrierung von Formamid und von Monomethylformamid? Formelmässig müssten diese Verbindungen bei der Hydrierung Methylamin bezw. Dimethylamin liefern. Trifft dies zu, so wären die Hydrierungsprodukte auf einfachste Weise in der Fabrikation weiterzuverwenden, indem man sie erneut mit Methylformiat umsetzt. Durch einen mehrstufigen Prozess könnte man sogar auf diese Weise ausgehend von nicht alkyliertem Ammoniak zum Dimethylformamid kommen. Man hätte dabei das den beiden Alkylgruppen entsprechende Methanol aus Kohlenoxyd in Gestalt des Ameisensäureesters und aus dem zur zweimaligen Hydrierung verbrauchten Wasserstoff sozusagen nachträglich synthetisiert statt vorneweg fertiges Methanol mit Ammoniak zum Dimethylamin umzusetzen. Versuche zur Hydrierung der Formamide sind in Vorbereitung. Von ihrem Ausfall wird der endgültige Vorschlag für ein Fabrikationsverfahren abhängen. Bedenken über den eindeutigen Verlauf der Reaktion sind dadurch gegeben, dass bei Hydrierung der den Amiden entsprechenden Nitrile bekanntermaszen nicht nur das entsprechende Amin, sondern durch Abspaltung von Ammoniak auch höher alkylierte Amine entstehen. Zuverlässiger sollten die Diamine über die entsprechenden Isonitrile gewinnbar sein. Es wäre noch festzustellen, ob darüber Erfahrungen vorliegen. Ferner wäre es erwünscht, noch weitere Verfahren zur direkten Gewinnung von Dimethylamin zur Verfügung zu haben, die möglichst einfach laufen. Z.B. erscheint es möglich, den Chlormethylchlorameisensäureester mit Ammoniak unter Bildung eines Imins umzusetzen und dieses Produkt zum Dimethylamin zu hydrieren. Der experimentelle Aufwand ist aber in diesem Falle schon beträchtlich, auch wenn es gelingt, bei der Chlorierung des Methylformiats den einfach chlorierten Ester vorzugsweise zu erhalten.

Bekanntlich interessieren uns auch die Hexylamine. Auch für ihre Gewinnung könnte der Weg über die Amide, in diesem Falle diejenigen der Capronsäure, in Betracht gezogen werden, falls dieser Weg besonders einheitliche und reine Produkte liefert.

Zum Schluss lohnt es sich wohl, sich auch einmal zu überlegen, welche Verbindungen sonst noch als gute Lösungsmittel für Acetylen

Degussa

In Betracht gezogen werden können. Bekannt sind das Aceton (I) und das Dimethylformamid (II). Die Patentanmeldung von Dupont nennt u.a. noch Dimethylacetamid (III) und Tetramethylharnstoff (IV) und richtet ihren Anspruch hauptsächlich auf Dialkyl-Verbindungen. Sicher ist, wenn man all diese Formeln vergleicht, dass der Carbonylsauerstoff die funktionell unentbehrliche Gruppe darstellt; ferner, dass Methylgruppen, die entweder den Carbonylkohlenstoff direkt oder die ihm benachbarten Stickstoffatome substituieren, wichtig sind.

I $CH_3-CO-CH_3$

II $H-N(CH_3)-CO-CH_3$

III $CH_3-N(CO.CH_3)-CH_3$

IV $(CH_3)_2N-C(=O)-N(CH_3)_2$

Unter der Annahme, dass anstelle des Stickstoffs auch Kohlenstoff treten kann, wäre also auch Isobutyraldehyd (V) in Betracht zu ziehen; ferner die Ester der Isobuttersäure (VI). Der genannte Aldehyd wird zu leicht flüchtig und chemisch veränderlich sein. Die Isobuttersäureester unterliegen der Verseifung bezw. sind zu alkaliempfindlich.

V $(CH_3)_2CH-CHO$

VI $(CH_3)_2CH-CO.OR$

0661

Weitere Vorschläge wären erwünscht. Ferner wären Nitrile auf ihre Lösefähigkeit zu prüfen.

Gez.: FUCHS.

Abschrift/H.

Firma A.Keller & Co., Köln-Braunsfeld 14.2.44.

Firma: Industriegas Akt.Ges. Berlin,
Zweigniederlassung WAGIRO, Köln

genaue Adresse: Widdersdorfer Str. 325

Artikel: Aceton chemisch rein

Bemerkungen: Verwendung von Dimethylformamid als Ersatzmittel

Vertraulich!

Seitens der Vereinigten Sauerstoffwerke G.m.b.H., Berlin, ist bei der WAGIRO ein ausführlicher Bericht über Versuche mit Dimethylformamid eingegangen. Der Bericht lautet ausgesprochen günstig; alle Vorzüge, die Dimethylformamid gegenüber dem Aceton in der Theorie haben sollte,hat man im Verlauf der Versuche bestätigt gefunden. Die Lieferung weiterer Versuchsmengen ist den VSW von der I.G. für Ende März zugesagt.

Die WAGIRO wird auf ihr mehrfaches Drängen hin von der I.G. in allernächster Zeit vorerst 50 kg Dimethylformamid erhalten. Ausserdem hat die I.G. (Verkaufsgem.Chemikalien, Abtlg.L, Ffm.) Versuche mit einer Ware vorgeschlagen, die einige Prozent Methanol enthält. Nach Meinung der I.G. wird der geringe Methanolgehalt nicht störend wirken. Darüber hinaus regt die I.G. noch Versuche mit einem Gemisch von Mono- und Dimethylformamid an.

Die Vorbereitungen zur Herstellung des Dimethylformamid in grösserem Masstabe sind bei der I.G. in vollem Gange. Für verschiedene Materialien sind von der I.G. Freigabeanträge gestellt. Für die Erledigung dieser Anträge soll ein Oberstingenieur Christensen massgebend sein. Die Genehmigungen des RWM gelten im Hinblick auf das Ergebnis der Untersuchungen der VSW als sicher. Ausserdem haben die VSW schon einen Bericht an die Chemisch-technische Reichsanstalt gesandt, da diese sich vor der allgemeinen Zulassung des Dimethylformamid gutachtlich zu äussern hat.

Der Werksleiter der WAGIRO Herr Dr. Mies, der die Angelegenheit für den Iga-Konzern bearbeitet, hat mir versprochen, seinen Einfluss dahin geltend zu machen, dass ein späterer Bedarf in Dimethylformamid bei Ihnen eingedeckt wird. Herr Dr.M. setzt dabei voraus, dass Sie hinter der I.G. nicht zurückstehen und ihm baldigst mit Probemengen und mit Ihrem wissenschaftlichen Rat anhand gehen werden. Wenn es zu einer auch nur vorübergehenden Monopolstellung der I.G. kommt, so wird es für Herrn Dr. Mies schwer werden, bei seiner Berliner Zentrale eine Lanze für Sie zu brechen.

Hoffentlich haben Sie die Möglichkeit, den Vorsprung der I.G. einzuholen.

Unterschrift.

0668

2523-49
30/9.0

Deutsche Gold- und Silber-
Scheideanstalt vormals Roessler
Abt. FORSCHUNG

Nr. 2076 /0.

Frankfurt a.M., den 17. Juni 1940.

Lab. org., Dr.Wg/vt.

LABORATORIUMSBERICHT Nr. 2076 /0.

Thema: Über die Herstellung von Methyl-isopropenylketon durch heterogene Katalyse von Formaldehyd mit Methyläthylketon in der Gasphase.

Bearbeiter: Dr. W a g n e r .

Stichworte: Methyl-isopropenylketon
Methyläthylketon
Vinyl-isopropenylketon

Zusammenfassung

Methyl-isopropenylketon besitzt durch seine Eigenschaft, unter geeigneten Bedingungen zu einem durchsichtigen Kunstharz zu polymerisieren, technisches Interesse. Durch die Kondensation von Formaldehyd mit Methyläthylketon in der Gasphase an alkalisiertem Silicagelkontakt gelang die Herstellung dieses interessanten Ketones. Es wurden zwei Dauerversuche von 102= und 81 Katalysenstunden durchgeführt.

Die Methyl-isopropenylketonausbeute auf Methyläthylketon gerechnet betrug 36 bis 40%, auf Formaldehyd gerechnet 22 bis 25%. Diese verhältnismässig schlechten Ausbeuten werden aller Wahrscheinlichkeit nach durch den Eintritt von mehr als einer Methylengruppe in ein Methyläthylketonmolekül verursacht.

Verteilung: ~~Postzimmer~~ T. L., Dr. Schulenburg, Dr. Wiesler, ~~Dipl.-Ing. Anderson,~~ Prof.Dr.Fuchs
Dr.Bugge gegen Rückgabe, Herrn Dr.Schulz

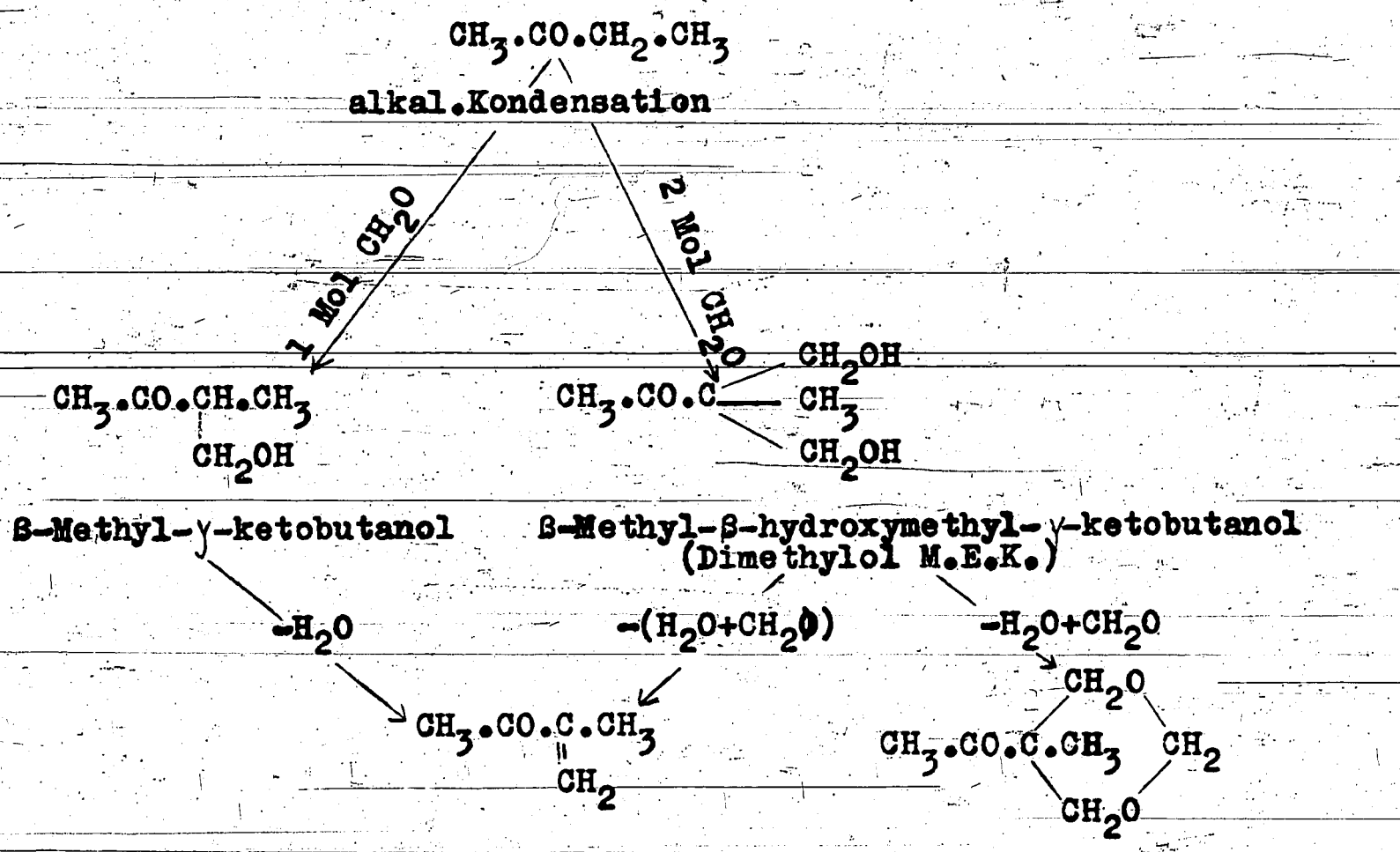
desgl. (nur Z): Z.S.V. Dr. v. Retze, Patent-Abt. Dir.Dr.Baerwind (Leihweise)

066

Methyl-isopropenylketon, welches schon seit längerer Zeit bekannt ist, (Wallach A. Bd.262 S.345 1891) erlangte neuerdings durch seine neu entdeckte Fähigkeit zu polymerisieren wieder grösseres Interesse. In einem ausführlichen Bericht in der Zeitschrift "Chemistry and Industry" 1938 S.885-891 veröffentlichten die Engländer G. Morgan, N.J.L. Megson, K.W.Pepper eine Arbeit über die Herstellung von einem farblosen, durchsichtigen Kunstharz auf der Basis von Methyl-isopropenylketon.

Die Darstellung von Methyl-isopropenylketon gelingt nach ihren Angaben durch Kondensation von Formaldehyd mit Methyläthylketon in der flüssigen Phase mit Hilfe von alkalisch wirkenden Stoffen wie z.B. Natriumcarbonat, wobei in der ersten Stufe sowohl die Mono-, als auch die Di-methylolverbindung des Methyläthylketons erhalten wird. Diese Verbindungen werden durch Abspaltung von Wasser bzw. Wasser und Formaldehyd (als wasserabspaltendes Mittel werden Pottasche, wasserfreie Oxalsäure, Jod etc. angegeben) in Methyl-isopropenylketon übergeführt.

Die Reaktionen vollziehen sich nach dem folgenden Schema:



Methyl-isopropenylketon 1-3-Methylendioxy-2-acetyl-2-methylpropan

067

Aus einer späteren Veröffentlichung von K.W.Pepper in der Zeitschrift "British Plastics and Moulded Products Trader", 1939, S.609, geht hervor, dass bei der Herstellung des Methyl-isopropenylketons nach dem oben genannten Verfahren mit einer Methyl-isopropenylketon-Ausbeute von 43,8% auf Methyläthylketon und einer Ausbeute von 25,5% auf Formaldehyd gerechnet werden kann.
Auf Grund der Erfahrungen, welche bei der Herstellung von Acrolein und seiner α-Alkylhomologen, aus Formaldehyd und Acetaldehyd, bzw. dessen Homologen, in der Gasphase an oberflächen-aktiven Katalysatoren gemacht worden waren, erschien es wahrscheinlich, dass auch die Darstellung von Methyl-isopropenylketon durch Kondensation von Formaldehyd und Methyläthylketon in der Gasphase gelingen dürfte.

Der Vorteil einer solchen Darstellungswiese gegenüber dem von den Engländern angegebenen Verfahren liegt auf der Hand; während bei der Kondensation in der flüssigen Phase zuerst die Ketobutanole erhalten werden, welche nach ihrer Isolierung und Trennung von nicht umgesetztem Methyläthylketon und höheren Kondensationsprodukten in einem zweiten Arbeitsgang dehydratisiert werden müssen, ist bei der Kondensation in der Gasphase mit der sofortigen Bildung von Methyl-isopropenylketon entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung

$$CH_3.CO.CH_2.CH_3 + HCHO = CH_3.CO.C(CH_3) = CH_2 + H_2O$$

zu rechnen; intermediär wird zwar auch in der Gasphase die Bildung von ß-Methyl-ketobutanol erfolgen, unter den Reaktionsbedingungen, an dem dehydratisierenden Kontakt, erfolgt aber sofort die Abspaltung von einem Molekül Wasser unter Bildung von Methyl-isopropenylketon.

Die Versuchsapparatur war die gleiche wie bei der Herstellung von Acrolein (s.Laborbericht Nr.1518). Das in molarem Verhältnis 1 : 1 zusammengesetzte Formaldehyd-Methyläthylketongemisch, welches durch Mischen der entsprechenden Menge 3o%iger wässriger Formaldehydlösung mit Methyläthylketon erhalten worden war, wurde durch eine Zuteilpumpe durch einen Überhitzer in den senkrechtstehenden Kontaktofen eingepumpt.

Es wurden zwei Dauerversuche von 1o2 Stunden und 81 Stunden durchgeführt; als Kontakt wurde der für die Acroleinherstellung ausgearbeitete Silicagelkontakt verwendet: Silicagelstäbchen Sorte A der Firma Hermann, Köln-Bayenthal, mit 1o Gew.% Natriumsilicat. Die Kondensation imprägniert.

067

wurde bei 300 bis 325° durchgeführt. Das Reaktionsprodukt besteht aus 2 Schichten; eine schwere wässrige, welche im wesentlichen noch nicht umgesetzten Formaldehyd, sowie durchschnittlich 10 bis 14 Gew.% Methyläthylketon enthält, und eine leichte, gelbgefärbte, ölige Schicht, welche aus Methyläthylketon, Methyl-isopropenylketon, sowie höheren Kondensationsprodukten besteht.

Die Aufarbeitung des Katalysates erfolgte bei beiden Dauerversuchen derart, dass die wässrige Schicht durch Aussalzen mit Natriumchlorid von dem Hauptanteil des darin gelösten Methyläthylketons befreit wurde und die vereinigten öligen Anteile nach dem Trocknen mit Chlorcalcium gemeinsam unter vermindertem Druck fraktioniert wurden. Der durch das Aussalzen aus der wässrigen Formaldehydlösung nicht gewinnbare Anteil an Methyläthylketon wurde für die Auswertung der Versuche analytisch bestimmt (Destillation einer kleinen Menge Wasser, welche durch Natriumchlorid von der Hauptmenge Methyläthylketon befreit worden war und Bestimmung des Ketongehaltes im Destillat durch Titration mit Hydroxylaminsulfat) und verloren gegeben. Die Aufarbeitung der vereinigten getrockneten Öle erfolgte durch Destillation aus einer Kupferblase (15 l) im Teilvakuum über eine 2m lange Raschigkolonne. Zur Verhinderung der Polymerisation von Methyl-isopropenylketon wurde in die Destillationsblase 1 Gew.% Hydrochinon gegeben. Das Teilvakuum wurde während der Destillation so geändert, dass einerseits die Siedetemperatur der jeweils übergehenden Fraktion nicht unter 35° sank (wegen der Destillationsverluste im Vakuum) andererseits die Temperatur in der Destillationsblase bis fast gegen Ende der Methyl-isopropenylketonfraktion nicht über 65-70° stieg. Auf diese Weise wurde erreicht, dass trotz der langen Destillationsdauer, es wurde das ganze Katalysat ~~des~~ eines Dauerversuches auf ein Mal während 80 - 100 Stunden destilliert, nur geringe Verluste an Methyl-isopropenylketon durch Dimerisation (Bildung von 2,6 Dimethyl-1-okten-3,7-dion) entstanden. Als Rückstand verbleiben 17,5 bis 18,5% des zur Destillation angewandten getrockneten Katalysatöles. Durch einen parallel dazu durchgeführten Rückstand-Bestimmungsversuch, bei dem 500 g getrocknetes Katalysatöl rasch und ohne Fraktionierung des Destillates von Methyläthylketon und Methyl-isopropenylketon befreit wurde, wurden 16 Gew.% als höher siedender Rückstand erhalten. Demnach

-4-

067

fallen ca. 16% des getrockneten Katalysates unmittelbar bei der Katalyse in Form höherer Kondensationsprodukte an.

Der Rückstand sowie die Vor= und Nachläufe des Methyl-isopropenylketons wurden infolge Zeitmangel nicht näher untersucht. Das zurückgewonnene Methyläthylketon enthält 3-3,6% Methanol, welches durch die Cannizzaro-Reaktion des Formaldehyds am Kontkat gebildet wird und infolge der Bildung eines binären Gemisches mit Methyläthylketon überdestilliert, sowie geringe Mengen an Formaldehyd.

Die Untersuchung von der Methyl-isopropenylketonfraktion erfolgte durch die Bestimmung der Siedeanalyse bei 760 mm Hg, sowie durch die Bestimmung des Brechungsexponenten mit dem Abbe'schen Refraktometer. Die Bestimmung des Ketones mittels Hydroxylamintitration wurde gleichfalls durchgeführt, doch werden auf diese Weise andere Ketone, wie z.B. Methyläthylketon sowie auch Formaldehyd miterfasst.

Das reine Methyl-isopropenylketon polymerisiert auch schon bei Zimmertemperatur (20^{o}) nach 24 bis 120 Stunden zu einem durchsichtigen, schwach grün gefärbtem Kunstharz, welches in Aceton löslich ist.Durch einen Zusatz von 0,5% Hydrochinon oder Brenzkatechin konnte das Keton stabilisiert werden. Die bei längerem Erhitzen auf $90-100^{o}$ einsetzende Dimerisation von Methyl-isopropenylketon nach der Gleichung:

$2\ CH_3.CO.C(CH_3) : CH_2 = CH_3CO.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO.C(CH_3) : CH_2$

kann durch den Polyphenolzusatz nicht verhindert werden. Inwieweit bei dieser Reaktion die Wasserstoffionenkonzentration von Beudeutung ist, wurde noch nicht untersucht.

Interessant ist, dass die unmittelbar auf das Methyl-isopropenylketon folgende Fraktion trotz stabilisierende Zusätze von z.B. 0,5% Brenzkatechin bei Zimmertemperatur innerhalb 2 bis 6 Tagen vollständig zu einer weissen, undurchsichtigen Masse polymerisierte. (Das Polymerisat ist in Aceton unlöslich). Die Fraktion, welche um rund 15 bis 18^{o} höher siedet als die Methyl-isopropenylketonfraktion, ($Kp._{760\ mm} = 118-126^{o}$) dürfte voraussichtlich im wesentlichen aus Vinyl-isopropenylketon bestehen, welches durch den Eintritt einer weiteren Methylengruppe in die der Carbonylgruppe benachbarte Methylgruppe gebildet worden ist. Sämtliche Ketonfraktionen mit Ausnahme des rückgewonnenen Methyläthylketons zeigen eine leichte gelbgrüne Färbung. Durch ein zweitmaliges Fraktionieren im Vakuum bei 100 mm Hg konnte aus der Methyl-isopropenylketonfraktion ein innerhalb von 2^{o}

-5-

067

siedendes Produkt erhalten werden.

Methyl-isopropenylketon

$Kp._{100}$= 44,5-45,5° $Kp._{760}$=105-107° n_{D20}=1,4221 NH_2OH-Titer=98,5%

Es ist beabsichtigt, durch Änderungen in der Versuchsanordnung (Änderung des molaren Mischungsverhältnisses von Formaldehyd und Methyläthylketon, Änderung der Reaktionstemperatur, Kontaktuntersuchungen) eine Ausbeutesteigerung an Methyl-isopropenylketon zu erzielen; desgleichen soll die Frage der Analysenmethodik (gleichzeitige Bestimmung von Formaldehyd, Methyläthylketon, Methyl-isopropenylketon) zu lösen versucht werden.

durch Konzentration u. Destillation in Dephlegmatoren,

Erster Dauerversuch

Versuchsbedingungen

Kontakt:	Silicagel-Stäbchen (Fa.Hermann,Köln-Bayenthal), Sorte A mit 10% $Na_2Si_2O_5$ (Merck) imprägniert; neu, Vol.: 3,15 l.
Kontaktofen:	V_2A-Rohr, Durchmesser 80 mm, Länge 1350 mm.
Kontaktschichtlänge:	780 mm.
Kontakttemperatur:	300-325°.
Kontaktbelastung:	2,09 Mol Aldehyd-Ketongemisch/l lKont./l^h.
Versuchsdauer:	102 Katalysenstunden, 48 Regenerationsstunden.

Durchschnittszahlen:

Einlauf: 545 g/h — Reaktionsgas: 5,6 l/h
Katalysat-Wasser = 325 g/h — Katalysat-Öl: 219 g/h

Zur Katalyse angewandt:

27400 g Methyläthylketon 97%ig = 24000 g Methyläthylketon 100 %ig
32700 g Formaldehyd 30%ig = 9800g Formaldehyd 100 %ig

Nach der Katalyse erhalten:

576 l Reaktionsgas
33100 g Katalysat-Wasser daraus + 7250 g NaCl + 300 g $CaCl_2$ =
4650 g Öl trocken.

22300 g Katalysat-Öl daraus + 1340 g $CaCl_2$ =
19380 g Öl trocken.

24030 g Öl trocken aus Katalysat-Wasser u. Katalysat-Öl.

067

Zusammensetzung von Katalysat-Wasser:

11,o % HCHO

14,o % Keton als Methyläthylketon gerechnet.

Zusammensetzung von Katalysat-Öl:

86,8 % Keton als Methyläthylketon gerechnet.
loo,1 % Keton als Methyl-isopropenylketon gerechnet.

Destillation des getrockneten Katalysat-Öles (24o3o g Öl).

1.Fr.	17o mm	38-44°	1234o g	Methyläthylketon (95%ig, 3,5% CH_3OH)
2.Fr.	17o-15o mm	44-5o°	81o g	ca. 7o% methyl-isopropenylketonhaltig
3.Fr.	15o-12o mm	5o-49,5°	5oo g	
4.Fr.	1oo mm	45-47°	249o g	Methyl-isopropenylketon
5.Fr.	8o-35 mm	43,5-5o°	4oo g	ca. 8o% methyl-isopropenylketonhaltig

Rückstand (Blasentemp. 11o°): 445o g
Verlust durch Vakuum: 3o4o g als Methyläthylketon gerechnet

Durch Aufarbeitung des Katalysates erhalten:

Methyläthylketon:	1234o g	... 1. Fraktion
	3o4o g	... Verlust bei der Vakuumdestillation
	162o g	... Verlust durch die Löslichkeit in ges. NaCl-Lsg.
	17ooo g	
Formaldehyd:	3311o g	... als 11%ige HCHO-Lösung =
	363o g	
Methyl-isopropenyl-keton:	249o g	... 4. Fraktion
	91o g	... aus Fraktion 2,3 und 5.
	34oo g	

Umsatz		Ausbeute	
HCHO	$CH_3COC_2H_5$	HCHO	$CH_3COC_2H_5$
64,o%	29,2%	19,7%	41,7%

171

0067

Zweiter Dauerversuch.

Versuchsbedingungen

Kontakt: Silicagel-Stäbchen (Fa.Hermann, Köln-Bayenthal), Sorte A mit 10% $Na_2Si_2O_5$ (Merck) imprägniert; Vol.: 3,1 l, einmal regeneriert.

Kontaktofen: V_2A-Rohr, Durchmesser 80 mm, Länge 1350 mm.

Kontaktschichtlänge: 780 mm.

Kontakttemperatur: 308 - 335°.

Kontaktbelastung: 2,03 Mol Aldehyd-Ketongemisch/l Kont./1 h.

Versuchsdauer: 81 Katalysenstunden, 40 Regenerationsstunden.

Durchschnittszahlen:

Einlauf: 552 g/h — Reaktionsgas: 4,42 l/h
Katalysat-Wasser: 334 g/h — Katalysat-Öl: 202 g/h

Zur Katalyse angewandt:

19800 g Methyläthylketon 95%ig = 18950 g Methyläthylketon 100%ig
24800 g Formaldehyd 30%ig = 7450 g Formaldehyd 100%ig

Nach der Katalyse erhalten:

361 l Reaktionsgas
27000 g Katalysat-Wasser daraus + 4700 g NaCl + 400 g $CaCl_2$ = 4000 g Öl trocken.

16389 g Katalysat-Öl daraus + 800 g $CaCl_2$ = 14000 g Öl trocken.

18000 g Öl trocken aus Katalysat-Wasser und Katalysat-Öl.

Zusammensetzung von Katalysat-Wasser:

11,1 % HCHO
14,8 % Keton als Methyläthylketon gerechnet.

Zusammensetzung von Katalysat-Öl:

86,0 % Keton als Methyläthylketon gerechnet
100,0 % Keton als Methyl-isopropenylketon gerechnet.

Destillation des getrockneten Katalysat-Öles (18000 g Öl.)

1.Fr.	170 mm	38-44°	1008 g Methyläthylketon (95,2%ig, 3,6% CH_3OH)
2.Fr.	170-150 mm	44-50°	360 g
3.Fr.	100 mm	44-49°	3070 g Methylisopropenylketon
4.Fr.	100-40 mm	49-62°	920 g
Rückstand (Blasentemp.115°)			3170 g
Verlust durch Vakuum:			400 g

Durch Aufarbeitung des Katalysates erhalten:

Methyläthylketon: 1ooSo g ... 1.Fraktion
400 g ... Verlust bei der Vakuumdestillation
1170 g ... Verlust durch die Löslichkeit in ges. NaCl-Lsg.
11650 g

Formaldehyd: 27000 g ... als 11,1%ige HCHO-Lösung =
3000 g

Methyl-isopropenyl-keton: 3070 g ... 3.Fraktion

Umsatz		Ausbeute	
HCHO	$CH_3COC_2H_5$	HCHO	$CH_3COC_2H_5$
59,6%	38,5 %	24,6%	36,2%

Verteiler:

Dr.v.Retze
Broboil
Dr.Flügge
Grünepütt
Dr.Brendlein, Wolfgang

Frankfurt am Main, 28.September 44
Dr.P./Sr.

2523-50

30/9.06

A k t e n n o t i z

Betr.: Umstellung von Ammoniak auf Methanol in Fürstenberg.
Besprechung bei Uhde, Dortmund am 26.9.44.

An der Besprechung nahmen teil:

seitens der Fa. Uhde: Herr Uhde
Obering. Hoffmann
Dipl.Ing. Happe (Leuna) - später -

seitens der Degussa: Dr.Brendlein
Grünepütt
Dr.Pohl.

Einleitend führte ich aus, in Anbetracht der großen Knappheit an Methanol, wäre man behördlicherseits an uns herangetreten, unsere in Bau befindliche Ammoniakanlage auf Methanol umzustellen. Die I.G. würde derartige Umstellungen in kürzester Zeit vornehmen, so daß man erwarte, daß auch unsere Anlage schnell umgebaut werden könne. Unsere Synthesegasanlage und die Kompressoren würden für ca. 12 tato Methanol ausreichen. Herr Uhde meinte dazu, ganz so einfach wäre dieser Umbau nicht, Ofen und teilweise die Druckleitung müßten mit Kupfer bezw. kupferhaltiger Speziallegierung ausgekleidet werden und neue Wärmeaustauscher angefertigt werden; er möchte annehmen, daß, während die Ammoniakanlage voraussichtlich noch dieses Jahr fertiggestellt werden könnte, die Umstellung auf Methanol unter den heutigen Verhaltnissen etwa 1 Jahr erfordern würde. Er, Uhde, könne sich auch nicht vorstellen, daß man an der Umstellung unserer kleinen Anlage sehr interessiert sein könne, da die heute üblichen Methanolöfen eine 10 x so große Leistung hätten (120-150 tato), wobei noch die Frage geklärt werden müsse, ob wir mit dem vorhandenen Kontaktrohr nach dem Umbau überhaupt 12 tato erzeugen könnten. Ich erklärte, bei der heutigen Situation käme es auf jede mögliche Steigerung in der Methanol-Erzeugung an und man möge uns nähere Angaben über den für den Umbau erforderlichen Materialbedarf, den Zeitaufwand und die zu erreichende Ofenleistung machen. Die Dortmunder Herren waren leider nicht in der Lage, uns diese Angaben zu geben; sie müßten erst in Leuna rückfragen.

Während dieser Besprechung kam Dipl.Ing.Happe von Uhde/Leuna an, welcher in anderer Angelegenheit zufällig in Dortmund zu tun hatte. Herr Happe, der sich an der weiteren Besprechung beteiligte, war erfreulicherweise etwas besser orientiert. Bei den großen Methanol-Einheiten würde man Kontaktraum und Wärmeaustauscher in getrennten Druckrohren unterbringen. Das hätte allerdings zur Voraussetzung, daß das Kontaktrohr höhere Temperaturen aushielte, was bei unserem Kontaktrohr leider nicht der Fall wäre. Man müsse demnach in unserem Fall den Wärmeaustauscher mit in das Druckrohr einbauen, derart, daß nur kalte Gase mit den Rohrwandungen in Berührung kämen. Solche Umbauten hätte Uhde auch schon durchgeführt. Durch die Einbauten ginge natürlich Kontaktraum verloren. Er könne sich erinnern

00678

daß für ein 400 mm-Rohr in Leuna Konstruktionszeichnungen vorhanden wären; die Methanolproduktion hätte nach Umbau bei diesem Rohr allerdings nur 4 tato betragen. Nach seiner Rückkehr nach Leuna wolle er gleich feststellen, ob auch für unsere Rohrgröße (500 mm) verwendbare Konstruktionen vorlägen. Vollkommene Neuanfertigung der Konstruktionszeichnung würde schätzungsweise 8 Wochen Zeichenarbeit erfordern. Wir verabredeten, daß Herr Happe uns noch Ende dieser Woche fernschriftlich Materialbedarf und Zeitaufwand für den Umbau und die zu erreichende Ofenleistung bekanntgibt. Soeben habe ich per Fernschreiben nach Leuna Herrn Happe auch noch die Masse unseres aus Serbien übernommenen Kontaktrohres 400/675 mm Ø, 6,5 m Länge mitgeteilt, damit es gegebenenfalls mit eingesetzt werden kann.

Aus der weiteren Unterhaltung möchte ich als erwähnenswert festhalten, daß die I.G. bei der Destillation des Rohmethanols ca. 85 % Reinmethanol erhält, Rest höhere Alkohole, Kohlenwasserstoffe und Dimethyläther, der gasförmig fortgeht.

0067

2523-51
30/9.06

Frankfurt/M., den 8. Januar 1941
Abt.Forschung org./Dr.Brdl./Schbg. (3)

4. Vierteljahresbericht 1940

(Oktober-Dezember)

1) Acroleinhydrierung.

Bei der Acroleinhydrierung entstehen ausser Allyl- und Propylalkohol in allen Fällen noch höher siedende flüssige Polymerisations- bzw. Kondensationsprodukte, die mit der Versuchsdauer zunehmen und z.T. harzartigen Charakter annehmen können. Bei neuerdings durchgeführten Versuchen in 1%iger essigsauren Lösung und Amylacetat als Verdünnungsmittel konnte auch keine Verbesserung festgestellt werden. Im Vergleich zu den bisherigen Versuchen trat sogar eine größere Harzbildung ein, so dass das Kontaktrohr nach 2-stündigem Betrieb vollkommen verstopft war. Auch bei diesem Versuch blieb der Kontakt selbst und die dem Kontakt nachgeschalteten Kupferringe vollkommen harzfrei. Die Verharzung trat wieder ausschließlich in dem vor dem Kontakt liegenden Apparaturenteil ein.

Es wurden nun in Wasserstoffatmosphäre bei Normaldruck eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um zu ermitteln, wie sich Acrolein bei der Reaktionstemperatur von 275°C und in der Anheizperiode verhält. Bei diesen Versuchen mit einer Dauer von je 3 bis 4 Stunden konnte weder im Reaktionsrohr aus Glas noch in einem V2A-Rohr mit Acrolein oder Acrolein-Methanol-Mischungen eine Harzbildung beobachtet werden. Auch in Gegenwart eines mehrfachgebrauchten und mit Methanol gesäuberten Hydrierungskontaktes trat während den Versuchszeiten keine Verharzung ein. Es wurde lediglich eine geringe Abnahme des Bromtiter im Vergleich zum Ausgangsmaterial festgestellt. Der Aldehydtiter blieb nahezu konstant. Die Versuchsreihe soll unter höherem Druck fortgesetzt werden.

2) Trennung von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Waschdestillation.

Bei der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch fällt ein A-K-Benzin an, mit ca. 32 bis 40 Vol.% Olefinen. (s.auch Niederschrift Nr.265 von Herrn Prof.Dr.Fuchs). Es soll untersucht werden, ob bzw. wie weit sich die Olefine mit geeigneten Waschmitteln bei Anwendung der Waschdestillation anreichern lassen. Die Versuche wurden zunächst mit einer Hexan-Hexen-Mischung mit 36 Gew.% Hexen ausgeführt. Die an-

0068

gewandte Mischung wurde aus einer C_5-C_6-Kohlenwasserstoffraktion vom Krupp'schen Treibstoffwerk Wanne-Eickel herausgeschnitten. Mit Methanol als Waschmittel wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

Es enthielten:

13,1 %	des Ausgangsmaterials	nach der Waschdestillation	16,7 % Hexen
18,1 %	"	"	19,6 % "
20,6 %	"	"	32,0 % "
23,0 %	"	"	37,4 % "
22,1 %	"	"	54,4 % "
2,9 %	"	"	70,0 % "

Der Aufwand an Waschmittel ist erheblich und beträgt ungefähr das 8-10-fache der Destillatmenge.

Der vorliegende Fall scheint für die Anwendung der Waschdestillation wenig geeignet zu sein, da die auszuwaschende Komponente, das Hexen, in bedeutend geringerer Menge vorhanden ist als das zuerst übergehende Hexan, das trotz intensivster Waschung einen beträchtlichen Anteil an Hexen mitnimmt. Z.Zt. sind noch Waschversuche mit Acetonitril als Waschmittel im Gange.

3) Benzinfraktionierung.

Gemeinsam mit Herrn Surmund von der Firma Krupp (Treibstoffwerk Wanne-Eickel) wurden Fraktionierungsversuche mit C_5-C_6-Kohlenwasserstoffen an verschiedenen Laboratoriumskolonnen durchgeführt. Sehr gute Ergebnisse wurden neben einer 60-Bödenkolonne auch mir einer 2,60 m langen Füllkörperkolonne erhalten, die mit kleinen Kugeln aus Schumacher-Bimsstein beschickt war. Dagegen arbeitete die in der Literatur bestens empfohlene Kolonne der Guten-Hoffnungs-Hütte (Abb.s.Mitt.a.d.Forschungsanstalten, Heft 2, März 1940, S.42) nicht zufriedenstellend.

4) Fetthärtung mit Raney-Nickel.

a) Härtung im kontinuierlichen Verfahren mit stückigem Kontakt.

In der Fetthärtungsindustrie wird heute fast ausschliesslich mit Nickelkieselgur oder mit Nickelformiat als Katalysator gearbeitet. Beide Verfahren arbeiten diskontinuierlich bei Drucken bis zu 10 at und Temperaturen von 170 bis 200°C. Da ein kontinuierliches Verfahren bei Verwendung eines stückigen Kontaktes, wie er z.B. beim Raney-Nickel auf Trägermaterial vorliegt, bedeutende Vorteile haben würde,

0068

wurden Versuche in dieser Richtung mit Walöl durchgeführt. Dabei konnten die gehärteten Produkte zwar ohne Filtration sofort rein erhalten werden, es gelang aber nicht, die Hydrierung so selektiv zu leiten, dass Produkte von genügender Homogenität entstehen. Der Unterschied zwischen Jod- und Rhodanzahl ist größer als bei den Fetten, die nach den üblichen Härteverfahren erhalten werden.

b) Härtung mit Raney-Nickel bei niederer Temperatur.

Da der Raney-Kontakt hinsichtlich seiner Aktivität den Edelmetallkatalysatoren nahe kommt, wurde auch die Möglichkeit untersucht, bei so niedriger Temperatur (unterhalb 100°C) zu arbeiten, dass voraussichtlich die fettlöslichen Vitamine, besonders Vitamin B zum größten Teil erhalten bleiben. Auch als Salbengrundlage könnten solche vitaminreichen Fette insbesondere die gehärteten Walöle vorteilhaft verwendet werden. Bei diesen Versuchen gelang es, die gehärteten Produkte genügend homogen zu erhalten. Da vorläufig bei Atmosphärendruck in der Schüttelente gearbeitet wurde, ist die Hydrierungsdauer ziemlich groß. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass sich die Hydrierungszeiten bei Anwendung von größeren Wasserstoffdrucken noch bedeutend verkürzen lassen. Bevor solche Versuche jedoch durchgeführt werden, wäre es zweckmässig den Vitamingehalt im Ausgangsmaterial (Walöl) und in den bereits hergestellten Fetten zu untersuchen.

5) Hydrierung von Cyanhydrinen.

Nach dem E.P. 357152 wird Formaldehydcyanhydrin zu Äthanolamin in flüssiger Phase mit Palldium als Katalysator reduziert. Auf Grund einer Anregung der Patentabteilung sollte untersucht werden, ob die Hydrierung günstiger und billiger durchzuführen ist. Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Cyanhydrine muss bei möglichst niederer Temperatur, d.h. mit einem möglichst aktiven Kontakt hydriert werden. Die Versuche wurden deshalb mit Raneynickel unter Wasserstoffdruck durchgeführt. Obwohl bei ca. 80 bis 85°C eine Druckabnahme eintrat, konnte im Reaktionsprodukt nie Aminotrimethylcarbinol nachgewiesen werden. Vermutlich dissoziiert die Blausäure und trägt zur Harzbildung bei, während das zurückgebildete Aceton solange zu Isopropylalkohol hydriert wird, bis der Kontakt vollkommen vergiftet ist. Eine Hydrierung der Cyanhydrine dürfte nur in saurer Lösung durchzuführen sein.

Fr. Rottstein

0681

2523-52
30/9.06

Frankfurt/M., den 30. Oktober 1940.
Abt.Forschung org. Dr.Brdl./Schbg. (3)

3. Vierteljahresbericht 1940

(Juli - September)

1) Hydrierung von χ-ß-ungesättigten Carbonylverbindungen zu den entsprechenden ungesättigten Alkoholen.

Die Versuche, die ursprünglich mit Acrolein zur Herstellung von Allylalkohol begonnen wurden, waren zwischendurch mit Crotonaldehyd mit Erfolg fortgesetzt worden. (s.auch 2.Vierteljahresbericht)Neuerdings wurden nun die anfänglichen Versuche mit Acrolein zwecks Herstellung von Allylalkohol wieder aufgenommen. Im Vergleich zu den Versuchen mit Crotonaldehyd treten hierbei bedeutende Schwierigkeiten auf, die durch die große Instabilität des Acroleins zu erklären sind. Bei den bisher günstigsten Versuchen können anfänglich zwar bis zu 45 % Allylalkohol und ca. 30 % Propylalkohol erhalten werden; jedoch nehmen diese Werte mit zunehmender Dauer des Versuchs rasch zu gunsten höher siedender Polymerisationsprodukte bzw. deren Hydrierungsprodukte ab. Beim Öffnen des Kontaktrohres zeigte sich bei allen bisherigen Versuchen gleichgültig welches Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel angewandt wurde immer dasselbe Bild: Der Kontakt selbst ist einwandfrei sauber, aber in dem Teil des Ofens, in dem angeheizt wird, scheiden sich je nach angewandtem Lösungsmittel mehr oder weniger große Mengen harzartige Polymerisationsprodukte des Acroleins ab. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass die Polymerisationsneigung beim Anheizen am größten ist, während nach Erreichen der Reaktionstemperatur von ca. 275°C im Kontakt selbst keine merkliche Polymerisation mehr eintritt. Auch ein spontanes Verdampfen des Acroleins mit wechselnden Verdünnungsmitteln in einem vorgeschalteten überhitzten Verdampfer führte bisher nicht zum Ziel. Versuche mit geringen Zusätzen organischen Säuren zur Reaktionsmischung sind weiterhin geplant.

2) Herstellung von reinem Furfurol durch Waschdestillation.

Für die Dehydag wurden 5 kg durch Waschdestillation gereinigtes Furfurol aus einem Mombacher Ausgangsprodukt hergestellt. Nach zweimaliger Waschdestillation wurde aus dem 80%igen Mombacher Furfurol ein gereinigtes Produkt mit 91% Furfurolgehalt (D_4^{20} = 1,141) erhalten.

0068

3) Die Trennung von Essigsäure-Ameisensäuregemischen mit Toluol als Zusatzflüssigkeit. (vergl.auch Labor-Bericht Nr.2131/0.)

Im Anschluss an die Versuche über die Trennung von Flüssigkeitsgemischen durch Waschdestillation (vergl.Labor-Berichte Nr.2022/0, 2079/0, 2080/0, 2084/0) wurde auch das Gemisch Essigsäure-Ameisensäure mit Toluol als Waschmittel untersucht. Ein Trennungsverfahren, das allein auf der Destillation beruht, würde z.B. bei der Aufarbeitung des Rohessigs einen erheblichen Fortschritt bedeuten. Erstens könnte die Ameisensäure, die gegenwärtig in der sogenannten Schwefelsäurepassage zerstört wird, (DRP 305550 Hiag) gewonnen werden, und zweitens würden die Kosten für Schwefelsäure und der durch sie bedingte Apparaturverschleiß fortfallen.

Die Versuche ergaben, dass wasserfreie Gemische aus Essigsäure-Ameisensäure mit Erfolg bei Verwendung von Toluol als Waschflüssigkeit getrennt werden können. So konnte z.B. die Ameisensäure bei einem Gemisch mit nur 2,2% auf 62% in der ersten Fraktion angereichert werden.

Weit bessere Ergebnisse dürften bei der Aufarbeitung des Extraktes aus dem sogenannten Kühlerwasser von der Firma Henkel zu erwarten sein, da die Konzentration der Ameisensäure mit ca. 25% um mehr als das 10-fache größer ist als in dem hier durchgeführten Versuch.

2523-53
30/9.06

Frankfurt/M., den 1o. Juli 194o.
Abt.Forschung org., Dr.Brdl./vt.

2. Vierteljahresbericht 194o.

April bis Juni.

1.) Hydrierung von α-ß-ungesättigten Carbonylverbindungen zu den ungesättigten Alkoholen.

Die Versuche wurden mit Crotonaldehyd zur Herstellung von Crotylalkohol fortgesetzt. In einem Dauerversuch von ca. 5o Stunden wurden für Versuche zur Dehydratisierung eine grössere Menge Crotylalkohol hergestellt. Davon wurden durch Waschdestillation ca. 1,5 kg auf 97%iges Produkt angereichert. Ausserdem stehen noch 1,5 kg 9o%iger und 2,5 kg 8o%iger Crotylalkohol zur Verfügung. Der Rest bis 1oo% ist jeweils Butanol.

Hinsichtlich der Beständigkeit des Kontaktes ist noch zu erwähnen, dass bei einem Umsatz von 1,7 bis 2 kg Crotonaldehyd/l Kontakt und Stunde auch nach 5o-stündigem Gebrauch eine merkliche Aktivitätsabnahme nicht beobachtet werden konnte.

2.) Versuche zur Waschdestillation.

Vergl. hierzu die Laborberichte Nr. 2o79/0, 2o8o/0 und 2o84/0.

Es wurden folgende Gemische mit Erfolg getrennt:

Allylalkohol	Sdp. 96,6°C	Propylalkohol	Sdp. 97,4-97,8°C
Furfurol	Sdp.162°C	Methylcyclopentenon	Sdp.158-16o°C
Isopropylalkohol	Sdp. 82,44°C	Tert,Butylalkohol	Sdp. 82,55°C.

Aus diesen Versuchen lässt sich das Folgende verallgemeinern: Werden schwer trennbare Flüssigkeiten mit einem geeigneten Waschmittel der Waschdestillation unterworfen, so geht diejenige Komponente, die mit dem Waschmittel den niedrigeren azeotropen Siedepunkt hat, in den Vorlauf ohne Rücksicht auf den normalen Siedepunkt. Dabei können die normalen Siedepunkte, wie das Beispiel Allyl- Propylalkohol zeigt, sogar umgekehrt werden. Überraschenderweise ist eine Trennung bei der Waschdestillation im Gegensatz zur fraktionierten Destillation auch dann noch gut möglich, wenn die azeotropen Siedepunkte nur um wenige Zehntel Grad Celsius voneinander liegen. Bei der Trennung fährt man im allgemeinen günstiger,

0068

wenn diejenige Komponente, die den geringeren Anteil am Gemisch hat, zuerst übergeht. Diese günstigen Verhältnisse kann man, wie am Beispiel Isopropyl- tert.Butylalkohol gezeigt wurde, auch in anderen Fällen durch geeignete Wahl des Waschmittels weitgehend realisieren.

3.) Fetthärtung.

Für pharmazeutische Zwecke sollte Rinderklauenöl durch Anlagerung von Wasserstoff in fettartige, feste Produkte umgewandelt werden. Ein Teil des Rohproduktes sollte nach der Härtung einen Stockpunkt von 3o bis 33°C, ein anderer Teil einen solchen von 4o°C haben. Die Härtung von je 2 kg Öl bis zu den Stockpunkten 33 und 41°C wurde mit Raney-Nickel als Katalysator unter Durchleiten von Wasserstoff bei Atmosphärendruck bei 15o°C durchgeführt. Bei dieser Gelegenheit wurde vorgeschlagen, Öle im kontinuierlichen Verfahren mit auf Trägern aufgespritztem Raney-Kontakt zu hydrieren. Vermutlich lassen sich dann unter Anwendung von geringen Wasserstoffdrucken die Hydrierungstemperaturen infolge besonders grosser Aktivität des Kontaktes so weit herabdrücken, dass dabei noch ein grosser Teil der Vitamine erhalten bleibt. Versuche dieser Art sollen demnächst durchgeführt werden.

Brendlein

0681

Brendlein

2523-54
30/9.06

Frankfurt/M., den 15. April 1940.

Org. Labor Dr.Brdl./Rk. (3)

I. V i e r t e l j a h r e s b e r i c h t.

(Januar - März 1940).

1. Hydrierung von α-β-ungesättigten Carbonylverbindungen zu den entsprechenden ungesättigten Alkoholen.

Die anfangs mit Acrolein zur Herstellung von Allylalkohol durchgeführten Versuche wurden mit Crotonaldehyd zur Herstellung von Crotylalkohol weitergeführt. Als Katalysator hat sich bisher eine Kombination von Cadmium und Kupfer als besonders günstig erwiesen. Damit werden bei einem Umsatz von ca. 85 % 70 % des umgesetzten Aldehyds zu Crotylalkohol, 20 % zu Butylalkohol und ca. 10 % zu höher als Crotylalkohol siedenden flüssigen Produkten umgewandelt. Letztere sind noch gut destillierbar; eine Untersuchung derselben ist noch nicht durchgeführt worden. Auch andere Katalysatoren, wie Kupfer-Wismut, Kupfer-Blei, Nickel-Cadmium, Kupfer-Kobalt, wurden untersucht, waren jedoch ohne Erfolg. Als Hydrierungsbeispiel war hier Acrolein angewandt. Während bei den beiden letztgenannten die Hydrierung zu weit ging, entstanden bei den ersteren sehr viel höher siedende Kondensationsprodukte, ohne dass Allylalkohol vorgefunden wurde. Bei dem jetzt angewandten Kupfer-Cadmiumkontakt soll das Verhältnis von Kupfer zu Cadmium im Hinblick auf die Ausbeute an ungesättigtem Alkohol noch eingehender untersucht werden; auch ist noch geplant, das Kupfer vor dem Mischen mit Cadmium durch Vergiften weniger aktiv zu gestalten oder das Kupfer ganz durch andere Metalle, wie z.B. Kobalt, zu ersetzen.

2. Trennung von Crotyl-Butyl-Alkoholgemischen durch Waschdestillation.

Bei der Herstellung von Crotylalkohol fällt ein Gemisch von Crotyl- und Butylalkohol an mit ca. 30 % Butylalkohol. Die Trennung eines solchen Gemisches durch fraktionierte Destillation erschien zunächst ziemlich aussichtslos, da in der Literatur als Siedepunkt für Crotylalkohol meist 117-118° C und für Butylalkohol 117° C angegeben

K

wird. Überhaupt stimmen die beiden Alkohole in ihren physikalischen Daten weitgehend überein. Eine geringe Abweichung voneinander zeigt sich jedoch hinsichtlich ihrer Wasserlöslichkeit. Diese beträgt beim Crotylalkohol 17 % und beim Butylalkohol 9 %. Unter Ausnützung dieses geringen Unterschieds gelang es, den Crotylalkohol durch Waschdestillation rein herzustellen. Es stellte sich dabei heraus, dass der reine Crotylalkohol nicht, wie in der Literatur meist angegeben, bei 117-118° C, sondern erst bei 121-122° C siedet. (Sdp. korr. 121,7-122° C bei 731,2 mm).

Brandstein

0068

Frankfurt

2523-55
30/9.06

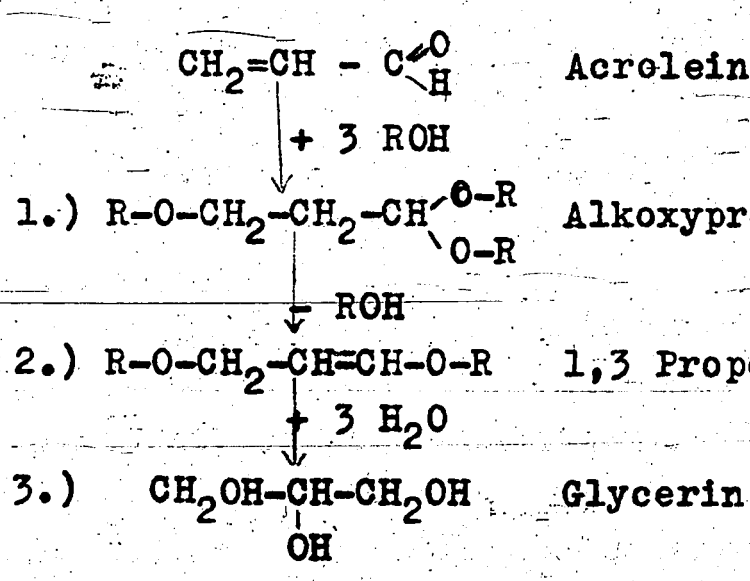
Frankfurt/M., den 1o. Januar 194o.
Org.Labor Dr.Brdl/vt.

4. Vierteljahresbericht

Oktober-Dezember 1939.

1. 1,3 Propendioldialkyläther (vergl.Laborbericht Nr.1651).

Es war beabsichtigt, gemäss folgendem Reaktionsschema vom Acrolein ausgehend über das Alkoxy-propionaldehyd-dialkyl-acetal zum 1,3 Propendioldialkyläther und schliesslich zum Glycerin zu gelangen.



Die erste Stufe, die Herstellung des Alkoxy-propionaldehyd-dialkylacetals, wurde bereits von den Herren Dr. Schulz und Dr. Kudßus untersucht, und lässt sich mit quantitativen Ausbeuten durchführen.

Auch die zweite Stufe, die Herstellung des 1,3 Propendioldialkyläthers, gelang nach wenigen Versuchen bereits mit 65%iger Ausbeute und lässt sich vermutlich noch weiter steigern. Jedoch geht die Wasseranlagerung an den 1,3 Propendioldialkyläther nicht im gewünschten Sinne vor sich. Die Hydroxylgruppe lagert sich nicht wunschgemäss an das mittelständige, sondern an das endständige Kohlenstoffatom an. Es entsteht so zunächst das Halbacetal, welches über den Alkoxypropionaldehyd schliesslich wieder in Acrolein und Alkohol zerfällt. Der Umweg über die Chlorwasserstoffanlagerung mit nachfolgender Verseifung des Chloratoms gelang ebenfalls nicht im Sinne der Glycerin-

068

herstellung .

Im Verlauf der Untersuchungen wurden der 1,3 Propendioldimethyläther (Sdp. 87-88°C; D^{20}_4 o,88o; n^{20}_D 1,3961) und der 1,3 Propendioldiäthyläther (Sdp. 123-124°C; D^{20}_4 o,85o5; n^{20}_D 1,4o2o) hergestellt, die in der Literatur bisher noch nicht beschrieben sind. Beide Verbindungen sind äusserst leicht hydrolysierbar und zerfallen schon beim leichtem Erwärmen mit destilliertem Wasser in Acrolein und die entsprechenden Alkohole.

2. Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol.

Wie zahlreiche Versuche bestätigen, lässt sich Acrolein mit Hilfe der bekannten Hydrierungskatalysatoren, wie Kupfer, Nickel oder Kombinationen, in denen Kupfer oder Nickel die Hauptbestandteile bilden, leicht in Propylalkohol oder auch in Propionaldehyd in Gegenwart von Wasserstoff umwandeln. Eine direkte Hydrierung zum Allylalkohol, d.h. Hydrierung der Carbonylgruppe, in konjugierter Stellung zur Kohlenstoffdoppelbindung unter Beibehaltung der letzteren, konnte jedoch bisher bei Anwendung der gebräuchlichen Hydrierungskatalysatoren bei unseren Versuchen nie beobachtet werden. Auch wird in der Literatur (vergl. Hückel, Bd.1 1934 S.334) ausdrücklich vermerkt, dass bisher noch kein Verfahren bekannt ist, welches gestattet, an die C=O-Bindung rascher Wasserstoff anzulagern, als an die C=C-Bindung, wenn diese konjugiert sind. Es wurde nun überraschenderweise beobachtet, dass bei Verwendung von Cadmium als Katalysator oder von Kombinationen von Cadmium und den gebräuchlichen Hydierungskatalysatoren die Wasserstoffanlagerung zu Gunsten der Hydrierung der C=O-Bindung verschoben wird. Im Reaktionsprodukt konnte Allylalkohol in Ausbeuten bis zu 28 % d.Th. neben Propylalkohol, geringen Mengen Propionaldehyd und höheren Kondensationsprodukten nachgewiesen werden. Es ist geplant, noch eine Reihe anderer Schwermetalle hinsichtlich ihres Einflusses auf die Acroleinhydrierung zu untersuchen. Auch soll noch versucht werden, die Ausbeute an Allylalkohol durch geeignete Katalysatorkombinationen zu erhöhen.

Brendlein

069

2523-56
30/9.06

Frankfurt/M.,den 18.1.1943.
Org.Labor Dr. Brdl./Hst.

Monatsbericht für Dezember 194[illegible].

Äthylalkohol aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Im Anschluss an die Laborversuche zur Mitteldruck-Methanolsynthese (2 Stufen-Verfahren) wurden auch einige orientierende Versuche zur Herstellung von Äthylalkohol aus Kohlenoxyd und Wasserstoff durchgeführt. Das Studium dieses Verfahrens, das vom Methanol ausgehend ebenfalls in 2 Stufen durchzuführen wäre, dürfte für uns von Interesse sein, ganz besonders in der heutigen Kriegszeit, da hier als Rohmaterial nicht das energieraubende Acetylen, sondern lediglich Wassergas verwandt wird. Die beiden Stufen sind folgende:

I.) $CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3 - COOH$ (Hochdruck)

II.) $CH_3-CO-O-C_2H_5+2H_2 \rightarrow 2C_2H_5OH$ (Mitteldruck)

Stufe I.

Aus früheren Arbeiten des hiesigen Laboratoriums und aus Arbeiten, die auf Veranlassung von H. Prof. Fuchs an der T.H. Darmstadt, durchgeführt wurden, und sich mit der Herstellung von Propionsäure aus Äthylalkohol und Kohlenoxyd befassten, wurden hinsichtlich des Katalysators und der anzuwendenden Reaktionsbedingungen für die Essigsäuresynthese die am günstigsten erscheinenden Verhältnisse extrapoliert. Leider ~~als~~ konnte aus Zeitmangel in dieser Richtung vorläufig nur ein Versuch durchgeführt werden. Die Bedingungen waren folgende:

Apparatur: Kontinuierliche Apparatur mit Silber ausgeschlagen.
Kontakt: 170 ccm eines Wolframsäure-Kontaktes mit geringen Zusätzen von Nitraten des Wismuts, Zinks und Kupfers.
Temperatur: Ofeneintritt 320°C, Ofenaustritt 360°C.
Druck: 200 Atm. Kohlenoxyd.
Methanolförderung: 70,5 ccm/h einer Mischung, bestehend aus 1 Mol Methanol + 2 Mol Wasser.
Umsatz an Methanol: 79,4 %.
Ausbeute: 36 % d. Thb.

Wenn auch die Ausbeute von 36 % d.Th., bezogen auf das angewandte Methanol, noch sehr schlecht ist, so kann man doch auf Grund dieses einen Versuchs noch kein Urteil über das Verfahren abgeben. Es besteht aber die Hoffnung, dass sowohl durch Änderung

0069

der Reaktionsbedingungen als auch durch Verbesserung der Apparatur (Entfernung der eisernen Apparateteile,wie z.B. Kühler und Abscheider) wesentlich günstigere Ergebnisse zu erzielen sind. Angeblich soll die I.G. vor dem Krieg bereits so weit gewesen sein, dieses Verfahren im technischen Maßstab durchzuführen. Die Gründe, weshalb es nicht zur Ausführung kam, sind unbekannt. Es wäre aber denkbar, dass die ursprünglich dafür bestimmten Hochdruckapparaturen für die Hochdruck-Methanolsynthese eingesetzt werden mussten. Unserer Mitteldruck-Methanolsynthese käme also auch in diesem Zusammenhang besondere Bedeutung zu. Sollte sie sich erfolgreich in die Technik einführen lassen, so besteht vielleicht später die Möglichkeit, ein Teil der jetzigen Hochdruck-Methanolapparaturen auf Essigsäure (aus Kohlenoxyd und Methanol) umzuschalten und daraus nach Stufe II Äthylalkohol zu gewinnen.

Stufe II .

Die Hydrierung von Äthylacetat zu Äthylalkohol lässt sich bei mittleren Drucken sehr gut durchführen. Zum Unterschied zu Methyl- und Äthylformiat sind hier bedeutend höhere Reaktionstemperaturen erforderlich. Die Ergebnisse eines bei 245°C und 30 Atm. Wasserstoffdruck durchgeführten Versuches seien hier mitgeteilt:
Katalysator: Kupferchromit (170 ccm),
Äthylacetatförderung: 78,5 ccm entsprechend einer Kontaktbelastung von 415 g /l Kontakt/h.
Umsatz: 62,8 %.
Ausbeute: 100 %.
Zweifellos ist bei nöch höheren Reaktionstemperaturen eine bedeutende Steigerung hinsichtlich Kontaktbelastung und Umsatz zu erwarten, ohne dass damit ein beträchtliches Absinken der Ausbeute verbunden wäre.

Brendlein

00691

2523-57

Brendlein

HIAG-VEREIN
Holzverkohlungs - Industrie
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

4/ 8 Labor Dr. Brdl/Hst.

Nr. 1581.

Frankfurt/M., den 30/9.06 12.1.1939. 193...

LABORATORIUMSBERICHT Nr. 1581.

Thema: Die Herstellung von Äther-Estern (Acetate) aus Monoalkyläthern des 1,3- Trimethylenglykols.

Verfasser: Dr. Brendlein.

Zusammenfassung.

Die durch Hydrierung von Alkylpropionaldehyd hergestellten Monoalkyläther des 1,3-Trimethylenglykols (siehe Laborberichte Nr. 1553 und 1578) wurden durch Veresterung der freien Hydroxylgruppe in Äther-Acetate übergeführt.

Reaktionsschema:

$$R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH + CH_3COOH \longrightarrow \underset{\text{Äther - Ester}}{R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3} + H_2O$$

Die erhaltenen Ätherester sind denen des Glykols analog und dürften wie diese gute Lösungsmitteleigenschaften besitzen.

Es wurden Monomethyl- Monoäthyl- und Monobutyläther-Acetat des 1,3-Trimethylenglykols hergestellt und je ca. 100 - 120g ins Lacklaboratorium zur weiteren Untersuchung gegeben.

1.) Monomethyläther-Acetat des 1,3-Trimethylenglykols.

Zur Veresterung wurden angewandt:

1½ Mol = 135 g Methoxypropanol,
200 g Essigsäureanhydrid,
10 ccm konz. Salzsäure als Katalysator.

Die Salzsäure wurde zum Methoxypropanol gegeben und langsam unter gutem Umschütteln Essigsäureanhydrid zulaufen lassen. Infolge der frei werdenden Reaktionswärme stieg die Temperatur der Mischung bald sehr rasch an, wurde aber durch Kühlung in Eiswasser solange auf 50°C gehalten, bis die Hauptreaktion vorüber war. Nachdem alles Essigsäureanhydrid zugegeben war, wurde die Reaktionsmischung im Ölbad 3 - 4 Stunden lang unter Rückfluss auf 120 - 130°C erhitzt. Die Abtrennung des entstandenen Ätheresters geschah durc

0069

genaue Neutralisation der Reaktionsmischung mit Natronlauge bei -4 bis -2°C. Die Temperatur wurde absichtlich so tief gewählt, um einer Verseifung vorzubeugen. Die Menge der zur Neutralisation gebrauchten Lauge war durch vorherige Titration einer kleinen Probe Reaktionsmischung genau ermittelt worden. 190 g Rohprodukt wurde auf diese Weise aus der Reaktionsmischung abgeschieden, im Scheidetrichter getrennt und durch Vakuumdestillation an einer 50 cm langen Kolonne aufgearbeitet.

Zur Destillation wurden 171 g angewandt.

Fraktion Nr.	Temperatur °C	Druck mm	Menge g	Dichte $D\ \frac{20}{4}$	Bemerkungen
1	unter 30	11	4,5	-	Wasser
2	bis 57	11	16	-	Vorlauf
3	57/60	11	32,5	0,9733	Methoxypropyl-Acetat
4	60/61	11	101	0,9707	Methoxypropyl-Acetat
Rückstand			12		
Verlust			5		

Zur Berechnung der erhaltenen Ausbeute an Methoxypropyl-Acetat dürfte ausser Fraktion 3 und 4 noch der nicht mehr destillierbare Rückstand von 12 g und etwa die Hälfte von Fraktion 2 angenommen werden, sodass die Ausbeute ca. 154 g, d.i. 78 % d.Th., beträgt.

Siedeanalyse: Anfang 147°C.

10 %	158°C	60 %	159,8°C
20 %	159	70 %	160
30 %	159	80 %	160
40 %	159	90 %	161
50 %	159,5°C	96 %	162°C.

Siedepunkt: 162°C korr. bei 747 mm. D 20/4: 0,9707.

Hierbei, wie auch bei den Veresterungen der folgenden Monoalkyläther des 1,3-Trimethylenglykols, kam es in erster Linie darauf an, die reinen Ester kennen zu lernen. Aus diesem Grunde wurde nach Laboratoriumsmethoden gearbeitet und die Frage der Ausbeutesteigerung und der eventuellen technischen Herstellung zunächst zurückgestellt. Sollte dann nach den lacktechnischen Untersuchungen für das eine oder andere Produkt Interesse vorhanden sein, so wäre diese Frage sicher ohne grosse Schwierigkeiten zu lösen.

069

2.) Monoäthyläther-Acetat des 1,3-Trimethylenglykols.

Es wurden angewandt:
1 1/2 Mol = 156 g Äthoxypropylalkohol,
200 g Essigsäureanhydrid,
10 ccm konz. Salzsäure als Katalysator.

Die Veresterung wurde, wie oben angegeben, durchgeführt. Nach der Neutralisation mit Lauge betrug die abgeschiedene Menge des Rohätheresters 212 g.

Vakuumrektifikation des Rohproduktes.

Fraktion Nr.	Temperatur °C	Druck mm	Menge g	Dichte D_4^{20}	Bemerkungen
1	- 65	11	10	-	Wasser
2	65	11	189	0,9474	Äthoxypropylacetat
Rückstand			8		
Verlust			5		

Zur Berechnung der erhaltenen Ausbeuten sind 197 g anzunehmen (Fraktion 2 und der nicht mehr destillierbare Rückstand von 8 g) d.i. 90 % d.Th..

Siedeanalyse: Anfang 139°C

10 %	167,5°C	60 %	170°C
20 %	168,5	70 %	170,2
30 %	169	80 %	170,4
40 %	170	90 %	170,8
50 %	170°C	95 %	171°C

Siedepunkt: 163°C korr. bei 743 mm. D 20/4: 0,9474.

3.) Monobutyläther-Acetat des 1,3-Trimethylenglykols.

Angewandt wurden:
1 1/4 Mol = 165 g Butoxypropanol,
160 g Essigsäureanhydrid,
5 ccm konz. Salzsäure als Katalysator.

Veresterung wie oben angegeben. Nach der Neutralisation wurden 218 g Rohprodukt erhalten. Zur Vakuumrektifikation wurden 215 g eingesetzt.

0691

Fraktion Nr.	Temperatur oC	Druck mm	Menge g	Dichte D_4^{20}	Bemerkungen
1	74 - 92	12	7	-	2 g Wasser, 5 g Butoxypropylacetat
2	92 - 96	12	194	0,9229	
Rückstand			6		Butoxypropylacetat
Verlust			8		

Zur Berechnung der Ausbeute sind für die enthaltene Menge Butoxypropylacetat 205 g einzusetzen; nämlich 5 g aus Fraktion 1, Fraktion 2 und der nicht mehr destillierbare Rückstand von 6 g. Die Ausbeute beträgt also 94,4 % d.Th.

Siedeanalyse: — Anfang: 195°C

10 %	196°C	60 %	205°C
20 %	204	70 %	205,2
30 %	204,5	80 %	205,5
40 %	205	90 %	205,5
50 %	205°C	96 %	206°C

Siedepunkt: 209,8°C korr. bei 747 mm. D 20/4: 0,9229

Stichwort: Ätherester des 1,3- Trimethylenglykols.
1,3-Trimethylenglykol /Ätherester des....
Alkoxypropylacetate.

Verteilung: Herrn Dir. Dr. Roka (Mappe),
" Dir. Dr.v.Retze,
Reserve.

Brendlein

0691

2523-55

/9. Dr.Brdl./Mbg.

Nr. 1554.

HIAG-VEREIN
Holzverkohlungs - Industrie
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

30/9.06

Frankfurt/M., den 14. Oktober 1938

LABORATORIUMSBERICHT Nr. 1554.

Thema: Hydrierung von Methoxy-Propionaldehyd-Dimethylacetal und Äthoxy-Propionaldehyd-Diäthylacetal.

Verfasser: Dr. B r e n d l e i n.

Zusammenfassung.

Die Hydrierung von Methoxy-Propionaldehyd-Dimethylacetal führt zum Dimethyläther des 1,3-Propylenglykols, das entsprechende Äthoxy-Diäthylacetal liefert den Diäthyläther des 1,3-Propylenglykols.

Reaktionsschema:

$$R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(O\text{-}R)_2 + H_2 \longrightarrow R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}R + HOR.$$

Diese Produkte entsprechen etwa den Diäthern des Äthylenglykols, haben jedoch etwas höhere Siedepunkte. Als reine Äther haben sie vermutlich ein besseres Harz- und Öllösevermögen als die Monoäther, die durch Hydrierung der Alkoxypropionaldehyde erhalten werden. (Vergl.Lab.Ber.Nr.1553) Ihr Geruch ist ausgesprochen milde und angenehm. Von beiden Diäthern wurden je 100 g zur weiteren Untersuchung hinsichtl. ihrer Lösungsmittel-Eigenschaften hergestellt.

1.) Herstellung von 1,3-Trimethylenglykol-Dimethyläther.

Die Versuche wurden in einem Schüttelautoklaven aus V_2A-Stahl (450 ccm Inhalt) unter Anwendung von Raney-Nickel als Kontakt durchgeführt. Über die Herstellung des Kontaktes vergl. Lab.Ber.Nr.1553.

Angewandt wurden 1/2 Mol = 67,0 g Methoxy-Propionaldehyd-Dimethylacetal, vermischt mit 67 g Methanol als Lösungsmittel. Als Katalysator dienten 6 g Raney-Nickel. Mit einem Wasserstoff-Anfangsdruck von 80 At wurde allmählich angeheizt und die Hydrierungstemp. so lange eingehalten, bis keine wesentliche Abnahme des Druckes mehr

0069

zu beobachten war. Dabei wurde als Hydrierungstemperatur diejenige Temperatur eingehalten, bei der der Druck nach anfänglichem Ansteigen wieder zu fallen beginnt. Folgende Tabelle gibt den Reaktionsverlauf wieder:

Zeit Min.	Druck At	Temperatur °C
0	80	20
10	83	55
20	89	85
35	106	130
40	111	175
45	105	175
55	96	177
60	88	179
75	84	179
90	83	179
130	77	175

Der Enddruck nach Abkühlen des Autoklaven betrug 34 At. Es wurden 134 g Reaktionsprodukt erhalten, die an einer 50 cm langen Kolonne fraktioniert destilliert wurden.

Fraktion 1	63 - 67°C	92 g
" 2	67 -104°C	7 g
" 3	104 -106°C	22 g
" 4	106 -143°C	2 g
Rückstand		6 g
Verlust		5 g

Bei quantitativer Hydrierung nach dem in der Zusammenfassung angegebenen Reaktionsschema hätte die Methylalkohol-Fraktion (Frakt.1) nur 83 g, bestehend aus 67 g anfänglich zugegebenem und 12 g während der Reaktion entstandenen Methanols betragen dürfen. Die Dimethyläther-Fraktion (Frakt. 3) + ca. 4 g von Frakt. 2 = ca. 26 g entstandener Dimethyläther entspricht aber nur einer Ausbeute von 57 % d.Th. Daraus ist zu sehen, daß die Nebenreaktionen beträchtlich sind. Für den Überschuß an Methylalkohol im Reaktionsprodukt könnte man sowohl Alkoholabspaltung als auch Hydrierung der Ätherbindung annehmen. Ersteres ist wahrscheinlicher. Eine Hydrierung der Ätherbindung hätte nämlich

0069

im Falle des Äthoxy-Propionaldehyd-Diäthylacetals ebenso stark in Erscheinung treten müssen. Ausserdem ist die grössere Instabilität des Methoxy-Propionaldehyd-Dimethylacetals im Vergleich zum Äthoxy-Propionaldehyd-Diäthylacetal auch bei der Herstellung von Methoxy-Propionaldehyd bzw. Äthoxy-Propionaldehyd beobachtet worden. Versuche mit höherem Anfangsdruck (150 At) und Versuche mit einer Hydrierungstemperatur von 160° C zeigten keinen wesentlichen Unterschied in der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes.

2.) Herstellung von 1,3-Trimethylenglykol-Diäthyläther.

Zur Hydrierung wurde 117 g Äthoxy-Propionaldehyd-Diäthylacetal mit 80 g Äthylalkohol vermischt, 10 g Raney-Nickel als Katalysator zugegeben und im Autoklaven mit einem Anfangsdruck von 150 At Wasserstoff unter langsamem Anheizen geschüttelt.

Reaktionsverlauf:

Zeit Min.	Druck At	Temperatur °C
0	150	60
10	170	90
17	184	115
23	194	138
27	200	150
31	201	160
34	200	165
36	197	175
50	170	204
70	140	188
90	138	206
98	134	206
115	115	190

Der Enddruck nach Abkühlen des Autoklaven betrug 58 At. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde fraktioniert destilliert.

Angewandt: 200 g Reaktionsprodukt.

Fraktion 1	58 - 78° C	111 g
" 2	135 -139° C	83,5 g
Verlust		5,5 g

0069

Die Diäthyläther-Fraktion (Frakt. 2) entspricht einer Ausbeute von 95 % d.Th.. Obwohl die Hydrierungstemperatur zeitweise auf über 200° stieg, war im Gegensatz zu den Versuchen mit Methoxy-Propionaldehyd-Dimethylacetal kein überschüssiger Alkohol im Reaktionsprodukt vorhanden. Die Reaktion verlief in diesem Falle mit ausserordentlich guter Ausbeute nach dem in der Zusammenfassung angegebenen Reaktionsschema.

Durch nochmalige Fraktionierung der aus verschiedenen Versuchen erhaltenen Fraktionen sowohl des 1,3-Dimethyl- als auch des 1,3-Diäthyläthers wurden beide Produkte rein dargestellt.

1,3 Trimethylenglykol-Dimethyläther Sdp. 104,5° C $D\ 20^{0}_{4^{0}}$ 0,8573.

1,3 Trimethylenglykol-Diäthyläther Sdp. 138° C $D\ 20^{0}_{4^{0}}$ 0,8042.

Stichworte: Hydrierung von Methoxy-Propionaldehyd-Dimethylacetal und Äthoxy-Propionaldehyd-Diäthylacetal.

1,3-Trimethylenglykol-Dimethyläther aus Methoxy-propionaldehyddimethylacetal

1,3-Trimethylenglykol-Diäthyläther aus Äthoxy-Propion-Diäthylacetal.

Zur Verteilung an:

Dir.Dr.Roka,
Dir.Dr.v.Retze,
Dr.Wiesler,
Labor-Kappe.

Brendlein

0070

2523-59

30/9.06

Verteilung:

Herren Dir.Dr.Róka
Dir.Dr.von Retze
Prof.Dr.Fuchs
Dr.Schulz
Obering.Brobeil
Dr.Brendlein
Dr.Gaul
Dr.König
Dipl.Ing.Aulbert

Frankfurt a.M., den 3.Dezember 1941
Dr.P./Mk.

"F"-Besprechung im Labor am 1.12.1941.

1) Rückgewinnung von Acetylen aus den Abgasen der Acetylen-Ketonisierung.

In Niederschrift 756 hat Herr Dr.Bayer festgestellt, dass bei einem Betriebsdruck von 2o Atm. und bei -74° rund 8o% der in den Gasen enthaltenen Kohlensäure sich in flüssiger Form abscheiden. Wäscht man die restliche Gasmenge mit soviel Aceton aus, dass Acetylen und noch im Gas verbliebene Kohlensäure sich auflösen, und entgast danach diese Lösung, so wird ein Gas erhalten, welches rund 5o% CO_2 und 5o% C_2H_2 enthält. Es ist wahrscheinlich, dass es ohne weiteres möglich ist, dieses Gas zusammen mit dem frischen Acetylen zu ketonisieren, da das Gemisch von rückgeführtem Acetylen zusammen mit dem Frisch-Acetylen nur noch ca. 1o% CO_2 enthält. - Herr Dr.Bayer hat in seiner Notiz bereits darauf hingewiesen, dass es notwendig ist festzustellen, ob sich in der flüssigen Kohlensäure grössere Mengen von Acetylen auflösen, d.h. der Löslichkeitskoeffizient von Acetylen in flüssiger Kohlensäure wäre zu bestimmen. Es wurde beschlossen, entsprechende Versuche durchzuführen.

2) Butanol-Versuche.

Der bei Dinckels seinerzeit in Auftrag gegebene Versuchsofen ist inzwischen fertiggestellt und unterwegs. Für die Montagearbeiten rechnet Herr Dr.Brendlein ca. 3 Wochen, wird aber versuchen, sie abzukürzen. Herr Brobeil stellt für diese Arbeiten zwei Monteure zur Verfügung.

Für die Katalysatorherstellung wird Ammoniumchromat benötigt, dessen Beschaffung jedoch einige Schwierigkeiten macht.

Ein hierfür erforderlicher Bedarfsschein wurde vor etwa einer Woche bei der Reichsstelle Chemie beantragt. Seitens unserer Berliner Vertretung soll versucht werden, die Angelegenheit durch persönliche Vorsprache bei der Reichsstelle zu beschleunigen. Das organische Labor wird das nötige hierzu veranlassen.

3) Essigsäureanhydrid.

Herr Dr.König referierte über die Löslichkeit des Katalysators im Reaktionsgemisch. Das Reaktionsgemisch enthält ca. o,5% gelösten Katalysator. Bei seiner Abkühlung auf 4° scheidet sich ca. die Hälfte dieser Katalysatormenge ab. 98%iges Anhydrid löst nur noch o,1% Katalysator. Der sich abscheidende Katalysator soll sich nach Angabe von Herrn Dr.König leicht abfiltrieren lassen.

Herr Aubert berichtete noch, dass auf seine Veranlassung einige Korrosionsversuche mit Edelstählen eingeleitet sind, um die Materialfrage für die Apparatur zu klären, da möglicherweise Aluminium nicht zur Verfügung steht. In diesem Zusammenhang macht Herr Dr.Schulz darauf aufmerksam, dass nach einem Patent der I.G. Eisessig, welcher 5 - 8% Essigsäureanhydrid enthält, Aluminium auflösen soll. Herr Dr.König wird hierüber Laborversuche anstellen.

4) Essigester.

Herr Dr.Gaul berichtete über die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes des letzten kontinuierlichen Technikumsversuches (ca. 3ooo kg). Das Reaktionsgemisch lief in eine kupferne Glockenkolonne oberhalb des zehnten Bodens ein. Die Heizung der Kolonne erfolgte durch einen Umlaufverdampfer. Ca. 5o% des Einlaufs wurden abdestilliert. Der verbleibende Rückstand floss kontinuierlich aus dem Unterteil der Kolonne in einen von Herrn Dr.Weimann konstruierten Rührapparat, in welchem der Katalysator mit Wasser zersetzt und gleichzeitig ein Teil der flüchtigen Bestandteile abdestilliert wurde (vergl. Niederschrift über die Besprechung vom 2o.6.). Dieser Teil der kontinuierlichen Aufarbeitung hat nicht befriedigend gearbeitet, sodass Herr Dr.Gaul vorschlägt, die Zersetzung mit Wasser, Abtreibung eines Teiles der flüchtigen Bestandteile usw. diskontinuierlich auszubilden, und das hierbei erhaltene Destillat und den

anfallenden Rückstand in Zwischenbehältern anzusammeln und jeweils kontinuierlich weiter zu verarbeiten.

Kolonne und Verdampfer, also derjenige Teil der Apparatur, in welchem noch kein Wasserzusatz erfolgt war, arbeitete dagegen störungsfrei, d.h. es gab keinerlei Verstopfung. Jedoch wies Herr Dr.Gaul darauf hin, dass trotz Anwendung dreifachen Rücklaufes es nicht gelang, das am Fusse der Kolonne abfliessende Produkt frei von Alkohol und Acetaldehyd zu erhalten. Herr Prof.Fuchs bemerkte hierzu, dass Ursache hierfür vielleicht die Bildung von Halbacetalen sei, welche sich in der Nachapparatur erst nach und nach zu Aldehyd und Alkoholen (Aethanol + Butanol) aufspalten. Wenn diese Vermutung zuträfe, wäre es zweifelhaft, ob durch stärkeren Rücklauf (der bei den Technikums-Versuchen aus apparativen Gründen nicht möglich war), oder durch Verlängerung der Abtriebsäule erreicht werden könnte, dass aller Acetaldehyd und aller Alkohol ins Destillat gehen. Es soll im Labor an Hand von Modellversuchen festgestellt werden, ob tatsächlich Acetalbildung eintritt.

Die bei diesem Technikums-Versuch erhaltenen Destillate und Rückstände wurden im Labor weiter aufdestilliert und untersucht. Dabei ergab sich, dass gegenüber den in den "F"-Besprechung vom 27.1o. mitgeteilten Ausbeutezahlen der Ölanfall ca. 5o% höher, die Essigester-Ausbeute entsprechend geringer war. Da die damals mitgeteilten Ausbeutezahlen bei der laboratoriumsmässigen Aufarbeitung der Laufproben nicht nur analytisch sondern auch tatsächlich gewichtsmässig (vor allem was das Öl anbetrifft) ermittelt wurden, lässt sich der vermehrte Ölanfall bei der Technikums-Aufarbeitung nur erklären, wenn man annimmt, dass sich zusätzlich Öle auf Kosten des Essigesters gebildet haben. Zunächst kämen hierfür zwei mögliche Ursachen in Frage:

1) Zwischen dem Ende des kontinuierlichen Versuches und dem Beginn der Aufarbeitung im Technikum lag ein Zeitraum von 4 Wochen. Es wäre denkbar, dass die Ölbildung während dieser Zeit erfolgte. Um das aufzuklären, wurde von noch vorhandenem Rohprodukt im Labor eine übliche Aufarbeitung vorgenommen, wobei praktisch die frühere Ölmenge erhalten wurde. Diese Ursache kommt daher nicht in Betracht.

2) Die Ölbildung erfolgt bei der Aufarbeitung selbst, wobei die

Frage offen bleibt, ob in der Kolonne bezw. Blase bei Abwesenheit von Wasser oder erst bei der Wasserbehandlung in der Nachapparatur. Dies bedarf noch der Klärung. -

Auf Anregung von Herrn Dr.von Retze sollten noch Laborversuche unter Verwendung von Aluminiumaethylat durchgeführt werden. Hierbei stellte sich heraus, dass die Alkoholat-Herstellung wesentlich schwieriger mit Aethanol als mit Butanol vor sich geht. So liess sich z.B. nur durch Verwendung von Aluminiumflittern Aethylat erhalten, während sich Aluminium-Blech nicht oder nur sehr träge auflöste. Herr Dr.Gaul machte den Vorschlag Aluminiumbutylat als Katalysator auf jeden Fall beizubehalten aber zur Verdünnung nicht Butanol sondern wasserfreies Aethanol zu verwenden. Durch diese Massnahme würde man bei einer Produktion von 67o Moto Essigester den Butylacetat-Anfall von 16o auf ca. 7o t erniedrigen können.

Bemerkenswert war noch der Hinweis von Herrn Dr.Gaul, dass nach seinen diskontinuierlichen Laborversuchen bei Anwendung von Aluminiumbutylat in Aethanol wesentlich weniger Öl als bei Verwendung von Butanol erhalten wird, und zwar geht die Ölmenge auf ca. die Hälfte zurück.

Herr Dr.Róka regte an, Mischalkoholate unter gleichzeitiger Verwendung von Aethanol und Butanol auf ihre Wirksamkeit insbesondere im Hinblick auf die Ölbildung zu prüfen. Je nachdem wie diese Versuche ausfallen, soll anschliessend gegebenenfalls noch ein größerer kontinuierlicher Versuch durchgeführt werden, worüber jedoch erst später Beschluss gefasst werden soll.

Pohl

Diese Präparate wurden an Herrn Dr. Kuhlstrat
übergeben 3.VI 39. mpl Lieske n. 3.6.39
Kuhlstrat 1665

Präparat 1.

20 gr Hydroferulasäure. Schmelzpunkt 87°C.

Das Präparat wurde durch Hydrierung von Rohferulasäure in 72%iger Ausbeute durch Vaknumdestillation bei 2mm und 185°C erhalten. (dabei ist ein Destillationsrückstand, der zum größten Teil ebenfall aus Hydroferulasäure besteht, nicht in die Ausbeute einbezogen).

Präparat 2.

50 gr Hydroferulasäure. Schmelzpunkt 84°C.

Das Präparat wurde durch Hydrierung von Rohferulasäure in 85%iger Ausbeute erhalten.

Präparat 3.

15 gr Hydroferulasaures Ammonium Zersp.112°C.

Das Präparat wurde erhalten durch Hydrierung von ferulasaurem Ammonium.

0701

In 25523-60

HIAG-VEREIN Lab./Dr.Brdl/Bp. 30/9.06 Nr. 1606

Holzverkohlungs - Industrie
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Frankfurt/M., den 1. Juni 1939 193

LABORATORIUMSBERICHT Nr. 1606

Thema: **Hydrierung von Ferulasäure und ferulasaurem Ammonium.**

Verfasser: **Dr.Brendlein.**

Zusammenfassung:

Von Herrn Dr. K o h l s t a e d t , dem Leiter des wissenschaftl.Laboratoriums der Chemisch Pharmazeutischen A.G.Bad Homburg wurden uns 2 Proben Ferulasäure übersandt die wir hydrieren sollten. Es handelte sich dabei um ein Präparat reine umkristallisierte und ein Präparat rohe Ferulasäure. Unsere Versuche sollten darauf hinzielen, die rohe Ferulasäure zu hydrieren. Da als Endprodukt nach Angabe von Herrn Dr. Kohlstaedt hydroferulasaures Ammonium hergestellt werden soll, war auch die Hydrierung von ferulasaurem Ammonium von Interesse.

Es wurde festgestellt:

1. Die Hydrierung der rohen Ferulasäure zu Hydroferulasäure ist gut möglich. Es wurden Ausbeuten bis zu 85% bezogen auf das Ausgangsmaterial erhalten.Als Katalysator wurde Raney-Nickel bei 100°C und ca.100 Atm.Wasserstoffdruck angewandt.

2. Die Hydrierung des ferulasauren Ammoniums geht ebenfalls mit guten Ausbeuten.

3. Es ist für die Hydrierung (bei Anwendung der später beschriebenen Reaktionsbedingungen) offenbar belanglos, ob das Ammoniumsalz oder die Ferulasäure selbst hydriert wird. Möglicherweise ist aber für den Produktionsgang der eine oder der andere Weg vorzuziehen.

0701

Ausgangsmaterial.

Die uns zugeschickten Präparate hatten die folgenden Schmelzpunkte:

Präparat 1 reine Ferulasäure (umkrist.) 165,5°C

Präparat 2 rohe Ferrulasäure..... 157,5°C

Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt für Ferulasäure ist 168-169°C.

Hydrierungsversuche.

Die Versuche wurden in einem Schüttelautoklaven aus V2A-Stahl mit einem Rauminhalt von 500 ccm durchgeführt.

Versuch 1.

Reaktionsbedingungen: 50 g Ferulasäure roh gelöst in
200 " Methanol
10 " Kupferbariumchromit
60 At. Anfangsdruck
185°C höchste Temp. während 1¾ Stunden.

Das aus diesem Versuch erhaltene Reaktionsprodukt war undurchsichtig dunkel und betrug 149 gr. Der Kontakt wurde abfiltriert und mit frischem Methanol ausgewaschen. Reaktonprodukt und Waschmethanol wurden vereinigt. (274 gr).

Aufarbeitung 1. Von 50 gr. des gesamten Produktes wurde das Lösungsmittel (Methanol) abdestilliert und die letzten Reste im Vakuum abgesaugt. Es blieb ein öliger Rückstand übrig, der sich jedoch nicht kristallisieren ließ. Kristallisationsversuche aus Wasser, Alkohol, Benzin, Äther usw. blieben erfolglos; ebenso auch Abkühlen des öligen Produktes mit einer Kältemischung. Auf diese Weise gelang es nicht Hydroferulasäure zu isolieren.

Aufarbeitung 2. Es wurden 110 gr des hydrierten Produktes angewandt und wie oben zunächst das Methanol abgetrieben. Der ölige Rückstand wurde im Vakuum bei 2mm rektifiziert.

Fraktion Nr.	Temperatur °C	Druck mm	Menge gr
1	80-85	2	5
2	152-162°	2	9
3	185	2	2
Rückstand.....			9

070

Fraktion 3 kristallisierte über Nacht in schönen weißen Kristallen aus, während die Fraktionen 1 und 2 flüssig blieben. Fraktion 3 wurde als Hydroferulasäure identifiziert. Der Schmelzpunkt war 89°C. (Schmelzpunkt der Hydroferulasäure nach der Literatur 89-90°C. Auf diese Weise gelang es zwar die Hydroferulasäure nachzuweisen, jedoch war die Ausbeute bei den angewandten Reaktionsbedingungen außerordentlich schlecht. Wahrscheinlich war die Reaktionstemperatur zu hoch, sodaß die Hydrierung zu weit gegangen ist. Die beiden folgenden Versuche bestätigen diese Vermutung jedoch nur teilweise, da ein anderer Kontakt zur Anwendung kam.

Versuch 2.

Reaktionsbedingungen: 50 gr Ferulasäure roh gelöst in
200 " Methanol
8 " Raney-Nickel
80 At. Anfangsdruck
100°C höchste Teperatur während 1 Stunde.

Nach dem Abscheiden des Kontaktes wurden 232 gr helles, gut durchsichtiges Reaktionsprodukt erhalten. Das entspricht einer Menge von 46,6 gr ursprünglich vorhandener Ferulasäure. Durch Nachspülen des abfiltrierten Kontaktes mit frischem Methanol erhöhte sich das Gesamtprodukt auf 259 gr (~ 46,6 angewandte Ferulasäure).

Zur Aufarbeitung wurden 209 gr dieser Lösung entsprechend 37,6 gr ursprünglich vorhandener Ferulasäure angewandt. Wie bei Versuch 1, Aufarbeitung 2 wurde das Methanol zunächst abgetrieben und der Rest im Vakuum bei 3 mm destilliert. Als einzige Fraktion konnten 27 gr Hydroferulasäure mit einem Schmelzpunkz von 87°C isoliert werden. Das entspricht einer Ausbeute von 72% bezogen auf das angewandte Produkt. Außerdem blieb noch ein kleiner Rückstand von nicht mehr destillierbarem Produkt, der vermutlich ebenfalls zum größten Teil aus Hydroferulasäure bestand. Bei der Vakuumdestillation zeigten sich geringe Zersetzungserscheinungen, die ebenfalls noch auf die Ausbeute drücken. Es wird vermutet, daß durch geeignetes Umkristallisieren eine bessere Ausbeute zu erwarten ist. Mit dem Rest des aus Versuch 2 erhaltenen Reaktionsproduktes wurden einige flüchtige Kristallisationsversuche unternommen. Es gelang jedoch nicht ein geeignetes Lösungsmittel ausfindig zu machen. Ausführliche Versuche wurden in dieser Richtung nicht durchgeführt

Versuch 3. (Parallelversuch zu Versuch 2)

Reaktionsbedingungen: 97 gr Ferulasäure roh wurden in
200 " Methanol gelöst bezw. aufgeschlämmt
10 " Raney-Nickel
100 At ~~Anfangsdruck~~
100°C höchste Temperatur während einer Std

Nach der Hydrierung wurden 294 gr helles Reaktionsprodukt erhalten; das entspricht etwa 92 gr angewandte Substanz. Zunächst wurde der Lösungsmittelalkohol abgetrieben. Aus dem restlichen öligen Produkt schied sich nach und nach ein brauner Kristallbrei ab, von dem die letzten Reste Flüssigkeit durch Behandeln auf einem Tonteller abgeschieden wurden. Die erhaltene Menge betrug 78,2 gr Hydroferulasäure mit dem Schmelzpunkt von 84°C was einer Ausbeute von 85% bezogen auf das angewandte Rohprodukt ausmacht. Dieses Produkt sieht dunkler aus als das durch Destillation erhaltene, unterscheidet sich jedoch in seinem Schmelzpunkt nicht so beträchtlich von diesem.

Versuch 4. (Hydrierung von ferulasaurem Ammonium).

In seinem Brief vom 14. April 1939 teilte uns Herr Dr. Kohlstaedt mit, daß als Endprodukt aus der Hydroferulasäure hydroferulasaures Ammonium hergestellt wird. Da vielleicht bei der Hydrierung von ferulasaurem Ammonium noch günstigere Bedingungen vorliegen können, haben wir 28 gr freulasaurem Ammonium hergestellt und dieses hydriert.

Reaktionsbedigungen: 28 gr ferulasaures Ammonium gelöst in
250 ccm Methanol
5 gr Raney-Nickel
100 At Druck
103°C höchste Temperatur während 1 Stunde.

Beim Öffnen des Autoklaven war hydroferulasaures Ammonium als weißer Kristallbrei zum größten Teil ausgefallen. Das Reaktionsprodukt wurde durch Erwärmen nochmals in dem Lösungsmittelalkohol aufgelöst und heiß von dem Kontakt abfiltriert. Beim Erkalten fiel sofort wieder hydroferulasaures Ammonium aus, welches im Büchnertrichter abgesaugt wurde. Ein Teil des im Filtrat enthaltenen Alkohols wurde nun abdestilliert.

070

Nach dem Erkalten fiel erneut eine Portion hydroferulasaures Ammonium aus und wurde wie vorher im Büchnertrichter abgesaugt. Durch dieses zweimalige Ausfällen wurde eine Menge von 20 gr hydroferulasaures Ammonium = 71,5% bezogen auf die angewandte Substanz isoliert. (Zersetzungspunkt 112°C). Die Aufarbeitung wurde nicht mehr fortgesetzt. Es wäre zweifellos durch erneutes Abdestillieren von Lösungsmittelalkohol weiteres hydroferulasaures Ammonium ausgefallen.

Im Vergleich zu den Hydrierungsversuchen mit Ferulasäure scheint die Anwendung von ferulasaurem Ammonium wenigstens soweit es die Hydrierung selbst angeht, weder von Vorteil noch von Nachteil zu sein. Für den Produktionsgang zur Herstellung des hydroferulasauren Ammoniums wäre es jedoch denkbar, den einen oder den anderen Weg vorzuziehen.

Brendlein

Stichworte: Ferulasäure Hydrierung von
Hydrierung von Ferulasäure
Hydroferulasäure Herstellung von
Hydroferulasaures Ammonium Herstellung dch. Hydrierung aus ferulasaurem Ammonium.
Ferulasaures Ammonium Hydrierung von

Verteilung: Dir. Dr. Roka
" " v. Retze

071

Brendlein

HIAG-VEREIN Org. Labor 2523-61 Nr. 1651
Holzverkohlungs - Industrie Dr.Brd./Rk. 30/9.06
Gesellschaft mit beschränkter Haftung Frankfurt/M., den 5.Dezember 193 9

LABORATORIUMSBERICHT Nr. 1651

Thema: Herstellung von 1,3 Propendioldialkyläther aus Alkoxypropionaldehyddialkylacetal.

Verfasser: Dr. B r e n d l e i n .

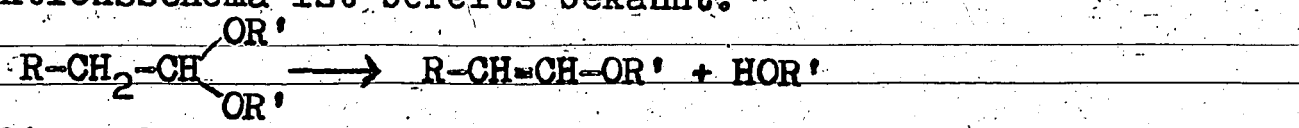
Z u s a m m e n f a s s u n g.

Es war beabsichtigt, aus 1,3 Propendioldialkyläther ($R-O-CH_2-CH=CH-O-R$) durch Wasseranlagerung an die Kohlenstoffdoppelbindung und durch Verseifung der beiden Äthergruppen zum Glyzerin zu gelangen. Während die Herstellung des 1,3 Propendioldialkyläthers nach wenigen Versuchen bereits mit 65 %iger Ausbeute gelang und sich vermutlich noch steigern lässt, ging die Wasseranlagerung nicht im gewünschten Sinne vor sich. Die OH-Gruppe lagerte sich an das endständige Kohlenstoffatom an, sodass zunächst wohl das Halbacetal entsteht, welches dann über den Alkoxypropionaldehyd schließlich wieder in Acrolein und Alkohol zerfällt. Der Umweg über die Chlorwasserstoffanlagerung gelang nicht. (Vergl. Reaktionsschema Seite 7).

Im Verlaufe der Untersuchungen wurden der 1,3 Propendioldimethyläther (Sdp. 87-88° C; D^{20}_4 0,880; n^{20}_D 1,3961) und der 1,3 Propendioldiäthyläther (Sdp. 123-124° C; D^{20}_4 0,8505; n^{20}_D 1,4020) hergestellt, die beide in der Literatur bisher noch nicht beschrieben sind.

L i t e r a t u r .

Die Herstellung von ungesättigten Äthern aus Acetalen nach folgendem Reaktionsschema ist bereits bekannt.



F. Sigmund und R. Uchann M. 51, 234 1924 haben mit feinverteiltem Nickel auf Tonscherben und auch mit Tonscherben allein bei Temperaturen zwischen 200 und 250° C im Stickstoffstrom ungesättigte Äther sowohl aus Ketonacetalen, als auch aus Aldehydacetalen hergestellt. Mit Aluminiumoxyd als Katalysator konnten F. Sigmund und S. Herschdörfer M. 58, 268 1931 keine quantitativen Kondensatausbeuten erhalten und zwar angeblich wegen des starken Adsorbtionsvermögens des Kontaktes. Auch soll der durch Dehydrierung des entstandenen Alkohols herrührende Wasserstoff einen Teil der Doppelbindungen reduzieren und so zur Bildung von Nebenprodukten beitragen.

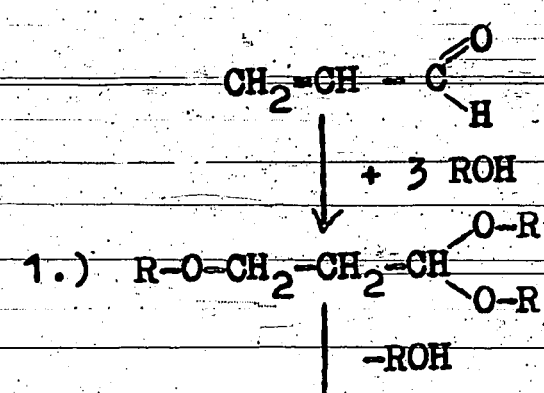
Die I.G. verwendet nach DRP. 525 836 für die Herstellung ungesättigter Äther nach obigem Reaktionsschema Katalysatoren wie Palladiumasbest, Platinasbest, Silberasbest und Silber auf Kieselgur bei Temperaturen von 260 - 300° C.

Mit grossem Acetaldurchgang will die Gesellschaft für elektrochemische Industrie, München, (DRP. 560 354) besondere Vorteile erlangen. Als Katalysatoren werden hier aktive Kohle, Silicagel und Fullererde verwandt, die mit Kieselsäure, Borsäure, Phosphorsäure oder deren Salze aktiviert sind.

A r b e i t s s c h e m a .

Es wurde vermutet, dass die Herstellung von 1,3 Propendioldialkyläther aus Alkoxypropionaldehyddialkylacetal ähnlich verlaufen wird, wie die Herstellung von ungesättigtem Äther aus normalen Acetalen. Ferner wurde vermutet, dass man durch Wasseranlagerung und Verseifung der beiden Äthergruppen gemäss folgendem Reaktionsschema zum Glyzerin gelangen kann.

071



Acrolein

Alkoxypropionaldehyddialkylacetal

1,3 Propendioldialkyläther

Glyzerin

Die Herstellung des Alkoxypropionaldehyddialkylacetals wurde bereits von den Herren Dr. Schulz und Dr. Kudßus untersucht und lässt sich mit quantitativen Ausbeuten durchführen. Im folgenden werden nun die Versuchsergebnisse zur zweiten und dritten Stufe des oben stehenden Reaktionsschemas mitgeteilt.

V e r s u c h e .

Alle Versuche wurden bei Atmosphärendruck in einem 150 ccm kontaktfassenden Ofen mit konzentrischem Thermoelementstutzen durchgeführt. Mit Hilfe einer kleinen Laborpumpe wurde das Alkoxyacetal bei der Versuchstemperatur über den Kontakt gepumpt und gelangte nach Passieren des Ofens durch einen Kühler in einen Abscheider. Als Träger- bezw. Verdünnungsgas diente Stickstoff.

1.) Herstellung von 1,3 Propendioldiäthyläther und 1,3 Propendioldimethyläther aus den entsprechenden Alkoxyacetalen.

Versuch: Angewandt: Äthoxypropionaldehyddiäthylacetal.
Temperatur: 250° C Durchsatz: 40 ccm / h
Kontakt: Al_2O_3 (aus Sulfat mit Soda kalt gefällt, ausgewaschen und bei 300° C dehydratisiert).
Trägergas: Stickstoff 4,5 l / h.

Zur Destillation wurden 165 g Katalysat angewandt.

Frakt. Nr.	Temp. °C	Druck mm	Menge g	Menge unter Berücksichtg. d.Destill.Verl.	Bemerkung
1	- 60	752	7	7,15	Acroleinfraktion
2	60-80	"	39	39,84	Alkoholfraktion
3	28°	12	11	11,24	Propendioldiäthyl-äther
4	66-72	12	104,5	106,77	Nicht umgesetztes Acetal
			3,5		Destillationsverlust

Unter Berücksichtigung des Destillationsverlustes bei den einzelnen Fraktionen beträgt der Umsatz an Acetal 58,2 g = 35,3 %. Die theoretische Ausbeute an Propendioldiäthyläther, bez. auf die umgesetzte Menge, ist 23,4 %. Aus der Aufarbeitung geht hervor, dass bei dieser Reaktion unbrauchbare Nebenprodukte nur in sehr geringer Menge entstehen. Aus dem nicht in Propendioldiäthyläther umgesetzten Acetalanteil entstehen grösstenteils die ursprünglichen Ausgangsstoffe Acrolein und Alkohol.

Identifikation von Fraktion 3 als Propendioldialkyläther.

Stoffe vom Typus der Propendioldialkyläther sind in der Literatur bisher nicht beschrieben, sodass ein Vergleich der physikalischen Daten nicht möglich war. Zur Identifikation wurde hier die Molekularrefraktion herangezogen und die Bromanlagerung mit $\frac{n}{10}$ Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung quantitativ bestimmt. Die physikalischen Daten von Fraktion 3 waren: Sdp. 123-124° C bei 753 mm; D^{20}_4 0,8505; n^{20}_D 1,4020. Daraus lässt sich die Molekularrefraktion zu 38,76 bestimmen. Die Summe der Atomrefraktionen ergibt mit Berücksichtigung des Inkrements 37,62. (Diff. 1,14)

Die Brombestimmung ergab auf Propendioldiäthyläther berechnet einen Gehalt von 99,6 %.

Bei dem folgenden Versuch wurde bei 300° C gearbeitet und alle übrigen Bedingungen gegen den vorhergehenden Versuch nicht geändert. Der Kontakt wurde ohne Regeneration ebenfalls weiter verwandt. Es wurden erhalten:

Umsatz: 25,8 %

Propendioldiäthyläther: 35,2 % d.Th.

Der geringere Umsatz bei diesem Versuch, trotz der um 50° C höheren Reaktionstemperatur, ist wohl mit der Aktivitätsabnahme des Kontaktes zu erklären.

Weitere Versuche wurden mit Kontakten, wie z.B. Borsäure-Borax auf A-Kohle oder Phosphorsäure-Kupferacetat auf A-Kohle, durchgeführt. Bei diesen ausgesprochen sauren Kontakten waren die Umsätze bedeutend höher im Vergleich zu den mit Al_2O_3 erhaltenen. Jedoch war die Ausbeute an Propendioldiäthyläther schlecht. Es wurden z.B. mit Borsäure-Borax auf A-Kohle erhalten:

Umsatz: 43,5 %

Propendioldiäthyläther: 15,1 % d.Th.

Mit Phosphorsäure-Kupferacetat auf A-Kohle war das Ergebnis noch schlechter.

Bedeutend besser waren dagegen die mit Silber auf Silicagel erhaltenen Ausbeuten. Bei diesen Versuchen wurden ausser den bisherigen Produkten noch geringe Mengen von Äthylallyläther im Katalysat festgestellt und isoliert. Aus praktischen Gründen wurde zur Feststellung der optimalen Versuchsbedingungen mit Methoxypropionaldehyddimethylacetal gearbeitet. Dabei erwiesen sich die folgenden Reaktionsbedingungen als besonders günstig:

Versuch

Angewandt: Methoxypropionaldehyddimethylacetal

Kontakt: Silber auf Silicagel

Temperatur: 250° C Durchsatz: 80 ccm / h

Trägergas: Stickstoff 12L/ h

Zur Aufarbeitung gelangten 419 g Katalysat.

0711

Fraktion Nr.	Temperatur °C	Menge g	Bemerkungen
1	40-61	3	
2	61-70	209	Methanol + Propendioldimethyläther
3	70-85	1	
4	85-95	94	Propendioldimethyläther
5	Rück= stand	114	Methoxypropionaldehyddimethylacetal

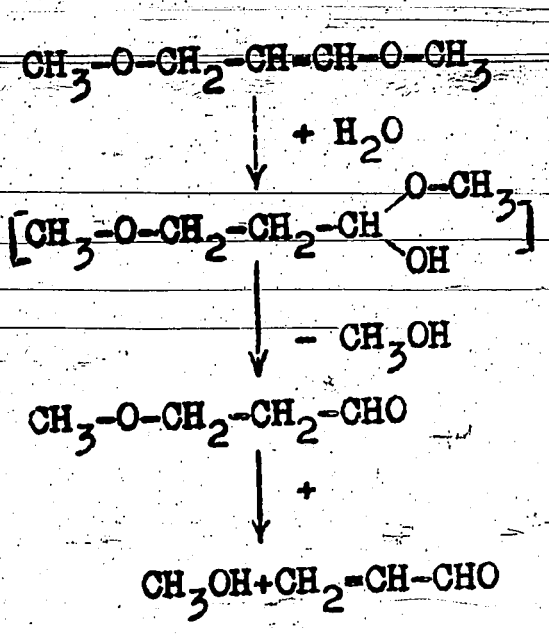
Aus Fraktion 2 wurde der Alkohol mit Wasser herausgewaschen und auf diese Weise noch 57 g Propendioldimethyläther gewonnen. Die Gesamt=ausbeute an Propendioldimethyläther betrug 151 g, das ist 65 % d.Th. bei einem Umsatz von 74,6 %. Ausbeuten in Höhe von 75-85 %, wie sie die I.G. in DRP. 525 836 (allerdings mit normalen Acetalen) angibt, wurden bisher nicht erhalten. Es besteht jedoch die Mög=lichkeit, das Ergebnis weiter zu verbessern.

Aus einer Reihe von Versuchen wurden ca. 230 g Propendioldimethyl=äther rein dargestellt. Die physikalischen Konstanten sind folgende: Sdp. 87-88° C; D^{20}_4 0,880; n^{20}_D 1,3961;

2.) <u>Wasseranlagerung an 1,3 Propendioldimethyläther.</u>

Die Wasseranlagerung sollte zunächst mit verdünnter Schwefelsäure durchgeführt werden. Dabei tritt jedoch sofort eine Aufspaltung des Diäthers in Acrolein und Methanol ein. Auch organische Säuren, wie z.B. verdünnte Essigsäure und Oxalsäure, bewirken eine spontane Aufspaltung in Methanol und Acrolein. Selbst mit destilliertem Wasser konnte beim Erwärmen auf 50° C eine Aufspaltung be=obachtet werden. Eine Wasseranlagerung findet vermutlich statt, je=doch nicht in dem gewünschtem Sinn. Vergl. das folgende Reaktions=schema.

0711

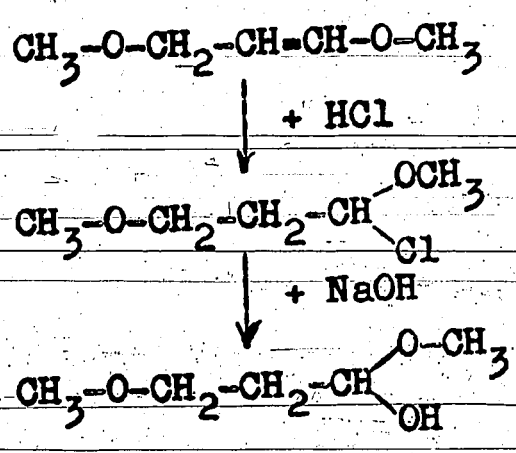


Gegen Alkali erwies sich der Diäther vollkommen beständig. Auch nach mehrstündigem Kochen mit $\frac{n}{2}$ NaOH konnte keine Veränderung beobachtet werden.

3.) Chlorwasserstoffanlagerung an 1,3 Propendioldimethyläther.

In 75 g 1,3 Propendioldimethyläther wurde getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die Reaktion ist so stark exothern, dass sie zeitweise mit Eiswasser gebremst werden musste. Durch Vacuumrektifikation wurden 92 g Chlorwasserstoff-Anlagerungsprodukt = 91 % d.Th. erhalten. Die Konstanten sind: Sdp. 43,5° C bei 11 mm; D^{20}_4 1,1012; n^{20}_D 1,4300. Bei der Verseifung dieses Produktes mit verdünnter Natronlauge wurde festgestellt, dass es sich hierbei um das 1 Chlor-1,3 Dimethoxypropan handelte. Das Chloratom verhält sich also bei der Anlagerung wie die OH-Gruppe und geht nicht wie erwünscht zum mittelständigen, sondern zum endständigen Kohlenstoffatom.

Reaktionsschema:



071

Das bei der Verseifung erhaltene Reaktionsprodukt (Sdp. 54° C bei 21 mm; D_4^{20} 1,0521; n_D^{20} 1,4209) ist vermutlich das Halbacetal des Methoxypropionaldehyds. Beim Ansäuern und gelinden Erwärmen erhält man daraus Acrolein und Alkohol zurück. Gegen Alkali ist dieses Produkt vollkommen beständig. Zusammenfassend ist zu sagen, dass sich die Wasseranlagerung an 1,3 Propendioldialkyläther weder direkt noch mit dem Umweg über die Chlorwasserstoffanlagerung im gewinschten Sinne (d.h. Cl oder OH an das mittlere Kohlenstoffatom) durchführen lässt.

Brendlein

Stichwort: 1,3 Propendioldialkyläther, Herstellung von ....

Verteilung: Herrn Dir.Dr. Roka
" Dir.Dr. v. Retze
Reserve.

Deutsche Gold- und Silber-
Scheideanstalt vormals Roessler
Abt. FORSCHUNG

2523-62

30/9.06

Nr. 2079 /0

Frankfurt a.M., den 2o. Juni 194o.

Lab. org., Dr.Brdl./vt.

LABORATORIUMSBERICHT Nr. 2079 /0.

Thema: Über die"Trennung von Allyl= Propylalkoholgemischen durch Waschdestillation."

Bearbeiter: Dr. Brendlein.

Stichworte: Allylalkohol
Propylalkohol
Waschdestillation

Zusammenfassung

Bei der selektiven katalytischen Hydrierung von Acrolein zur Herstellung von Allylalkohol erhält man ein Gemisch aus Allyl= und Propylalkohol mit ca. 7o bis 8o% Allylalkoholgehalt. Da eine Trennung der beiden Alkohole durch fraktionierte Destillation wegen der unmittelbaren Nachbarschaft ihrer Siedepunkte (Allylalkohol Sdp. 96,6°C bei 76o mm, Propylalkohol 97,4-97,8°C bei 76o mm) nicht möglich ist, wurde auch hier wie schon früher bei Crotyl= Butylalkoholgemischen (vergl. Laborbericht Nr. 2o22/0) mit sehr gutem Erfolg die Waschdestillation bei vermindertem Druck angewandt. Überraschend hierbei war, dass es gelang, den Allylalkohol mit sehr guten Ausbeuten propanolfrei anzureichern, obwohl ein Unterschied der beiden Alkohole hinsichtlich ihrer Wasserlöslichkeit nicht in Erscheinung tritt. Es ist ferner interessant, dass der um o,8 bis 1,2°C höher siedende Propylalkohol (Sdp. azeotr. 87,72°C) vor dem Allylalkohol (Sdp. azeotr. 88-88,2°C) übergeht.

Verteilung: Postzimmer T.C., Dr. Schulenburg, Dr. Wiesler, Dipl.-Ing. Anderson, Prof.Dr.Fuchs Dr. Walter, Dr.Bugge gegen Rückgabe

desgl. (nur Z): Z.S.V. Dr. v. Retze, Patent-Abt. Dir.Dr.Baerwind (leihweise)

071

Das angewandte Allyl= Propylalkoholgemisch mit 7o% Allylalkohol wurde synthetisch aus reinem Allyl= und reinem Propylalkohol zusammengestellt, da zurzeit noch kein katalytisches Produkt aus der Acroleinhydrierung vorlag. Aus bestimmten Gründen sollte aber die Trennungsmöglichkeit der beiden Alkohole zunächst untersucht werden.

In einen 4 L Kupferkolben wurden 3oo g der Allyl= Propylalkoholmischung zusammen mit 4oo g Wasser eingefüllt. Die Destillation wurde bei einem Druck von 175 mm Hg über eine 6o-Böden-Kolonne durchgeführt, die noch durch eine Raschigkolonne von 1,6o m verlängert war. Am Kopf der Raschigkolonne wurde direkt unterhalb des Dephlegmators das auf die Dampftemperatur vorgewärmte Waschwasser eingeführt.

Der Destillationsverlauf geht aus der folgenden Tabelle hervor.

Frakt.-Nr.	Temperatur °C	Waschwasser ccm	Destillatmenge g	% Allylalk. i.Destillat	g Allylalk. i.Destillat	% Allylalk. i.getr.Dest.
1	54,5	96o	87	9,72	8,45	11,7
2	56,o	9oo	65	21,75	14,14	34,3
3	56,8	24o	91	48,8	44,5o	82,3
4	56,5	38o	88	59,3	52,2o	98,6
5	57,o	3oo	95	65,o	61,8o	99,8
6	57-64	o	98	32,7	32,o5	1oo,o
7	64,5	o	98	1,7	1,66	
8	64,8	o	1o1	o,91	o,91	
9	64,8	o	1oo	o,58	o,58	
	64,8	o	99	o,3o	o,3o	
					216,59	

Allylalkoholbilanz.

Die analytisch festgestellte Allylalkoholmenge aus den einzelnen Fraktionen ist um 6,6 g, d.i. 3,1%, grösser als die angewandte Menge. Mit Rücksicht auf die grosse Anzahl der Einzelanalysen ist die Bilanz zufriedenstellend.

Ergebnis.

Fraktion 4-6 darf praktisch als propanolfreier Allylalkohol angesehen werden; das ist 146 g = 69,6 % des vorhandenen Allylalkohols. Ausserdem wurden 44,5 g = 21,2 % (Fraktion 3) als 82,3%iger Allylalkohol erhalten. Der Rest von 9,2 % des vorhandenen Allylalkohols

072

entfällt auf 11,7 bzw. 34,3%iges Produkt. (Vergl. Spalte 7).

Beim Zusammenfassen der Fraktionen 3-6 würde man 190,5 g = 90,8 % des gesamten Allylalkohols als 96,6%iges Produkt erhalten. Die restlichen 3,4 % sind dann Propylalkohol.

Brandlein

072

Deutsche Gold- und Silber-
Scheideanstalt vormals Roessler
Abt. FORSCHUNG

Bru 2523-63
30/9,06

Nr. 2080/0

Frankfurt a.M., den 26.Juni 1940.
Lab. org., Dr.Brdl./vt.

LABORATORIUMSBERICHT Nr. 2080 /0.

Thema: Über die Trennung von Methyl-cyclo-pentenon und Furfurol durch Waschdestillation.

Bearbeiter: Dr. Brendlein.

Stichworte:
Methyl-cyclo-pentenon
Furfurol
Waschdestillation

Zusammenfassung

Aufgrund des bei der Hydrierung des Mombacher Furfurolöls zu Tetrahydrofurfurylalkohol mitanfallenden Methyl-cyclo-pentanols kann mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass die grösste Menge der Verunreinigungen im 85%igen Furfurolöl aus Methyl-cyclo-pentenon besteht(vergl. Laborbericht 1610). Bekanntlich gelang es bisher nicht, reines Furfurol mit befriedigender Ausbeute daraus herzustellen. Die Anwendung der Waschdestillation auf den vorliegenden Fall zeigt, wie aus dem folgenden Versuch zu ersehen ist, dass dadurch eine sehr weitgehende Reinigung des Furfurols zu erzielen ist.

Verteilung: ~~Postzimmer~~ T. L., Dr. Schulenburg, Dr. Wiesler, ~~Dipl.-Ing. Anderson,~~ Prof.Dr.Fuchs
Dr.Bugge, Dr.Gaul, Dr.Walter } gegen Rückgabe

desgl. (nur Z): Z.S.V. Dr. v. Retze, Patent-Abt., Dir.Dr.Baerwind (leihweise)

In einen 4 l Kupferkolben wurden 3oo g frisch destilliertes, 86,5%iges Furfurolöl zusammen mit ca. 4oo g Wasser eingefüllt. Die Destillation wurde bei einem Druck von 15o mm Hg über eine 6o-Böden-Kolonne mit Raschig-Kolonnen-Aufsatz von 1,6o m Länge durchgeführt. Das zur Waschung benötigte Frischwasser wurde am Kopf der Raschig-Kolonne direkt unterhalb des Dephlegmators mit einer Temperatur von ca. 55°C eingeführt. Das in der Vorlage neben dem übergegangenen Öl sich abscheidende Wasser wurde direkt in die Böden-Kolonne zurückgegeben. Der Destillationsverlauf geht aus der folgenden Tabelle hervor.

Frakt.-Nr.	Temperatur °C	Waschwasser	Destillatmenge g	% Furf. i.Dest.	Dichte v. Dest. D_4^{20}	% Furf.i. getr.Dest.	Dichte v. getr.Dest D_4^{20}
1	59	95o	34,5	43,6	1,o376	43,8	1,o324
2	59,5	136o	37,o	86,o	1,1294	91,2	1,1354
3	6o	62o	48,o	93,o	1,1463	98,5	1,153o
4	6o	1oo	51,o	91,7	1,1422	95,5	1,1484
5	6o	o	57,o	88,8	1,1391	91,8	1,1462
6	6o	o	51,o	84,8	1,1327	9o,6	1,1396
7	6o	o	3	-	-	-	-

Alle Furfuroldaten wurden gravimetrisch mit Barbitursäure bestimmt.

Der Erfolg der Destillation ist hauptsächlich aus Spalte 7 ersichtlich. Fraktion 3 ist nahezu reines Furfurol, während der Furfurolgehalt in den Fraktionen 4-6 wieder langsam abnimmt. Diese Abnahme dürfte sich aber bei einem neuen Versuch mit grosser Wahrscheinlichkeit bis gegen Ende der Destillation dadurch vermeiden lassen, dass auch die Fraktionen 4-6 noch mit Frischwasser gewaschen werden. Die Annahme, dass in den Fraktionen 4-6 ebenfalls 3-Methylfurfurol vorhanden ist und den niedrigen Furfurolgehalt mitbedingt, ist wenig wahrscheinlich, da 3-Methylfurfurol bei der Waschdestillation vermutlich vor dem Furfurol übergehen würde. Wenn tatsächlich 3-Methylfurfurol vorhanden ist, (5-Methylfurfurol scheidet wegen seines hohen Siedepunktes aus) dann müsste es in den Fraktionen 1 und 2 neben dem Methyl-cyclo-pentenon gesucht werden. Die Verunreinigungen von Fraktion 4 bis 6 dürften auf andere, bisher nicht bekannte Stoffe zurückzuführen sein.

Eine quantitative Aufstellung hinsichtlich der Ausbeute an hochprozentigem Furfurol ist bei diesem orientierenden Versuch nicht angebracht. Es ist aber vorauszusehen, dass die Ausbeute an hochprozentigem Furfurol nicht ungünstig ausfallen wird, wenn, wie oben schon erwähnt, die Fraktionen 3-6 ebenfalls intensiver gewaschen werden. Leider können die Versuche gegenwärtig nicht fortgesetzt werden.

2523-64
30/9.06

Deutsche Gold- und Silber-
Scheideanstalt vormals Roessler
Abt. FORSCHUNG

Nr. 2022/0.
Frankfurt a. M., den 8. April 1940.
Lab. org. Dr.Brd./Rk.

LABORATORIUMSBERICHT Nr. 2022 / 0.

Thema: Über die Trennung von Crotyl- Butylalkoholgemischen durch Waschdestillation.

Bearbeiter: Dr. B r e n d l e i n .

Stichworte: Crotylalkohol, Trennung von Butylalkohol mittels Waschdestillation
Butylalkohol, Trennung von Crotylalkohol mittels Waschdestillation
Trennung von Crotyl-Butylalkoholgemischen durch Waschdestillation.
Waschdestillation, angewandt zur Trennung von Crotyl-Butylalkoholgemischen.

Zusammenfassung

Bei der Herstellung von Crotylalkohol durch selektive katalytische Hydrierung von Crotonaldehyd fällt ein Gemisch aus Crotyl- und Butylalkohol an mit ca. 30 % Butylalkohol. Die Trennung eines solchen Gemisches durch fraktionierte Destillation erschien zunächst ziemlich aussichtslos, da in der Literatur als Siedepunkt für Crotylalkohol meist 117 - 118° C und für Butylalkohol 117° C angegeben wird. Überhaupt stimmen die beiden Alkohole in ihren physikalischen Daten weitgehend überein. Eine geringe Abweichung voneinander zeigt sich jedoch hinsichtlich ihrer Wasserlöslichkeit. Diese beträgt beim Crotylalkohol 17 % und beim Butylalkohol 9 %. Unter Ausnützung dieses geringen Unterschiedes gelang es, wie die folgenden Versuche zeigen, den Crotylalkohol durch Waschdestillation rein herzustellen. Es stellte sich dabei heraus, dass der reine Crotylalkohol nicht, wie in der Literatur meist angegeben, bei 117 - 118° C, sondern erst bei 121 - 122° C siedet. (Sdp. korr. 121,7 - 122° C bei 731,2 mm).

Verteilung: Postzimmer T. L., Dr. Schulenburg, Dr. Wiesler, Dipl.-Ing. Anderson, Prof.Dr. Fuchs, Dr. Bugge g.R.

desgl. (nur Z): Z.S.V. Dr. v. Retze, Patent-Abt.

0721

Versuch 1:

Es sollte hierbei zunächst festgestellt werden, ob durch Destillation bei gleichzeitigem Waschen des übergehenden Dampfgemisches der leichter lösliche Crotylalkohol angereichert werden kann.

In einen Destillationskolben von 1,5 l Inhalt wurden 200 g Crotyl-Butylalkoholgemisch mit 47,7 % Crotylalkohol zusammen mit 300 g Wasser eingefüllt. Die Destillation wurde bei einem Druck von 150 mm Quecksilber und 56 - 58° C über eine 1,40 m lange Raschig-Kolonne durchgeführt, die von oben her mit Frischwasser berieselt wurde (Füllung mit 8 mm Glasringen). Es wurden annähernd gleiche Destillatmengen abgenommen und die beiden entstandenen Schichten voneinander getrennt.

Frakt. Nr.	Destillatmenge g	Waschwasser ccm	alkohol. Anteil g	wässr. Anteil g	% Crotylalkohol im: alkohol. Anteil	Wasser
1	87	95	57	30	23,35	4,39
2	82	95	51,5	30,5	29,14	5,99
3	90	130	56	34	28,49	5,72
4	87	140	54,5	32,5	33,58	7,15
5	77	300	36	41	51,83	14,08

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist es möglich, auf diese Weise eine Anreicherung des Crotylalkohols zu erzielen. Die Prozentangaben von Spalte 6 beziehen sich auf nassen Alkohol, wie er als obere Schicht vom Destillat abgetrennt wurde. Um eine Vergleichsmöglichkeit mit dem Ausgangsprodukt zu erhalten, wurde die alkoholische Schicht von Fraktion 5 getrocknet und dann nochmals analysiert. Im getrockneten Produkt betrug der Crotylalkohol 78,17 %. Der Zulauf des Waschwassers war bei diesem Versuch ungünstig gewählt. Bei intentiverem Waschen, besonders während der ersten Fraktionen, lässt sich hierin der Crotylalkohol zugunsten der letzten Fraktionen zurückdrängen. (Vgl. Versuch 2).

072

Versuch 2:
Die Apparatur war dieselbe wie bei Versuch 1. Angewandt wurden hierbei die alkoholischen Anteile der Fraktionen 1-4 von Versuch 1, d.i. 188 g nasses Alkoholgemisch mit 28,55 % Crotylalkoholgehalt und 200 g Wasser. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2:

Frakt. Nr.	Destillat=menge g	Waschwas=ser ccm	alkohol. Anteil g	wässr. Anteil g	% Crotylalkohol im alkoholischen Anteil
1	86	450	54	32	14,2
2	86	130	54	32	19,1
3	54	0	47	47	44,7

Es wurden also ca. 25 % des 28,55 %igen nassen Alkohols auf 44,7 %igen nassen Crotylalkohol angereichert.

Versuch 3 :
In diesem Versuch wurde anstatt der 1,40 m langen Raschig-Kolonne von den Versuchen 1 und 2 eine Böden-Kolonne mit 40 Böden angewandt. Der Waschwassereinlauf war am 34. Boden angebracht.

Es wurden angewandt:
284 g Crotyl- Butylalkoholgemisch mit 47,8 % Crotylalkoholgehalt.
400 g Wasser.

Als Destillationsblase diente ein 4 l Kupferkolben. Wie bei den beiden vorhergehenden Versuchen wurde bei 150 mm Hg und 56-57° C gearbeitet. (Destillationsergebnis s. Tabelle 3).

Crotylalkohol-Bilanz:
In der angewandten Ausgangsmischung der beiden Alkohole waren 47,8 % = 135,7 g Crotylalkohol vorhanden.

072

In den einzelnen Fraktionen wurden analytisch festgestellt:

alkoholische Schichten	114,52 g
wässrige Schichten	23,12 g
	137,64 g

Im Hinblick auf die zahlreichen Analysen und der dadurch bedingten Fehlermöglichkeiten ist die Crotylalkohol-Bilanz mit einem Unterschied von + 1,4 %(festgestellt durch Analysen der einzelnen Fraktionen) gegenüber der tatsächlich angewandten Menge sehr gut.

Aus Tabelle 3 geht hervor, dass sich mit geeigneten Apparaturen Crotylalkohol mit einer Mischung von Butylalkohol nahezu rein herstellen lässt. Der Crotylalkoholgehalt in den nassen alkoholischen Schichten nimmt mit den Fraktionen zunächst langsam, dann stärker bis zu einem Maximum zu (vgl. Spalte 6) und fällt dann wieder ab. Die Abnahme nach dem Maximum hängt damit zusammen, dass der nun nahezu reine Crotylalkohol mit mehr Wasser übergeht, als die an Butylalkohol reicheren vorhergehenden Fraktionen. Die tatsächliche Zunahme des Crotylalkoholgehaltes ist besser aus Spalte 8 zu ersehen. Auch in den wässrigen Anteilen der einzelnen Fraktionen ist gemäss der besseren Wasserlöslichkeit des Crotylalkohols besonders in den Fraktionen 5 und 6 eine Zunahme des letzteren zu verzeichnen (Spalte 7). Die Fraktionen 7, 8 und der Rückstand zeigen schließlich die gute Trennbarkeit auch der letzten Spuren des Crotylalkohols vom Wasser.

Das Trennungsergebnis ist im folgenden nochmals übersichtlich zusammengestellt:

Von 284 g Alkoholgemisch mit 47,8 % = 135,7 g Crotylalkohol wurden erhalten:

21,79 g Crotylalkohol=16,05 % d. vorh. als ca. 14-15 %iges Produkt.
16,98 g " " =12,46 % " " als ca. 40 %iges "
36,55 g " " =26,95 % " " als 83,4 %iges "
39,20 g " " =28,90 % " " als 97,5 %iges "
23,12 g " " =17,05 % in d. wässrigen Anteilen gelöst.

072

Von dem im Wasser gelösten 23,12 g Crotylalkohol wird mehr als die Hälfte vom wässrigen Anteil der Fraktion 6 geliefert; durch Abtrennen vom Wasser wäre daraus mindestens 97,5 %iges Produkt zu erhalten, sodass unter Hinzurechnung dieser Menge (12,1 g) die Ausbeute an 97,5 %igem Produkt auf 38,4 % des angewandten Crotylalkohols ansteigt.

Versuch 4 :

Bei diesem Versuch wurde als Wasch-Kolonne die im Versuch 3 verwandte 40-Böden-Kolonne zusammen mit der in den Versuchen 1 und 2 verwandten 1,40 m langen Raschig-Kolonne angewandt. Die gesamte Waschhöhe betrug 4,40 m. Der Wassereinlauf war am Kopf der Raschig-Kolonne angebracht.

Angewandt wurden:

295 g Crotyl-Butylalkoholgemisch mit 68,56 % Crotylalkohol.

400 g Wasser.

Die Destillationsbedingungen waren wie vorher 150 mm Hg und 56-57° C. Als Destillationsblase wurde, wie bei Versuch 3, ein 4 l Kupfer-Kolben verwandt. (Destillationsergebnis s. Tabelle 4).

Crotylalkohol-Bilanz:

Im angewandten Alkohol-Gemisch von 295 g waren 68,56 % = 202 g Crotylalkohol vorhanden.

Analytisch wurde bestimmt:

in den alkoholischen Schichten	166,50 g
in den wässrigen Schichten	37,89 g
	204,39 g

Auch hier ist die Übereinstimmung mit einem Unterschied von 1,2 % sehr gut.

Vergleicht man das Destillationsergebnis mit dem von Versuch 3, so ist zunächst eine wesentliche Verbesserung festzustellen. Die Anfangsfraktionen enthalten hier trotz des grösseren Crotylalkoholgehalts im Ausgangsprodukt bedeutend weniger Crotylalkohol, der zugunsten der späteren Fraktionen in der Blase zurückgehalten wird. Die Gründe dafür sind:

072

1. Die bessere Waschwirkung, die durch Kombination der Böden-Kolonne mit der Raschig-Kolonne erzielt wird.

2. Der Mehrverbrauch an Waschwasser.

Trennungsergebnis.
Von 295 g Alkoholgemisch mit 68,56 % = 202 g Crotylalkohol wurden erhalten:

10,9 g Crotylalkohol= 5,4 % d. vorh. als 11 %iges Produkt.
19,4 g " " = 9,61 % " " " ca. 45 %iges "
43,5 g " " =21,55 % " " " 94,79 %iges "
93,7 g " " =46,4 % " " " 100 %iges "
37,89 g " " =18,7 % in d. wässrigen Anteilen gelöst.

Von den im Wasser gelösten 37,89 g (18,7 %) entfallen 27,32 g allein auf die Fraktionen 5-7, sind also nach der Abtrennung vom Wasser zum reinen Crotylalkohol hinzuzurechnen. Dadurch erhöht sich die Ausbeute an 100 %igem Produkt auf 60 % des vorhandenen Crotylalkohols, und der in den wässrigen Anteilen noch enthaltene nicht reine Crotylalkohol würde dann 5,1 % betragen. Bei der technischen Durchführung würde man aber ohnehin die wässrigen Schichten der ersten Fraktionen (im vorliegenden Falle z.B. bis zur Fraktion 4) in die Kolonne zurückleiten, sodass die jetzt noch verbliebenen 5,1 % vollkommen verschwänden zugunsten einer weiteren Ausbeutesteigerung des konzentrierten Produktes.

In der Praxis wird es in den meisten Fällen nicht darauf ankommen, auch die allerletzten Reste Butanol zu entfernen. Würde man sich z.B. bei diesem Versuch mit einem 98,8 %igen Crotylalkohol (1,2 % Butanol) begnügt haben, indem man Fraktion 4 noch mit einbezieht, so wären durch einmalige Fraktionierung 81,5 % des vorhandenen Crotylalkohols von 68,56 % auf 98,8 % angereichert worden.

Der reine Crotylalkohol wurde getrocknet und destilliert, wobei sich sein Siedepunkt zu121,7 - 122° C korr. bei 131,2 mm ergab. Nur von W.G. Joung und F.S. Crossley C 38 I 1218, die Crotylalkohol durch Reduktion von Crotonaldehyd mit Aluminiumisopropylat erhalten haben, wird als Siedepunkt ebenfalls 121 - 122° C angegeben.

Anlagen: 2 Tabellen.

Brendlein

073

Tabelle 3:

Frakt. Nr.	Destillat=menge	Wasch=wasser	Alkohol. Anteil	Wässriger Anteil	% Crotylalkohol im: alkohol. Anteil	Wasser	% Crotyla. im getr. Alkohol	Crotylalkohol im Alk.	Wasser
	g	ccm	g	g				g	g
1	85	350	53	32	13,17	2,58		6,98	0,83
2	91	370	56	35	11,62	2,25	14,85	6,52	0,79
3	90	320	56	34	14,80	2,42		8,29	0,83
4	90	340	56	34	30,33	7,17		16,98	2,44
5	92	390	59	33	61,95	15,25	83,4	36,55	5,05
6	112	0	68	44	57,68	27,6	97,5	39,20	12,10
7	98,5	0			0	0,9			0,89
8	100	0			0	0,2			0,20
Rückstand					0	0		114,52	23,12

T a b e l l e 4 :

Frakt. Nr.	Destillat=menge g	Wasch=wasser ccm	Alkohol. Anteil g	Wässriger Anteil g	% Crotylalkohol im: alkohol. Anteil	Wasser	% Crotyla. im getr. Alkohol	Crotylalkohol im: Alk. g	Wasser g
1	83	650	56	27	9,12	1,83	11,0	5,10	0,49
2	84	570	53	31	10,95	2,28		5,80	0,71
3	82	400	54	28	35,9	7,54		19,40	2,11
4	87	400	64	23	68,0	18,75	94,79	43,50	4,32
5	87	180	60	27	55,1	22,80		33,0	6,16
6	88	0	60	28	54,7	25,85	100	32,80	7,24
7	101	0	51	50	52,8	27,85		26,90	13,92
8	97	0	0	97	0	1,90		0	1,84
9	96	0	0	96	0	0,77		0	0,74
10	97	0	0	97	0	0,37		0	0,36
Rückstand					0	0		0	0
								166,50	37,89

2523-65
30/9.06

Deutsche Gold- und Silber-
Scheideanstalt vormals Roessler
Abt. FORSCHUNG

Nr. 2031/0.

Frankfurt a. M., den 23. April 1940
Lab. org. Dr.Brdl./Rk.

LABORATORIUMSBERICHT Nr. 2031 / 0.

Thema: Härtung von Rinderklauenöl.

Bearbeiter: Dr. B r e n d l e i n .
Stichworte: Härtung von Rinderklauenöl.
Rinderklauenöl, Härtung von ...
Fetthärtung, Härtung von Rinderklauenöl.

Zusammenfassung

Für pharmazeutische Zwecke sollte Rinderklauenöl durch Anlagerung von Wasserstoff in feste, fettartige Produkte umgewandelt werden. Ein Teil des Rohproduktes sollte nach der Härtung einen Stockpunkt von 30 - 33° C, ein anderer Teil einen solchen von 40° C haben. Die Härtung wurde mit Raney-Nickel als Katalysator bei 140 - 150° C unter Wasserstoffdruck durchgeführt. Es wurden zwei gehärtete Produkte von je ca. 1,5 kg mit einem Stockpunkt von 33° C und 41,5° C hergestellt. Bei Vorversuchen, die zur Feststellung der dazu erforderlichen Menge Wasserstoff dienten, wurden drei Produkte (je ca. 150 g) mit Stockpunkten von 55,5° C, 47° C und 27,7° C erhalten.

Verteilung: Postzimmer T. L., Dr. Schulenburg, Dr. Wiesler, Dipl.-Ing. Anderson, Prof.Dr. Fuchs,
Dr. Bugge g.R., Dr. Brendlein

desgl. (nur Z): Z.S.V. Dr. v. Retze, Patent-Abt.

073

Ausgangsprodukt.
Das für die Härtung verwandte Rinderklauenöl war ein braunes, dickflüssiges Öl mit starkem, nicht angenehmen Geruch. D_4^{20} 0,911.

Vorversuche.
Zur Ermittlung der Wasserstoffmengen, die erforderlich sind, um Stockpunkte von der gewünschten Höhe zu erhalten, wurden drei Versuche mit je 150 g Ausgangsprodukt in einem Schüttelautoklaven aus V_2A-Stahl (450 ccm Inhalt) mit wechselnden Mengen Wasserstoff unter Druck hydriert. Als Katalysator wurde, wie schon erwähnt, Raney-Nickel verwandt.

Vorversuch 1:
Bei diesem Versuch wurde zunächst festgestellt, dass für 150 g Rinderklauenöl 7,35 l Wasserstoff, umgerechnet auf 20° C und 760 mm Hg, erforderlich sind, um das Ausgangsmaterial vollkommen auszuhydrieren. Der Reaktionsdruck lag zwischen 10 und 15 at, d.h. es wurde immer wieder auf 15 at aufgedrückt, so oft der Druck in Folge der Hydrierung auf 10 at abgesunken war. Dabei wurde als Reaktionsprodukt ein festes Fett mit einem Stockpunkt von 55,5° C erhalten.

Vorversuch 2:
Bei diesem Versuch wurden 70,4 % (= 5,17 l Wasserstoff bei 20° C und 760 mm Hg) der Wasserstoffmenge angewandt, die zur vollkommenen Hydrierung erforderlich wäre. Da der gesamte Wasserstoff zu Beginn der Hydrierung zugegeben wurde, berechnete sich der Anfangsdruck zu 18 at. Beim Erhitzen auf 150° C nahm der Druck nach anfänglichem Steigen rasch ab und blieb bei etwa 2 at stehen. Der Autoklav wurde nun auf 70 - 80° C abkühlen lassen und das noch flüssige Reaktionsprodukt (ohne) vom Katalysator abfiltriert. Das Reaktionsprodukt hatte Erstarrungspunkt von 47° C.

Vorversuch 3:
31,2 % des zur vollkommenen Hydrierung erforderlichen Wasserstoffs wurde angewandt. Dadurch berechnete sich der Anfangsdruck zu 8 at. Wie bei Versuch 2 ging die Hydrierung rasch vor sich. Das er-

haltene Reaktionsprodukt hatte einen Stockpunkt von 27,7° C.

Der unangenehme Geruch des Ausgangsproduktes war bei allen drei Reaktionsprodukten verschwunden. Das gehärtete Produkt von Versuch 1 erinnerte geruchlich stark an Rindertalg. Die Produkte von den Versuchen 2 und 3 (besonders von Versuch 3) hatten einen milden, angenehmen Geruch.

In dem beiliegenden Kurvenblatt sind die Ergebnisse der Versuche 1-3 graphisch zusammengestellt. Daraus ergibt sich durch Interpolation für die gewünschten Stockpunkte von 33° C und 40° C eine Wasserstoffmenge von 38 % bezw. 52,5 %, bezogen auf die zur vollkommenen Aushydrierung erforderliche Menge.

Zur Herstellung der gewünschten Menge der gehärteten Produkte mit den Stockpunkten 33 und 40° C wurde ein mit Kupfer ausgeschlagener Rührautoklav von 4,2 l Inhalt verwandt.

Versuch I:

Angewandt: 1687 g Rinderklauenöl.

Für einen Stockpunkt von 32° C berechnet sich der dafür erforderliche Wasserstoff nach der beigefügten Kurve zu 38 % der gesamten, zur Aushydrierung erforderlichen Menge, d.s. 31,6 l bei 20° C und 760 mm Hg oder 13,45 at Anfangsdruck. Als Katalysator wurden ca. 50 g Raney-Nickel zugegeben.

Reaktionsverlauf:

Zeit	Temp. °C	Druck at	Diff. at	Zeit	Temp. °C	Druck at	Diff. at
0	20	13,5	-	3	148	8,4	- 1,0
15	36	13,8	+ 0,3	15	150	7,5	- 0,9
30	55	14,1	+ 0,3	30	150	6,5	- 1,0
45	79	14,0	- 0,1	45	149	5,9	- 0,6
1	93	14,2	+ 0,2	4	149	5,3	- 0,6
15	108	13,9	- 0,3	15	148	5,0 x)	- 0,3
30	116	13,2	- 0,7	30	150	8,7	- 1,3
45	124	12,6	- 0,6	45	150	7,6	- 1,1
2	135	12,2	- 0,4	5	150	6,4	- 1,2
15	143	11,4	- 0,8	15	149	5,8	- 0,6
30	144	10,6	- 0,8	30	149	5,2	- 0,6
45	144	9,4	- 1,2	45	150	5,0	- 0,2

x) Um die Reaktion schneller zu beendigen, wurde hier, anstatt von 5 at auf 0 at zu hydrieren, nochmals auf 10 at aufgedrückt und dann bei 5 at abgestellt.

0731

Das erhaltene Produkt hatte einen Erstarrungspunkt von 33° C.

Versuch II:

Angewandt: 1693 g Rinderklauenöl.

Für einen Stockpunkt von 40° C berechnet sich aus der Kurve der dazu erforderliche Wasserstoff zu 43,6 l bei 20° und 760 mm Hg oder 18,6 at Anfangsdruck. Der Katalysator von Versuch I wurde nochmals verwandt und ausserdem noch ca. 20 g ungebrauchtes Raney-Nickel hinzugegeben.

Reaktionsverlauf:

Zeit	Temp. °C	Druck at	Diff. at	Zeit	Temp. °C	Druck at	Diff. at
0	22	18,6	-	15	150	10,0	- 1,6
15	40	19,7	+ 1,3	30	"	8,8	- 1,2
30	60	20,4	+ 0,7	45	"	7,8	- 1,0
45	82	21,2	+ 0,8	4	"	6,8	- 1,0
1	96	21,2	0,0	15	"	6,3	- 0,5
15	105	21,1	- 0,1	30	"	5,4	- 0,7
30				45	"	5,0 x)	- 0,4
45	115	19,4	- 1,7	5	"	8,9	- 1,4
2	130	17,9	- 1,5	15	"	7,9	- 1,0
15	141	16,7	- 1,2	30	"	7,2	- 0,7
30	149	15,1	- 1,6	45	"	6,2	- 1,0
45	150	13,1	- 2,0	6	"	5,5	- 0,7
3	150	11,6	- 1,5	15	"	5,0	- 0,5

x) Wie bei Versuch I nochmals auf 10 at aufgedrückt.

Das Reaktionsprodukt hatte einen Erstarrungspunkt von 41,5° C.

Der Rührautoklav, der früher zur Hydrierung von Holzteer und ähnlichen Produkten verwandt worden war, hatte den daher stammenden Geruch noch nicht ganz abgegeben; auch Auskochen mit Wasser und Methanol hatte nicht den gewünschten Erfolg, da die geringen Mengen von Teerprodukten hauptsächlich zwischen der Kupferauskleidung und dem Eisenautoklaven sitzen. Infolgedessen hatten auch die gehärteten Produkte von Versuch I und II diesen Geruch angenommen, der aber weitgehend durch eine Nachbehandlung mit A-Kohle entfernt werden konnte.

Brandstein.

0731

Frankfurt/Main, den 25. April 194

N a c h t r a g zu Laborbericht Nr. 2031 / 0.

Wie sich später herausstellte, war die Behandlung der gehärteten Produkte mit A-Kohle für die gewünschten Zwecke nicht ausreichend. Der Holzteergeruch kam nach einiger Zeit wieder zum Vorschein, sodass die Versuche in einem einwandfreien Autoklaven wiederholt werden sollen.

Brendlein

073

Bericht Nr. 2051 / 0.

Siedepunkte

50

40

30

20

1

2, 3 = Vorversuch

2

3

% H_2

(100 % = aushydri

150 g Rinderklaue

20°

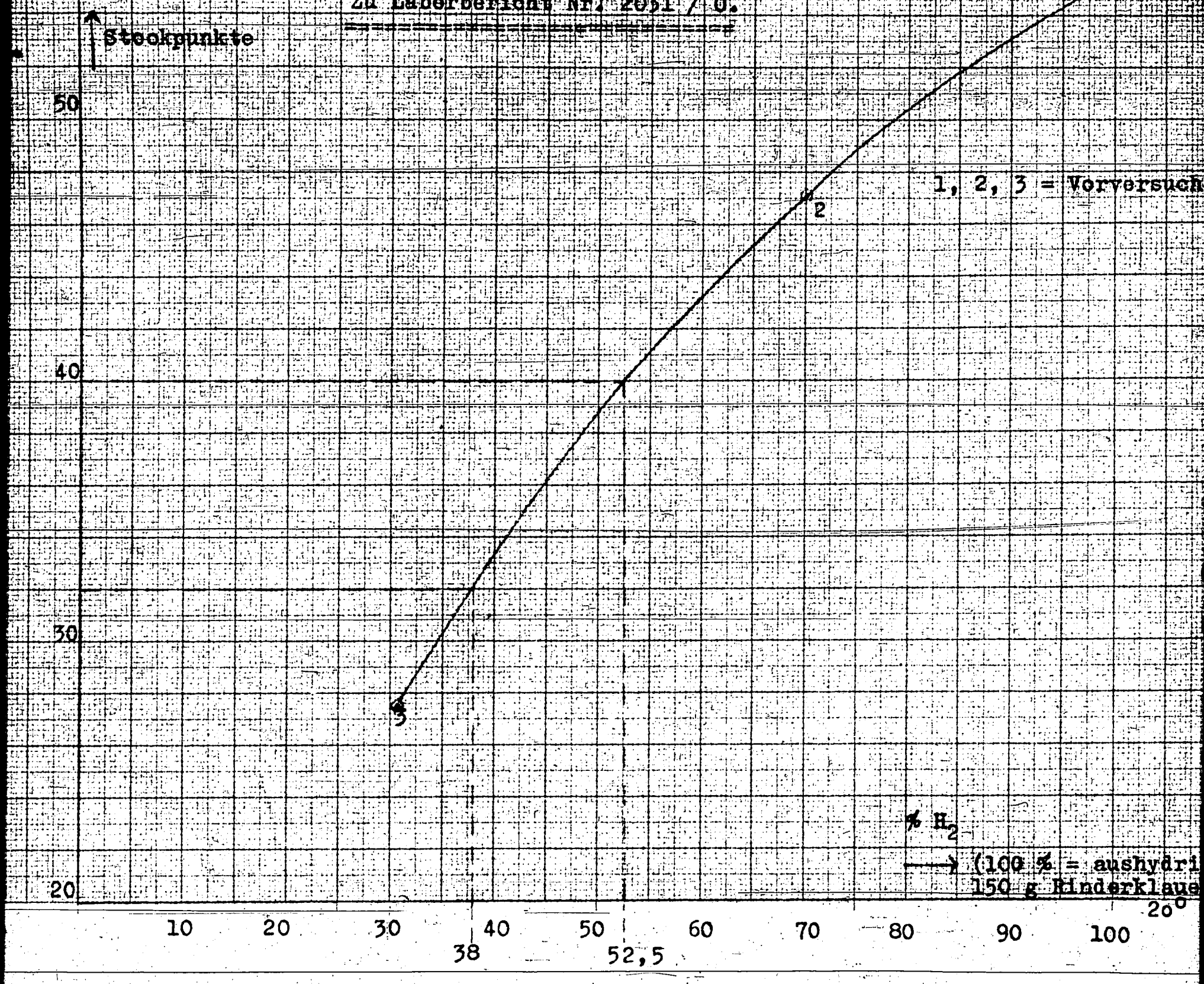
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

38 52,5

0731

RETAKE

Zu Laborbericht Nr. 2031 / 0.



0731

H. Dr. Brendlein 2523-66 30/9.06

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler
Abt. FORSCHUNG

Nr. 2084 /0.

Frankfurt a. M., den 29. Juni 1940.
Lab. org., Dr.Brdl./vt.

LABORATORIUMSBERICHT Nr. 2084 /0.

Thema: Über die Trennung von Isopropylalkohol und tert. Butylalkohol durch Waschdestillation unter Anwendung von Wasser und Benzol als Waschmittel.

Bearbeiter: Dr. Brendlein.

Stichworte: Isopropylalkohol
Butylalkohol, tert.
Waschdestillation

Zusammenfassung

Gemische aus Isopropylalkohol (Sdp. 82,44°C) und tert. Butylalkohol (Sdp. 82,55°C) lassen sich sowohl mit Wasser als auch mit anderen Waschmitteln - im vorliegenden Fall wurde noch Benzol untersucht - gut durch Waschdestillation trennen. Es ist bemerkenswert, dass bei Anwendung von Wasser zunächst tert. Butylalkohol und gegen Ende der Destillation Isopropylalkohol übergeht, während die Verhältnisse bei Benzol als Waschmittel gerade umgekehrt liegen. Unter Berücksichtigung der bisher durchgeführten Versuche zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen mittels Waschdestillation (vergl. Laborberichte Nr. 2022 /0; 2079 /0; 2080 /0) lässt sich wohl das Folgende verallgemeinern:

Werden schwer trennbare Flüssigkeitsgemische d.h. solche mit gleichem, oder nah benachbartem Siedepunkt, mit einem beliebigen Waschmittel der Waschdestillation unterworfen, so geht diejenige Komponente, die mit dem Waschmittel den

Verteilung: Postzimmer T. L., Dr. Schulenburg, Dr. Wiesler, Dipl.-Ing. Anderson, Prof.Dr.Fuchs, Patentabteilung) gegen Rückgabe.
Dr.Bugge)

desgl. (nur Z): Z.S.V. Dr. v. Retze, Patent-Abt. Dir.Dr.Baerwind gegen Rückgabe.

074

niedrigeren azeotropen Siedepunkt hat, zunächst über, ohne Rücksicht auf den normalen Siedepunkt. Überraschenderweise ist hierbei eine Trennung gut möglich, auch wenn die azeotropen Siedepunkte nur um wenige Zentel Grad Celsius voneinander liegen wie z.B. beim Allyl- und Propylalkohol oder beim Isopropyl- und tert. Butylalkohol. Bei der Trennung fährt man im allgemeinen günstiger, wenn diejenige Komponente, die den geringeren Anteil am Gemisch hat, zuerst übergeht. Diese günstigen Verhältnisse kann man, wie am Beispiel Isopropyl-und tert. Butylalkohol gezeigt wurde, auch in anderen Fällen durch geeignete Wahl des Waschmittels weitgehend realisieren.

Der besseren Übersicht wegen seien hier zunächst die physikalischen Daten der beiden Alkohole zusammengestellt.

	Isopropylalkohol	tert. Butylalkohol
Siedepunkt °C:	82,44	82,55
Siedep.az.m.H_2O:	8o,37	79,91
Sdp.az.m.Benzol:	71,91	73,95
Dichte D^{25}_4:	o,7839	o,782o
Brechungsexponent: n^{25}_D:	1,3751	1,386o
Destillationsverhältnis mit Wasser:	87,9o %	88,24 %
Destillationsverhältnis mit Benzol:	33,3 %	36,6 %
Wasserlöslichkeit:	∞	∞

Wie bei früheren Versuchen wurde als Destillationsblase ein 4 l Kupferkolben angewandt. Die Destillationskolonne war eine kupferne 6o-Böden-Kolonne, die noch einen Raschigaufsatz von 1,6o m trug. Das Waschmittel wurde vorgewärmt und am Kopf der Raschigkolonne aufgegeben.

074

1.) Versuch mit Wasser als Waschmittel:

Es wurden 2oo g einer Alkoholmischung mit 5o% Isopropyl- und tert.Butylalkohol zusammen mit 3oo g Wasser in die Destillationsblase eingefüllt.

Destillation bei 3oo mm Hg-Druck.

T a b e l l e 1.

Frakt.-Nr.	Temperatur °C	Waschwasser ccm	Destillatmenge g	n_D^{25} d.getr. Frakt.	n.Brechungsexp. berechnet % Isopropalk.	% t.Butylalk.
1	59	61o	4o	1,3842	16,5	83,5
2	59,5	45o	41	1,386o		
3	59,5	33o	42	1,3831		
4	59,5	58o	43	1,38o1		
5	59,5	o	44	1,3773		
6	59,5-75	o	46	1,3778	75,2	24,8
7	75	o	52			

Die Identifizierung des Isopropylalkohols und des tert.Butylalkohols wurde hier ebenso wie im folgenden Benzolwaschversuch aufgrund der Brechungsexponenten durchgeführt. Ursprünglich war vorgesehen, nach einer von E.Baer (Zs.f.anal.Chem. 92; 44 1933) beschriebenen Methode, den Isopropylalkohol zu Aceton zu oxydieren, und dieses mit Hydroxylaminsulfat quantitativ zu bestimmen. Aus Zeitmangel musste jedoch darauf verzichtet werden. Wenn also die in den Spalten 6 und 7 angegebenen Prozentgehalte keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit erheben können, so ist das Ergebnis des Versuches aus den Bestimmungen der Brechungsexponenten der einzelnen Fraktionen doch einwandfrei gesichert. Der tert. Butylalkohol geht in den ersten Fraktionen über, während der Isopropylalkohol in den letzten Fraktionen angereichert wird. Durch nochmalige Anwendung der Waschdestillation kann man leicht eine Reindarstellung der einzelnen Komponente erzielen.

0741

2.) Versuch mit Benzol als Waschmittel:

Es wurden 2oo g einer Mischung aus Isopropyl- und tert. Butylalkohol mit einem Gehalt von 7o% Butylalkohol zusammen mit 3oo g Benzol in die Destillationsblase eingefüllt.

Destillation bei 325 mm Hg-Druck:

T a b e l l e 2.

Frakt.-Nr.	Temperatur °C	Waschbenzol ccm	Destillatmenge ccm	B e m e r k u n g
1	32	7oo	7o	Die Destillation musste nach der 3. Fraktion abgebrochen werden, da die Gummiverbindungen an der Apparatur durch das Benzol zerstört waren.
2	32	8oo	7o	
3	32	6oo	7o	

Zur Aufarbeitung wurden die Benzolfraktionen mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, die wässrigen Auszüge destilliert und mit Pottasche daraus der alkoholische Anteil abgeschieden und getrocknet. Die getrockneten Alkohole wurden nochmals destilliert und in den zwischen 81 und 82,5°C übergehenden Destillaten die Brechungsexponenten bestimmt.

T a b e l l e 3.

Frakt.-Nr.	Brechungsexponent n_D^{25}	
1	1,3765	entspricht ca.89% Isopropylalkohol
2	1,3778	
3	1,3789	

Aus diesen Werten geht hervor, dass bei der Waschung eines Alkoholgemisches aus Isopropyl- und tert. Butylalkohol mit Benzol zunächst der Isopropylalkohol übergeht, während der tert. Butylalkohol in den letzten Fraktionen angereichert wird. Im Vergleich zur Waschung mit Wasser liegen die Verhältnisse hier gerade umgekehrt.

Brandlin

074

K Dr. Brendlein 2523-67
30/9.06

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler
Abt. FORSCHUNG

Nr. 2131/0.

Frankfurt a.M., den 14. Sept. 1940.

Lab. org., Dr.Brdl./vt.

LABORATORIUMSBERICHT Nr. 2131/0.

Thema: Die Trennung von Essigsäure-Ameisensäuregemischen mit Toluol als Zusatzflüssigkeit.

Bearbeiter: Dr. Brendlein.

Stichworte: Essigsäure
Waschdestillation
Rohessigsäure
Kühlerwasser
Ameisensäure

Zusammenfassung

Im Anschluss an die Versuche über die Trennung von Flüssigkeitsgemischen durch Waschdestillation (vergl.Laborberichte Nr. 2022/0, 2079/0, 2080/0, 2084/0) wurde im Folgenden auch das Gemisch Essigsäure-Ameisensäure mit Toluol als Waschmittel untersucht. Ein Trennungsverfahren, das allein auf der Destillation beruht, würde z.B. bei der Aufarbeitung des Rohessigs einen erheblichen Fortschritt bedeuten. Erstens könnte die Ameisensäure, die gegenwärtig in der sogenannten Schwefelsäurepassage zerstört wird, (DRP. 305 559 Hiag) gewonnen werden, und zweitens würden die Kosten für Schwefelsäure und der durch sie bedingte Apparaturverschleiss fortfallen.

Die Versuche ergaben, dass wasserfreie Gemische aus Essigsäure-Ameisensäure mit Erfolg bei Verwendung von Toluol als Waschflüssigkeit getrennt werden können. So konnte

Verteilung: Postzimmer T. L., Dr. Schulenburg, Dr. Wiesler, Dipl.-Ing. Anderson, Prof.Dr.Fuchs
Herrn Dr.Seit, Dombach, Dr.Kudlus, Dr.Bugge (leihweise)

desgl. (nur Z): Z.S.V. Dr. v. Retze, Patent-Abt. Dir.Dr.Baerwind (leihweise)

074

z.B. die Ameisensäure bei einem Gemisch mit nur 2,2% auf 62% in der ersten Fraktion angereichert werden.

Weit bessere Ergebnisse dürften bei der Aufarbeitung des Extraktes aus dem sogenannten Kühlerwasser von der Firma Henkel zu erwarten sein, da die Konzentration der Ameisensäure mit ca.25% grösser als das 10-fache als in dem hier durchgeführten Versuch ist.

Ein Schema für evtl. kontinuierliche Arbeitsweise ist beigefügt.

Im Rohessig, wie er von der Extraktion kommt, liegt ein Gemisch von Essigsäure, Ameisensäure und Wasser vor mit einem Gesamtsäuregehalt von ca. 92 bis 95% (berechnet als Essigsäure). Der darin enthaltene Anteil an Ameisensäure beträgt 2 bis 3%. Ausser Homologen der Essigsäure sind im Rohessig noch geringe Mengen "Öle" vorhanden, die zum Teil aus zurückgebliebenem Essigester bestehen und sich zu Beginn der Destillation abscheiden.

Versuch 1:

In Anlehnung an die praktischen Verhältnisse wurde eine synthetische Mischung aus Essigsäure, Ameisensäure und Wasser der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Gesamtsäure	93 %
Ameisensäure	2,5 %
Essigsäure	89,4 %
Wasser	8,1 %.

Als Waschmittel wurde Toluol angewandt. Als Ergebnis wurde erwartet:
a) Existiert ein ternäres Gemisch Ameisensäure-Toluol-Wasser, so müsste dieses bei der Destillation zunächst übergehen. Dabei müsste sich das Toluol in der Vorlage abscheiden und könnte als Waschmittel kontinuierlich der Kolonne wieder aufgegeben werden. Als zweite Fraktion wäre das azeotrope Toluol-Eisessiggemisch und zum Schluss reiner Eisessig zu erwarten.

0741

b) Existiert kein ternäres Gemisch Ameisensäure-Toluol-Wasser, dann müssten Fraktionen der folgenden Zusammensetzung destillieren:

1.) Toluol-Wasser	bei 84,1°C	in 2 Schichten
2.) Toluol-Ameisensäure	bei 85,8°C	in 2 Schichten
3.) Eisessig-Toluol	bei 105,4°C	homogen
4.) Eisessig	bei 117-118°C	

(Ein ternäres Gemisch Essigsäure-Toluol-Wasser existiert nicht nach Golodetz C. 12, I, 69.).

Destillationsapparatur:

Auf einen ca. 12 l fassenden Kupferkolben wurde eine 6o-Bödenkolonne aufgesetzt, die oben noch durch eine Raschigkolonne von ca. 1,2o m verlängert war. Das aufsteigende Dampfgemisch passierte dann einen Dephlegmator, wurde in einem Schlangenkühler kondensiert und schliesslich in einer Vakuumvorlage aufgefangen. Der Destillationsdruck betrug 17o mm Hg. Angewandt wurden 7,8 kg der obengenannten synthetischen Mischung und 5oo g Toluol als Wasch= bzw. Schleppmittel.

T a b e l l e 1

Frakt.-Nr.	Temperatur °C	Druck mm	Menge g	Gesamtsäure % ber.als CH_3COOH	Ameisensäure %	Essigsäure %
1	48 - 49	17o	1o6	23,59	9,31	11,49
2	49 - 49,5	"	1o7	37,42	19,4	12,12
3	49,5-5o	"	113	46,3o	23,6	15,5o
4	5o	"	1o6	52,78	-	-
5	5o - 5o,2	"	112	61,81	22,2	32,81
6	5o,2-5o,5	"	11o	-	-	-
7	5o,5-57,5	"	111	78,24	2o,5	51,44
8	57,5-58	"	1o8	-	-	-
9	58	"	9o	82,14	24,6	51,4o
1o	58 - 6o	"	94	-	-	-
11	6o	"	93	-	-	-
12	6o - 61	"	93	3o,12	1,28	28,55

Bis einschliesslich Fraktion 9 wurden in der Vorlage 2 Schichten erhalten, von denen die obere Toluolschicht kontinuierlich am Kopf wieder in die Kolonne zurückgegeben wurde. Von Fraktion 1o ab ging das

0741

Destillat homogen über und hatte bei Fraktion 12 nahezu die Zusammensetzung erreicht, die Lecat für das azeotrope Gemisch Toluol-Essigsäure (72% Toluol, 28% Essigsäure) angibt.

Aus dem Destillationsergebnis ist zu ersehen, dass leider keine der beiden Vorüberlegungen zutrifft. Würde z.B. (nach a) ein ternäres Gemisch Ameisensäure-Toluol-Wasser bestehen, so dürfte 1.) der Anteil der Essigsäure in den Anfangsfraktionen nicht so hoch sein (vergl. Spalte 7), und 2.) müsste der Ameisensäuregehalt mit steigender Fraktionszahl fallen.

Annahme b) trifft offenbar nicht zu, weil die Assoziation von Ameisensäure und Wasser so stark ist, dass Letzteres nicht mit Toluol herausgeschleppt werden kann. Als Folge dieser besonders festen Assoziation Ameisensäure-Wasser kann vielleicht auch der Maximumsiedepunkt von 107,1°C angesehen werden. Bedenkt man nun, dass das reine Gemisch Toluol-Essigsäure mit 105,4°C um 1,7°C tiefer siedet als Ameisensäure-Wasser, so ist schliesslich einzusehen, dass bei gleichzeitiger Gegenwart aller Komponenten die Essigsäure mit erheblichem Anteil in den Anfangsfraktionen übergeht.

Versuch 2:

Im folgenden Versuch wurde die Trennung eines wasserfreien Gemisches aus Essigsäure und Ameisensäure untersucht. Die Destillationsapparatur war dieselbe wie bei Versuch 1), der Destillationsdruck betrug 200 mm Hg. Angewandt wurden 5 kg einer Essigsäure-Ameisensäuremischung mit einem Ameisensäuregehalt von 2,2% und 600 g Toluol als Waschmittel. Destillationsverlauf siehe Tabelle 2.

Ganz im Gegensatz zu Versuch 1) geht hier die Ameisensäure gleich in den ersten Fraktionen mit hohen Konzentrationen heraus. Bei Fraktion 1) war die Ameisensäurekonzentration so gross, dass sich noch 2 Schichten ausbildeten, von denen die obere, toluolhaltige als Waschmittel in die Kolonne zurückgegeben wurde. Von Fraktion 2 ab war das Destillat homogen. Der Ameisensäuregehalt nimmt, wie Spalte 6 zeigt, sehr rasch ab und ist praktisch null, wenn das Gemisch Toluol-Essigsäure vollkommen übergegangen ist. Die einzelnen Phasen sind anhand der Siedepunkte , Spalte 2, gut zu beobachten.

074

T a b e l l e 2

Prakt.-Nr.	Temperatur °C	Druck mm	Destillat Menge g	Gesamtsäure % ber.als CH_3COOH	Ameisensäure %
1	56 - 57	200	57	94,2	62,0
2	57 - 60	"	52	71,8	41,6
3	60 - 73	"	50	49,8	21,6
4	63	"	49	44,8	15,25
5	63 - 65,5	"	93	-	-
6	65,5-66,5	"	92	34,4	4,6
7	66,5	"	89	-	-
8	66,5-67	"	92	30,5	2,21
9	67 - 67,5	"	94	-	-
10	67,5	"	93	30,5	0,26
11	67,5 - 68	"	91	-	-
12	68 - 77	"	153	-	-
13	77 - 79	"	104	-	-
14	79 - 80	"	58	-	-
15	80	"	55	-	-
16	80	"	53	-	-
17	80	"	60	98,6	0,04

Ein wasserfreies Gemisch Ameisensäure-Essigsäure wäre also, wie das vorliegende Versuchsmaterial zeigt, mit Hilfe von Toluol zu trennen. Das vor der reinen Essigsäure übergehende Gemisch Toluol-Essigsäure könnte ohne vorherige Aufarbeitung in einen nächsten Ansatz verwandt werden.

Aus einem früheren Versuch, der noch in Kombach auf Veranlassung von Herrn Dr. S e i b durchgeführt wurde, geht nun hervor, dass man das in der Rohsäure enthaltene Wasser abtreiben kann. Die Destillation wurde in einer Raschigkolonne von ca. 2 m Länge so durchgeführt, dass die mit Wasser zunächst übergehenden Öle so lange wieder in die Kolonne zurückgegeben wurden, bis das Wasser herausgeschleppt war. Es wurden 7,135 kg Rohessig von Brüchen mit einem Gesamtsäuregehalt von 94,4 % und einem Ameisensäuregehalt von 2,5% angewandt.

0741

T a b e l l e 3

Frakt.-Nr.	Temperatur °C	Destillat Menge g	Gesamtsäure % ber. als CH_3COOH	Ameisensäure %
1	7o - 75	55,5	4,5	
2	75 - 8o	119,5	1,6	
3	8o - 85	75	8,25	
4	85 - 9o	5o	12,5	
5	1o4 - 1o7	162	96,45	27,9o
6	1o7 - 114	156,5	97,7	15,63
7	114	122,o	1o3,75	9,27
8	113	1o7,o	1o4,3	7,45
9	114	118,5	1o4,o	6,21
1o	114	1oo,5	1o4,o	3,o
11	114	11o,5	1o3,8	2,5
12	114 - 115	1o6,5	1o1,8	-
13	115 - 116	113,o	1o1,5	o,72
14	116	1o6,o	1o1,o	-
15	116	114,o	1oo,5	o,1o
16	116	127,o	1oo,7	-
17	116	114,o	1oo,8	o,o3

Nach der 4. Fraktion wurde der Rücklauf abgestellt und ab Fraktion 6 kann bereits mit wasserfreiem Produkt gerechnet werden. Insgesamt waren 4o g Öl vorhanden. Bei Verwendung einer Bödenkolonne und einer größeren Menge des Schleppmittels dürfte ein noch besserer Effekt zu erwarten sein.

Durch Kombination der beiden letzten Versuche wäre also eine Aufarbeitung des Rohessigs zu Eisessig und Ameisensäure möglich unter Vermeidung der Schwefelsäurepassage und damit der Zerstörung der Ameisensäure. Man könnte dabei auch an eine kontinuierliche Arbeitsweise denken, wie sie etwa in der beigefügten Skizze schematisch angedeutet ist.

074

- Aufarbeitung des Extraktes aus dem sogenannten Kühlerwasser von der Firma Henkel.
(S. auch Laborbericht Nr. 2014/0 von Herrn Dr. Kudßus).

Durch Extraktion mit Essigester wird aus dem Kühlerwasser ein Extrakt erhalten, der etwa folgende Zusammensetzung besitzt:

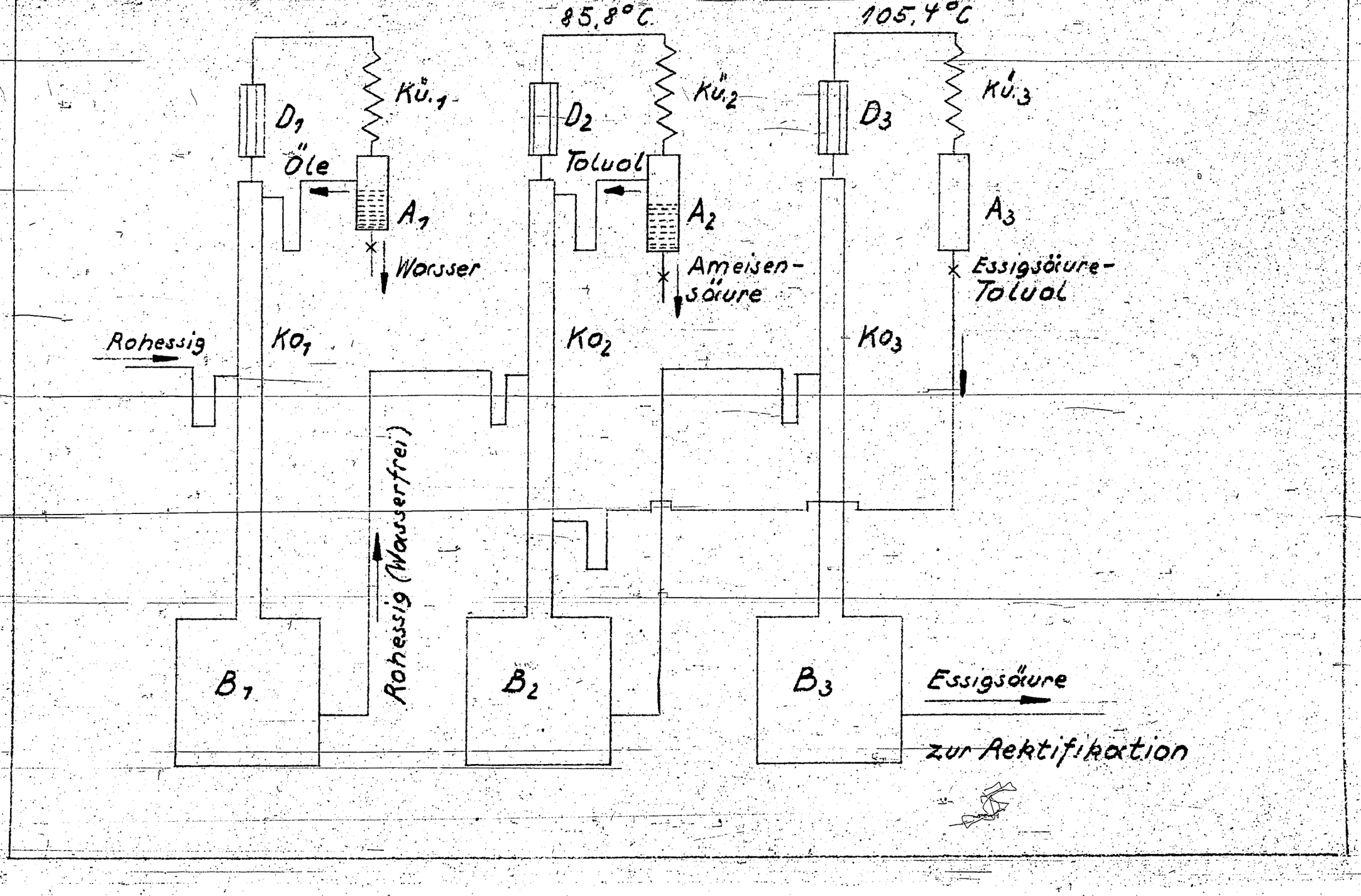
25	%	Ameisensäure
36	%	Essigsäure
3o	%	Höhere Carbonsäuren
9	%	Sonstiges.

Bei einer Aufarbeitung des wasserfreien Extraktes mit Toluol als Hilfsflüssigkeit würde man zweifellos, da die Ameisensäurekonzentration mehr als 1o mal so gross ist wie in Versuch 2), den grössten Teil der Ameisensäure rein erhalten können. Das azeotrope Gemisch Toluol-Ameisensäure geht nach Lecat mit je 5o% der beiden Komponenten über. Nach Laborbericht Nr. 2o14/0 wurde Trichloräthylen als Schleppmittel bei der Aufarbeitung des Extraktes angewandt. Da mit Trichloräthylen azeotrop nur 25% Ameisensäure übergehen, dürfte die Verwendung von Toluol, abgesehen von der wenig grossen Stabilität des Trichloräthylens, hier vorzuziehen sein. Für eine kontinuierliche Arbeitsweise s.auch die schematische Skizze.

Brendlein

075

Schema zum Laborbericht Nr. 2131/0



0075

1

2523-68
30/9.06

Deutsche Gold- und Silber-
Scheideanstalt vormals Roessler
Abt. FORSCHUNG

Nr. 2291/0

Frankfurt a. M., den 21.7.1941

Lab. org. Dr.Bay./Schbg.

LABORATORIUMSBERICHT Nr. 2291/0

Thema: 3. Mitteilung:
Versuche mit alkalisierten Zn-Cr-Kontakten.
Wirkung verschiedener Alkalizusätze.

Bearbeiter: Dr. B a y e r.

Stichworte: Methanolsynthese.

Zusammenfassung

Die Bildung höherer Alkohole an alkalisierten Zink-Chrom-Kontakten wird geprüft. Der Kontakt "Kal" liefert reichliche Mengen i-Butanol. Der Kontakt "Stal + RB" liefert neben i-Butanol etwas n-Propanol. Der Kontakt "Stal + Kac" liefert hauptsächlich Stoffe, die über 110° sieden.

Verteilung: Postzimmer T. L., Dr. Schulenburg, Dr. Wiesler, Prof.Dr.Fuchs
Dr.Bugge gegen Rückgabe.

desgl. (nur Z): Z.S.V. Dr. v. Retze, Patent-Abt. Dir.Dr.Baerwind leihweise.

0751

1) Allgemeine Betrachtungen und Bemerkungen.

Während man für die Ausführung der Methanol-Synthese bestrebt ist, im Kontakt über die ganze Länge möglichst konstante und relativ niedrige Temperatur zu halten (z.B. die "Optimaltemperatur", die sich aus den Isothermen ergibt), oder doch wenigstens am Ende die Temperatur wieder zu senken, sodass nur in der Mitte ein "Berg" stehen bleibt, so hat man bei der Erzeugung von höheren Alkoholen als Nebenprodukt an alkalisierten Kontakten das Bestreben, höhere Temperaturen anzuwenden. Im erstgenannten Fall (Methanol-Synthese) bemüht man sich daher, die Reaktionswärme durch geeignete Mittel (einfache oder Doppelrohre im Kontakt, oder Kontakt in Rohren) an kälteres Gas abzuführen, das dadurch vollends auf die Temperatur der Anfangsschicht des Kontaktes vorgewärmt wird. Im 2. Fall beläßt man die Reaktionswärme im Gase, wodurch die Temperatur vom Eintritt gegen den Austritt zu ansteigt und zwar in irgend einer Exponentialkurve. Man verzichtet also in diesem Falle auf irgend welche Mittel, die die Reaktionswärme vom Kontakt auf ankommendes Frischgas übertragen und verwendet einen einfachen, zylindrischen Reaktionsraum ("Vollraum-Ofen"). Da, wie schon im 1. Bericht (2286/0) gezeigt, die Leistung der Methanol-Kontakte mit steigender Temperatur fällt (oberhalb der Optimaltemperatur), so ist ersichtlich, dass die Leistung eines solchen "ungekühlten" Reaktionsraumes kleiner sein muss als die eines "gekühlten". Dafür aber erhält man die höheren Alkohole in besserer Ausbeute.

Eine solche "steigende Temperatur-Charakteristik" liess sich nun in dem für die Versuche verwendeten V2A-Autoklaven relativ leicht herstellen. Ich habe schon früher darauf hingewiesen, dass infolge der fehlenden Gasvorwärmung die ersten Kontaktschichten kalt geblasen werden. Durch geeignete Wahl der Füllmenge und der Gasgeschwindigkeit lassen sich so die Temperaturverhältnisse weitgehend variieren. Leider ist die Temperatur nur am Ende der Kontaktschicht messbar, sodass die Verhältnisse nicht mehr exakt messbar sind. Die betr. Versuche haben daher mehr einen präparativen Charakter (Untersuchung der Produkte). Gegebenenfalls wären Untersuchungen in einem hierfür besser geeigneten Autoklaven (mit regelbarer Gasvorwärmung und Temperaturmessung über die ganze Kontaktlänge) nachzuholen.

-3-

Durch die Ungewissheit über den Temperaturverlauf im Kontakt ist eine genaue Ausrechnung der Raumgeschwindigkeit unmöglich, da ja nicht bekannt ist, welcher Bruchteil des Katalysators so kalt ist, dass er sich nicht mehr an der Reaktion beteiligen kann, Ausserdem läßt sich der Gasverbrauch nicht so einfach wie bei der Methanolsynthese rechnen, da ja nach der Beteiligung der höheren Alkohole der Gasverbrauch höher ist. Z.B. ist der theoretische Gasverbrauch für je 1 kg

Methanol	2,1 m^3 NTP	100 %
Aethanol	2,92 " "	139 %
Propanol	3,36 "	160 %
Butanol	3,64 "	173,5 %.

Da aber im allgemeinen der Gehalt an höheren Alkoholen max. 10 % beträgt, so sind die Fehler nicht allzu schwerwiegend.

Es wird daher im folgenden die Raumgeschwindigkeit derart berechnet, dass aus der Dichte des erhaltenen Produktes sein Methanolgehalt bestimmt wird (also unter Vernachlässigung der höheren Alkohole), und der Gasverbrauch hierfür bestimmt wird.

Die Produkte wurden wie schon früher geprüft auf: freie Säure, gebundene Säure, Aldehyd, Aceton.

Die höheren Alkohole wurden durch sorgfältiges Fraktionieren der gesammelten Kondensate aus mehreren Versuchen, Aussalzen des Alkohol-Wasser-Gemisches mit Kochsalz und Trocknen bestimmt. Zum Trocknen standen mehrere Wege zur Verfügung:

1) azeotrope Destillation, wobei die höheren Alkohole (C_4 und höher) selbst das Wasser entfernen,
2) azeotrope Destillation, unter Zufügen von Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, etc.
3) Trocknen mit K_2CO_3, CaO, etc.

Restlos befriedigend ist jedoch noch keines der Verfahren. Trocknen mit Ätzkalk war sehr verlustreich, da der Wassergehalt der azeotropen Gemische relativ hoch ist. Eine Zusammenstellung der Siedepunkte der in Frage kommenden reinen Stoffe und azeotropen Gemische folgt später.

-4-

075

2) Versuche mit einem Kaliumbichromat enthaltenden Katalysator. ("Kal").

Herstellung des Katalysators:

326 g Zinkoxyd (gleiche Sorte wie früher)
73,5 g Kaliumbichromat.

Beide Substanzen wurden unter Zugabe von Wasser zu einem steifen Brei gemischt, getrocknet, gepulvert und auf der Presse verformt (6 mm Ø).

Die Analyse ergab von

19,9 % CrO_3
76,1 % ZnO
2,3 % K_2O
98,3 % (Rest Feuchtigkeit)

Die Ergebnisse einer Reihe mit 100 ccm Katalysator bei 250 atü sind u.Fig.1 in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1:

Kal (100 ccm); 250 atü

Nr. "Kal"	Temp.	RG	D_4^{15}	g CH_3OH /h/Lit.	g CH_3OH /m^3 Restgas	g CH_3OH /h
1	375	5525	0,8231	416	82,2	41,6
2	400	5165	0,8366	250	49,5	25
3	425	5040	0,8592	191	41,2	19,1
4	450	4880	0,8999	114	24,6	11,4

Die Kondensate der Versuche 1-4 vereint hatten ein spez. Gewicht von 0,8479 (~ 81,0 % CH_3OH).

Freie Säure:	0,03 %
gebundene Säure:	0,5 %
Aldehyd:	0,1 %
Aceton:	0,8 %.

Die Destillation von 106 ccm ergab folgendes Bild:

0751

Siedebeginn:	53°
bis 66°	4,5 ccm
64- 66°	67,0 "
über 66°+ Verlust	34,5 ccm.

Aus der Fraktion über 66° wurden durch Aussalzen mit NaCl und nachfolgendes Trocknen mit K_2CO_3 7,2 ccm eines stark nach Isobutylalkohol riechenden Oeles gewonnen. Die Gesamtausbeute an Alkoholen ist demnach etwa: 4,5 + 67 + 7,2 = 78,7 ccm = 74,5 % Vol.

Aus den Vorläufen wurde durch wiederholtes Verschneiden mit Wasser und Destillieren 0,7 ccm des schon früher erwähnten Öles gewonnen (= 0,65 Vol.%).

Auf die Wiedergabe der Gasanalysen kann verzichtet werden, da das Methan sich in den Grenzen von 3-5 % hielt.

Eine Aufarbeitung der einzelnen Versuche war leider wegen der zu geringen Mengen nicht möglich. Bei einem weiteren Versuch wurde die Kontaktfüllung noch erhöht, um ganz bestimmt eine stark steigende Temperaturcharakteristik zu bekommen. Dabei wurde auf der kälteren Seite der schon früher beschriebene, alkalifreie Zink-Chrom-Kontakt "Stal" eingefüllt, und dann erst der alkalihaltige Kontakt "Kal" (je 70 ccm). Damit wurde zuerst eine Versuchsreihe durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 2 und Fig. 2 dargestellt sind.

Tabelle 2.

70 ccm Stal + 70 ccm Kal. 250 atü.

Nr. Kal.	Temp. °C	RG	D_4^{15}	g CH_3OH / h	g CH_3OH /h/Lit.	g CH_3OH /m^3
5	375	3900	0,8140	49,6	356	112
6	375	7500	0,8101	82,5	590	93
7	400	3330	0,8190	35,0	250	91,5
8	400	7750	0,8240	56,4	402	58,5
9	425	7500	0,8480	35,1	250	36,3

Die auf RG 5000 interpolierten Werte stimmen grössenordnungsmässig recht ordentlich mit den Werten der Tabelle 1 und Fig. 1 (für "Kal" allein) überein. Der Methangehalt blieb in den Grenzen 2,5-3,8 %,

0751

während jedoch CO_2 bis 6 % anstieg. Es kommt anscheinend eine geringfügige Umsetzung:

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

auf Kosten des bei der Bildung der höheren Alkohole entstehenden Wassers zustande.

Eine Untersuchung der vereinigten Kondensate ergab:

D_4^{15} = 0,8248 (nach Tab. 89,6 Gew.%)
freie Säure: 0,1 %
gebundene Säure: 0,6 %
Aldehyde: 0,2 %
Aceton: 0,5 %

Die Fraktionierung von 355 ccm ergab:

64-66° 280 ccm
66-74° 3,5 ccm
Wasser + höh.Alkohole 71,5 ccm

Nach Aussalzen und Trocknen ergaben sich 30 ccm höhere Alkohole (= 8,5 % Voll des Rohproduktes). Nach Versetzen mit 25 ccm CCl_4 ergab sich folgendes Bild:

Siedebeginn: 62°C
bis 77°C: 28 ccm, davon 2 ccm Wasser
77-88°C: 1 ccm
88-104°C: 0,5 ccm
104-112°C: 16,5 ccm (Isobutylfraktion)
über 112°: 9,5 ccm (höher als C_4).

Die gesamte Alkoholmenge betrug 280 + 16,5 + 9,5 = 297 ccm = 83,7 Vol.%; die Isobutylfraktion, 4,6 Vol.%, die Fraktion darüber 2,7 Vol.%, zusammen also 7,3 Vol.% des Rohproduktes.

Um etwas besseren Einblick in die Zusammenhänge zwischen Temperatur und Zusammensetzung der Produkte zu gewinnen, wurden einige Versuche mit längerer Dauer durchgeführt. Die Füllung des Kontaktrohres blieb unverändert. Die Wiedergabe in extenso würde zu weit führen. Es werden daher nur die Hauptdaten angegeben werden.

075

Versuch Kal. 10.

Versuchsbedingungen: 400°. Geschwindigkeit: ca. 1000 Lit./h an der Gasuhr nach Entspannung (Rotamesser 125 mm).

Kondensat: in 10½ Stunden 890,5 ccm, entspr. 85 ccm/Stunde i. Durchschnitt (kleinster Wert: 75,5 ccm, höchster Wert: 93,5 ccm). Die Schwankungen zeigen keinen Gang nach unten (Aktivitätsverringerung), sondern hängen mit Temperaturschwankungen und Änderungen der Gasgeschwindigkeit zusammen.

Eigenschaften des Kondensats:

D_4^{15}:	0,8215 (entspr.ca. 91 % CH_3OH)
freie Säure:	0,09 %
gebundene Säure:	0,5 %
Aldehyd:	0,2 %
Aceton:	0,3 %.

Die Fraktionierung von 830 ccm ergab:

64-66°: 660 ccm =

ferner 78 ccm = 9,4 Vol.% "Isobutylöle" + 92 ccm Wasser. Zur Aufarbeitung der 78 ccm Isobutylöle wurden 50 ccm CCl_4 zugefügt. Diese Menge war zu gering, wie sich später ergab. Die Zwischenfraktion bis 100°, die noch Wasser absetzte, wurde deshalb nach Abtrennung des Wassers mehrfach in den Kolben zurückgegeben. Es ergab sich:

Fraktion 100-112°: 50,5 ccm (Isobutyl)=

über 112°: 13,5 ccm (höher als C_4).

Die Gesamtausbringung an Alkoholen ist:

64-66°:	660 ccm =	79,5 Vol.%	(Methanol)
100-112°:	50,5 ccm =	6,1 " "	(Isobutylalkohol)
über 112:	13,5 ccm =	1,6 " "	(höher als C_4)
	Summe:	87,2 Vol.%.	
dazu: Wasser	ca. 100 ccm =	12,1 " "	
		99,3 Vol.%.	
Verluste:		0,7 " "	

075

Der Anteil C_4 + höher war also: 6,1 + 1,6 = 7,7 Vol.%, oder 6,55 ccm/h.

Der Verhältnis C_4: höher als C_4 ist: 3,8.

Vers. Kal 11a.

Versuchsbedingungen: 425°. Geschwindigkeit ca. 1500-1600 l/h (200mm am Rotamesser).

Kondensat: In 5 Stunden 460,5 ccm, entsprechend 92,1 ccm/h i.D. (Minimum: 90,0 ccm/h, maximum 94,5 ccm/h).

Eigenschaften: D_4^{15}: 0,8333 (entspr. 86,5 % CH_3OH)

freie Säure: 0,06 %
gebundene " : 0,4 %
Aldehyde : 0,2 %
Aceton: 0,6 %

Die Fraktionierung von 450 ccm ergab:

64-66°C: 340 ccm
66-82 ": 1 ccm.

Ferner: 41,5 ccm "Isobutylöle" (9,2 Vol.%) und ca. 58 ccm Wasser.

Die Isobutylöle wurden mit 50 ccm CCl_4 gemischt, wobei sich noch etwas Wasser abscheid und destilliert

Siedebeginn: 57,5°C
bis 78° 55 ccm, davon 3 ccm Wasser
78-90° 3 ccm
90-100° Spur
100-110 21 ccm (Isobutylalkohol)
über 110° 8,5 ccm (höher als C_4).

Die Ausbeute an Isobutylalkohol ist 4,7 Vol.%, an Alkoholen höher als C_4 1,9 Vol.%, zusammen also 6,6 Vol.%,
oder 5,5ccm/h.
Das Verhältnis C_4: höher als C_4 ist: 2,5.

0751

Versuch Kal 12.

Versuchsbedingungen: 450°. Geschwindigkeit ca. 1900-2100 l/h (Rota 260 mm).

Kondensat: In 5 Stunden 404,5 ccm, entsprechend 80,9 ccm/h i.D. (Min.: 75 ccm; Max.: 90,5 ccm).

Eigenschaften:

D_4^{15}	0,8522, entspr. 79,3 % CH_3OH
freie Säure	0,1 %
gebundene Säure	0,5 %
Aldehyd	0,2 %
Aceton	0,9 %

Die Fraktionierung von 400 ccm ergab:

64-66°C: 281,5 ccm

Ferner 38,5 ccm Isobutylöle (9,6 % Vol.) und ca. 71 ccm Wasser.

Die Isobutylöle wurden mit 50 ccm CCl_4 gemischt und fraktioniert.

Siedebeginn:	57°C
bis 78°	56 ccm, davon 3 ccm Wasser
78-82°	4,5 ccm (?)
82-100°	3 ccm (?)
100-110°	17,5 ccm (Isobutylalkohol)
über 110°	10 ccm (höher als C_4).

Die Ausbeute an Isobutylalkohol ist 4,4 % Vol., an Alkoholen höher als C_4 2,5 % Vol., zusammen also 6,9 % Vol., oder 5,58 ccm/h. Das Verhältnis C_4: höher als C_4 ist : 1,76.

Diese Versuche sind in Fig.3 dargestellt und zeigen eindeutig, dass mit steigender Temperatur der Anteil der Fraktionen höher als C_4 gegenüber C_4 steigt, was nicht sehr erwünscht ist. Entgegen der allgemein in der Literatur vertretenen Ansicht empfiehlt es sich auch hier, die Temperatur nicht zu hoch zu wählen.

Ein 2-tägiger Dauerversuch unter denselben Bedingungen wie Vers.11 ergab folgendes Bild:

076

Dichte: 0,8330
freie Säure: 0,04 %
gebundene Säure: 0,4 %
Aldehyde: 0,3 %
Aceton: 0,1 %.

Zur Destillation gelangten 4250 ccm = 3540 g des Rohproduktes.

Der Siedebeginn lag noch unterhalb 30°C! Es gingen zuerst nicht kondensierbare, schwere Dämpfe über. (Methyläther?). Es folgten dann 50 ccm bis 64° (D_4^{15} = 0,787). Dieser Vorlauf roch aldehydisch. Mit Hydroxylamin ergab sich ein Aldehydgehalt von ca. 1,6 Gew.% (als Acetaldehyd berechnet). Durch Verschneiden mit Wasser und Destillieren (Siedebeginn 31°) und mehrfache Wiederholung wurden insgesamt 5,7 ccm "Öle" abgetrennt, ferner gingen 35 ccm jetzt von 64-66° über (Reinmethanol). Der Verlust bei den Operationen betrug also 9,3 ccm.

Die Hauptfraktion 64-66°, zuzüglich den bei wiederholter Destillation der Nachläufe erhaltenen Mengen, betrug 3173 ccm = 74,6 Vol.%; zusammen mit dem aus Vorläufen gewonnenen Produkt also 3206,5 ccm = 75,5 % Vol, genau wie bei Vers. 11a.

An Zwischenfraktionen blieben übrig

61-70°	1 ccm	
70-74°	28,5 ccm	(D= 0,8155)
74-79°	8 ccm	
80-84°	12,5 ccm	(D=0,8460) (i-Propyl-Wasser) azeotrop?
zus.:	50,0 ccm	(ca.1 Vol.%)

(als Mittelfraktion bezeichnet)

Als Rückstand blieben insgesamt 407 ccm "Isobutylöle" und ca. 350 ccm Wasser.

Insgesamt wurden 4075 ccm wiedererhalten. Der relativ große Verlust von 175 ccm = 4,1 % Vol. erklärt sich z.T. durch die nicht kondensierbaren Anteile, teils aber auch einfach dadurch, dass die Raschigringe der Destillierkolonne anfänglich trocken waren, während sie am Ende eine gewisse Flüssigkeitsmenge zurückhielten.

-11-

358,5 ccm der Isobutylöle wurden ohne jeglichen Zusatz unter Benutzung des Isobutylalkohols selbst zur azeotropen Entwässerung destilliert. Es wurden erhalten:

Siedebeginn: 74°		möglicher Bestandteil
74-79°:	0 ccm	
79-84°:	1 ccm	(Isopropylalk.-W.azeotr. ferner Isopropylalkohol)
84-88°:	35 ccm	(n-Propylalkohol-W. azeotrop u. Propyl?
88-102°:	24,5ccm	(i-Butylalkohol-Wasser azeotrop)
ferner	33,0 ccm	Wasser.

Rückstand (C_3 u. höher): 285 ccm (D_4^{15} = 0,8138)

Umgerechnet auf die ganze Menge, würde dies 324 ccm = 7,6 % Vol. "C_3 u. höher" entsprechen. Eine Abtrennung von C_4(Isobutylalkohol) wurde hierbei nicht vorgenommen, da der größte Teil des Produktes in dieser Form abgegeben wurde.

Bei der Aufarbeitung der Frakt.64-66° wurden weitere kleine Ölmengen abgeschieden. Insgesamt wurden ca. 31 ccm = 0,7 % Vol. des Rohmethanols erhalten; 21 ccm davon wurden fraktioniert destilliert.

Siedebeginn: 51,2°

2 ccm	56°	10 ccm	67,0°
4 "	58,2	12 "	68,8°
6 "	59,5	14 "	76,0°
8 "	63,0	16 "	81,6°
		18 "	99,5°
		19 "	102,0°

Der Rückstand über 102° roch kohlenwasserstoffartig. An einer anderen Probe, die aus verschiedenen Versuchen gesammelt wurde, wurde seine Dichte zu 0,7747 bestimmt.

Die vereinigten Fraktionen bis 102° (D = 0,8258) enthielten Aldehyde. Nach Herausnahme derselben mit Bisulfitlauge verblieb ein ebenfalls Kohlenwasserstoff-artig riechendes Gemisch.

076

Was die Anwesenheit von C_3-Alkoholen betrifft (n-Propylalkohol und iso-Propylalkohol), so besteht die Möglichkeit, dass die Fraktion 80-84° (12,5 ccm = 0,3 % Vol.) der Mittelfraktionen das azeotrope Gemisch Isopropylalkohol-Wasser (80,4°) bzw. reinen Isopropylalkohol (82,4°) enthält. Die bei der Destillation der Isobutylöle erhaltene Fraktion 84-88° (35 ccm = 0,8 % Vol.) enthält möglicherweise das azeotrope Gemisch n-Propylalkohol - Wasser (87,7°), jedoch war der Geruch deutlich nach Isobutylalkohol, obwohl dessen azeotropes Gemisch mit Wasser erst bei 89,8° sieden sollte. Aethylalkohol jedoch, tritt höchstens in Spuren auf (Jodoformreaktion war schwach possitiv).

Weitere Versuche, die eine grössere Menge Material liefern, wären wünschenswert.

3. Versuche, mit einem Katalysator, der Kaliumferricyanid enthält. (Stal + RB).

Der Katalysator, der sich vom Katalysator "Stal" nur durch Zumischung von $K_3Fe(CN)_6$ unterschied, wurde hergestellt aus:

326 g ZnO
76 g Cr_2O_3
62,5 g CrO_3
30 g $K_3Fe(CN)_6$.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 dargestellt:

Tabelle 3.

100 ccm Stal + RB 250 atü

Vers.Nr. Stal + RB	Temp.	RG	D_4^{15}	g CH_3OH /h	g CH_3OH /h/Lit.	g CH_3OH/m^3
1	375	5770	0,8568	36,2	362	72,2
2	375	9910	0,8434	29,0	290	31,2
3	400	10300	0,8610	32,7	327	34
4	425	8980	0,8788	30,0	300	36
5	425	14410	0,8550	36,1	361	26,5

Die Produkte wurden zusammen mit Vers. 6 aufgearbeitet, bei dem in erster Schicht 70 ccm Stal, darauffolgend 70 ccm Stal + RB angewandt wurden.

076

In einem 6-stündigen Versuch bei 425°, Gasgeschwindigkeit ca. 1500 l/h (Rota 180-200 mm) wurden insgesamt 309,5 ccm Kondensat erhalten, i.D. also 51,6 ccm/h.

Eigenschaften des Kondensates

Dichte:	0,8601
freie Säure:	0,1 %
gebundene Säure:	0,7 %
Aldehyd:	0,3 %
Aceton:	0,6 %

Bei der fraktionierten Destillation von 514 ccm aus Vers. 1-6 wurden erhalten:

64-66°:	329 ccm
66-70°:	2,5 ccm
70-80°:	11,5 ccm
	60,0 ccm Öl
Rückstand	90,0 ccm Wasser
	493,0 ccm
(Verlust	21,0 ccm)

Die Öle wurden zunächst ohne Trocknung und ohne CCl_4 destilliert. Dabei wurde aber sehr viel einer Fraktion 77-88° erhalten (38 ccm D_4^{15} = 0,8702), die offenbar das azeotrope Gemisch n-Propanol-Wasser enthielt (D = 0,880). Diese Fraktion, die sich nicht in der beabsichtigten Weise entwässern läßt, wurde nachträglich mit K_2CO_3 getrocknet und nochmals destilliert. Insgesamt wurden erhalten:

bis 80°:	4,0 ccm
80-85°:	3,2 ccm (i-Propanol)
85-90°:	1,7 ccm
90-95°:	0,5 ccm
95-100°:	11,0 ccm (n-Propanol)
100-110°:	9,5 ccm (i-Butanol)
über 110°:	23,0 ccm
	42,9 ccm.

076

Die Fraktion 80-85° besteht wahrscheinlich aus Isopropanol (0,6 % Vol.), die Fraktion 95-100 aus n-Propanol (2,1 % Vol.), die Fraktion 100-110 aus i-Butanol (1,85 % Vol.), Rest höher als C_4 (4,5 % Vol.). Das Verhältnis $C_3 + C_4$ zu höher als C_4 ist: (0,6 + 2,1 + 1,85): 4,5 = ~/, also ziemlich ungünstig.

Der Versuch wurde wiederholt (Vers.7 + Vers.8). Das Kondensat hatte folgende Eigenschaften:

D =	0,8517
freie Säure =	0,09 %
gebundene Säure =	0,6 %
Aldehyde =	0,3 %
Aceton =	0,4 %

Die fraktionierte Destillation von 1160 ccm ergab:

bis 64°: - 24,5 ccm

64-66°: 771,0 ccm,

ferner nach Aussalzen und Trocknen mit K_2CO_3: 88 ccm "Isobutylöle" (= 7,6 % Vol.).

Die Fraktionierung des Öles ergab (Siedebeginn 71°)

		mögliche Bestandteile	
bis 79°	6,0 ccm	Äthanol-Wasser; Äthanol Jodoformprobe schwach pos.	
79-85°	3,0 ccm	Isopropanol-W. azeotrop Isopropanol	80,4° 82,4°
85-91°	2,0 ccm	n-Propanol-Wasser azeotrop i-Butanol-Wasser "	87,7° 89,8°
91-94°		n-Butanol-Wasser "	92,3°
94-102°	15,0 ccm	n-Propanol	97°
100-105°	3,0 ccm	-	
105-110°	10,5 ccm	i-Butanol	108°
über 110°	43 ccm	höher als C_4	

Die Isopropanolfraktion hat sich noch mehr verkleinert (0,26 % Vol.) die n-Propanolfraktion beträgt 1,3 % Vol., die i-Butanolfraktion 0,9 % Vol.%, gegenüber 3,7 % Vol. höher als C_4.

Der Versuch müsste bei niedrigeren Temperaturen wiederholt werden.

076

Interessant bleibt jedoch, dass dieser Katalysator wesentlich mehr n-Propanol liefert als der Katalysator "Kal".

4. Versuche mit einem Kaliumacetat enthaltenden Zn-Cr-Katalysator. (Stal + Kac).

Herstellung:

326 g ZnO
76 g Cr_2O_3
62,5 g CrO_3
49 g Kaliumacetat

(Analyse: 67,4 ZnO, 3,7 % CrO_3; 17,8 % Cr_2O_3; 3,6 % K_2O; Rest Essigsäure + Wasser.)

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4.

100 ccm "Stal + Kac" 250 atü.

Vers.Nr. Stal + Kac	Temp. °C	RG	D_4^{15}	g CH_3OH /h	g CH_3OH /h/Lit.	g CH_3OH /m^3
1	375	5000	(0,8860)	13,8	138	29,5
2	400	5220	0,8508	19,0	190	39,5
3	400	9000	0,8549	19,3	193	22,5
4	425	5335	0,8670	18,35	183,5	38,5
5	450	4060	0,8810	15,4	154	41

Verglichen mit dem Katalysator Stal + RB, von dem er sich nur durch eine verschiedene Säure unterscheidet, sind die Werte durchweg geringer, wie die Gegenüberstellung der folgenden Werte (für ca. RG = 5000) zeigt: (Tab .5)

Tabelle 5.

RG ca. 5000 Druck 250 atü.

g/h/Lit. (je 100 ccm Katalysator)

bei	Stal + RB	Stal + Kac
375°	362	138
400°	327	190
425°	220 (interpoliert).	183,5

Die Analyse der vereinigten Kondensate der Versuche 1-5 ergab:

Dichte:	0,8678
freie Säure:	0,4 %
gebundene " :	0,3 %
Aldehyd:	0,2 %
Aceton:	0,4 %.

Die Siedeanalyse ergab, wegen der zu geringen Menge des Kondensate kein brauchbares Resultat. Es blieben (von 102 ccm Ausgangsmateria ca. 32,5 ccm Öle zurück, die aber noch Methanol enthielten. Erwähnt sei, dass der Rückstand im Kolben salbenartig erstarrte. Der Geruch war deutlich von den anderen Versuchen verschieden (Ketone?

Auch eine Reihe, bei der wieder in erster Schicht 70 ccm Stal, dann 70 ccm Stal + Kac angewendet wurde, brachte wenig Interessantes. Auffallend blieb allerdings auch hierbei der ziemlich hohe Gehalt an gebundener Säure (1,5 %).

Bei einem längeren Versuch (12) bei 400° und ca. 1000 Liter/h Gasgeschwindigkeit bei gleicher Kontaktanordnung wie zuletzt erwähnt, wurden in 11 Stunden 595,5 ccm Kondensat erhalten, also 54 ccm/h i.D.

Eigenschaften:

D_4^{15}	0,8523
freie Säure	0,2 %
gebundene Säure	0,9 %
Aldehyd	0,3 %
Aceton	0,9 %.

Die fraktionierte Destillation ergab aus 600 ccm:

64-66°	460 ccm
66-74°	2,5 ccm
höher als 74°: Öl	54,0 ccm
Wasser	83,5 ccm
	600,0 ccm

Die 54 ccm Öl wurden zusammen mit 16 ccm von dem oben erwähnten Versuch aufgearbeitet. Nach dem Trocknen mit K_2CO_3 blieben 58,0 cc Die fraktionierte Destillation ergab:

076

72-82	1,3 ccm
82-88	3,5 ccm
88-104	3 ccm
104-112	13 ccm (Isobutanol)
112-150	4 ccm
über 150	32,7 ccm teilweise erstarrend.

Das Verhältnis von höher als C_4 (32,7 + 4 = 36,7 ccm) zu C_4 (13ccm) ist, trotz der relativ tiefen Temperatur recht ungünstig, sodass dieser Katalysator wenig Interesse bietet.

Bei allen 3 Katalysatoren war die CH_4-Bildung so gering, dass trotz Arbeitens im Kreislauf das CH_4 nur gelegentlich auf über 3 % anstieg.

Ferner findet sich verschiedentlich die Angabe, für die Bildung höherer Alkohole sei ein Gasgemisch CO : H_2 = ca. 1:1 erforderlich, wobei dann die Hälfte des CO sich mit dem bei Reaktion sich bildenden Wassers zu CO_2 umsetzt. Bei dem verhältnismässig geringen - ca. 10 Vol.% - Anteil der höheren Alkohole bei diesen Versuchen trat diese CO_2-Bildung nicht auf, und es gab keine Schwierigkeiten mit dem üblichen Gasgemisch 1 CO : 2 H_2.

Imagon.

Fig 1.

Kat: Kal (100 cc)

RG: 4900–5500

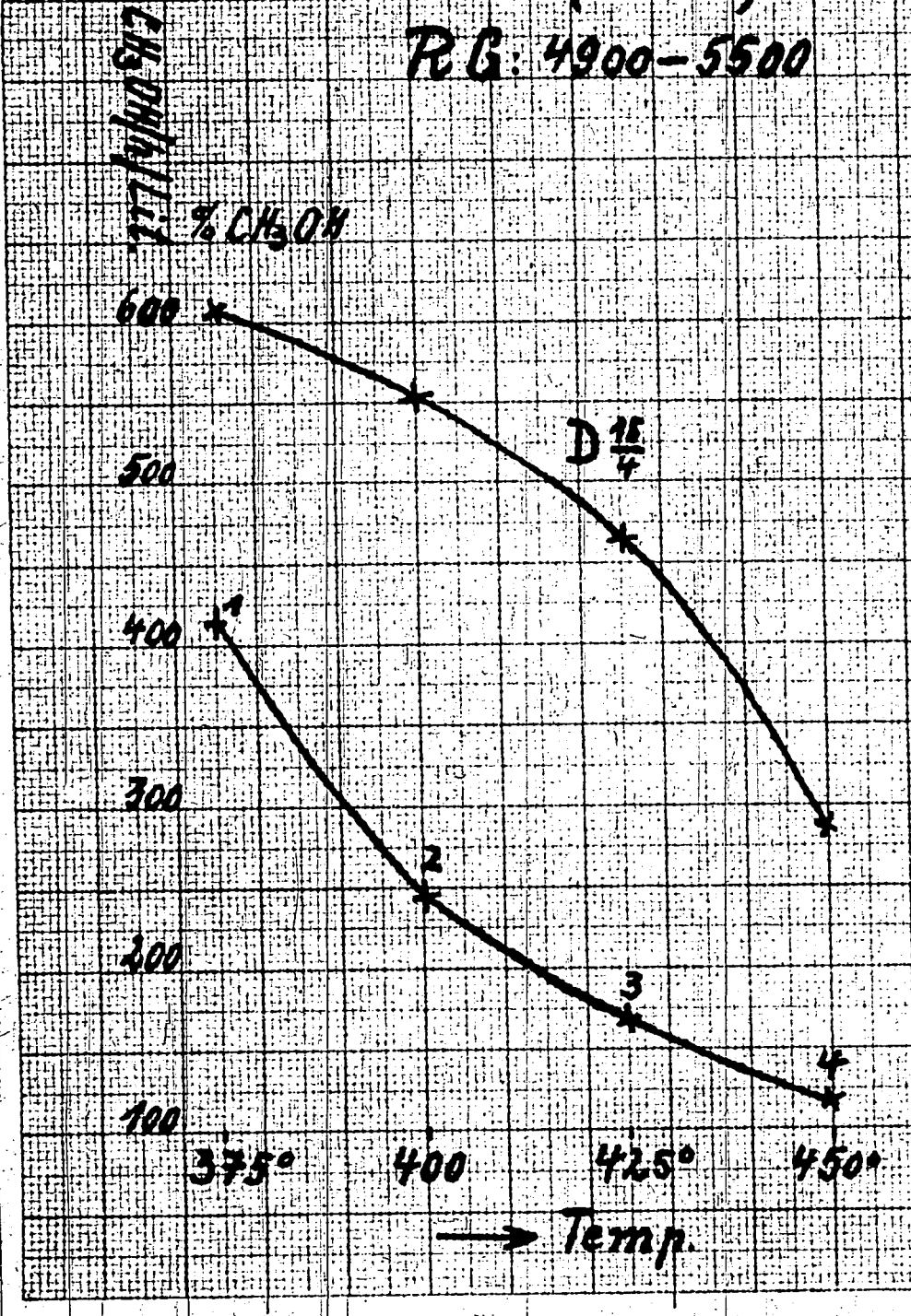
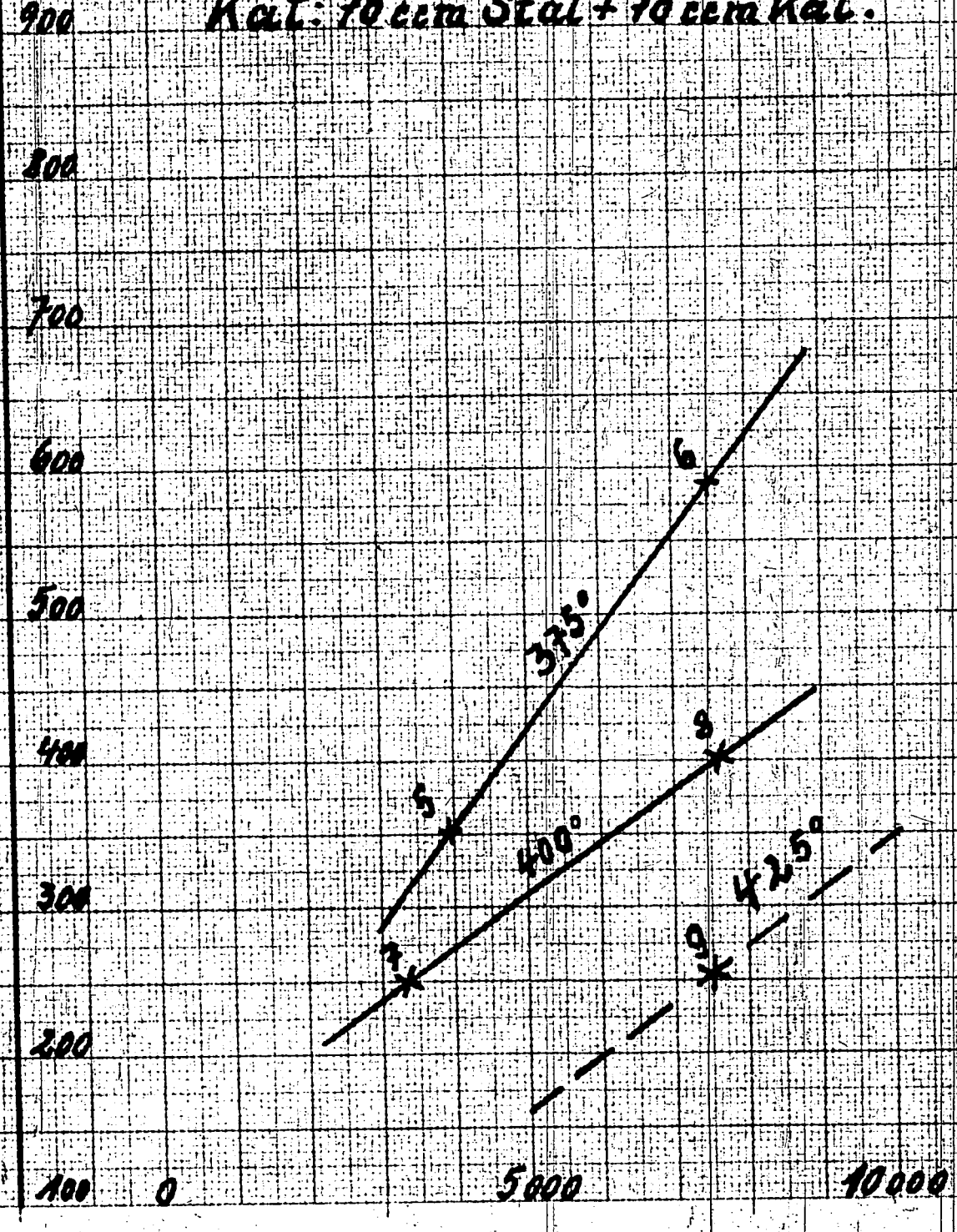


Fig 2.

Kat: 70 ccm Stal + 70 ccm Kal.



A 4 · 210×297 mm

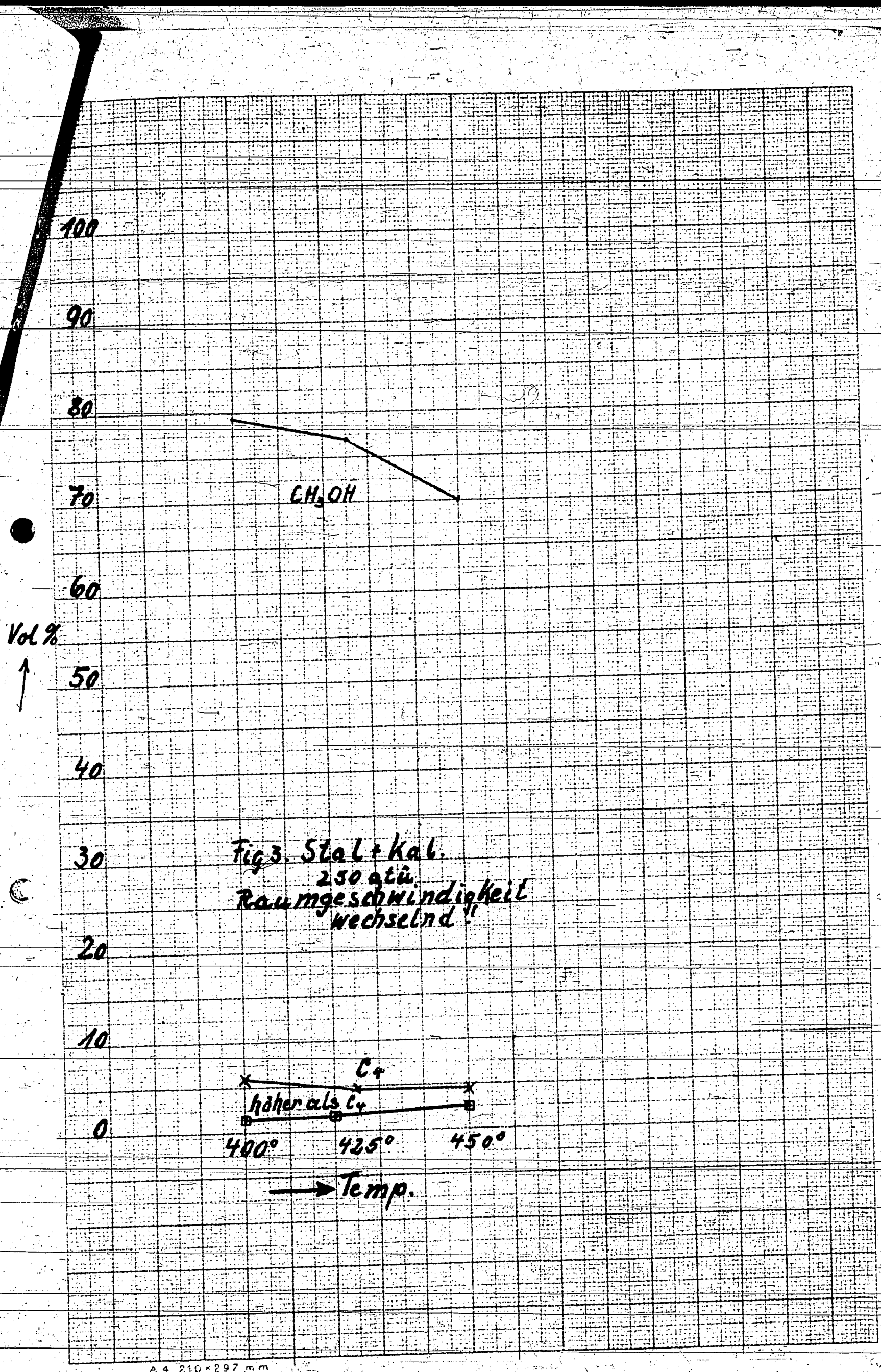


Fig 3. Stal + Kal.
250 qtü.
Raumgeschwindigkeit
wechselnd !!

A 4 210 × 297 mm

00770

Fig 1.

Kat: Kal (100 cc)

RG: 4900–5500

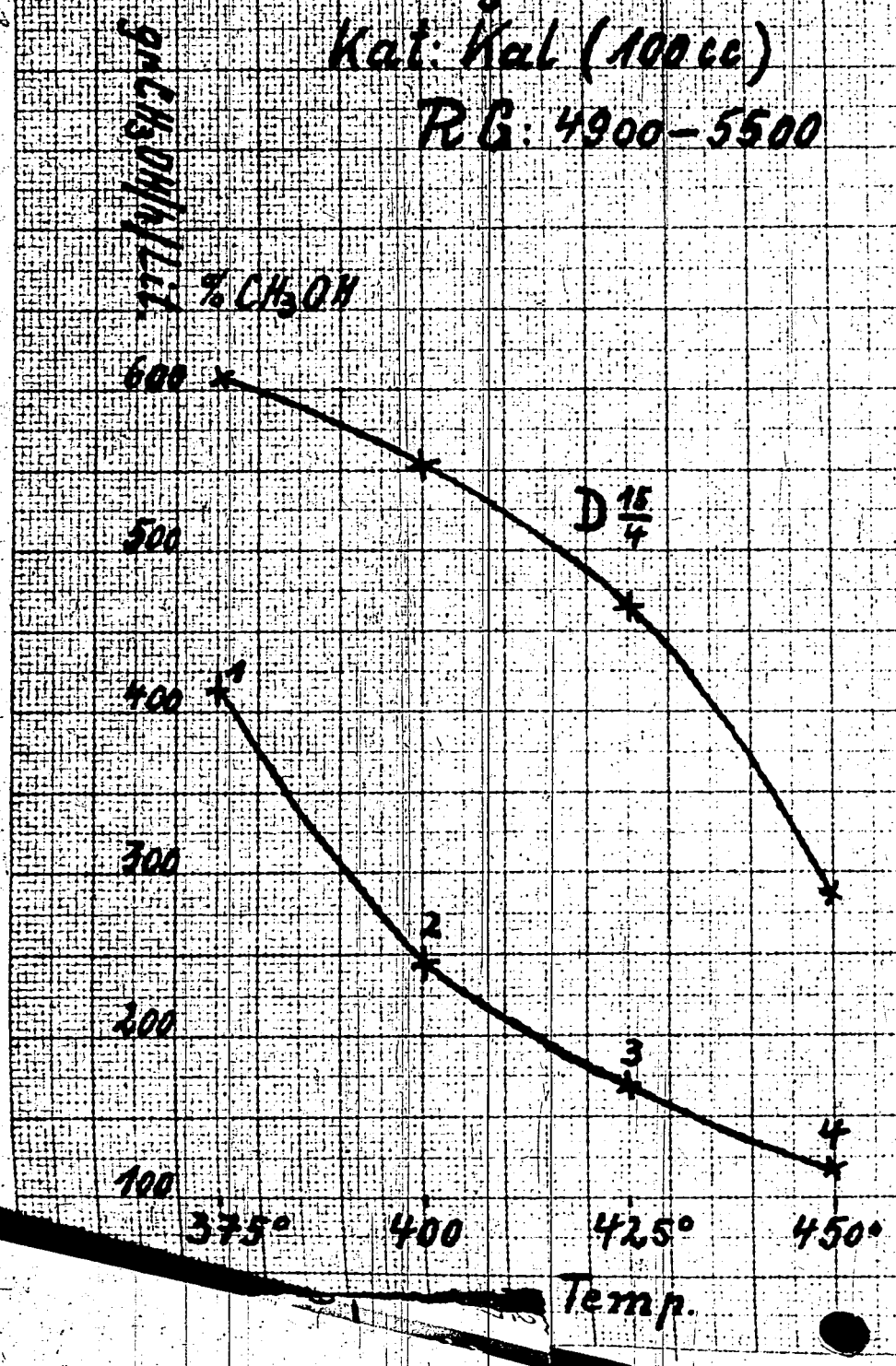
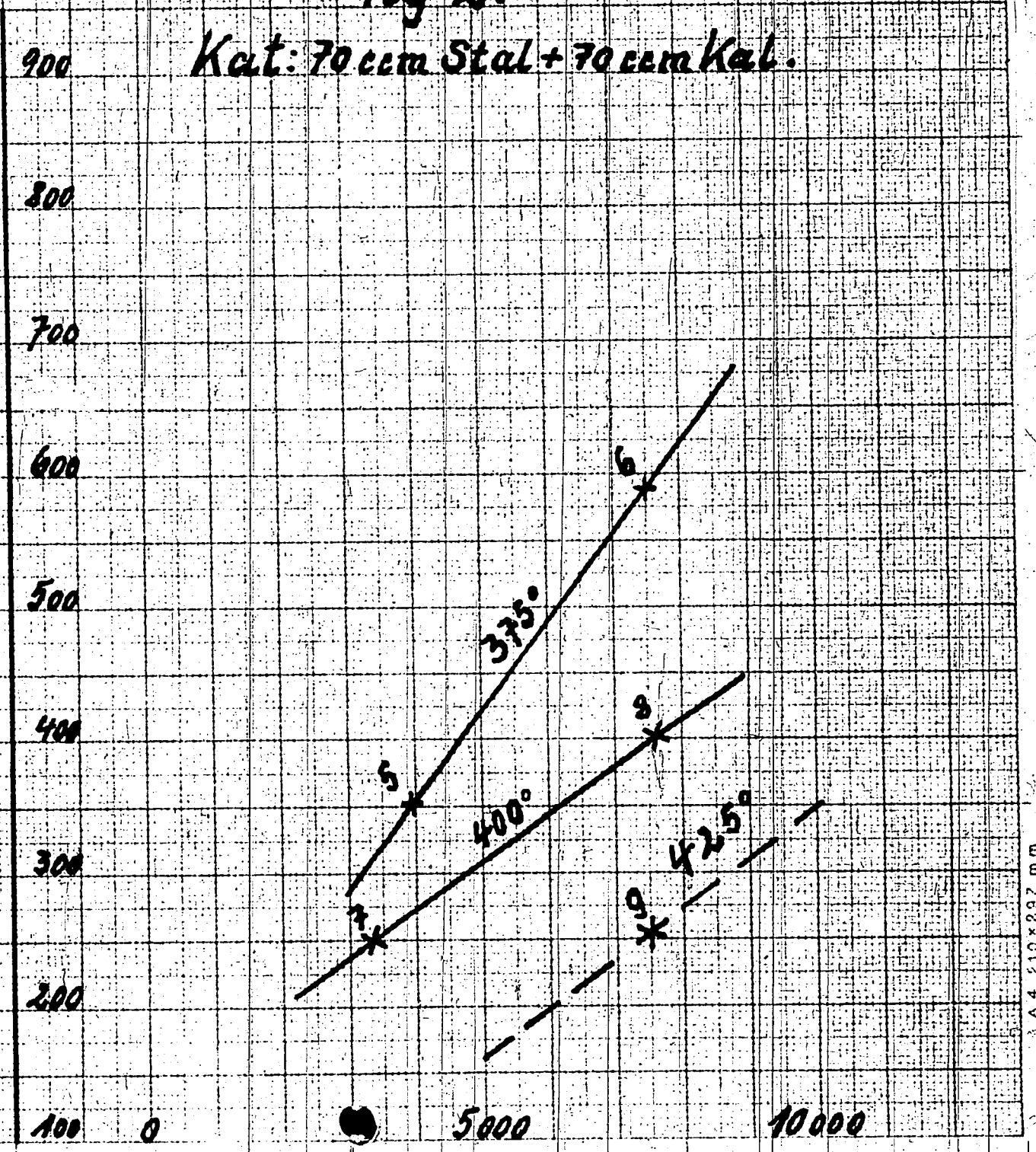


Fig 2.

Kat: 70 ccm Stal + 70 ccm Kal.



A 4 210×297 mm

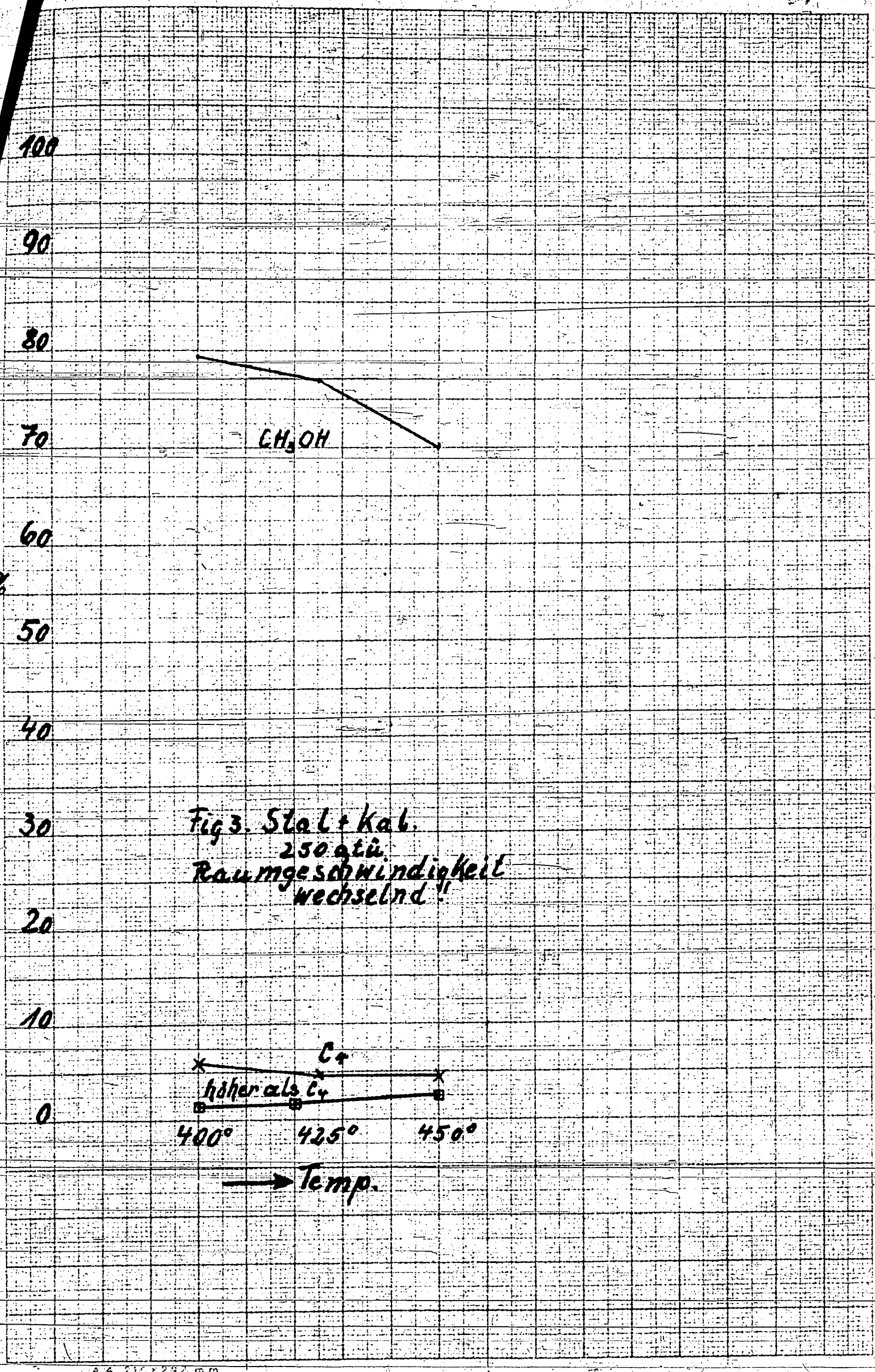


Fig 3. Stahl + Kab.
250 atü
Raumgeschwindigkeit
wechselnd!!

0077

2523

30/9.06

(B) Reaction of CO and H_2 on Olefins (Oxo-Reaction)

Frankfurt

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

2523-69 Sch.

Aufgabe :813

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter: Gemassmer, Berg Meusel 30/9.06

Stand am 1. Dezember 1943

Produktstudien: (Gemassmer, Berg)

Oxierung von Steinkohlenschwelprodukten von Blechhammer.

Durch Dr.Wenzel wurden von Blechhammer drei verschiedene Steinkohlenschwelprodukte besorgt, die unter der Bezeichnung OHW I, II und III eingingen. Die Produkte I und II sind klare rotbraun gefärbte Flüssigkeiten, während das Produkt III ein schwarzbraunes über 200° siedendes Produkt mit einer Dichte von über 1,00 darstellt. Die Produkte I und II wurden ohne Vorbehandlung oxiert und hydriert. Die Ergebnisse finden sich in nachstehender Übersichtstafel zusammengestellt.

Oxierung von Steinkohlenschwelteer (Blechhammer)

Bezeichnung	Siedebereich	D_4^{20}	CO-Z	OH-Z	I.Z.	S.P.L	Roher Oxierungsanfall D_4^{20}	CO.Z	OH.Z	% oxierbar nach Kennzahl
OHW I	90-170	0,807	15,6	7	92	86	0,849	12	98	22 %
OHW II	110-210	0,814	30	63	78	82	0,859	20	162	30 %
OHW III	200->400	1,03	nicht weiter bearbeitet							

Aus den Zahlen ersieht man, daß die oxierbaren Anteile auch bei diesen Schwelprodukten annähernd in derselben Größenordnung wie bei den Braunkohlenschwelprodukten liegen. Es ist zu erwarten, daß sich auch für die technische Verarbeitung dieselben Gesichtspunkte wie beim Braunkohlenschwelöl ergeben.

Oxierung von Fraktionen aus ungarischem Krackgasöl

Um die Olefinverteilung in Erdölkrackprodukten genauer kennenzulernen wurde ein Teil des ungarischem Krackgasöles (Apollo'Preßburg) rektifizierend fraktioniert und die einzelnen Fraktionen untersucht und oxiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Oxierung von Fraktionen aus ungarischem Krackgasöl

Siedebereich	C-Zahl d.Olefine	Gew. % d. Einsatzöles	% Alkohol nach Oxierung	C-Zahl der Alkohole	% Alkohle nebenstehend C-Z. ber. auf Gesamtalkoh.	Gesamtalkohol durch Oxierung
160-180°	10-11	26,5 %	35 %	11-12	40,5 %	
180-220°	12-13	38 %	23,5 %	13-14	39 %	
220-260°	14-15	17,5 %	11 %	15-16	8,5 %	23 %
260-290°	15-16	22 %	10 %	16-17	9,6 %	
290-310°	17-18	6,0 %	9 %	18-19	2,4 %	
		100 %			100 %	

Die Prozentzahlen in der vorletzten Spalte geben die Verteilung der einzelnen Alkohole auf die bei der Oxierung erreichbare Gesamtalkoholmenge wieder. Es zeigt sich, daß auch bei Erdölkrackprodukten der Anteil der kürzerkettigen Alkohole des Waschmittelbereiches unverhältnismäßig groß ist gegenüber den besonders geschätzten Alkoholen ab C 15.

Oxierung von mit SO_2 raffiniertem ungarischem Krackgasöl

Ungarisches Krackgasöl von der Apollo-Raffinerie in Preßburg (siehe auch Tätigkeitsberichte vom 1.8. und 1.10.43) wurde von Dr. Rennhak mit flüssigem SO_2 unter wechselnden Bedingungen raffiniert und die Raffinate von uns oxiert. Die hierbei erzielten Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Oxierung von SO_2-Raffinaten

Bezeichnung	SO_2-Raffinat		Kennz. d. Einsatzöles			Roher Oxierungsanf			% oxierbares bez. a. Einsatzöl	%oxierbares bez. auf Rohprodukt
	% SO_2	Temp.	D_4^{20}	S.P.L.	I.Z. Eanus	D_4^{20}	CO.Z.	OH.Z.		
Ung. Kraskgasöl roh	-	-	0,835	40,5	55	0,847	0.0	50	19,2	19,2
E.U. I 10	50 %	-30°	0,813	41	53	0,830	0,0	48	18,5	14,5
E.U. I 60	50 %	-30°	0,803	33	46	0,815	0,0	35	14,0	11,5
E.U.II 10	50 %	-30°	0,820	40	48	0,825	0,0	46	17,5	15,5
E.U.II 60	500 %	-30°	0,803	35	48	0,813	0,0	35	14	11,5

Aus obigen Werten ersieht man, daß die Raffination mit SO_2 auch wesentliche Teile der oxierbaren Olefine herauslöst und sich nicht auf die Paraffine beschränkt.

Rohteer der Alkylierungsanlage Leuna

Die Untersuchungen wurden in der Berichtszeit fortgeführt und zum Abschluß gebracht. Durch Neutralisation und Extraktion mit Pentan wurden die Neutralteile abgetrennt, destilliert und untersucht. Ungefähr 10 % des Rohteeres bestehen aus pentanlöslichen Bestandteilen, die in Form einer pechartigen Masse ein wasserhelles bis braunes Pulver darstellen. Eine Probe dieses Erzeugnisses wurde an Dr. Richter zur Auswertung übergeben.

Die Zusammensetzung des Neutralöles ist in nachstehender Tabelle zu ersehen.

b.w.

0771

Aufgabe 813

Kennzahlen des Rohproduktes / Hoher Oxierungsanfall

Fraktion °C	Gew.-%	d	OH-Z.	CO-Z.	SZ.	VZ.	JZ.	S	d	OH-Z.	CO-Z.	SZ.	VZ.	JZ.
unter 200 u.Tiefkühlung	10	0,803	5	0	1,2	5	93,7		0,854	12,2	0,66	0,82	6	68,7
200-250	10	0,85	4	0	0,8	3,3	61,7	1,27	0,877	20	1,5	-	9,2	28,7
250-300	15	0,87	3	0	0,8	3,8	60	1,1	0,896	29	0	-	8,5	
300-Siedeende	35	0,885	4	01	0,8	3	63,3	0,51						
Rückstand	30							0,94						

Da das Produkt bezüglich seiner Zusammensetzung beim Stehenlassen veränderte, wurden in nebenstehender Tabelle die Mittelwerte mehrerer Untersuchungen zusammengestellt. Die Jodzahl war nur schwierig bestimmbar und ist daher nicht verläßlich. Der Rückstand stellte eine schwarze spröde harzartige Masse dar und wurde zur weiteren Untersuchung an Dr.v.d.Horst übergeben. Der Oxierung sind die Fraktionen des Neutralteiles vom Säureteer praktisch nicht zugänglich.

Die Oxierung nicht destillierten Neutralteiles führt ebenfalls nur zu Produkten mit niedriger OH-Z. Das Umsetzungsprodukt ist jedoch aufgehellt (rotbraun und klar durchscheinend) und besitzt eine höhere Viskosität. Da das Oxoumsetzungsprodukt ebenso wie der Neutralteil vor der Oxierung trocknende Eigenschaften besitzt, werden beide Produkte Dr.v.d.Horst übergeben.

Nachhydrierversuche von Oxo-Produkten

Die Versuche zur Nachhydrierung aldehydhaltiger Oxo-Umsetzungsprodukte wurden fortgesetzt. Als bester Nachhydrierkontakt hat sich bisher der Kontakt 3076 erwiesen. Mit Rücksicht auf die Planung der Nachhydrierstufe für die Oxo-Anlage Me 458a, die mit Dampf beheizt werden soll, wurden Versuche gemacht um festzustellen ob für die Aktivität des Kontaktes 3076 eine Behandlung mit Wasserstoff bei hoher Temperatur (400°) erforderlich ist. Es zeigte sich, daß eine solche Vorbehandlung auf die Aktivität des Kontaktes, was die Aldehydhydrierung betrifft, ohne Einfluß ist. Man kann also einen Kontakt 3076 ohne jegliche Vorbehandlung in den Hydrierofen einbauen und sofort bei der niederen Arbeitstemperatur von 150-220° in Betrieb nehmen.

Belastungsversuche in Ke 1a in Me 3336

Nachdem die ersten grundlegenden Versuche bei einfacher Kontaktraumbelastung gefahren wurden, wurde nunmehr untersucht wie weit sich die Belastung steigern läßt und dabei trotzdem noch eine vollständige Hydrierung erreicht wird. In der vorhandenen Apparatur konnten bei 1l Liter Kontakt 65 Liter aldehydhaltiges Oxo-Umsetzungsprodukt je Stunde durchgefahren werden und dabei noch eine fast vollständige Hydrierung erreicht werden. Bei dieser Belastung reichten die zur Apparatur gehörenden elektrischen Vorheizer nicht mehr aus, so daß man annehmen könnte daß sonst die Belastung noch steigerungsfähig gewesen wäre.

Für die Nachhydrierkammer in Me 458a wurde bei der Auslegung nach obigen Versu-

0771

chen eine 5fache Raumbelastung angenommen.

Da die Nachhydrierkammer in Me 458a auch für schwefelhaltige Produkte dienen soll, wurden analoge Versuche in Me 333a auch mit Schwelölen gemacht und dabei grundsätzlich dieselben Ergebnisse erhalten wie bei schwefelfreien Produkten.

Stand des Ausbaus der Oxo-Anlage Me 458a als Behelfsprodukten

Die Montage-Arbeiten sind in der Berichtszeit weitgehend beendet worden. Der Hochdruckteil mit Einspritzpumpen und Entschlammungsstation konnte vom Betrieb übernommen werden. Durch undichte Stopfbüchsen an den Hochdruckapparaturen, die auf eine Fehlkonstruktion zurückzuführen sind, entstanden unliebsame Verzögerungen. In der Berichtszeit konnte jedoch der Hochdruckteil noch mit reinem Öl unter Stickstoffdruck versuchsweise gefahren werden. Die anfänglich auftretenden Schwierigkeiten an Pumpen und Entschlammungsventilen infolge des in Leitungen und Behältern vorhandenen Schmutzes konnten beseitigt werden. Es wurden alle Vorkehrungen getroffen die Anlage in nächster Zeit mit Maische in Betrieb zu nehmen.

Zum Anfahren der Anlage ist dehydratisierter Neutralteil aus der Esteröl- und Carbonsäurefabrik vorgesehen und davon 3 Kesselwagen eingelagert.

Herstellung von kobaltcarbonylfreien Oxoaldehyden(Meusel)

Dr.Ballaus hatte gefunden, daß man das Kobaltcarbonyl, das in rohen Oxoaldehyden gelöst ist, durch Erwärmen mit Kohlensäure weitgehend zerstören kann. Vermutlich infolge einer Verwechslung der Proben im oder auf dem Wege zum analytischen Labor wurden Zweifel an der Richtigkeit dieser Beobachtung geäußert. Infolge Ausscheidens von Dr.Ballaus wurde mir die Wiederholung der Versuche übertragen.

Ich stellte fest, daß roher Oxoaldehyd etwa 2500 mg Kobalt pro Liter gelöst enthält, während der Kobaltgehalt nach einer halbstündigen Behandlung mit 25 Atm Kohlensäure bei 170°C auf [illegible] nur noch 100 mg/l zurückging, während der Aldehyd unverändert bleibt. Damit ist die Beobachtung von Dr.Ballaus bestätigt. Weitere Versuche über das Wesen der Kohlensäurebehandlung sind im Gange.

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

2523-70
30/9.06 Ra

Aufgabe: : 813

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter: Gemassmer, Berg, Ballaus

Stand am 1.Oktober 1943

I. Produktstudien (Gemassmer, Berg)

Oxierung von Schwelbenzin aus Brüx und Deuben

Die Versuche, das Oxoverfahren als Raffinationsverfahren zur Herstellung von hochwertigem Benzin aus Schwelbenzinen einzusetzen, wurden fortgesetzt. Für die Versuche standen nun größere Mengen an Schwelbenzin zur Verfügung. Das Schwelbenzin wurde, um eine Abtrennung der Oxoalkohole auf destillativem Wege zu ermöglichen, in drei Fraktionen geschnitten. Die Oxierung wurde in Me 458a autoklavenmäßig durchgeführt. Auch bei Durchführung der Oxierung und Hydrierung im größeren Maßstab war es nicht möglich, bei diesen schwefelreichen Produkten die Hydrierung vollständig durchzuführen.

Das durch Destillation abgetrennte Benzin wies noch erhebliche Karbonylzahlen auf, die zum Teil auf Oxoaldehyde, die nicht hydriert wurden, und zum anderen Teil auf schon im Ausgangsprodukt enthaltene Ketone zurückzuführen sind. Die Ketone sind durch Hydrierung schwieriger zu beseitigen als die Aldehyde.

Auch hier wurde die bei schwefelhaltigen Produkten wiederholt gemachte Beobachtung bestätigt, daß die Schwefel enthaltenden Verbindungen der Oxierung nicht zugänglich sind und daß der Schwefel daher sich zum größten Teil im Vorlauf angereichert befindet.

Das Benzin wurde (nach Abtrennung der Oxoalkohole) Dr.Welz zur Weiterverarbeitung und Ausprüfung übergeben.

Andere Oxoumsetzungsprodukte von Schwelbenzinen wurden vor der destillativen Abtrennung der Oxoalkohole einer Nachhydrierung über sulfidischem Kontakt (3076) unterzogen, um die Aldehyde zu entfernen und dann die Oxoalkohole durch Destillation vom Benzin abgetrennt. Die aus den nachhydrierten Oxierungsprodukten erhaltenen Benzine werden ebenfalls Dr.Welz übergeben.

Herstellung von Oxoalkoholen aus Primärolefin

Die Versuche zur Herstellung von Oxoalkoholen aus Primärolefinen wurden zu Ende geführt. Die destillative Abtrennung dieser Oxoalkohole konnte auch in Technikumskolonnen gut durchgeführt werden. Lediglich die hochmolekularen Alkohole (C_{18} - C_{20}) ließen sich auf diesem Wege nicht abtrennen. Auch in Laborkolonnen konnten die hochmolekularen Alkohole nur angereichert werden.

Oxierung von ungarischem Krackgasöl

Oxierungsversuche von engeren Fraktionen des ungarischen Krackgasöles und Abtrennung der sulfierbaren Anteile mit Chlorsulfonsäure wurden fortgesetzt.

Rohteer aus Alkylierung

Es wurde mit Versuchen begonnen, den Rohteer, der aus dem Säureteer bei der Alkylierung anfällt, in saure und neutrale Anteile durch Neutralisation mit wäßrig-methanolischer Lauge zu trennen. Der Neutralteil soll nach Untersuchung seines siedemäßigen Verhaltens und seiner Zusammensetzung in die Oxosynthese eingesetzt werden.

Aufgabe: 813

Nachhydrierungsversuche

Im Hinblick der Schwierigkeiten, die werkseigene Olefine (Gelböl) und schwefelhaltige Produkte bei der an die Oxierung angeschlossenen Hydrierungsstufe bereiten, wurden in der Berichtszeit zahlreiche Versuche im Kleinofen und im größeren Maßstabe in der Kammer 1a in Me 333a durchgeführt.

a) Versuche im Kleinofen (Ofen 43)

Die Nachhydrierungsversuche wurden über sulfidischem Kontakt (3076) durchgeführt. Die Rieselstrecke betrug 30 cm. Für die Versuche wurden Oxierungsprodukte von Schwelbenzin aus Brüx und Deuben verwendet, die mit 1/2-facher Belastung über den Kontakt geführt wurden. Bei diesen Versuchen sollten die Aldehyde und Ketone zu Alkohden hydriert werden, ohne daß eine Hydrierung der aromatischen Anteile stattfindet. Die vollständige Hydrierung der schwieriger zu hydrierenden Ketone gelang bei etwa 10 - 11 MV. Um das Verhalten der Aromaten bei diesen Bedingungen kennenzulernen, wurden Versuche mit Benzol durchgeführt und ermittelt, daß eine Hydrierung ebenfalls bei 11 MV stattfindet. Der Gehalt an entstandenem Cyclohexan wurde refraktometrisch bestimmt. Nach den Versuchen im Kleinofen erscheint eine Hydrierung der Aldehyde und Ketone nicht möglich, ohne eine Hydrierung der Aromaten zu befürchten.

b) Versuche in der Kammer 1a in Me 373a

Die Versuche, die im Hinblick einer Errichtung einer Nachhydrierungsstufe in Me 458a durchgeführt wurden, ergaben, daß die bedeutend größere Rieselstrecke (4,5 m gegenüber 30 cm im Kleinofen) bewirkt, daß die gleiche Hydrierwirkung bei einer etwa 2 KV tieferen Temperatur erzielt wird. Bei diesen Versuchen wurden verschiedene Produkte mit einfacher Belastung über dem Kontakt 3076 geführt.

Als Vorversuch für die Nachhydrierung oxierter Schwelbenzinfraktionen wurde das Verhalten von Benzol untersucht. Die Versuch wurden bei steigenden Temperaturen und 200 Atm. H2 bei einfacher Belastung durchgeführt. Bei 100 %igem Benzol trat bereits bei 6 - 7 MV Hydrierung ein. Ebenso bei einem mit Nepasin verdünnten Benzol. Bei der Durchführung der Nachhydrierversuche in diesem Maßstabe war die beginnende Hydrierung deutlich an dem Temperaturanstieg erkennbar, der infolge der großen Wärmetönung bei der Aromatenhydrierung auftritt.

Die Aldehydhydrierung tritt bereits vollständig bei 6 MV ein. Auch nach diesen Versuchen erscheint eine vollständige Hydrierung der Aldehyde, ohne einen Teil der Aromaten zu hydrieren, kaum möglich. Noch schwieriger sind die Verhältnisse, wenn außer Aldehyden noch Ketone neben den Aromaten vorhanden sind. Dies ist bei den Schwelbenzinen der Fall. Oxierte Schwelbenzinfraktion wurde bei 8 und 10 MV nachhydriert. Die bei 8 MV nachhydrierten Produkte wiesen noch Karbonylzahlen auf, die aber wahrscheinlich nur auf Ketone zurückzuführen sind. Die bei 10 MV nachhydrierten Produkte wiesen nur geringfügige Karbonylzahlen auf. Eine Hydrierung der Aromaten trat jedoch bei 10 MV ein. Dies war aus der schwierigen Temperaturhaltung und auch aus der geringeren Dichte der Reaktionsprodukte zu schließen. In welchem Umfang bei diesen schwefelhaltigen Produkten eine Aromatenhydrierung verlief und ob auch bei 8 MV eine teilweise Hydrierung

der Aromaten stattfand, wurde nicht untersucht. Beide Produkte werden nach destillativer Abtrennung der Oxoprodukte an Dr.Welz zur weiteren Untersuchung übergeben.

Hydrierung von Alkoholen findet erst oberhalb 9 MV statt. Es werden noch Versuche durchgeführt, die Kontaktbelastung zu erhöhen. Dies ist für die zu errichtende Nachhydrieranlage in Me 458a von besonderer Bedeutung. Auch werden noch Hydrierversuche von schwefelhaltigen Produkten durchgeführt, da bei diesen eine Hydrierung mit Kobaltkontakt nur in sehr geringem Maß möglich ist und die Nachhydrierkammer in erster Linie zur Nachhydrierung S-haltiger Produkte dienen soll.

II. Arbeiten in Me 458a

1.) Chargenoxierungen

In der Berichtszeit wurden mehrere Fraktionen von Schwelbenzinen aus Deuben und aus Erik oxiert. Die Oxierung gelang bei allen Schwelölen einwandfrei und erbrachte bessere Resultate als im Autoklavversuch. Die Hydrierung gelang trotz Einsatz von frischer Kontakt infolge des hohen Schwefelgehaltes nicht restlos. Ein kurzer Überblick der wichtigsten Ergebnisse sein in nachstehender Tabelle gegeben.

Oxierung von Schwelölen

					Roher Oxierungsanteil			% Umsetzbares berechnet auf Einsatzprodukt	
								nach	nach
	Siedegrenze	Dichte		Kenn-Zahl	Viscose	OH-Z.	OC-Z.	OH-Z.	Destillation
Schwelöl von Deuben	- 135°	0,820	85%	80	0,857	92	54	39%	39%
	135-185°	0,841	81%	71	0,864	139	28	31%	30%
Schwelöl von Erin	- 140°	0,804	85%	81	0,846	100	63	30%	ca.35%
	140-185°	0,823	79%	9	0,850	86	46	29%	ca.22%

Die Aufarbeitung der oxierten Produkte geschah durch destillative im Technikum Me 225.

Außer den Schwelbenzinen wurde dehydratisierter Neutralteil aus der Esterölfabrik oxiert. Es war ein Neutralteil von der Herstellung des Esters 495, zu dessen Herstellung die Isobutylfraktion 140 - 180°C dient. Es zeigte sich, daß dieser Neutralteil sehr weitgehend aus Olefinen besteht und sich zu etwa 80 - 85 % in Alkohole über die Oxoreaktion überführen läßt. Nach diesen Feststellungen läßt sich schließen, daß aus den Neutralteilen der Esterölfabrik sich grundsätzlich immer mehr Olefine gewinnen lassen als aus Neutralteilen der Carbonsäurefabrik, da bei der Herstellung von Esterölen stets ein größerer Überschuß an Alkohol angewandt werden muß, der mit den wirklichen Neutralbestandteilen und sekundären Alkoholen in den Neutralteil geht.

Die aus dem Neutralteil hergestellten Alkohole wurden an Dr.Kollek, Lu und Frl.Dr.Rössig (Schmierölversuche Dr.Zorn) bemustert.

2.) Destillationen in Me 458a

In der Berichtszeit wurden die alten, zu kleinen Dephlegmatoren beider Kolonnen ausgebaut und durch neue größere Dephlegmatoren ersetzt. 46 m² Kühlfläche gegen vorher nur 18 m². Eine Destillation von Diisobutylenalkoholen zeigte sofort das leichtere und verlustlosere Destillieren.

3.) Herstellung von Methyladipol

Die Herstellung von Methyladipol wurde wieder aufgenommen, mußte jedoch wegen einer Undichtigkeit im Höchstdruckdampf-Heizkörper unterbrochen werden.

4.) Stand des Ausbaues der Oxo-Anlage als Behelfsproduktion

Die Arbeiten sind in der Berichtszeit nicht in dem Maße fortgeschritten wie es zu erwarten gewesen war. Der Hochdruckteil wurde weitgehend fertiggestellt und kann demnächst mit der Anbringung der Meß- und Regelorgane begonnen werden.

Der Niederdruckteil wurde fertig isoliert und die Betriebskontrolleinrichtungen angeschlossen. Die Filter wurden versuchsweise in Betrieb genommen, wobei sich zeigte, daß der Schwerpunkt zu weit vom Drehpunkt entfernt ist und daher eine Feststellung der Kippfilter in den gewünschten Lagen nicht möglich ist. Die Filter wurden ausgewogen und sodann eine 100 kg schwere Platte an der leichteren Seite angebracht. Dadurch lassen sich nunmehr die Filter einwandfrei in jeder gewünschten Lage festhalten. Die Filterkerzen waren alle dicht und die erreichten Filterzeiten entsprechen weitgehend den Erwartungen, so daß nach den derzeitigen Erwartungen die Filterstation als ausreichend angesehen werden kann.

5.) Einrichtung einer Nachhydrierstufe in Me 458a

Nach den in Me 333a, Ka la gesammelten Erfahrungen wurde mit der Planung für die Erstellung einer Nachhydrierstufe begonnen. In dieser Stufe sollen über Festkontakt (3076) in Rieselphase nicht-voll hydrierte Produkte nachhydriert werden. Über den Umfang und Einzelheiten wird im nächsten Tätigkeitsbericht Mitteilung gemacht werden.

6.) Ansatz von Kobaltcarbonyl

Beim Ausbau eines HD-Abscheiders, der nach einem Gaskühler eines als Oxo-Ofens zeitweise betriebenen Aggregates geschaltet war, zeigte sich, daß dieser Abscheider etwa 500 g kristallisiertes Kobaltcarbonyl enthielt, das nun für besondere Versuche eingesetzt werden soll.

III. Bearbeiter Dr.Ballaus

Die Versuche, Oxoaldehyde bei der Herstellung im Autoklaven zu dimerisieren, wurden, nachdem Modellversuche mit Isohexyl- und Isoheptylaldehyd ergeben hatten (wie schon Dr.Zerweck und Dr.Löwenberg festgestellt hatten), daß die Reaktion nur bei Temperaturen um 30° einheitlich verläuft, bei höherer Temperatur aber die Cannizarroreaktion zur Hauptreaktion wird abgebrochen.

1.) Herstellung von carbonylfreien Oxoaldehyden

Es wurde versucht, Oxoaldehyde möglichst frei von Kobaltcarbonyl

und Co-Verbindungen herzustellen und dann zu kondensieren. Die Entfernung des Kobaltcarbonyls in Gegenwart von Natriummethylat durch Hydrierung gelang nicht, ohne einen groken Teil der Aldehyde ebenfalls zu hydrieren (Autoklavversuche 58/26, 58/28, 58/29, 58/30, 62/31). Ebenso wenig führte die Anwendung von fettsaurem Natrium, Na-Acetessigester, Na-Malonester zum Ziel. Die von Dr.Meusel gefundene teilweise Behinderung der Hydrierung beruht, wie aus Versuch 59/27, 58/33 und 56/41 hervorgeht, auf der Bildung von Na-Formiat bzw. Ameisensäuremethylester, der ebenfalls (Versuch 60/61) die Hydrierung sehr behindert.

Eine gründlichere Entfernung des Kobaltcarbonyls und Kobaltverbindungen aus dem Oxoprodukt gelang mit Kohlendioxyd bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur. Die Kobaltbestimmung, die mangels eines lösungsmittelbeständigen Colorimeters nur mit Vergleichslösungen durchgeführt wurde, ergab in mehreren Versuchen Kobaltgehalte von 3 - 10 mg Co/Liter. In den zahlreichen Versuchen wurde jeweils 30 - 50 at Kohlendioxyd aus der Bombe aufgepreßt und dann 1 - 2 Stdn. auf 140 - 180° erhitzt. In einer Probe des Entspannungsgases wurden 0,35 % Kohlenmonoxyd bestimmt(Versuche 58/37, 58/39, 58/49, 44/50, 58/51, 60/52 und weitere).

2.) Versuche mit oxydischen Kobaltkontakten

Weil sich der bei der Verseifung des Kobaltcarbonyls neben dem unveränderten Kontakt ein Niederschlag von der Farbe des Kobaltcarbonats bildete, wurde versucht, sowohl Kobaltcarbonat, Kobaltoxyd und gebrauchten Kontakt zu verwenden; nach anfänglichem Irrtum wurde festgestellt, daß oxydische Kobaltverbindungen die Oxoreaktion nur in Gegenwart von Alkalien und reduzierenden Substanzen wie z.B. dem zur Haltbarmachung der Olefine verwendeten Hydrochinon (0,01 % des Olefins) geben (zusammen mit Dr.Hula). (Versuche Nrr. 58/48, 58/52, 60/52, 44/55, 60/56, 44/59, 58/71, 58/74, 44/75 etc.)

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung der Laboratoriumsleitung erfolgen

2523-71

Aufgabe : 813

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bis [illegible] (Co-reduktion)

30/9.06

Bearbeiter: Gemassmer, Berg, Ballens

Stand 31. August 1943

Dimerisation der Crackbenzole und Untersuchung des hochsiedenden Rückstandes (Dr. Ballens)

Aus den bisherigen Untersuchungen des hochsiedenden Rückstandes (übernommen von Dr. Gemassmer und Dr. Heusel) geht hervor, daß er sich nur teilweise in Alkohole von einfacher und verzweigter Kettenlänge überführen läßt. Ein von Dr. Gemassmer durch Verseifen der Ester mit NaOH entesterter Produkt wurde mit Chlorsulfonsäure-methylester und durch Verseifen des Alkoholsulfates versucht, die Alkohole rein darzustellen, was wegen der Zersetzung der gebildeten Alkohole durch verdünnte Schwefelsäure nicht gelang. Durch Verseifung des hochsiedenden Rückstandes mit verdünnter Phosphorsäure wurde ein Produkt mit erhöhter OH-Zahl, erhöhter Carbonylzahl und erhöhter Verseifungszahl erhalten. Demnach scheint ein Teil des konzentrierten Rückstandes aus polymeren Aldehyd, Acetalen und ähnlichen Produkten zu bestehen, die sich nur schwierig in Alkohole überführen lassen. Es wurde nun versucht, mit Aldehyden anderer Herkunft im Modellversuch einheitliche Kondensationsprodukte zu erhalten. Dabei zeigte es sich, daß bei erhöhter Temperatur vom Aldol und wenig Alkoholbenzoat aber viel leichter der doppelten Ket-

078

Aufsatz 813

länge gebildet werden.

Dr.Meusel fand in einem im Autoklav angesetzten Kondensationsversuch, daß die Hydrierung bereits durch 0,2 % Natriummethylat wesentlich gestört ist. Da Natriummethylat auf Aldehyde kondensierend wirken, ließen sich in den Anfällen geringfügige Mengen Aldehyd nachweisen. Ein auf diese Art gewonnener C_8-Aldehyd wurde bei 30 - 40° mit festem NaOH kondensiert und ergab mit einer Ausbeute von 80 % den C_{24}-Glykolhalbester. Bevor jedoch die Kondensationsversuche fortgesetzt werden, muß die Entfernung des Halbesterrestes ohne Zersetzung der Aldehyde durchgeführt werden. Versuche dazu sind im Gange.

gez. Pallaus

Nachtrag zu

Aufgabe : 813

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter: Meusel

Stand am 1. August 1943

Esterhydrierung

a) EBE-Kontakt

Für den EBE-Kontakt, mit dem in Ludwigshafen die besten Erfahrungen gemacht wurden, scheint wesentlich zu sein, daß bei der Kontaktreduktion keine Überhitzungen auftreten, was dadurch erreicht wurde, daß bei 180° ein N_2-Strom über den Kontakt geleitet wurde, dem nur wenig H_2 beigemischt war.

Ein mit Mepasin verdünnter Pelargonsäurenonylester wurde von diesem Kontakt bei 180° zu 70 - 75 % zu Alkohol hydriert, während der Rest unverändert als Ester wiedergefunden wurde. Bei 250° werden etwa 85 % in Alkohol verwandelt, 10 % bleiben unverändert und 10 % werden gespalten. Bei noch höherer Temperatur wird noch wesentlich mehr gespalten. Geht man nun wieder auf 180° zurück, so ist der Kontakt so inaktiv geworden, daß der Ester den Ofen vollkommen unverändert verläßt.

Um mit dem EBE-Kontakt gute Ausbeuten zu erhalten, wird man diesen mit wesentlich längeren Kontaktstrecken als 30 cm bei 180 - 200° arbeiten müssen. -

0781

b) Schwefelfeste Esterhydrierungskontakte.

Alle kupferhaltigen Kontakte, wie der SES-Kontakt, der Methanolhydrierungskontakt und Kupferchromitkontakte, die für die Esterhydrierung gut geeignet sind, sind stark schwefelempfindlich. Da weiterhin Zn und Co weitgehend schwefelfest sind, sollte das Cu in den esterhydrierenden Kontakten durch Zn oder Co ersetzt werden, um zu schwefelfesten Esterhydrierungskontakten zu gelangen.

Ein Zinkchromit nach Adkins wandelte bei 300° 90 % schwefelfreien Ester in Alkohole um, während der Rest als Ester wiedergefunden wurde. Wurde nun 1 % schwefelhaltiges Butylmercaptan zugegeben, so blieb die Ausbeute in diesem Falle nur 10 % Ester unverändert, jedoch sank die Alkoholausbeute auf 80 %, sodaß vermutet wird, daß sich ein neuer schwefelhaltiger Kontakt (Zns) gebildet hat, der stärkere Hydrierwirkung auf die Alkohole ausübt. Endgültiges kann noch nicht ausgesagt werden, da die Versuche noch im Gang sind.

Zusatz von Natriumäthylat bei der Oxierung von Dimethylhexadien

Nachdem erkannt war, daß Natriumäthylat die Hydrierung unterbindet, sollte es bei der Oxierung von Dimethylhexadien angewendet werden, in der Erwartung, daß es die Hydrierung der einen Doppelbindung vermindert zur Dialdehyd, bzw. nach Entfernung des Natriums durch Ansäuern und nochmaligen Hydrieren nur Diol entsteht. So konnte jedoch kein Einfluß des Natriumäthylats festgestellt werden, denn es erbrachten ein bisher nur 30 % Diol. (Vergl. Ausbeutebuch Nr. 619 vom 1.4.1942).

Durchschr. 3. Ausfertigung

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

2523-71
30/9.06

Aufgabe : 813

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter : Gemassmer, Berg

Stand am 1. August 1943

1. Produktstudien im Labormaßstab

Oxo-Alkohole aus Primärolefin der Ruhrchemie A.-G.

Die Herstellung der Reinalkohole aus den Oxo-Umsetzungserzeugnissen der Primärolefinfraktionen wurde durch Destillation im Labor fortgeführt und beendet. Die Alkohole wurden genau testiert und ihre physikalischen Eigenschaften ermittelt. Über diese Ergebnisse, sowie über die Eignung der erhaltenen Alkoholsulfate soll in einem eigenen Bericht Mitteilung gemacht werden.

Zur Herstellung größerer Mengen Reinalkohole wurde begonnen die in 458a angefallenen Rohalkohole durch Destillation im Technikum aufzuarbeiten. Die Versuche sind noch im Gange.

Krackgasöl aus ungarischem Erdöl

In Ergänzung zu früheren Versuchen wurde ein Krackgasöl aus ungarischem Erdöl untersucht. Das Krackgasöl wurde durch Destillation in zahlreiche scharf geschnittene Fraktionen zerlegt, die dann einer eingehenden analytischer Untersuchung unterworfen wurden. Die genaue Bestimmung des Olefingehaltes stieß auch bei diesem Produkt auf große Schwierigkeiten. Auf Grund der Jodzahl nach Hanus ist ein Olefingehalt von etwa 35 % anzunehmen. Das Absorbierbare in Phosphorschwefelsäure beträgt nahezu 50 %.

Zur Oxierung wurde vorerst das gesamte Produkt im Autoklaven eingesetzt. Die Oxierung erfolgte bei 185° und die Hydrierung bei 200°C. Trotz eines geringen Schwefelgehaltes gelang die Hydrierung glatt. Das Umsetzungsprodukt enthielt nach der OH-Zahl jedoch nur 18 % Alkohole. Es scheint auch hier nur ein Teil der analytisch als Olefine erfaßbaren Kohlenwasserstoffe oxierbar zu sein. Die Versuche werden mit den Einzelfraktionen fortgeführt.

Schwelbenzine aus Brüx und Leichtöl aus Deuben

Es wurde mit Versuchen begonnen, das Oxo-Verfahren als Raffinationsverfahren von Schwelprodukten einzusetzen. Der Grundgedanke ist dabei durch Überführung der leicht verharzenden Olefine in Alkohole, als Restöl ein raffiniertes Hochleistungsbenzin zu erhalten, in dem die primär enthaltenen Aromaten entsprechend angereichert sind.

Nach den bisherigen Versuchen ist zu sagen, daß diese Aufgabe mit nennenswerten Schwierigkeiten verbunden ist. Die Oxierung gelingt bis zu einem gewissen Grade. Die Hydrierung verläuft jedoch nur unvollständig, so daß in einer zweiten Stufe über sulfidischen Kontakt oder sonstigen schwefelfesten Katalysatoren nachhydriert werden muß. Die Abtrennung des nicht umgesetzten Benzins von den Alkoholen scheint auch nicht einfach durch Destillation zu gelingen. Über das Benzin selber noch nichts ausgesagt werden, da bisher nur geringe Mengen davon zur Verfügung standen. Nachdem uns nun größere Mengen Ausgangsprodukt zur Verfügung stehen, werden die Versuche in größerem Maßstabe weiter betrieben.

078

Aufgabe 813

Estnisches Schieferöl aus Tunnelofen

Estnisches Schieferöl aus dem Tunnelofen wurde von Dr. Barkow destilliert und die Fraktionen bis 100°, 100 - 200° und 200 - 300° von uns untersucht und oxiert. Auch bei diesen Produkten bereitet die Olefinbestimmung große Schwierigkeit und ergeben sich bei den nach verschiedenen Methoden gefundenen Werte starke Abweichungen. Während die Olefinwerte zwischen 30 und 50 % liegen, ergab das Absorbierbare in Phosphorschwefelsäure etwa 80 %. Durch Oxierung ist nur ein Bruchteil der Olefine umsetzbar. Der oxierbare Anteil liegt wesentlich tiefer als bei den früher untersuchten Schieferölproben. Die Versuche werden fortgesetzt.

Zentrifugierversuche mit technischer Zentrifuge

Um sich ein klares Bild über die Möglichkeit der Kontaktabscheidung in einer technischen Zentrifuge zu machen, wurden in Me 496 Versuche mit einem technischen Krupp-Separator durchgeführt. Es wurde ein Separator Größe 7 verwendet, der ein Trommelvolumen von 25 Liter bei 10 Liter Schlammraum hat. Die Umdrehungszahl beträgt 5000 Umdrehungen/Min., was eine 3000-fache Schwerkraft ergibt. Es zeigte sich, daß die Zentrifuge mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit gefahren werden muß, damit der Schlammraum gleichmäßig erfüllt wird. Bei zu geringer Strömungsgeschwindigkeit setzte sich der untere Teil der Trommel vorzeitig zu und wird dadurch ein normales Arbeiten des Separators unmöglich. Bei Verwendung von vielfach gebrauchtem feinsten Kontakt erzielt man keine vollständige Klärung des Öles. Bei Einschaltung in den normal laufenden Betrieb ist aber anzunehmen, daß der Separator vollständig klare Öle ergibt.

Arbeiten in Me 458a

In der Berichtszeit wurden 50 t Diisobutylen im kontinuierlichen Versuch 44 umgesetzt. Obwohl die vorhandene Apparatur infolge der mangelhaften Temperaturhaltung für diesen Zweck nicht besonders geeignet war, wurde ein Umsatz von 77 %, berechnet auf Gesamteinsatz erreicht. Der Anteil an hochsiedendem Rückstand (Dicköl) betrug 17 % der umgesetzten Anteile. Vom Rückstand sind durch einfache Hydrierung fast 40 % in monomere Alkohole überführbar (Aufhydrierung polymerer Aldehyde. Die Hydrierungsversuche wurden im Kleinofen in Me 225 durchgeführt). Dieser größere Versuch der Oxierung von Isobutylen ergab die Möglichkeit, Fragen apparativer und fahrtechnischer Art zu klären und wertvolle Unterlagen für die Neuanlage zu schaffen. Der hergestellte Isononylalkohol wurde destilliert und an die Org. Abt. (Schmierölversuche) geliefert.

Destillationen in Me 458a

In der Berichtszeit wurden mehr als 50 m³ Diisobutylen roh und oxiert destilliert. Es zeigte sich hierbei wieder, daß die Dephlegmatoren der Kolonne zu klein sind und Überreißen von leichtem Produkt beim Einfahren des Vakuums kaum vermieden werden kann. Es kam zu einer Abwasserstörung. Neue größere Dephlegmatoren sind seit längerer Zeit bestellt und sollen demnächst eingebaut werden.

Versuche zur Verbesserung der Entschlammungsstation

Die Entschlammung der Maische von 200 Atm. auf drucklos wurde bisher mit Hochdruck-Ventilen mit Widia-Sitz und -gal bewerkstelligt. Trotz Anbringung von Schutzvorrichtungen kam es immer wieder vor, daß Ventile durch unsachgemäße Bedienung zertrümmert werden. Da Widia-Ventile nur sehr schwer zu beschaffen sind, wurde versucht, durch Abänderung der Entschlammung auch gewöhnliche Ventile verwenden zu können. Durch Einbau von 3 Stück Düsen mit 1 mm Bohrung in die Maischeentschlammungsleitung wird die Entschlammung so verlangsamt, daß bei offenem Sperrventil nur 250 - 300 Liter Maische/Stunde entschlammt werden können. Es zeigte sich, daß man bei perio-

078

discher Entschlammung nunmehr ein gewöhnliches HD-Ventil verwenden kann, das bei richtiger Betätigung (entweder ganz offen oder ganz geschlossen) nach 300 Betriebsstunden noch keine Abnützung aufwies. Nach diesen guten Erfahrungen wurde ein Kugelventil bestellt, daß über eine Membrane mit Preßluft gesteuert die Entschlammung stoßweise selbsttätig durchführen soll. Als Entschalmmungsdüsen haben sich neben einfachen Blindlinsen mit 1 mm Bohrung Linsen mit Widia-Düsen besonders bewährt.

Ausbau der Oxo-Anlage Me 458a als Behelfsproduktion

Am 18.7.1943 wurde der Hochdruckteil der Oxo-Anlage abgestellt und mit der Zerlegung der Öfen und Rohrleitungen begonnen, um für die Neuanlage entsprechend Platz zu schaffen. Diese Tatsache bot die günstige Gelegenheit, alle Rohrleitungen und Apparate innen zu besehen und dadurch ein genaues Bild über Art und Umfang von Korrosionen, Errosionen und Ansätze zu gewinnen. Es wurden alle Befunde sorgsam aufgezeichnet, von Ansätzen Analysenprodben gezogen und besonders charakteristische Erscheinungen im Lichtbild festgehalten. Die Ergebnisse wurden in einem gesonderten Bericht zusammengefaßt.

Stand des Erweiterungsbaues der Oxo-Anlage

Der Niederdruckteil mit Anmaischstation und Kippfilter ist fertiggestellt. Die probeweise Inbetriebnahme eines Filters wird in den nächsten Tagen erfolgen. Alle alten Leitungen aus der Hochdruckventilkammer wurden herausgerissen. Die Schaltung des Hochdruckteils der Anlage wurde genau festgelegt und findet sich auf beiliegenden Schematas aufgezeichnet. Es wurde besonderer Wert darauf gelegt, die Leitungsführungen möglichst übersichtlich zu gestalten und mit einem Minimum an Ventilen das Auslangen zu finden. Als Standmessungen sollen nunmehr statt der Perltauchungen Aluminiumschwimmer verwendet werden, wie sie von Dl.Weis in der Hydrierung ausgearbeitet wurden. Diese Standmessungen ermöglichen eine genaue Messung, haben jedoch nur ein enges Meßbereich von 1 m.

Die Oxostufe ist so geschaltet, daß beide Öfen fast vollgefahren und Maische und Gas in einem nachgeschalteten Kühler abgekühlt werden. Dadurch sollen alle Versetzungsschwierigkeiten durch kristallisiertes Kobaltcarbonyl beseitigt werden. Außerdem soll durch die gemeinsame Abkühlung von Maische und Gas eine weitgehende Auswaschung des Carbonyls aus dem Kreislaufgas durch die Maische selbst erfolgen. Die Gasumlaufpumpen sind bei der Schaltung so angeordnet, daß sie unabhängig davon, ob der Maischestand im HD-Teil steigt oder fällt, gleichmäßig Gas in die Öfen drücken. Man kann daher die Entschlammung stoßweise durchführen, ohne eine ungleichmäßige Begasung der Öfen in Kauf nehmen müssen. Es ist bei Aufstellung des Schemas daran gedacht worden, Ofen 1 und Ofen 3 evtl. wechselweise zu fahren, um gegebenenfalls das im Ofen 3 (Hydrierofen) abgeschiedene Kobalt als Carbonyl wieder zu lösen. Der Maischevorheizer vor dem Hydrierofen wird dabei nur bei Umschaltung der Öfen 1 und 3 gebraucht werden, da sonst durch Zersetzung von Kobaltcarbonyl eine Versetzung desselben eintreten würde.

Methyladipol

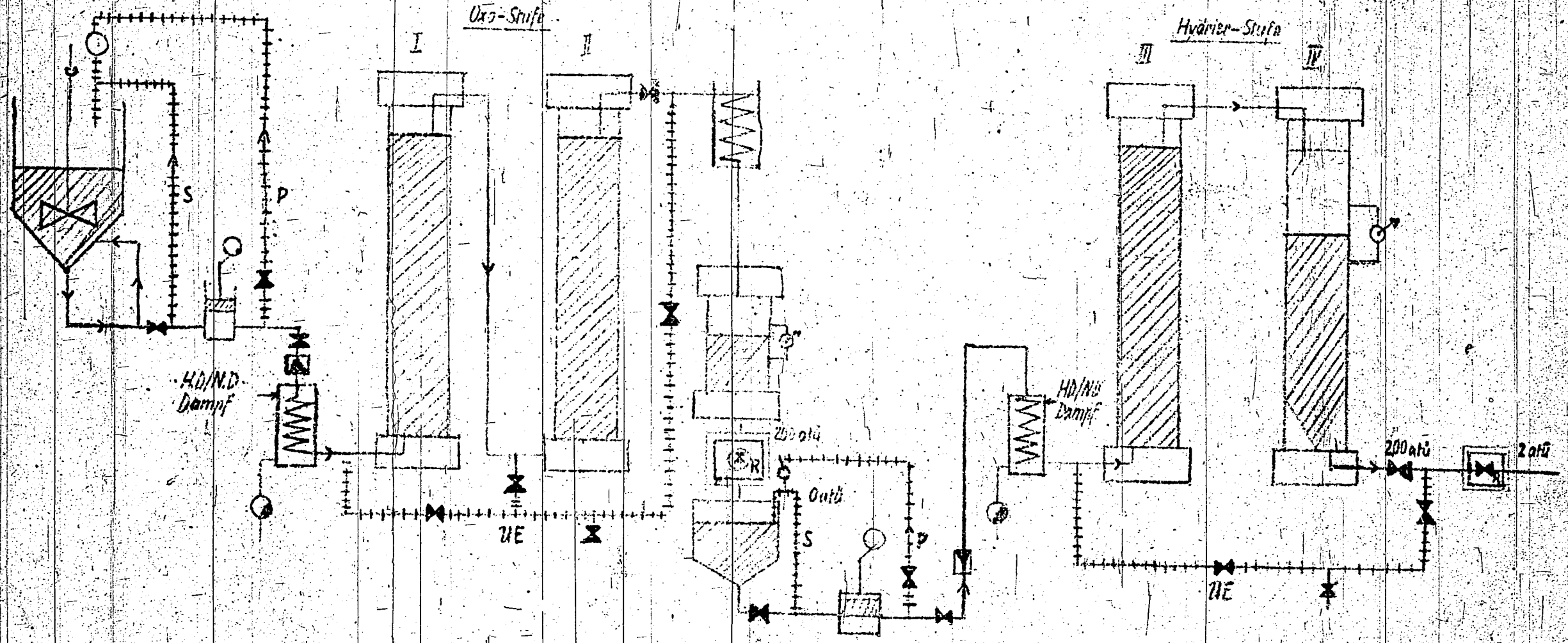
Die Herstellung von Methyladipol wurde in der Berichtszeit unterbrochen, da beide Filter für die Diisobutylenoxierung gebraucht wurden, soll jedoch demnächst wieder aufgenommen werden.

079

Maischeführung im Hochdruckteil der Oxo-Anlage Me 458a (Erweiterungsbau)

S = Sicherheitsleitung für ND-Teil
P = Probeleitung beim Anfahren der Pumpe
UE = Umgangsentleerungsleitung für HD-Öfen
R = Druckentschlammungsstation für Maische
Die mit ○ bezeichneten Ventile und Armaturen sind am Schaltbrett angebracht.

——— Hauptmaischeleitung NW = 24 m/m
+++++ Umgangs- und Entleerungsleitungen NW = 10 m/m



31.8.43.

Schema des CO/H_2 - Gaskreislaufes in der erweiterten Oxo-Anlage Nr 458a

Gasentspannung über Dach

N.D. Dampf

N.D. Dampf

RV

RV

Ölabscheider (Rohalkohole) z. Gas-Leuchtgasnetz

CO/H_2 - Netz

Die mit O bezeichneten Ventile und Armaturen sind am Schaltbrett angebracht.

31.8.43.

079

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

2523-72
30/12.06 Nt.

Aufgabe : 813

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter: Gemassmer, Berg, Meusel

Stand am 1. Juni 1943

1. Produktstudien im Labormaßstab

Primärolefin der Ruhrchemie

Dieses Olefin, das in der großtechnischen Oxo-Anlage in Holten als Rohprodukt eingesetzt werden soll, wurde uns von der Ruhrchemie in größerer Menge (4,5 m^3) zur Verfügung gestellt. Es handelt sich dabei um ein Produkt, das von der Ruhrchemie in einem technischen Versuchsofen gewonnen wird. Es ist ein Kobaltsynthese-Rohprodukt, das durch Veränderung der Fahrweise (Kreislaufführung des Gases und Veränderung des CO : H2-Verhältnisses auf 1 : 1) ungefähr dreimal so viel Olefine enthält wie das normale Fischerkogasin aus der Mitteldrucksynthese. Das Produkt wurde zur Oxierung und zur genauen analytischen Untersuchung in zahlreiche scharf geschnittene Fraktionen zerlegt. Durch Bestimmung der entsprechenden Kennzahlen in allen Fraktionen wurde der Gehalt an Olefinen, Alkoholen, Estern usw. genau ermittelt. Der Olefingehalt nimmt mit steigender C-Zahl ab. Bei den niedrig siedenden Anteilen beträgt er 40 - 45 % und sinkt bei den höchsten Fraktionen (C_{20}) bis auf 12 - 13 % ab. Die das Waschmittelbereich umfassende Olefinfraktion C_{11} - C_{18} wies einen Gehalt von 30 % Olefin im Mittel auf. Berechnet auf das gesamte uns zur Verfügung stehende Produkt errechnet sich ein Olefingehalt der Kettenlängen C_{11} - C_{18} von 20 %.

Der Alkoholgehalt sinkt von 10 - 12 % bei den niederen Fraktionen auf 5 % bei den höhersiedenden Gliedern ab. Ester sind in den niedrigen Fraktionen nicht enthalten, während in den höchstsiedenden Anteilen 3 - 5 % Ester vorhanden sind. Aldehyde sind nicht nachweisbar und Säuren nur in Spuren. Bemerkenswert für dieses Produkt ist der große mengenmäßige Anteil, der über die Oxo-Reaktion für Waschmittel einsetzbaren Olefine. Durch die genaue analytische Untersuchung wurden exakte Unterlagen für die Oxierbarkeit gewonnen. Die Ergebnisse der Oxierung, sowie die Beschreibung der Alkohole und Ausprüfung der daraus hergestellten Alkoholsulfate wird Gegenstand eines gesonderten Berichtes sein.

Die Oxierung der Olefine gelang mit mehr als 95 - 96 %. Nachdem die Reinalkohole in Labordestillationen isoliert sind, wird begonnen, diese im halbtechnischen Maßstab destillativ abzutrennen.

2. Synolkreislaufprodukt (Kaltabscheiderprodukt)

Um zu untersuchen, mit welchem Erfolg die Oxo-Reaktion auf das nach dem neuen Kreislaufverfahren hergestellte Synolprodukt zur Vermehrung der Alkohole anzuwenden ist, wurde eine größere Menge Synolkreislaufprodukt zur Untersuchung herangezogen. Das untersuchte Produkt stammt aus Ofen [illegible] 776.

Das Produkt wurde ohne Entesterung der Destillation unterworfen und dabei nachstehende scharf geschnittene Fraktionen hergestellt:

C079:

Aufgabe 813

1. bis 110°
2. 110 - 175°
3. 175 - 218°
4. 218 - 255°
5. 255 - 290°
6. 290 - 320°
7. 320 - 360°

Die einzelnen Fraktionen wurden durch Bestimmung aller entsprechenden Kennzahlen genau testiert. Es ergab sich, daß der Alkoholgehalt von den niedrigst- und höchstsiedenden Anteilen abgesehen, im Mittel 55 % beträgt. Bei den höchstsiedenden Anteilen sinkt der Alkoholgehalt bis auf 35 %. Die Bestimmung des Alkoholgehaltes erfolgte außer durch OH-Z. auch durch Sulfierung mit Chlorsulfonsäure. Auffallend ist der verhältnismäßig hohe Estergehalt, der bei den höchstsiedenden Anteilen 20 % erreicht. Der Gehalt an Säuren beträgt im Mittel etwa 0,5 %. Der Aldehydgehalt schwankt zwischen 3 und 7 %. Der Olefingehalt bewegt sich bei allen Fraktionen zwischen 15 und 20 %. Bemerkenswert ist der hohe Wert des S.F.L. der bei allen Fraktionen im Mittel bei 80 % liegt. Durch entsprechende Vereinheitlichung des rohen Synolanfalles, d.h. durch Überführung der Olefine und Aldehyde in Alkohole und durch Aufhydrierung der Ester zu Alkoholen müßte sich demnach ein Gesamtalkoholgehalt von 80 % erreichen lassen.

Die Oxierung der genau geschnittenen Fraktionen erfolgte im Autoklaven. Die erhaltenen Umsetzungsprodukte wurden durch genaue Ermittlung der Kennzahlen wieder testiert. Es zeigte sich, daß die Oxierung eine wesentliche Vereinheitlichung des Produktes bringt. Die Aldehyde und die Olefine werden fast vollständig in Alkohole übergeführt, so daß der Alkoholgehalt bei fast allen Fraktionen nach Oxierung und Hydrierung 70 - 75 % betrug. Bei den höchstsiedenden Anteilen wurde jedoch nur ein Alkoholgehalt von 60 % erreicht. Aus diesen wenigen Zahlen ersieht man, daß sich die Vermehrung der Alkohole durch die Oxierung auch beim Synolkreislaufprodukt noch sehr wesentlich bemerkbar macht.

Die genauen Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in einem gesonderten Bericht zusammengestellt.

Arbeiten in der halbtechnischen Anlage Me 458a

1. Kontinuierliche Oxierung von Gelböl

Die Versuche zur kontinuierlichen Oxierung und Hydrierung von Gelböl wurden fortgesetzt. Bei der Hydrierung konnten gewisse Verbesserungen erzielt werden. Die Verweilzeiten, mit gebrauchtem Ruhrchemiekontakt eine vollständige Hydrierung zu erzielen, sind immer noch unbefriedigend. Die Nachbehandlung in einer Nachhydrierstufe (Rieselphase) erscheint daher, falls vollständig aldehydfreie Alkohole gewünscht werden, als unerläßlich.

2. Untersuchung des Einflusses der Oxierbedingungen auf die Eigenschaften der erhaltenen Alkohole

Um die Abhängigkeit der Eigenschaften der Oxo-Alkohole von den Herstellungsbedingungen derselben kennen zu lernen, wurde eine Serie von Versuchen mit reinen Ruhrchemie-Krackolefinen durchgeführt. (Versuch 252 - 268). Es zeigte sich dabei folgendes Bild:

Wird die Oxierung sofort mit höherer Temperatur begonnen (170 - 190°) so weisen die erhaltenen Oxo-Alkohole einen tiefen Schmelzpunkt auf. Arbeitet man hingegen bei der Oxierung so, daß man bei tiefen Temperaturen beginnt (100 - 130°) und die Temperatur in dem Maße wie die Oxierung abläuft, stei-

079

gert, so erhält man Alkohole mit wesentlich höheren Schmelzpunkten. Es scheint demnach so zu sein, daß die durch das Kobaltcarbonyl bedingte Wanderung der Doppelbindung erst bei höherer Temperatur einen wesentlichen Umfang annimmt, während bei tiefen Temperaturen die direkte Oxierung ohne Verschiebung der Doppelbindung bei weitem die Hauptreaktion ist.

Da nun bei technischen Olefinen zur vollständigen Umsetzung meist eine ziemlich hohe Endtemperatur erforderlich ist, muß man, wenn möglichst geradkettige Alkohole gewünscht werden, bei niedrigerer Temperatur beginnen und bei hoher Temperatur die Reaktion vollständig zu Ende führen. Für die kontinuierliche Oxierung muß also eine entsprechende Unterteilung des Oxierungsraumes in verschieden heiße Zonen erfolgen.

Oxierung von Primärolefinen der Ruhrchemie

Das rohe Primärolefin wurde teils in 458a und teils im Technikum durch Destillation in nachstehende 8 scharf geschnittene Fraktionen zerlegt.

1. 50 - 150° (C_6 - C_9)
2. 150 - 175° (C_{10})
3. 175 - 217° (C_{11}-C_{12})
4. 217 - 256° (C_{13}-C_{14})
5. 256 - 292° (C_{15}-C_{16})
6. 292 - 310° (C_{17})
7. 310 - 332° (C_{18}-C_{19})
8. 320 - 350° (C_{20})

Der Hauptteil der einzelnen Fraktionen wurde in den diskontinuierlichen Chargen 269 - 287 in 458a oxiert. Es wurde hierbei nach den Grundsätzen einer möglichst günstigen Oxierung gearbeitet. Die Temperatur wurde während der Füllung des Ofens unterhalb der Reaktionstemperatur gehalten und dann nach Einstellen des Gaskreislaufes langsam gesteigert. Die Umsetzung, berechnet aus den Analysenzahlen vor und nach der Oxierung und Hydrierung, gelang zu 95 - 96 %. Die Umsetzungserzeugnisse sollen zur Abtrennung der Reinalkohole destilliert werden.

Gehalt von Kobaltcarbonyl in der Maische nach der Oxo-Stufe

Um festzustellen, wie sich der Kobaltcarbonylgehalt in der Maische nach der Oxierung bei Änderung der Oxierbedingungen verändert, wurden zahlreiche Kobaltbestimmungen aus dem nach Durchlaufen der Oxo-Stufe von Kontakt befreiten Öl durchgeführt. In den Chargenversuchen 255 - 268 und im kontinuierlichen 44. Versuch wurden diese Untersuchungen bei wechselnden Oxierbedingungen durchgeführt. Es ergab sich nachstehendes Bild:

Bei kurzer Verweilzeit im Oxo-Ofen (10 - 15 Minuten) liegt der Carbonylgehalt der oxierten Maische stets tief und wurde zwischen 10 - 450 mg Kobalt im Liter Öl gefunden. Diese Werte besagen, daß 2 - 5 % des am Kontakt vorhandenen Kobalt als Carbonyl in Lösung gegangen sind. Verlängert man die Verweilzeit im Oxo-Ofen auf eine Stunde oder länger, so gehen bis zu 40 % des am Kontakt vorhandenen Kobalts als Carbonyl in Lösung. Unter normalen Oxierbedingungen ist mit einem Carbonylgehalt von etwa 1 g Kobalt im Liter Öl zu rechnen.

Steigert man gegen Schluß der Oxierung die Temperatur auf 180 - 190°, so geht der Gehalt an Carbonyl auf etwa 200 mg Kobalt im Liter Öl zurück. Dieser Rückgang des Carbonylgehaltes ist durch eine Zersetzung des Carbonyls bei der hohen Endtemperatur zu erklären.

Kohlenoxydkorrosion

Beim Ausbau von Leitungen zeigten die Linsen am Gasausgang des Oxoofens besonders starke Korrosion. Von einer Linse war infolge mehrfachen Nachziehens nur mehr ein dünner Reif übrig geblieben. Es wurden versuchsweise verkupferte und vermessingte Linsen eingebaut.

0791

Versetzung des Produktvorheizers in der Hydrierstufe

Der Vorheizer, der in der Maische-Einspritzleitung unmittelbar vor dem Hydrierofen eingebaut war, setzte sich in der Berichtszeit vollständig zu. Die Heizschlange wurde aufgeschnitten und zeigte schichtweise Ansätze, die aus Schichten metallischen Kobalts neben Kontaktresten bestanden. Es ist anzunehmen, daß durch thermische Zersetzung des in der Maische gelösten Kobaltcarbonyls der Vorheizer zuging. Der Vorheizer vor dem Hydrierofen muß also wegfallen und es wird versucht werden, die Erwärmung der Maische im Hydrierofen so durchzuführen, daß das Kobaltcarbonyl nicht an den heißen Wandungen des Hydrierofens zersetzt wird, sondern innerhalb der heißen Maische.

Auswaschung von Kobaltcarbonyl aus dem Hochdruckgaskreislauf

Um ein Überreißen des Waschöles aus dem Hochdruck-Glockenwäscher zu verhindern, wurde ein ½ m langes Hochdruckrohr als Beruhigungszone auf den Wäscher oben aufgesetzt. Durch diese Maßnahme gelang es, das Überreißen von Öl und die damit verbundene Gefahr des "Ersaufens" der Gasumlaufpumpe zu verhindern.

Destillationen in 458a

In der Berichtszeit wurde neben umgesetztem Gelböl und rohem Primärolefin der Ruhrchemie A.G. eine größere Menge Methyladipinsäuredimethylester von Dr.Jagemann destilliert. Bei der Destillation von Methyladipinsäuredimethylester verkrackten von 6300 Liter etwa 800 Liter in der Blase vollständig. Es entstand ein dunkler harziger Rückstand, der schließlich nach verschiedenen Waschversuchen mit Mittelöl, Methanol und Wasser mühsam von Hand aus entfernt werden mußte.

Herstellung von Methyladipol in 458a

Die Herstellung von Methyladipol wurde während der ganzen Berichtszeit fortgeführt, mußte jedoch dann wegen anderer Inanspruchnahme der Filter abgebrochen werden.

Das Ergebnis der Hydrierung war nicht so gut wie es nach den Ergebnissen der früheren Versuche im Adipolofen in Me 229 zu erwarten gewesen wäre. Während mit einer mittleren Hydrierdauer von 6 - 7 Stunden gerechnet worden war, wurde selbst beim ersten Kontakteinsatz nur eine mittlere Hydrierdauer von 19 Stunden erreicht. Bei mehrfachem Einsatz des Kontaktes hat sich diese Hydrierzeit noch entsprechend gesteigert.

Über die genauen Ergebnisse wird in einem Bericht gemeinsam mit Dr.Dierichs berichtet werden, sobald die Versuche abgeschlossen sind. Es muß jedoch heute schon darauf hingewiesen werden, daß die Herstellung von Methyladipol aus dem derzeit von der Org.Abteilung lieferbaren Ester kein betriebsreifes Verfahren darstellt.

Stand der Erweiterung der Oxo-Anlage 458a

In der Berichtszeit wurde der Erweiterungsbau von der Bauabteilung fertiggestellt und mit der Aufstellung der neuen Kippfilter und dazugehörigen Meßbehälter usw. begonnen.

Aufgabe 813

Aldolisierung der Aldehyde während der Oxoreaktion (Dr.Meusel)

Es wurde versucht, Oxoaldehyde im Augenblick des Entstehens durch Zusatz von alkalischen Stoffen, sowie durch Variation von Druck und Temperatur zu aldolisieren. Bei der anschließenden Hydrierung sollten Diole erhalten werden, oder, falls die sekundäre OH-Gruppe leicht als Wasser abgespalten und die so entstandene Doppelbindung hydriert wird, ungesättigte bezw. gesättigte primäre Alkohole mit der doppelten C-Zahl. Es wurden wäßrige Natronlauge, methylalkoholische Natronlauge, Natriummethylat, festes Natriumhydroxyd, Calciumoxyd, Soda und Ammoniakwasser als Zusätze ausprobiert, ohne einen größeren Effekt in der gewünschten Richtung festzustellen. Viel stärker wirksam auf die Menge Höhersiedendes war die Variation von Druck und Temperatur. Bei der Erhöhung beider erhält man wesentlich mehr Höhersiedendes. Allerdings enthält der so gewonnene hochsiedende Rückstand nur außerordentlich wenig OH-Gruppen, sodaß die Vermutung nahe liegt, daß diese Reaktion garnicht über das Aldol gegangen ist.

Zwei andere sehr interessante Beobachtungen haben diese Versuche erbracht:

1. In Gegenwart von Ammoniakwasser ist die Oxoreaktion nahezu vollständig gehemmt.

85 % des eingesetzten Olefins wurden völlig unverändert wiedergewonnen, wahrscheinlich deshalb, weil der Kobalt-ammin-Komplex, der sich gebildet hatte, stabiler ist, als der Kobalt-carbonyl-Komplex, und deshalb der Kontakt an dem für die Oxoreaktion notwendigen Kobaltcarbonyl verarmte. Es wäre dies vielleicht ein bisher noch ausstehender Beweis für die Notwendigkeit des Kobaltcarbonyls bei der Oxoreaktion.

2. In Gegenwart von Natriummethylat ist die Hydrierung vollständig gehemmt, während die Oxoreaktion ungehemmt vonstatten geht. Es wäre auf diese Weise vielleicht möglich, kobaltcarbonylfreie Aldehyde herzustellen, indem in einer an die Oxostufe anschließenden Hydrierstufe zwar die Carbonyle zerstört werden, die Aldehyde jedoch als solche erhalten bleiben.

In diesem Zustand wurden die Versuche an Dr.Ballaus zur Weiterbearbeitung übergeben.

i.V. Hanemann. Dr. Meusel

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur
auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

2523-73 Nt.

Aufgabe : 813

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion) 30/9.06

Bearbeiter : Gemassmer, Berg

Stand am 1. April 1943

I. Produktstudien im Labormaßstab

In der Berichtszeit wurden die verschiedenen Untersuchungen und Umsetzungen mit Braunkohleschwelprodukten zum Abschluß gebracht. Leichtöl nach dem Lurgi-Spülgasverfahren aus Deuben. Das Leichtöl hatte eine Dichte von 0,932 und einen Siedebereich von 150 - 360°C. Das Leichtöl wurde durch Destillation in mehrere Fraktionen zerlegt. Die Fraktionen wurden durch erschöpfende Behandlung mit Lauge von sauren Bestandteilen und Phenolen befreit, dann mit verdünnter Schwefelsäure nachgewaschen und sodann nochmals destilliert. Diese Vorreinigung ist bei all diesen Produkten erforderlich, um nach der Oxierung und Hydrierung brauchbare farbbeständige Alkohole zu erhalten. Die Reinigung ist im Labormaßstab ziemlich mühsam und zeitraubend und sind auch größere Produktverluste dabei kaum zu vermeiden.

Die Oxierung verläuft ohne Schwierigkeiten. Die Oxierungstemperatur muß ca. 190° betragen, um einen vollen Umsatz zu erreichen. Weitere Steigerung der Oxierungstemperatur bringt keine Verbesserung des Umsatzes mehr. Die Hydrierung gelingt infolge des hohen Schwefelgehaltes der Produkte (ca. 2 %) nur in ungenügendem Maße mit Kobaltkontakt. Es müßte bei der Verarbeitung von Braunkohlenschwelölen immer eine Nachhydrierungsstufe mit sulfidischem Kontakt vorgesehen werden. Versuche mit sulfidischem Kontakt nachzuhydrieren wurden nicht gemacht, aber es dürften nach den Erfahrungen mit anderen Produkten zu schließen, keine größeren Schwierigkeiten zu erwarten sein. Außer dem Leichtöl aus dem Lurgi-Spülgasverfahren wurden auch Fraktionen aus dem Rolle-Ofen (Schwelteer) untersucht. Bei diesem Produkt war dieselbe Vorreinigung wie beim Lurgi-Leichtöl erforderlich und gelten auch sonst die gleichen Erkenntnisse und Maßnahmen wie beim ersteren.

Die Ergebnisse seien in nachstehenden Tabellen kurz zusammengefaßt.

Tabelle 1

Untersuchung und Oxierung von Lurgi-Leichtöl

Fraktion Siedebereich	% Anteil der Frakt.	Dichte 20°	S.P.L.	J.Z. Hanus	Roher Oxierungsabfall			% Umsetzbares aus OH-Z. und CO.Z. berechnet
					Dichte	OH-Z.	CO.Z.	
150-200°	8 %	0,860	77 %	61	0,852	45	36	30 %
200-300°	63 %	0,923	83 %	50	0,907	50	30	35 %
300-350°	18 %	0,950	82 %	70	0,930	45	10	27 %
über 350°	11 %	-	-	-	-	-	-	-

079

Aufgabe 813

Tabelle 2
Untersuchung und Oxierung von Rolle-Schwelteer

Fraktion Siedebereich	% Anteil Fraktion	Dichte 20°	S.P.L.	J.Z. Hanus	Roher Oxierungsanfall Dichte	OH-Z.	CO-Z.	% Umsetzbares aus OH-Z. und CO-Z. berechnet
150-200°	5 %	0,837	84 %	123	0,865	84	0,0	26 %
200-250°	18 %	0,833	84 %	102	0,897	56	7	22 %
250-300°	21 %	0,913	83 %	90	0,918	40	0,0	18 %
300-350°	14 %	-	-	-	-	-	-	-
Abdestam über 350°	42 %	-	-	-	-	-	-	-

Zum Teil wurden aus den rohen Umsetzungsprodukten die Alkohole über die Borsäureester rein dargestellt und durch Bestimmung der physikalischen Kennzahlen testiert. Die Alkohole zeichnen sich durch sehr hohe Dichte, hohen Schmelzpunkt und eigenartigen Geruch aus.

Die Versuche wurden nur im Labormaßstab in Autoklaven ausgeführt und ergeben dadurch nur ein bedingt richtiges Bild. Zur genaueren Erhärtung der Ergebnisse und Festlegung der erforderlichen Arbeitsbedingungen müßten weitere Versuche im halbtechnischen Maßstab ausgeführt werden.

Verarbeitung der Oxo-Fahrweise von Ludwigshafen (mit gelöstem Kontakt)

Um ein genaueres Bild über das vom Hauptlabor Ludwigshafen (Dr.Reppe) bearbeitete Oxo-Verfahren mit gelöstem Kontakt zu gewinnen, wurden einige Versuche in einem Kleinofen angestellt. Als Grundlage für diese Versuche dienten die mündlich mitgeteilten Erfahrungen von Ludwigshafen, die in den Aktennotizen 116/42 und 12/43 niedergelegt wurden.

Herstellung der Kontakte

Das Verfahren von Ludwigshafen arbeitet mit einer dünnen Lösung von Kobaltsalz in Olefin, das unter den Bedingungen der Oxo-Reaktion über Bimsstein rieselt, der mit Kobalt beladen ist.

Als Festkontakt diente uns ein Bimsstein mit 5 % Kobalt, (Kontakt Nr. 4491) der nach dem Einbau im Ofen bei 400° mit Wasserstoff reduziert worden war. Als Kobaltsalz diente Kobaltsalz von Vorlauffettsäuren, das durch Erhitzen von Kobaltazetat mit Vorlauffettsäure hergestellt worden war. Das Kobaltsalz löst sich im Olefin erst dann auf, wenn man mindestens die gleich große Menge wie Kobaltsalz höhere Alkohole zusetzt. Durch Zusatz der doppelten Menge Alkohol zu Kobaltsalz erhält man eine dickflüssige konzentriette Kobaltlösung, die sich ohne Niederschlag oder Trübung im Olefin auflöst.

Als Ofen für die Umsetzungen diente ein Kleinofen mit Kupferfutter (Ofen 42 in Me 225) mit 50 ccm Kontaktvolumen und 350 mm Länge der Kontaktschicht.

Trotz Variation der Bedingungen, Temperatur zwischen 5 und 10 mV gelöste Kobaltmenge 0,001 - 0,1 %, Einspritzmenge zwischen 10 und 50 ccm pro Stunde, gelang es nicht, den Umsatz auf über 80 % zu steigern. Es wäre denkbar, daß der Umsatz bei Verlängerung der Rieselstrecke besser wird.

Es zeigte sich, daß anfänglich bei Inbetriebnahme der erreichte Umsatz gering ist und erst nach etwa 2 Tagen die volle Höhe erreicht. Diese Erscheinung trat auch auf, wenn der Ofen von Entkobaltung wieder auf Oxo-Reaktion umgeschaltet wurde.

Zur Entkobaltung diente derselbe Ofen. Die Temperatur betrug hierbei 8 mV. Die Entkobaltung zeigte ein ähnliches Bild wie die Oxierung. Am Anfang verlief die Entkobaltung ganz ungenügend, besserte sich aber nach einigen Betriebstagen, jedoch war auch nach 14 Tagen immer noch Kobalt im Filtrat nachweisbar. Es ist möglich, daß das Kobaltsalz viel schwerer zu zerstören ist als das Kobaltcarbonyl und dadurch immer noch Spuren Kobalt durch die Entkobaltung durchgehen. Es ist möglich, daß auch hier die Verlängerung der Rieselstrecke vollständigere Umsetzungen erlaubt. In der Entkobaltung wird das Produkt zu ca. 90 % aufhydriert.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das von Ludwigshafen entwickelte Oxierverfahren mit gelöstem Kontakt durchaus brauchbar erscheint. Weitere Versuche in zweckmäßigeren Apparaturen müßten zeigen, ob der erreichbare Umsatz die Werte des Maische-Verfahrens erreicht.

III. Bestimmung der Korngröße von Kontakt

Aus den verschiedenen in Frage kommenden Methoden zur Ermittlung von Korngrößen wurde die Sedimentationsmethode gewählt, die von Krczil (Kolloidzeitschrift 55 (1931) Seite 25) für die Korngrößenbestimmung von keramischen Rohstoffen angewandt wurde. Zum Unterschied von Krczil wurden Aufschlämmungen in Benzol statt in Wasser angewandt, da der Kontakt in Benzol nicht zur Agglomeration neigt. Bei gebrauchtem Kontakt ist in Wasser infolge der noch anhaftenden Ölspuren keine richtige Benetzung zu erreichen. Die Arbeitsweise war kurz folgende:

Der Kontakt wird durch Extraktion mit Pentan vom Öl befreit und nach erfolgter Trocknung 10 g in 1 l Benzol aufgeschlämmt. Die Aufschlämmung wurde in einem Meßzylinder eingebracht und nach verschiedenen Zeiten aus 10 cm Eintauchtiefe 10 ccm der Aufschlämmung herauspipettiert und der darin noch enthaltene Kontakt nach Abdampfen des Benzols gewogen. Aus diesen Daten und der Dichte des Kontaktes läßt sich nach der Stock'schen Formel die Korngröße errechnen.

$$v = \frac{2}{9} r^2 \frac{D - d}{\eta} g$$

v = Sedimentationsgeschwindigkeit cm/sec.
r = Halbmesser des Teilchens
D = Dichte des Kontaktes = 2,8
d = Dichte des Benzols = 0,87865/20°C
η = Zähigkeit des Benzols 0,00642 Centipoisen/20°C
g = Gravitationskonstante

Bei frischem Kontakt sind 97 % größer als 0,02 mm, 1,5 % zwischen 0,01 und 0,02 und Spuren zwischen 0,005 und 0,01, kleinere Teile als 0,005 sind in frischen Kontakt nicht vorhanden.

Im Gegensatz dazu weist ein durch mehrere Monate in Verwendung gestandener Kontakt, der in seiner Aktivität durch Frischkontakt immer wieder aufgefrischt worden war, nachstehendes Bild auf.

5,5 % größer als 0,02; 6 % zwischen 0,01 und 0,02; 84 % zwischen 0,01 und 0,005; 2 % zwischen 0,002 und 0,005; Spuren unter 0,002;

Es wurde versucht, die Abnahme der Teilchengröße bei einem längeren kontinuierlichen Versuche in Le 458a laufend zu verfolgen. Es zeigte sich nur eine unbedeutende Zerkleinerung des Kontaktes, wobei jedoch kein klares Bild gewonnen werden konnte