

2744-30/5.05-3

Dr. HU/Re.

EP

Tr.W., den 11. August 1941.

Über die Umsetzung von Methyläthylketon mit
Formaldehyd zu Harzen.

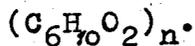
Die Umsetzung von Formaldehyd mit Methyläthylketon zu Harzen verläuft über zwei Zwischenstufen.

1. Es bildet sich unter der Einwirkung von Alkali in der Kälte ein mono- oder Poly-oxyketon. Monoxyketon bildet sich nach D.R.P. 223 207 bei gelinde wirkenden alkalischen Kondensationsmitteln wie z.B. Kaliumbicarbonat, Di-oxyketon bildet sich nach D.R.P. 544 887 bei einem ~~pH~~-Wert von mindestens 10.

2. Die Oxyketone spalten unter der Einwirkung von starkem Alkali Wasser ab. Dabei geht das Monoxyketon in das entsprechende ungesättigte Keton über, das sich zum Teil, {etwa $\frac{1}{3}$ }, gleich weiter zu Harz, zu einem weiteren Drittel in niederere Polymere umwandelt. $\frac{1}{3}$ des unges. Ketons bleibt unverändert, doch dürfte es sich bei längerer Wärmebehandlung auch polymerisieren.

Wie sich das Dioxyketon bei der Behandlung mit Alkali verhält, ist noch nicht ganz geklärt. Es geht nahezu quantitativ in Harz über, wobei sich auf 1 Mol Dioxyketon ein Mol Wasser abscheidet. Eine Zwischenstufe zwischen dem Dioxyketon und dem Harz konnte nicht isoliert werden.

3. Das Methylisopropenylketon gibt bei längerem Stehen, wie bekannt, das entsprechende Polymere. Das aus dem Diol gewonnene Harz ist nicht das Polymethylisopropenylketon, sondern wahrscheinlich eine Verbindung von der Zusammensetzung



Aus dem Harz lässt sich durch Lösen in heissem Dekalin und Abkühlen dieser Lösung ein weisses Pulver ausfällen, das bei 75° sintert und bei 85° schmilzt. Durch das Schmelzen gibt das weisse Pulver wieder das Harz.

Flügel

Dr. Hügel

Tr.W., den 3. Oktober 1941.

An die

Direktion des Treibstoffwerkes
z.Hd. des Herrn Dir.Dr. Grimme.

In den amerikanischen Patenten 1 482 929 vom 10.9.1921 (C 1925 I 907) und 1 502 945 vom 3.4.1922 (C 1925 I 908) sind die "Ergebnisse der Versuche zur Darstellung von Kunstharzen, die bisher bei uns durchgeführt wurden bereits veröffentlicht. Gleichzeitig möchte ich auf das englische Patent 335 185 vom 15.3.1929 (C 1931 I 169) hinweisen, das zum Teil ebenfalls Versuchsergebnisse von uns vorwegnimmt. Die Photokopieen der Patente werden bestellt.

Hügel

Herstellung von Emekal 350

Bisher wird zur Herstellung des Ketonharztyps Emekal 350 so vorgegangen, dass 306 g = 378 cm³ Methyläthylketon eines Wassergehaltes von 6% (289 g wasserfreies MAK = 4 Mole), mit 700 g = 653 cm³ Formalin mit 35% CH₂O entsprechend 240 g CH₂O = 8 Mole unter Rühren zusammengegeben und auf 80° aufgeheizt werden.

Hierauf gibt man 1000 cm³ Trinatriumphosphatlösung (Gehaltsangabe siehe unten) in Portionen dermassen zu, dass der Ansatz sich immer im Sieden hält. Hierbei verschwindet die Alkalität des Ansatzes gegen Phenolphthalin bis zu einer Phosphatzugabe von 750 bis 850 cm³. Nach Zugabe von ca. 300 cm³ Phosphat tritt anscheinend der eigentliche Kondensationsvorgang ein. Diese äussert sich stark exotherm, so dass nun eine Kühlung erforderlich ist. Nach Zugabe von ca. der Hälfte der Phosphatlösung tritt die erste Trübung auf, was auf den Anfang der eigentlichen Polymerisation hinweist. Der bisher beschriebene Verlauf umfasst bei diesen Mengenverhältnissen ca. 1 Stunde. Die restliche Phosphatlösung kann nun relativ schnell zugegeben werden, ohne dass eine zu starke Erhitzung der Charge erfolgt. Nach Zugabe der Gesamtmenge des Phosphats wird noch 2-3 Stunden am Rückfluss erhitzt.

Das Harz setzt sich nach dem Abschalten der Rührung und beim Abkühlen der Charge nach kurzer Zeit als hellgelbes Öl am Boden des Reaktionsgefässes ab. Die überstehende Lauge ist schwach gelblich gefärbt und kann leicht vom Harz getrennt werden.

Das Harz wird 4-5 mal mit ca. der 3-fachen Menge schwach essigsauerm Wasser durch Emulgieren bei Siedetemperatur gewaschen. Hierbei zeigt sich bei normalem Polymerisationsgrad der eigenartige Effekt, dass die Dichte des Harzes bei hoher Temperatur kleiner ist, als die des Wassers. Während es bei seiner Abkühlung schwerer als Wasser wird, und sich demgemäss am Boden des Waschgefässes absetzt.

Nach der Trennung des Harzes vom Waschwasser wird dasselbe in dünner Schicht innerhalb 12-14 Stunden bei 110° und Normaldruck getrocknet und gehärtet. Die Ausbeute an gehärtetem Harz beträgt so 62-66%, bezogen auf die Summe von wasserfreiem Methyläthylketon + Formdehyd.

Bei Austritt von 2 H₂O aus dem Diol würde die theoretische Ausbeute 72% betragen. Die gefundene Ausbeute von 66% entspricht demgemäß 85% der Theorie.

1 l der angewandten Trinatriumphosphatlösung enthielt 127 g Na₂PO₄ x 12 H₂O = 54,8 g Na₃PO₄ = 0,33 Mole = 10,4% Na₃PO₄, bezogen auf wasserfreien Einsatz. Diese Trinatriumphosphatmengen entsprechen insgesamt 40 g NaOH = 1,0 Mol NaOH = 8,33 Mol %, bezogen auf die Summe Aldehyd + Keton.

In der Sommer-Anlage könnten folgende Mengen eingesetzt werden: 75 l = 61 kg 94%iges MÄK

+ 130 l = 140 kg 35 Gew.-%iges Formaldehyd.

Hierzu käme als Kondensations- und Polymerisationsmittel
— 25 kg Na₃PO₄ x 12 H₂O pro 200 l Lösung.

Das beanspruchte Gesamtvolumen des Ansatzes beträgt demgemäß 405 l.

Die Ausbeute an Harz beträgt:

Gefundene Ausbeute:	65 kg
Theoretische "	76 "

Demgemäß zu erwartende Nebenprodukte 11 kg.

Setzt man pro Tag 2 Chargen an, so erhält man 130 kg Harz pro Tag d.H. 3,9 to pro Monat. In dem Dünnschichtverdampfer sind bei Annahme einer Oberfläche von 2 qm 4,5 kg Harz pro Stunde zu trocknen. Bei einer Verweilzeit von einer Stunde auf der Verdampfungsoberfläche erhält man für das zu trocknende Harz eine Schicht dicke von 2,5 mm.

Darstellung und Umsetzungen von Ketolen.

I. Theoretischer Teil.

1. Über die Anlagerung von Formaldehyd an Ketone.

Aus der Lieben'schen Regel der Aldolkondensation¹⁾ lassen sich die verschiedensten Umsetzungen zwischen Carbonyl-Verbindungen ableiten: Es können sich Aldehyde mit Aldehyden, Aldehyde mit Ketonen und Ketone mit Ketonen kondensieren. Es sollen hier nur die Umsetzungen besprochen werden, bei denen Formaldehyd angelagert oder abgespalten wird. Von Morgan, Pepper und Megson²⁾ sind Kondensationen von Aceton und Methyl-äthylketon mit Formaldehyd eingehend beschrieben. Wir haben noch einige andere Ketole durch Anlagerung von Formaldehyd an Ketone in alkalischer Lösung dargestellt, um ihre Neigung zur Harzbildung zu prüfen. Alle diese Kondensationen verlaufen nach der oben genannten Regel und unterscheiden sich nur durch ihre Geschwindigkeit. In schwach alkalischer Lösung (Karbonat- oder Bikarbonatlösung) bilden sich hauptsächlich die Monomethylolverbindungen, in stark alkalischer Lösung (p_H 8 und über 8) entstehen die Di- und Polymethylolverbindungen. Es ist hervorzuheben, daß das p_H dabei wichtiger ist als die Konzentration des Formaldehyds und des Ketons.

2. Über die Abspaltung von Formaldehyd aus Methylolverbindungen.

Im Unterschied zur Formaldehydanlagerung ist die Formaldehydabspaltung weniger bekannt. Sie kann als Umkehrung der Aldolkondensation des Formaldehyds mit einem Keton aufgefaßt werden.

Aus Arbeiten von Neustädter³⁾ ist bekannt, daß es Methylolverbindungen mit einem quartären Kohlenstoffatom gibt, die in alkalischer Lösung Formaldehyd abspalten. Gelegentlich der Klärung des Reaktionsmechanismus der Bildung von Ketonharzen aus Formaldehyd und Ketonen⁴⁾ wurde noch eine Anzahl von Verbindungen

1) Monatshefte für Chemie 22, 290-291 (1901)

2) Chem. and Ind. (London) 57, 885-891; s. daselbst auch weitere Literaturangaben.

3) A. 351, 297

4) s. z. B. Ellis A.P. 1 482 929 (C.1925.I, 907) und A.P. 1 502 945 (C.1925. I, 908).

dargestellt, die in alkalischer Lösung ebenfalls Formaldehyd abspalten, so daß der von Neustädter angegebenen Formaldehyd-
abspaltung allgemeinere Bedeutung zukommt.

Die von uns dargestellten Methylolverbindungen spalten beim Kochen mit 2n-Natronlauge Formaldehyd ab und gehen in die entsprechenden Ketone über. So wurde Monomethylol-äthyl-tolylketon bei siebenstündigem Kochen mit 2n-Kalilauge vollständig in Äthyl-tolylketon übergeführt. Ebenso ging Dimethylol-phenyl-äthylketon bei fünfständigem Kochen mit 2n-Natronlauge in Phenyl-äthylketon über.

3. Über die Harzbindung aus Methylolverbindungen. (Abspaltung von Formaldehyd, Abspaltung von Wasser, Anlagerung von Formaldehyd, Abspaltung von Wasser, Verharzung).

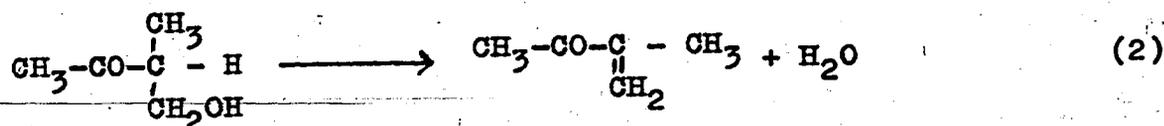
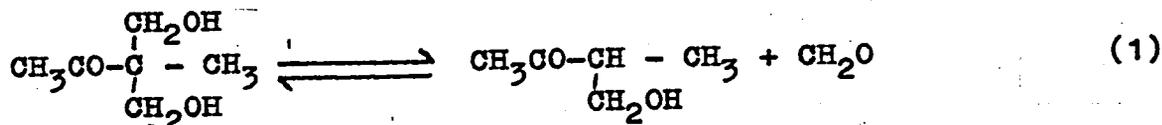
Durch die Tatsache, daß die Formaldehydabspaltung in alkalischer Lösung allgemeinerer Natur ist, konnte der Mechanismus der Verharzung von Dimethylolketonen und im Zusammenhang damit auch die Harzbildung aus Monomethylolketonen weitgehend geklärt werden. Unter der Annahme, daß alle Dimethylolketone beim Kochen in alkalischer Lösung zunächst 1 Mol. Formaldehyd abspalten, gelangt man zu Monomethylolverbindungen von der allgemeinen Formel $RCH_2-CO-CH(R)-CH_2OH$, die unter Wasserabspaltung leicht in

α, β -ungesättigte Ketone übergehen. Diese α, β -ungesättigten Ketone geben ihrerseits mit Formaldehyd wieder Methylolverbindungen, die unter Wasserabspaltung eine weitere Doppelbindung erhalten (siehe z.B. Gleichung (3)). Es liegt dann eine Verbindung mit der Gruppierung >C=C-CO-C=C< vor, die leicht verharzt. Damit ist dann auch erklärt, warum Verbindungen, die kein Wasserstoffatom an dem der CO-Gruppe benachbarten C-Atom besitzen (wie z.B. das Dimethylol-phenyläthylketon) nicht verharzen können.

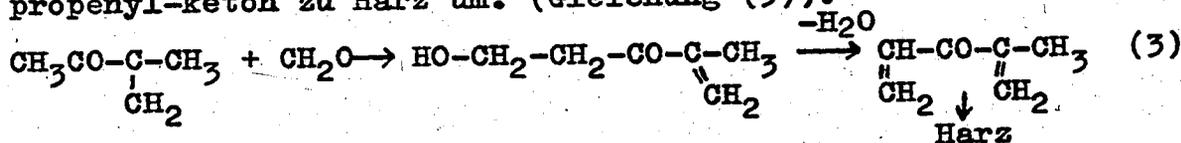
Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Harzbildung aus Dimethylolverbindungen wahrscheinlich über eine Formaldehydabspaltung, Wasserabspaltung, Formaldehydanlagerung und erneute Wasserabspaltung verläuft.

a) Harzbildung aus Dimethylol-methyl-äthyl-keton.

Die Formaldehydabspaltung aus Dimethylol-methyl-äthyl-keton¹⁾ (2-Methyl-2'-acetyl-propan-diol-(1,3)) verläuft wahrscheinlich nach Gleichung (1). Es tritt jedoch das Endprodukt dieser Reaktion nicht, wie zu erwarten wäre, das Methyl-äthyl-keton, sondern ein Harz auf. Zwar spaltet sich wahrscheinlich zunächst beim Kochen in alkalischer Lösung ein Mol. Formaldehyd unter Bildung von Mono-methylol-methyl-äthyl-keton (β -Methyl- γ -ketobutanol oder 2-Methyl-3-ketobutanol) ab. Diese Verbindung ist jedoch in der Hitze nicht beständig und geht unter Wasserabspaltung²⁾ in das Methyl-isopropenylketon über (Gleichung (2)):



Das Methyl-isopropenyl-keton setzt sich dann in der alkalischen Lösung mit dem abgespaltenen Formaldehyd wahrscheinlich weiter über die Zwischenverbindungen $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\underset{\text{CH}_2}{\overset{\text{C}}{=}}-\text{CH}_3$ und Vinyl-isopropenyl-keton zu Harz um. (Gleichung (3)).

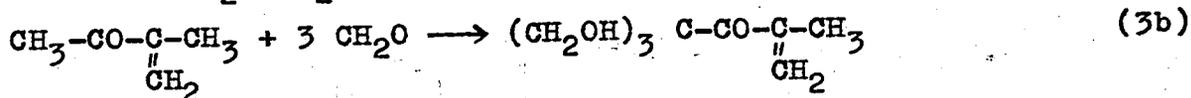
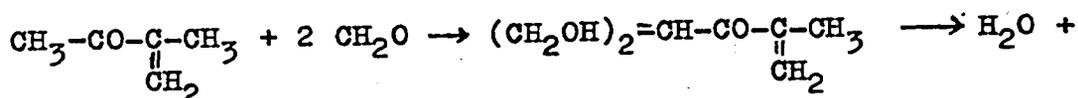


Die Polymerisation des Methyl-isopropenyl-ketons allein erfolgt unter den gleichen Bedingungen erst nach Stunden, während die Verharzung von äquimolekularen Mengen von Formaldehyd und Methyl-isopropenyl-keton nur wenige Minuten beansprucht und je nach den Bedingungen zu verschiedenen Harzen führen kann. ~~Welche der nach~~

1) Darstellung s. DRP 544 887

2) Chem. and Ind. (London) 57, 888; vgl. auch DRP 227 176 und B, 74, 907 (1941).

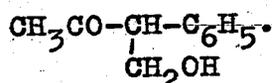
Die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen sind unbekannt. Welche der nach Gleichung (1), (2) und (3) verlaufenden Reaktionen geschwindigkeitsbestimmend ist, kann daher nicht gesagt werden. Nimmt man an, daß die Abspaltung von Formaldehyd verhältnismäßig rasch vor sich geht, so sind noch weitere Umsetzungen möglich, die im Endergebnis zu hydroxylhaltigen Harzen führen müssen. In der Tat wurden auch meisten Hydroxylgruppen in den Harzen nachgewiesen.



Nach Gleichung (3b) entsteht keine sich rasch polymerisierende Verbindung. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß diese Umsetzung nur in geringem Ausmaße verläuft. Außerdem ist es möglich, daß das Reaktionsprodukt durch Mischpolymerisation mit dem leichter polymerisierbaren Vinyl-isopropenyl-keton doch in das Harz eingebaut wird.

b) Harzbildung aus anderen Ketolen.

Methylol-methyl-benzyl-keton



Aus Benzyl-methyl-keton¹⁾ (S.916) und Formaldehyd in alkalischer Lösung (S.908), verharzte beim Kochen mit 2n-Natronlauge in Gegenwart von Formaldehyd sofort. Die Reaktion dürfte analog Gleichung (3) verlaufen.

Dimethylol-oktanon (S.910 u. 911)

Die Substanz besteht aus einem Gemisch von Isomeren. Dieses Gemisch ging beim Kochen mit 2n-Natronlauge leicht in ein Harz über.

1) Beste Darstellungsmethode B. 12, 1080 u. B. 19, 1064.

4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.

Es wurde festgestellt, dass Dimethylolverbindungen, die an der CO-Gruppe eine Phenyl- oder Tolyll-Gruppe enthalten, beim Kochen in alkalischer Lösung Formaldehyd abspalten. Ist diese Phenyl- oder Tolyll-Gruppe durch eine RCH₂-Gruppe (R=H, Alkyl oder Aryl) ersetzt, so tritt beim Kochen in alkalischer Lösung eine Verharzung ein.

Es wurde weiter festgestellt, daß Methyl-isopropenyl-keton beim Kochen in alkalischer Lösung nur sehr langsam verharzt, während die Verharzung bei Zugabe von Formaldehyd sofort eintritt. Als Zwischenverbindungen treten dabei Methylolverbindungen auf, die durch Anlagerung von Formaldehyd an die dem CO benachbarte CH₂- oder CH₃-Gruppe entstehen und durch Wasserabspaltung Vinyl-ketone ergeben.

Somit ist bewiesen, daß für die Verharzung Verbindungen von der Formel $R-CH_2-CO-C(CH_3)=CH_2$ (R=H, Alkyl oder Aryl) und Formaldehyd Voraussetzung sind.

Da nun Dimethylolverbindungen beim Kochen in alkalischer Lösung einerseits Formaldehyd abspalten, andererseits Formaldehyd sich unter den gleichen Bedingungen an die dem CO benachbarte CH₂- oder CH₃-Gruppe anlagert, und außerdem Ketole leicht Wasser abspalten, ist zu schließen, daß die Verharzung über das nicht-fassbare Vinyl-isopropenylketon oder ein Substitutionsprodukt davon verläuft.

Damit ist der Reaktionsmechanismus der Verharzung von Dimethylolverbindungen und der der Verharzung aus Monomethylolverbindungen und Formaldehyd weitgehend aufgeklärt.

II. Experimenteller Teil.

Darstellung von Methyl-tolyl-äthyl-keton (S.905).

Man ließ ein Gemisch von 38 g Tolyl-äthyl-keton, 76 g 35%ige Formalin-Lösung, 7,6 g 2n-Kalilauge und 67 ccm iso-Propylalkohol 46 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, neutralisierte das Reaktionsgemisch darauf mit verdünnter Schwefelsäure bis zum p_H -Wert von 6 - 7 und ätherte aus. Aus der ätherischen Lösung wurde nach Abdampfen des Äthers ein gelbes Öl erhalten, das bei 13 mm von 164 - 166° überging.

OH.Z. ber.314 gef.286 u.289; $d^{20}_4 = 1,0633$; $n_D^{22} = 1,5418$

Essigester V.Z. ber.254 gef. 235 u. 239

Formaldehyd-Abspaltung aus Methylol-tolyl-äthyl-keton (S.906)

4 g Methyl-tolyl-äthyl-keton wurden mit 20 g 2n-Kalilauge 7 Stunden unter Rückfluß gekocht, um festzustellen, ob die Verbindung unter diesen Bedingungen verharzt. Es trat jedoch keine Verharzung ein. Das Reaktionsgemisch wurde neutralisiert, ausgeäthert und die ätherische Lösung destilliert. Nach Abdampfen des Äthers ging bei 13 mm und 112 - 117° ein Öl über, das nach Siedepunkt und Analyse Äthyl-tolyl-keton ist.

Äthyl-tolyl-keton $C_{10}H_{12}O$	ber. 81,0 % C	8,2 % H	10,8 % O
	gef. 81,8 " "	7,7 " "	10,5 " "
		81,8 " "	7,9 " "
			10,3 " "

Darstellung von Dimethylol-phenyl-äthyl-keton (S.913).

63 g Phenyl-äthyl-keton, 36 g Paraformaldehyd und 1,7 g Natriumhydroxyd wurden in 120 ccm Methylalkohol gelöst. Nach 5-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde durch das Gemisch, das neutral reagierte, Wasserdampf durchgeblasen. Der Rückstand wurde ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück

OH.Z. ber. für Monmethylol-phenyl-äthylketon 342

OH.Z. gef. 324, 327, 321 und 328

<u>Analyse:</u>	C 70,4	H 7,3	O 22,3	
	" 69,6	" 7,3	" 23,1	
$C_{10}H_{12}O_2$	" 73,1	" 7,4	" 19,5	Monomethylol-phenyläthylketon
$C_{11}H_{14}O_3$	" 68,0	" 7,3	" 24,7	Dimethylol-phenyläthylketon

8 Tage nach der Aufarbeitung kristallisierte aus dem gelben Öl eine feste Substanz aus, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 78° schmolz.

$C_{11}H_{14}O_3$ gef. C 67,9 H 7,2 O 24,9

Die Substanz ist in Wasser leicht löslich.

Formaldehydabspaltung aus Dimethylol-phenyl-äthylketon (914).

0,4193 g Dimethylol-phenyläthylketon (F 78°) wurden mit 15 ccm 2n-Natronlauge 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Es schied sich im Verlauf der Umsetzung ein Öl ab, das nach dem Erkalten nicht fest wurde. Es wurde mit Benzol ausgeschüttelt. Nach Abtrennen der benzolischen Lösung und Abdestillieren des Benzols blieben 0,1888 g eines Öls zurück. Das Öl ist Phenyläthylketon:

$C_9H_{10}O$	ber. C 80,6	H 7,5	O 11,9
	gef. " 80,5	" 8,1	" 11,4
	" 80,3	" 7,2	" 12,5

Die Dimethylolverbindung ging also unter Abspaltung von 2 Mol. Formaldehyd in Phenyläthylketon über.

20. 3. 1942

Hügel

Über die Umsetzung von Methyläthylketon mit Formaldehyd zu Harzen.

(Gefundene Tatsachen und weiter geplante Untersuchungen.)

Es ist bekannt, daß sich Formaldehyd mit aliphatischen Ketonen in alkalischer Lösung zu harzartigen Kondensationsprodukten umsetzt¹⁾. Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung und führt sofort zu Harzen als Hauptprodukt. Arbeitet man unter Kühlung, so entstehen zunächst Zwischenprodukte, die beim Erhitzen mit Alkali teilweise oder ganz in Harze übergehen. Näher untersucht wurden die Umsetzungen des Methyl-äthyl-ketons.

Kondensiert man Methyläthylketon mit Formaldehyd unter Kühlung, so erhält man bei gelinde wirkenden alkalischen Kondensationsmitteln, wie z.B. Kaliumbikarbonat das Monomethyloläthylmethylketon²⁾. Bei höherer Alkalikonzentration, p_H -Wert von mindestens 10, erhält man Dimethylolmethyläthylketon³⁾. Es ist hervorzuheben, daß die Konzentration von Formaldehyd und Methyläthylketon weniger wichtig ist, als das p_H . Steigert man die Alkalikonzentration noch mehr, so erhält man noch Tri-, Tetra- und Pentamethylol-methyläthylketon⁴⁾. Es liegt auf der Hand, anzunehmen, daß bei höherer Reaktionstemperatur und genügend hohem Alkaligehalt sich sämtliche Methylolverbindungen nebeneinander bilden. Diese Verbindungen können z.T. in der Hitze unter Wasserabspaltung unter Bildung von ungesättigten Ketonen weiterreagieren, sodaß bei Kondensation von Formaldehyd und Methyläthylketon ohne Kühlung eine ganze Anzahl von Reaktionen nebeneinander herläuft. Die verschiedenen möglichen Reaktionen sind in dem Reaktionsschema wiedergegeben.

Um den Reaktionsmechanismus im einzelnen aufzuklären, ist es notwendig, möglichst viele Zwischenprodukte zu fassen und deren Umsetzungen kennenzulernen. Näher untersucht wurde die Umsetzung von Mono- und Dimethylolmethyläthylketon, deren Darstellung bereits bekannt ist⁵⁾, zu Harzen. Darstellung und weitere Reak-

1) Carleton Ellis A.P. 1 482 929 (C.25.I, 907) u.A.P.1 502 945 (C.25.I, 908)

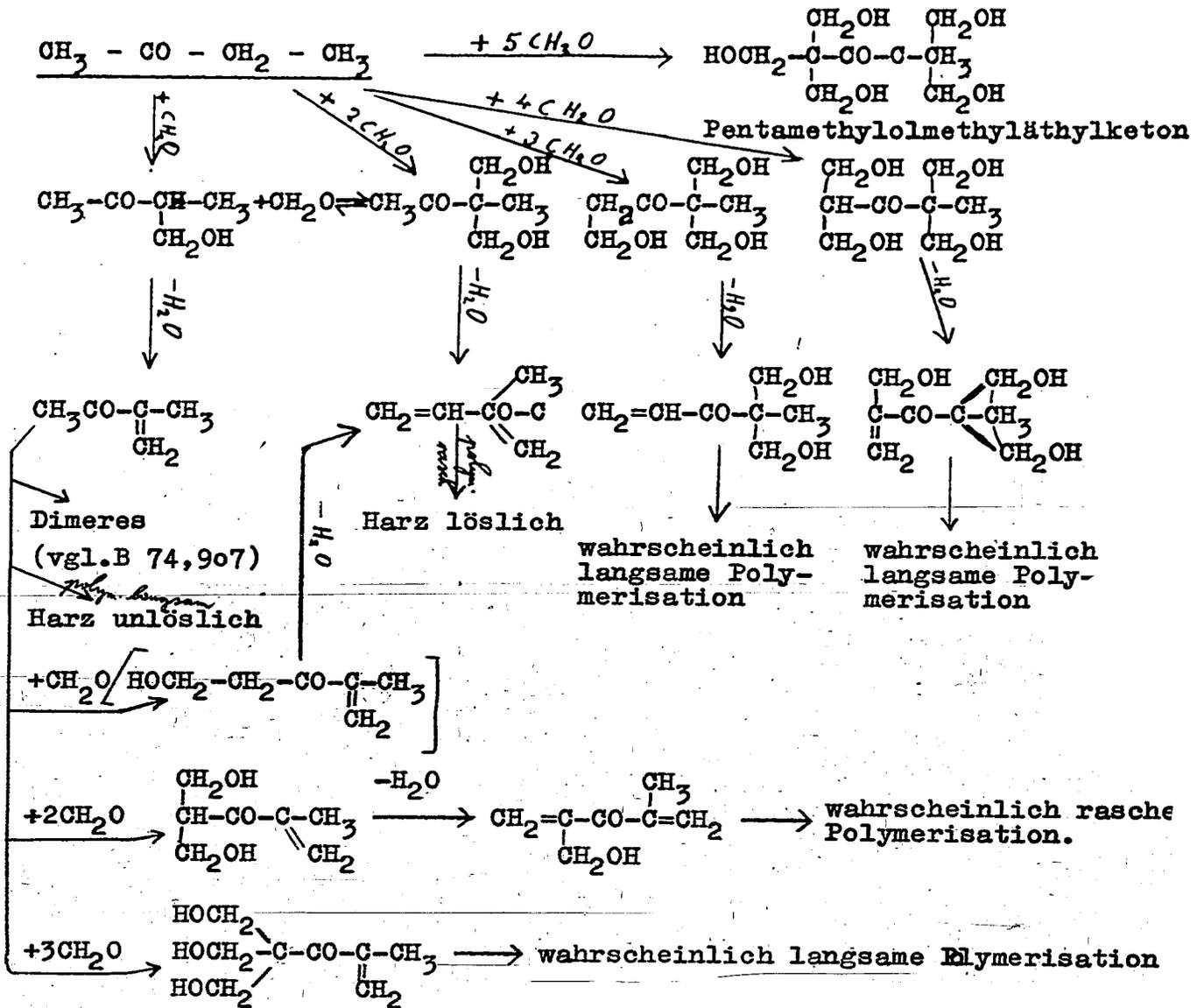
2) DRP 223 207 ; C.1942.I, 1060, 1061

3) DRP 544 887

4) vgl. dazu Apel und Tollens B. 27, 1089 (1894)

5) DRP 223 207 und 544 887

Reaktionsschema.



es 02 H₁₀

tionen der drei übrigen Umsetzungsprodukte, die unmittelbar aus Formaldehyd und Methyläthylketon entstehen, bleibt noch zu untersuchen.

M o n o m e t h y l o l m e t h y l ä t h y l k e t o n

1. Darstellung.

Die Verbindung entsteht, wie bereits angeführt, durch Umsetzung von Methyläthylketon mit Formaldehyd in schwach alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur.

2. Umsetzungen.

Bei 1/2-stündigem Kochen mit 2n-Natronlauge unter Rückfluß spaltet das Methylolmethyläthylketon ein Mol Wasser ab (S.863). Der Rest besteht aus etwa 35% Methylisopropenylketon, 25% 2,5,6-Trimethyl-2'-acetyl-2,3-dihydro-pyran¹⁾ und 40% Harz. Das Methylolmethyläthylketon geht also beim Kochen in alkalischer Lösung nur zu einem Teil in Harz über. Die Zusammensetzung dieses Harzes wurde noch nicht untersucht. Es wäre zu prüfen, ob sie dem durch Licht-oder Wärmepolymerisation aus Methylisopropenylketon entstehenden Harz entspricht.

In neutraler Lösung dürfte das Methylolmethyläthylketon bei höherer Temperatur auch nicht beständig sein und in das Methylisopropenylketon übergehen, das zusammen mit Wasser ein aceotropes Gemisch vom Kp 82° und einem Prozentgehalt von 10-15% Wasser gibt.

In saurer Lösung geht das Methylolmethyläthylketon zu etwa 80% in Methylisopropenylketon über²⁾.

D i m e t h y l o l m e t h y l ä t h y l k e t o n

1. Darstellung.

Die Verbindung wird nach DRP 544 887 dargestellt. Bei der Aufarbeitung kann man vor der Vakuumdestillation das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf behandeln³⁾, wodurch das später anschließende Auskristallisieren oft leichter erfolgt als ohne Wasserdampfbehandlung. Nach dem Absaugen des festen Diols

1) vgl. dazu B.74, 907 (1941)

2) Chem and Ind. (London) 57, 888

3) vgl. dazu B. 36, 1356 (1903)

kann es aus absolutem Benzol umkristallisiert werden¹⁾.
P 66°; Kp 13 126-138° (Zers.)

2. Umsetzungen.

Das Diol geht beim mit 2n-Natronlauge quantitativ in ein goldgelbes Harz über. Dabei spaltet es 2 Mol. Wasser ab (S. 865 und 883). Das Harz hat etwa die Zusammensetzung des Polyvinylisopropenylketons (S. 883). Nach dem von Morgan, Megson und Pepper angegebenen Reaktionsschema geht das Diol unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Formaldehyd in Methylisopropenylketon über. Ob dabei in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung gearbeitet wurde, ist nicht angegeben. In alkalischer Lösung verläuft die Umsetzung jedoch wesentlich kondensierter. Wahrscheinlich wird zunächst in gleicher Weise wie bei anderen Methylolverbindungen²⁾ Formaldehyd unter Bildung der Monomethylolverbindung abgespalten. Die Monomethylolverbindung geht dann beim Kochen in alkalischer Lösung unter Wasserabspaltung in Methylisopropenylketon über, das nun seinerseits mit Formaldehyd sofort in eine sich rasch polymerisierende Verbindung übergeht. Diese Tatsache konnte dadurch bewiesen werden, daß man zunächst Methylisopropenylketon für sich allein mit 2n-Natronlauge unter Rückfluß kochte und dann Formaldehydlösung zusetzte. Während man das Methylisopropenylketon eine halbe Stunde lang kochen kann, ohne daß es sich verändert, scheidet sich beim Zusetzen von Formalin innerhalb von 3 Min. ein Öl ab, das nach dem Erkalten fest wird. Wie diese Harzbildung aus Methylisopropenylketon und Formaldehyd wahrscheinlich verläuft, wird bei den Umsetzungen des Methylisopropenylketons beschrieben.

In neutraler und saurer Lösung wurde das Diol 48 Stunden lang gekocht ohne daß sich die klare Lösung veränderte (S. 907). Auch beim Kochen mit Ammoniak trat nur geringe Verharzung ein.

1) Chem. and Ind. (London) 57, 888 (1938)

2) vgl. dazu die Formaldehydabspaltung aus Äthyltolylketon und Dimethylolphenyläthylketon.

Umsetzung von Diol mit Methyläthylketon (S.938 und 939):

Ob Dimethylolmethyläthylketon mit Methyläthylketon in alkalischer Lösung teilweise Monomethylolmethyläthylketon gibt, kann noch nicht mit Sicherheit ~~bestimmt~~ ^{festgestellt} werden. Es wurde jedoch durch 2 Versuche wahrscheinlich gemacht.

Dimethylolmethyläthylketondiacetat (S.878).

Aus Diol und Essigsäureanhydrid durch halbstündiges Kochen mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Ausbeute 14% d.Th. . Kp 13 mm 146°; $d^{20}_D=1,092$; $n_D^{17}=1,443$
Verseifungszahl/ber. 518 gef. 513 und 516.

Darstellung und Umsetzungen von Tri-, Tetra- und Pentamethylolmethyläthylketon ist noch zu ermitteln, ebenso die daraus hervorgehenden weiteren Verbindungen.

M e t h y l i s o p r o p e n y l k e t o n

1. Darstellung.

~~Aus~~ Monomethylolmethyläthylketon durch Wasserabspaltung in Gegenwart eines Katalysators (z.B. 1% Schwefelsäure) nach Morgan, Megson und Pepper¹⁾.

2. Umsetzungen.

Daß sich die Verbindung bei längerem Stehen unter dem Einfluß von Licht oder Wärme ^{seiner} ~~ist~~ bereits bekannt und wurde schon erwähnt. Unbekannt ist jedoch die rasche Harzbildung des Methylisopropenylketons mit Formaldehyd beim Kochen in alkalischer Lösung. Es ist anzunehmen, daß diese Harzbildung über die im Schema angegebenen Zwischenstufen verläuft. Da das Methylisopropenylketon drei einer Carbonylgruppe benachbarte H-Atome besitzt, können an deren Stelle nach der Aldolkondensationsregel²⁾ drei Methylolgruppen treten. Es können also je nach dem p_H und der Formaldehydkonzentration die drei im Schema ~~wiedergegebenen~~ Verbindungen entstehen. Tatsächlich gelang es,

1) s. Morgan, Megson und Pepper l.c. S.888

2) Monatshefte für Chemie 22, 290 - 291 (1901)

bei Zimmertemperatur die Mono-, Di- und Trimethylolverbindungen des Methylisopropenylketons darzustellen (S. 935-937). Wenn sie auch noch nicht in reiner Form isoliert werden konnten, so wurde ihre Existenz doch durch die Acetylierung und Bestimmung der Verseifungszahlen der entstandenen Ester nachgewiesen. Die drei Verbindungen sind im Unterschied zum Methylisopropenylketon in Wasser leicht löslich. Die Monomethylolverbindung ging beim Kochen mit verdünnter Natronlauge leicht in ein Harz über, das aus etwa 64% C, 8,3% H und 27,7% O bestand (S. 936). Der Sauerstoffgehalt war größer als der des Polyvinylisopropenylketons, dessen Entstehen zu erwarten gewesen wäre (Polyvinylisopropenylketon enthält 16,7% Sauerstoff). Wahrscheinlich lag noch nicht die reine Methylolverbindung vor. Die Untersuchungen in dieser Richtung sind noch nicht abgeschlossen.

Zusammenfassung der Tatsachen, die für den angegebenen Reaktionsmechanismus der Verharzung von Dimethylolmethyläthylketon sprechen

1. Abspaltung von 2 Mol. Wasser.
2. Das Rückstandsharz hat die Zusammensetzung des Polyvinylisopropenylketons.
3. In alkalischer Lösung spaltet Dimethylol-p h e n y l-äthylketon Formaldehyd ab.

Annahme: Auch Dimethylolmethyläthylketon spaltet beim Kochen in alkalischer Lösung Formaldehyd ab; diese Formaldehydabspaltung verläuft stufenweise; es würde sich aus Dimethylolmethyläthylketon also zunächst Monomethylolmethyläthylketon bilden.

4. Monomethylolmethyläthylketon geht beim Kochen leicht unter Wasserabspaltung in Methylisopropenylketon über.
5. Methylisopropenylketon allein verharzt beim Kochen mit 2n-Natronlauge nicht, gibt aber beim Zusetzen von Formalin sofort Harz.
6. Methylisopropenylketon kann bei Zimmertemperatur mit Formaldehyd in eine wasserlösliche Zwischenverbindung übergeführt werden, die in der Hitze in alkalischer Lösung sofort verharzt.

Treibstoffwerk, den 21. März 1942

Dr. Hü./Kr.

Hügel

H. Gudmann

Vorschlag zum Bau einer Versuchsanlage zur Herstellung von
Kunstharz.

Die Vorgänge bei der Harzherstellung sind folgende:

1. Kondensation von Methyläthylketon und Aldehyd^{xx}/β-Methyl-γ-Keto/butanol bei Temperaturen zwischen 25-35°.
2. Lagerung des Kondensationsproduktes über 24-48 Stunden bei 60°
3. Verharzungsvorgang, bestehend aus:
 - a. Abdestillation von überschüssigem Methyläthylketon und Wasser bis ca. 110-120°.
 - b. Thermische Zersetzung des Ketoalkohols zwischen 120° und 210° in Emekalharz (Rückstand), sowie Methylisopropenylketon und Wasser (Vorlage).
4. Reinigung des Emekalharzes durch Lösung in Äther oder durch Emulgierung in Wasser. bei Temp. ca. 150°
5. Trocknung des Emekalharzes.
6. Formgebung und Zerkleinerung des Emekals.
7. Gewinnung des Methylisopropenylketons als Azeotropes mit Wasser durch Destillation.
8. Polymersisation des Ketons zum farblosen Harz.

Als Ausgangsprodukte zur Harzherstellung werden benötigt eine 35%ige Formalinlösung sowie Methyläthylketon entweder Wasserfrei oder mit 10% Wasser. Die Kondensation des Formalins mit dem Keton erfolgt bei einer Temperatur zwischen 25 und 35°. Dieser Vorgang wird vorteilhaft in einer Kupferblase mit Rührung vorgenommen. Kupfer als Werkstoff hat sich in folgendem Korrosionsversuch als geeignet erwiesen: ein Kupferblech von 25,49cm² Oberfläche wurde während eines Verharzungsvorgangs 6 Stunden dem Kondensationsprodukt ausgesetzt, und zwar bis zu einer Temperatur von 195° C. Hierbei trat eine Abnahme des Gewichts um 0,4 mg ein. Eine wesentliche Korrosion hatte demgemäß nicht stattgefunden. Als weiterer Werkstoff für die Blase ist ausserdem Aluminium brauchbar. Ein Korrosionsversuch mit Aluminiumblech von 25,71cm² Oberfläche ergab bei ähnlichen Versuchsbedingungen eine Gewichtsabnahme von 0,2 mg.

Um die Größenausmasse der Versuchsanlage festzulegen wird folgender Versuch zu Grunde gelegt:-

Reaktionsprodukt (einschl. Wasser)
An ~~Kondensations~~ *Ketobutanol* wurden 750 g eingesetzt. Hiervon wurden bis 110° (Temperatur der Charge) 280 g (J.Z. 15-20) abdestilliert, d.h. 37,4% dem weiteren Verharzungsgang als nicht umgesetzt entzogen. Von 110-195° C wurden 327 g ^{93%} Destillat in zwei Schichten gewonnen, wovon die obere Schicht eine Jodzahl von 251 zeigte; dies entspräche einem Prozentsatz an Methylisopropenylketon von zirka 80%. Die untere wässrige Schicht besass eine Jodzahl von 15-20. Das Destillat 100-195° würde gewichtsmässig 44% des Einsatzes ausmachen, sodass die Vorlage zirka die Hälfte des Raumes der Blase erhalten müsste. An Emekalharz entstanden 19% des Einsatzes, d.h. 30% nach Abzug der Fraktion bis 110°, die wieder eingesetzt werden kann.

verschieden!
60-80%
ob. Schicht 1/1
u. Schicht 1/1,5

Um die Versuchsanlage zunächst einfach zu gestalten würden die oben beschriebenen Vorgänge 1, 2 und 3, in einem Gefäss, d.h. in der Blase stattfinden. Die Kupferblase müsste so gebaut werden, dass sie sowohl heizbar als kühlbar ist. Sie erhält demgemäss einen Mantel, der sowohl Kühlwasser als auch Dampf anzuwenden gestattet; wobei dieser nicht nur den Sinn einer Kühlung bzw. einer Heizung besitzt, sondern bei einer etwaigen zusätzlichen Gasheizung eine Überhitzung der Charge verhindert. Die Konstruktion der Blase kann aus der Zeichnung ersehen werden. Als Kühler wird vorteilhaft ein Röhrenkühler aus Kupfer verwendet. Hierzu käme eine Aluminiumvorlage, welche die zwei Schichten zu trennen gestattet.

Zunächst werden folgende Baumverhältnisse vorgeschlagen:

Neuf
Grösse der Blase: 200 l ^{Neuf} Grösse der Vorlage: 120 l. Hierzu käme ein Kühler 0,2 bis 0,5 m², der eine Destillationsgeschwindigkeit von 20 bis 40 cm ^{72°C bis 140°C/Bl.} pro Sekunde gestatten würde.

Der nächste Prozess wäre nach Punkt 4 die Reinigung des in der Blase zurückbleibenden Emekalharzes. Bei abgenommener Haube der Blase und Aufheizung des Mantels könnte das Harz mittels einer Rotadux-Emulgierungsmaschine mit Wasser gewaschen werden, bzw. nach anderem Verfahren in Äther gelöst werden.

Die Trocknung des Emekalharzes (5) würde entsprechend den Laborversuchen in einer beheizten Kolonne stattfinden. Die Kolonne hätte prinzipiell folgenden Bau:

Ein Stahlzylinder von ca. 200 mm Ø und 2 bis 3 m Länge ist mit

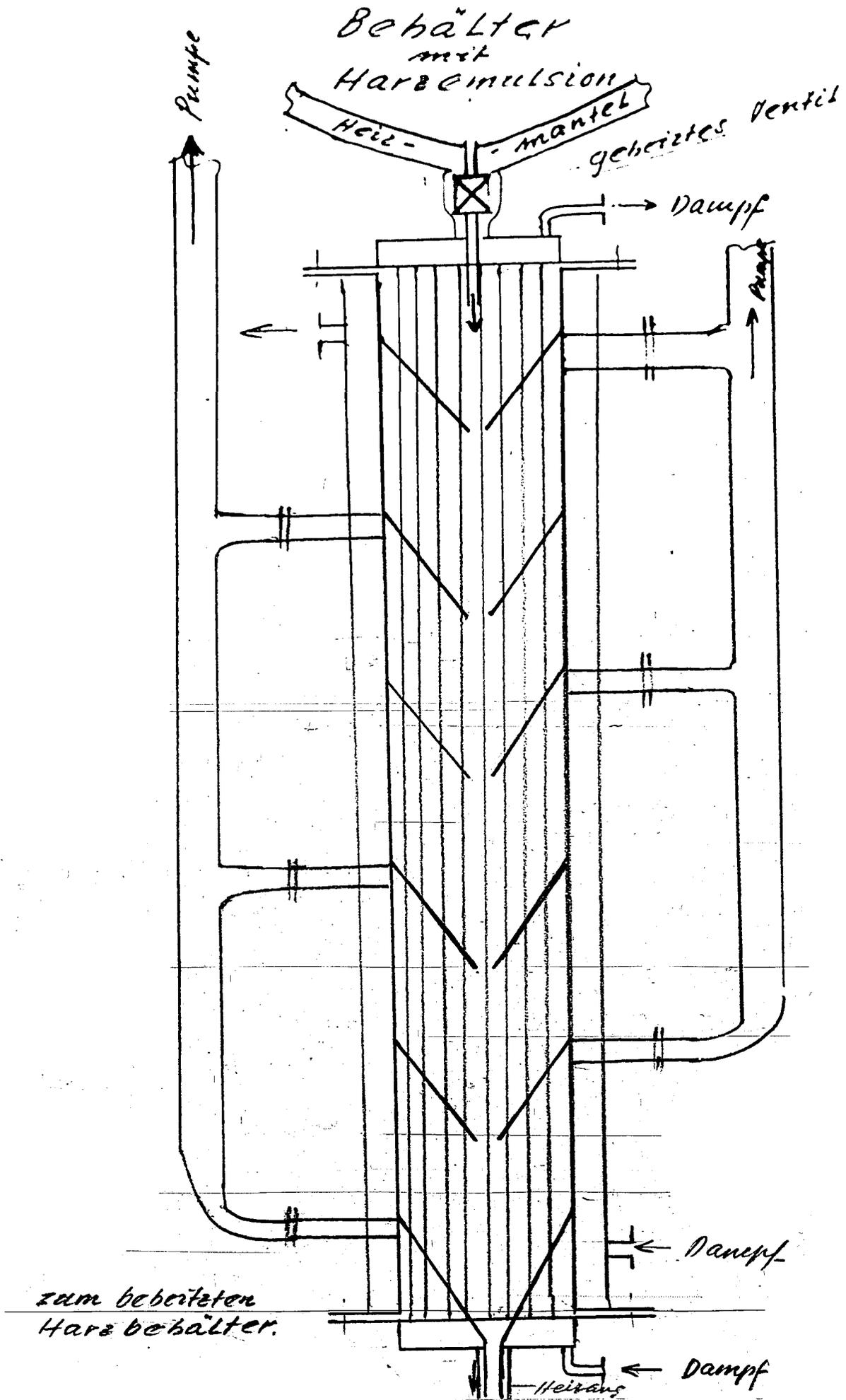
(VIA)

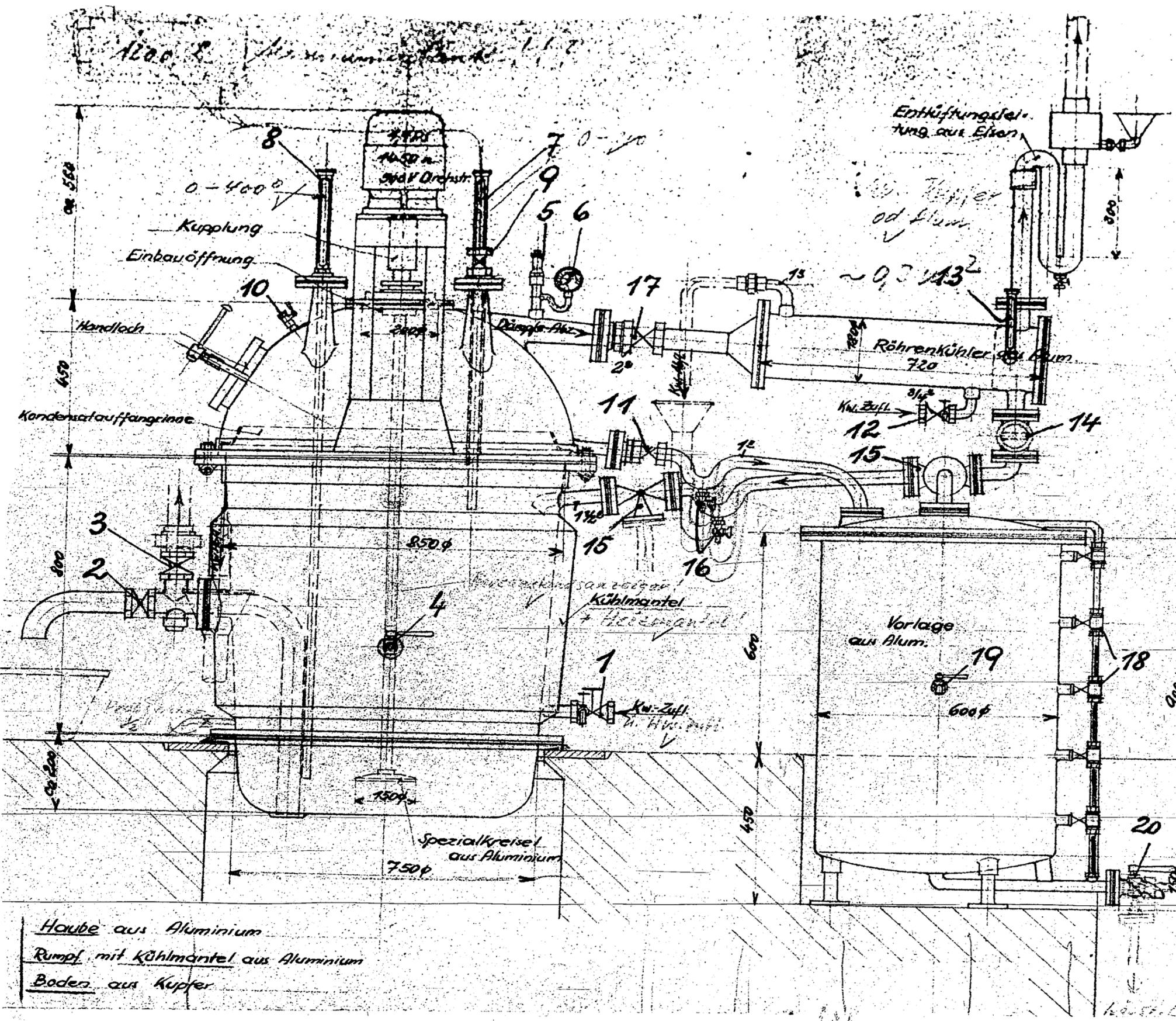
einem Heizmantel umgeben; in dem Zylinder befinden sich parallel zur Achse 30 bis 50 Rohre von $\frac{1}{4}$ " durch welche Dampf geleitet wird (Abdampf). In der Kolonne befinden sich 5 bis 10 konische Blechböden, die das von oben nach unten durchfliessende wasser- oder ätherfeuchte Harz immer wieder zur Achse der Kolonne zurückführen. Der Raum der Kolonne steht unter Vakuum und die Dämpfe werden jeweils durch kurz unter den Böden angebrachte, seitwärtige Stutzen abgesaugt. Der genaue Bau der Kolonne müsste noch festgelegt werden.

Zu 6 wäre noch zu sagen, dass eine Formgebung des Harzes nach der Trocknung unbedingt erforderlich ist. Am billigsten wäre hier eine grosse Kokille von ca. 50 l Inhalt. Das Gussstück müsste anschliessend von Hand oder mittels eines Brechers zerkleinert werden.

G.
März 1941.

Harz trocken-Hör-Lörne.





Armaturenliste

Teil	Ungestand.	Materiale	Anmerkung
1	Ablauventil 1 1/2"	Guss-Eisen	
2	Schieber 2" Entlüftung	Rot-Guss	
3	" " " "	" "	
4	Probefahrn 3/4"	" "	
5	Sicherheitsventil 3/4"	Messing	
6	Nanomometer	" "	
7	Schaumthermometer 0-100° C	Schiff 650 mm	aus Aluminium
8	Stochthermometer 0-100° C	Schiff 1000 mm	aus Aluminium
9	Hahn für Formator	Rot-Guss	
10	Hahn 3/8" für CO ₂	Messing	
11	Schieber 1"	Rot-Guss	
12	Kühlwasser-Ventil 3/4"	Guss-Eisen	
13	Winkel-Thermometer 0-150° C	Schiff 100 mm	aus Aluminium
14	Saugglas 1 1/2"	Guss-Eisen	emalliert
15	Drainagehähne 1 1/2"	Rot-Guss	
16	Auslaufhähnen 3/8"	Messing	
17	Schieber 2"	Rot-Guss	
18	Niveaustandsköpfe	Messing und Aluminium	
19	Probefahrn 3/4"	Rot-Guss	
20	Auslaufhahn 1 od. 1 1/2"	" "	

A
PART

Haube aus Aluminium
 Rumpf mit Kühlmantel aus Aluminium
 Boden aus Kupfer

1.2.6

Gasanschluss 1 1/2" für Gasbrenner

Gasabzugsrohr nach besonderen Angaben bauseits anfertigen

Röhrenkühler

Dämpfe-Abzug Alum.-Rohr 2"

Kondensatrücklauf Alum.-Rohr 1 1/2"

Alum.-Rohr 1 1/2"

Vorlage

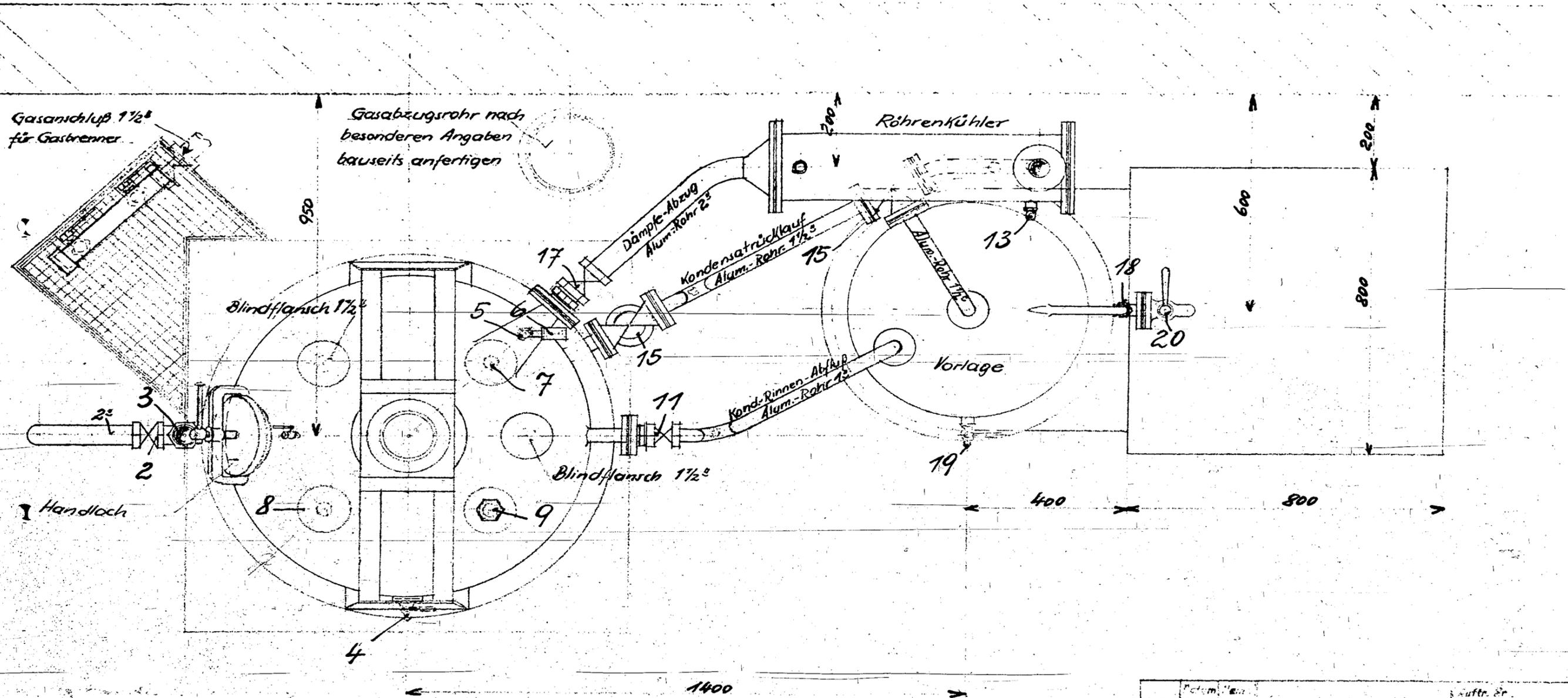
Kond.-Rinnen-Ablauf Alum.-Rohr 1 1/2"

Blindflansch 1 1/2"

Blindflansch 1 1/2"

Handloch

B
PART

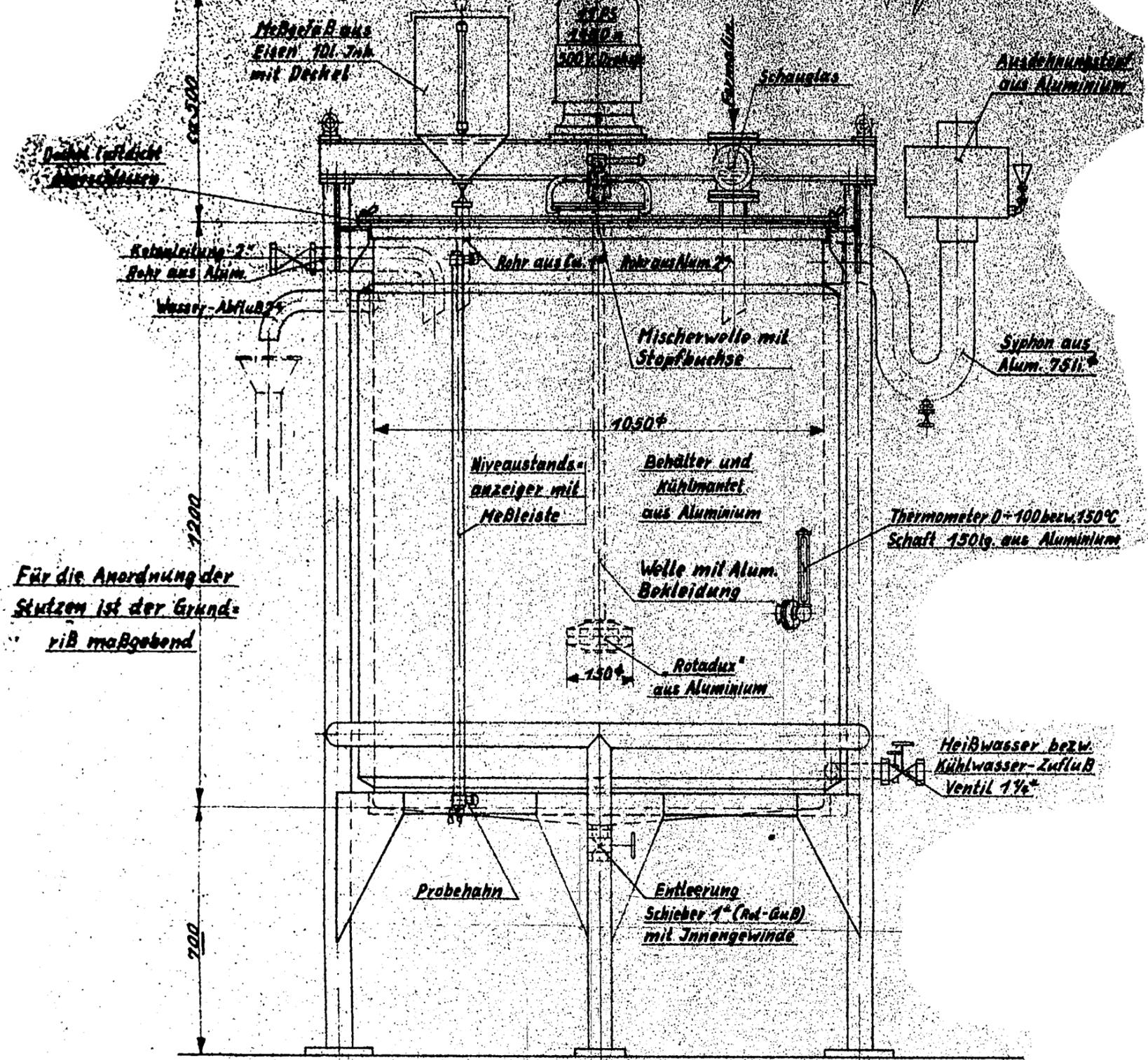


Form-Nr.		Auftr. Nr.	31487
15444	Ki		
1:10			
Verharzungsanlage		32138	
500 l. Inhalt			

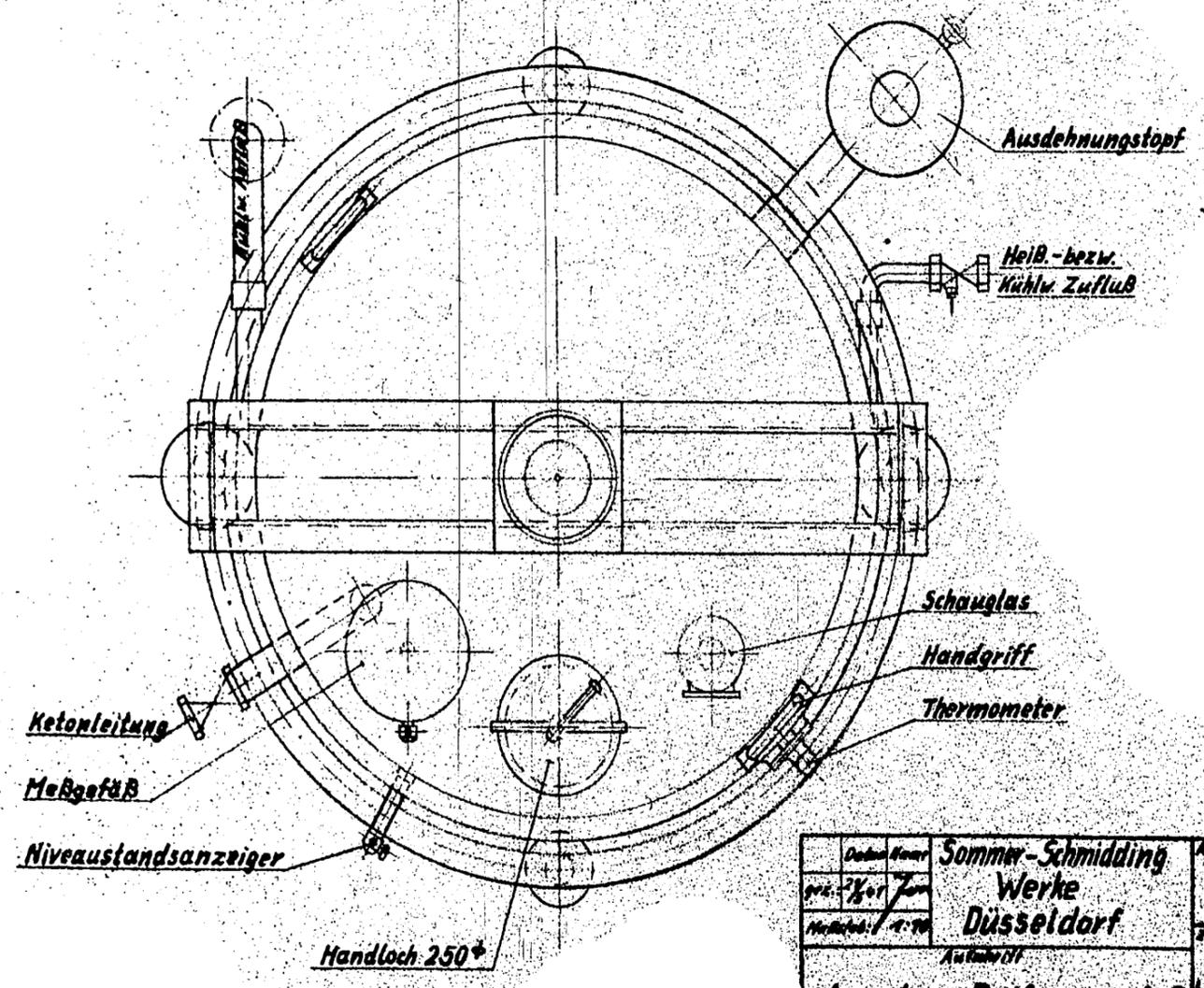
30371

Mit her passend für Nachbauanfertigung nach
Zeichn. Nr. 33289

Leifer Nr.

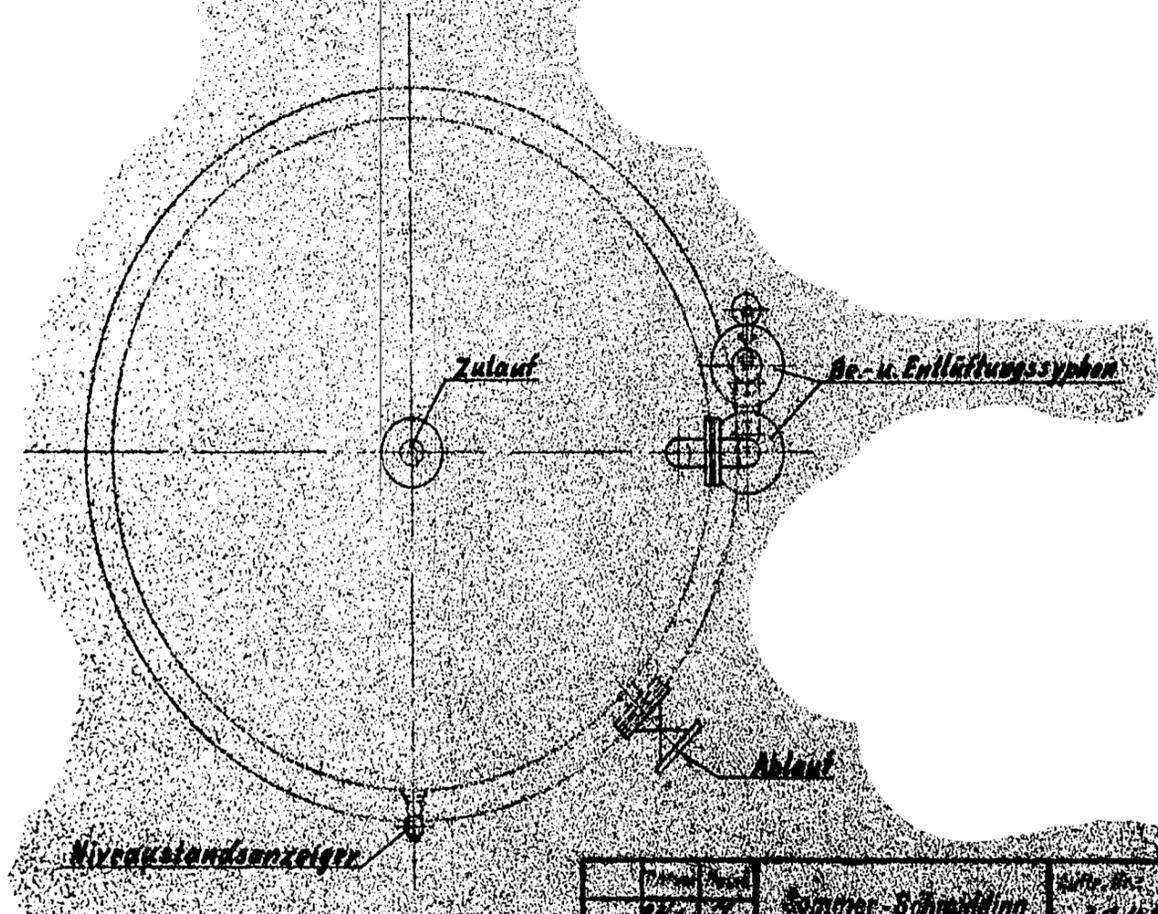
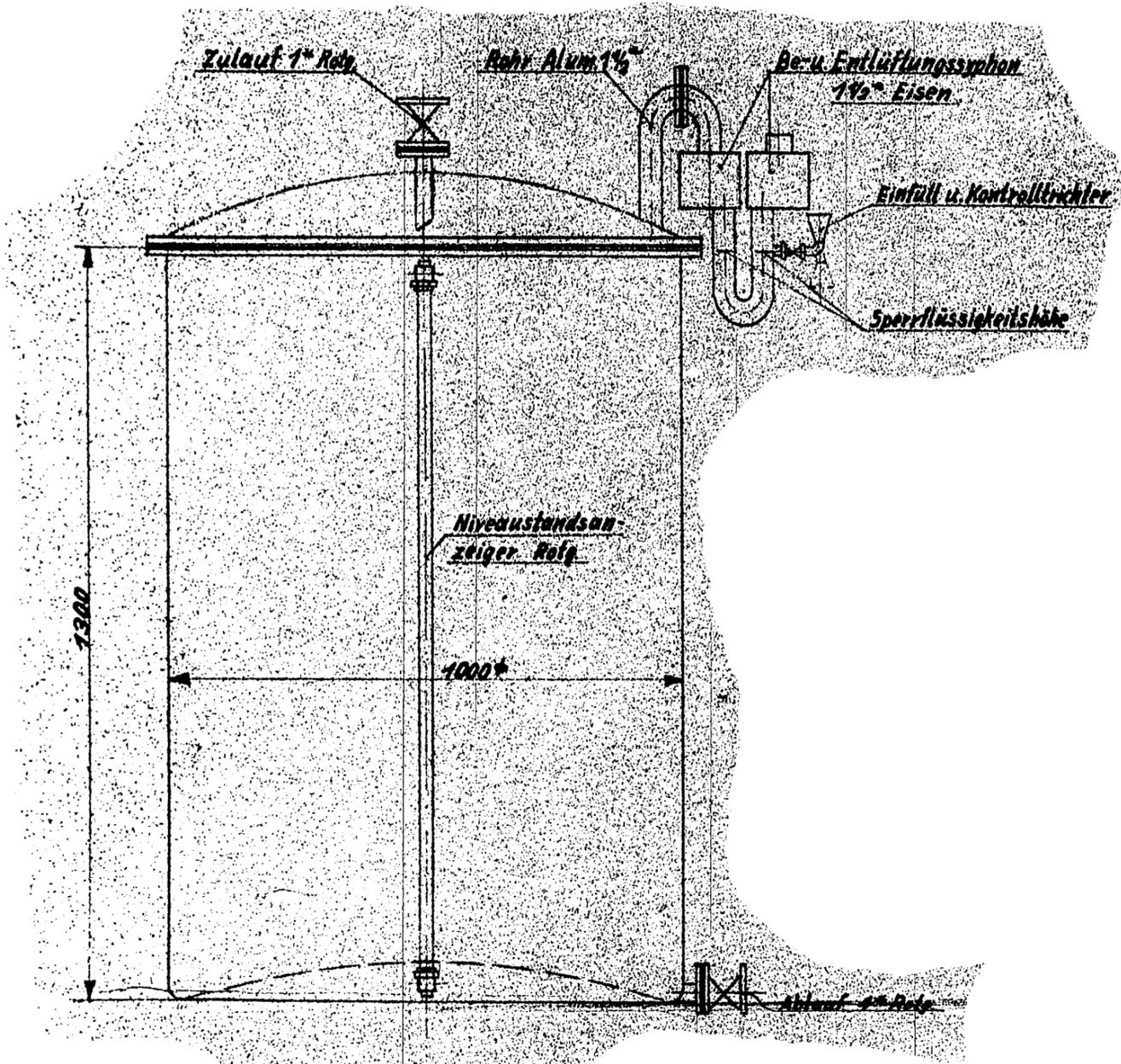


Für die Anordnung der Stützen ist der Grundriß maßgebend



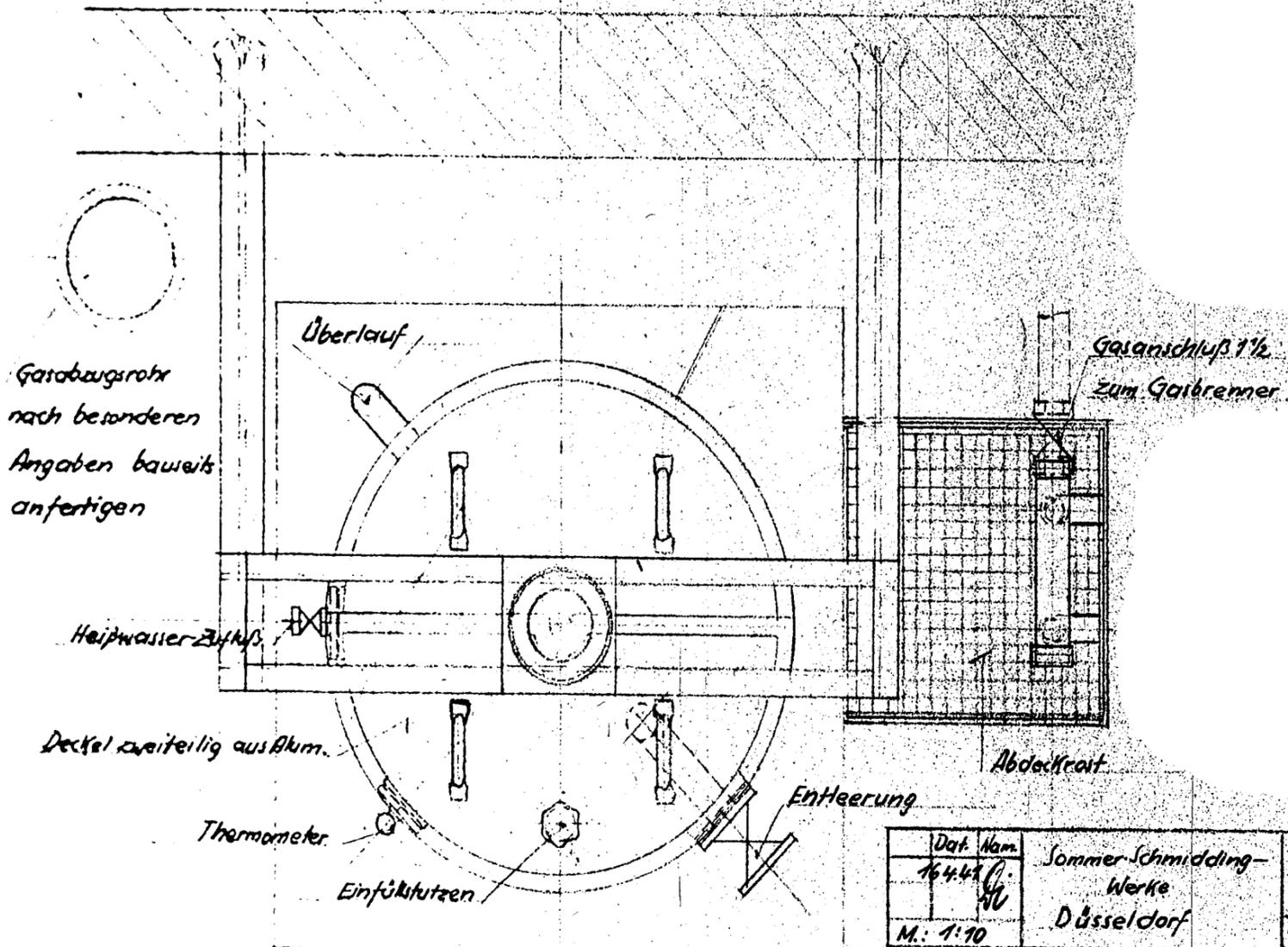
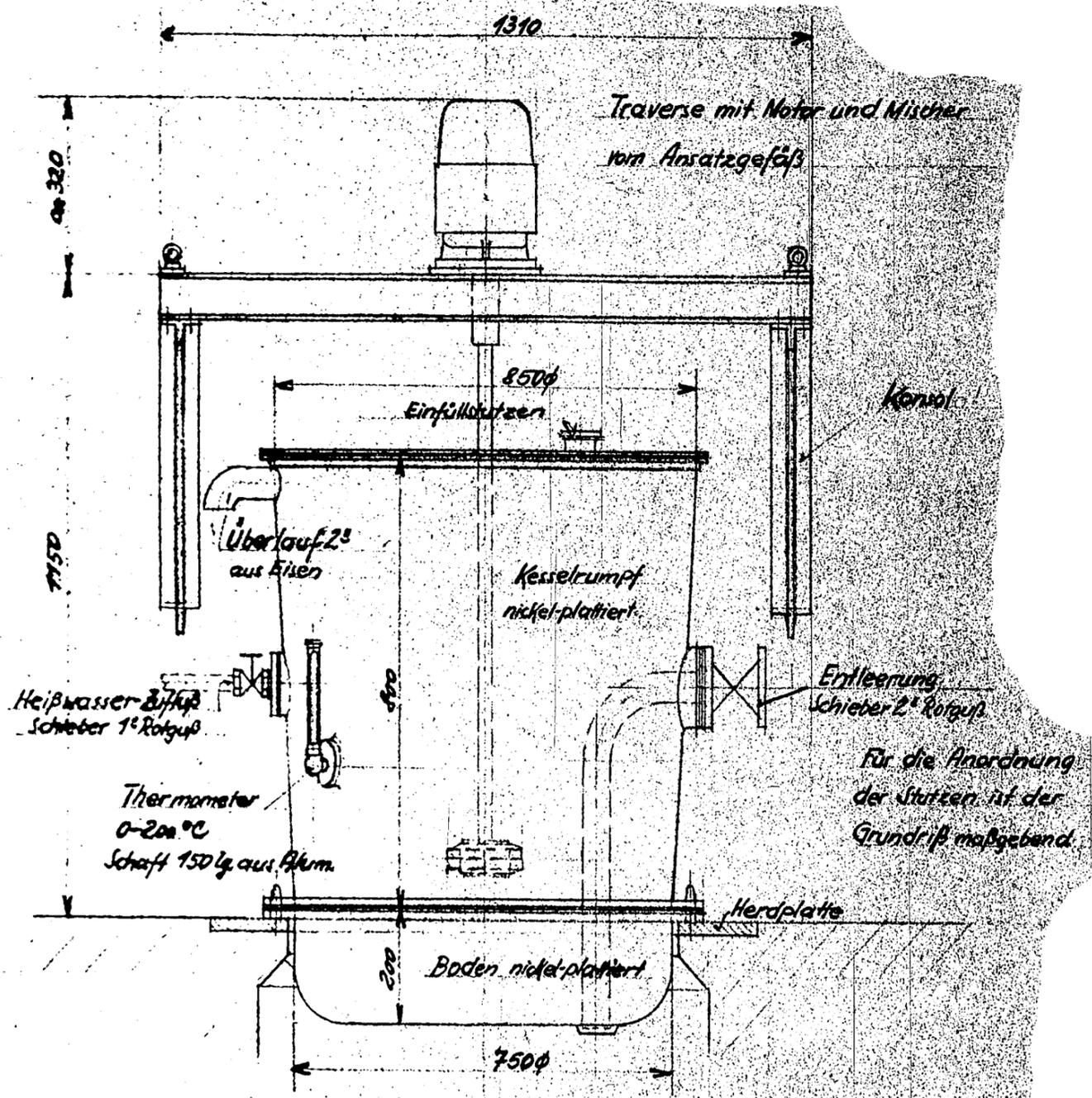
Gezeichnet von	Sommer-Schmidting	Aut. Nr.
geprüft von	Werke	31487
Maßstab 1:1	Düsseldorf	Zeichn. Nr.
		33289
Ansatz- u. Reifungsgefäß		
1000l. Vollinh.		

30372



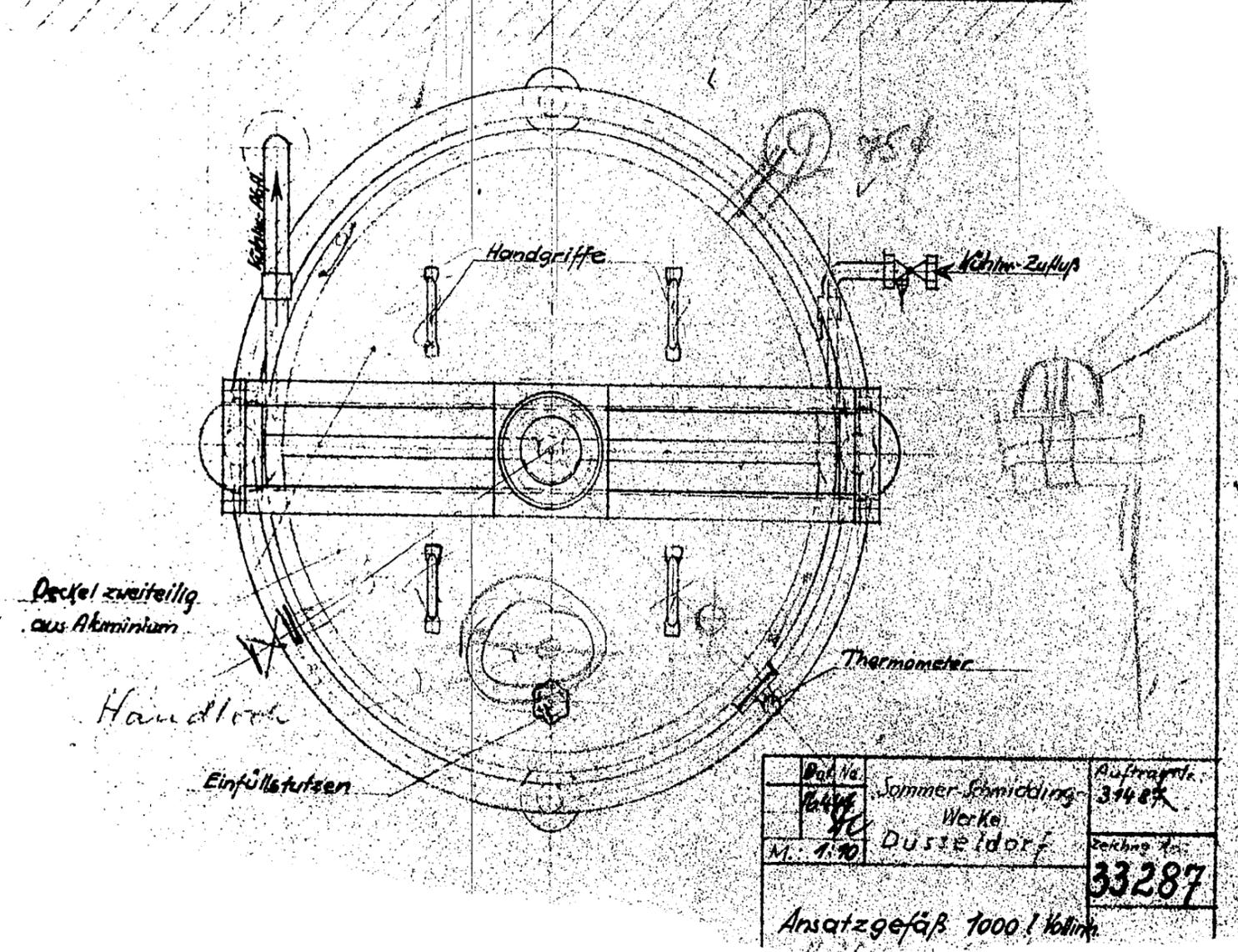
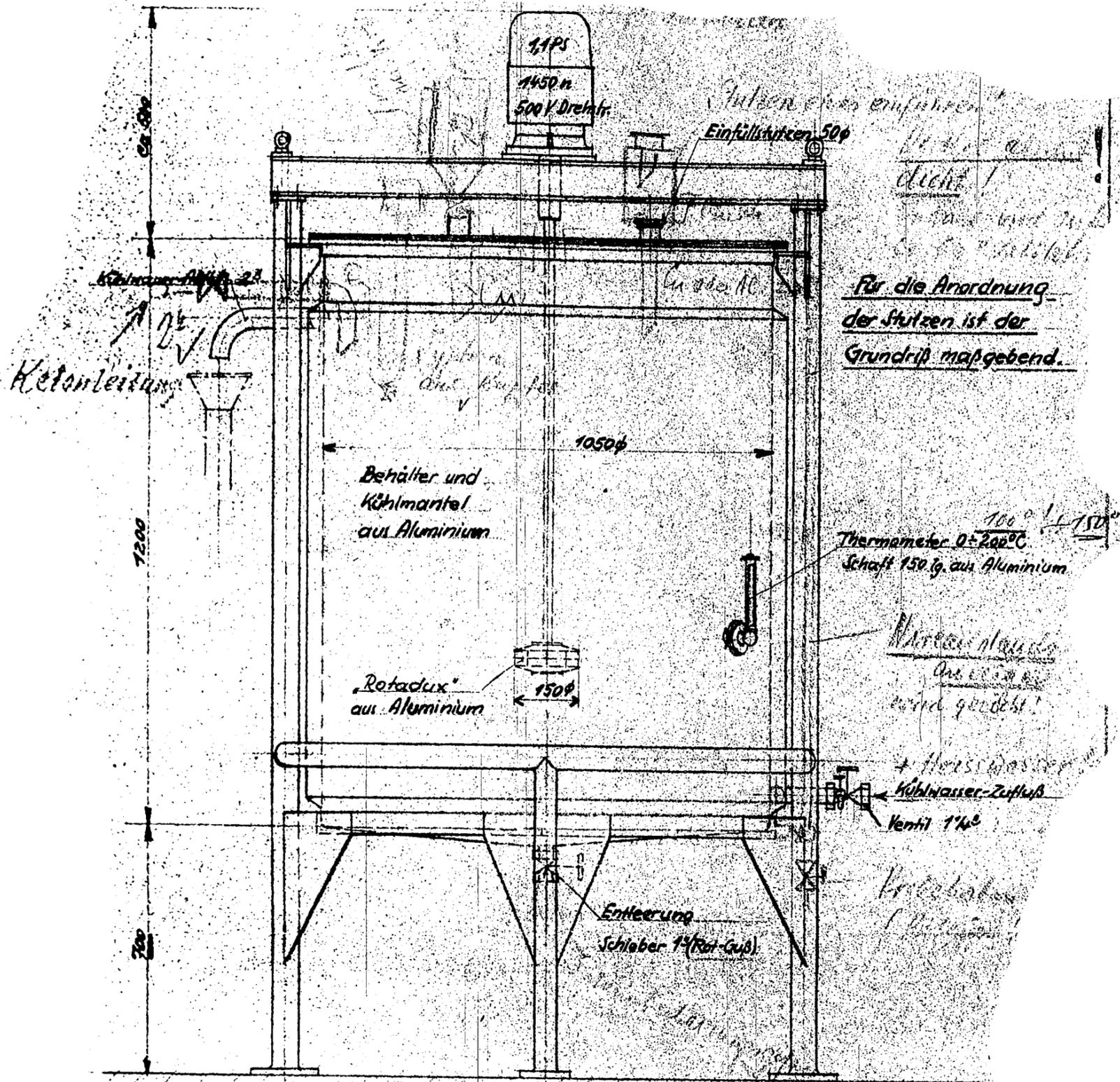
Proj. Nr.	1111	Sommer-Schmidling Blatt Büro	Blatt Nr.	1111
Blatt Nr.	1111		Blatt	1111
1:10			30290	
Sommer-Schmidling aus Alum.				

00373

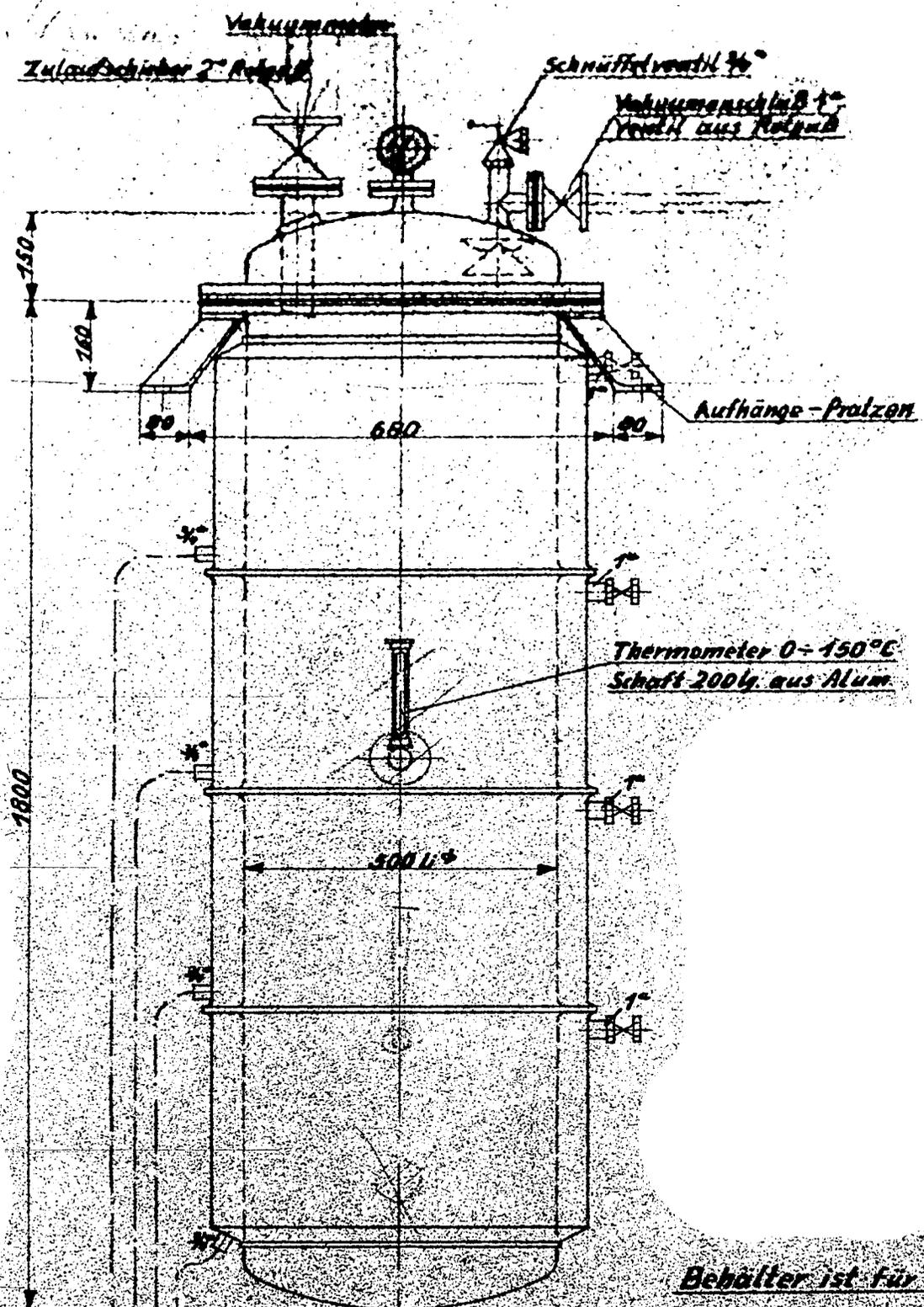


Dat.	Nam.	Sommer-Schmieding- Werke Düsseldorf	Auftrag
16.4.48	NU		31487
M.: 1:70			Zeichn. Nr.
			33288
Emulgiergefäß 500 l Inhalt			

92606



97603



Water suction
 line does not
 belong to
 our
 delivery

Emptying
 valve 1/2" Alum.

Container is for
 90% vacuum

	Datum	Name	Sommer-Schmidting-Werke, Düsseldorf	Auftr. Nr. 341214
gez.:	3/4/51	Geme	Anschrift	Blatt Nr.:
gepr.:			Vakuum-Alum-Behälter 350l Inh	Zeichn. Nr.:
Maßstab:	1:10			341214