

2099

Dr. W. Grimme

Dr. C. Schmitt

Die Kondensation von Ketonen,
insbesondere von Methyläthylketon und Formaldehyd
zum Dimethylolmethyläthylketon unter Berücksichtigung einer
erfolgreichen Hydrierung der Keto-Gruppe zur Alkohol-Gruppe

Forschungslabor III des
Hauptlaboratoriums Treibstoffwerk
März 1944

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Literaturzusammenfassung.	1 - 2
B. Reaktionsmechanismus.	2 - 4
C. Die Darstellung des Diol M-Reinproduktes.	4 - 6
D. Die Darstellung des Diol M-Rohproduktes.	7 - 13
E. Die Kondensation von Methyläthylketon und Formaldehyd bei einem Molverhältnis von Methyläthylketon zu Formaldehyd wie 1:2,8.	13 - 17
F. Die Änderung des p_H -Wertes im Verlauf der Diol-Kondensation (Tabelle I.).	17 - 22
G. Die Diol-Kondensation in Abhängigkeit von der Zeit (Tabelle II, III.).	23 - 26
H. Die Darstellung von Diolen mit verschiedenen p_H -Werten (Tabelle IV.).	27 - 31
J. Die Verwendung verschiedener Säuren bei der Diol-Herstellung.	32 - 33
K. Die Anwendung anderer Kondensationsmittel (Tabelle V.).	33 - 39
L. Die Messung der bei der Diol-Kondensation entstehenden Wärmetönung.	39
M. Korrosionsversuche bei der Diol-Kondensation (Tabelle VI, VII.).	39 - 40
N. Die Darstellung anderer Dimethylolketone und deren Hydrierung.	

Die Kondensation von Ketonen,
insbesondere von Methyläthylketon und Formaldehyd
zum Dimethylolmethyläthylketon unter Berücksichtigung einer
erfolgreichen Hydrierung der Keto-Gruppe zur Alkohol-Gruppe.

A. Literaturzusammenfassung.

Nach Angaben der Literatur entstehen bei der Kondensation von Ketonen mit Formaldehyd bzw. formaldehydabspaltenden Mitteln in alkalischem Medium bei einem p_H -Bereich oberhalb 10 zweiwertige Ketonalkohole, auch Dimethylolketone genannt.

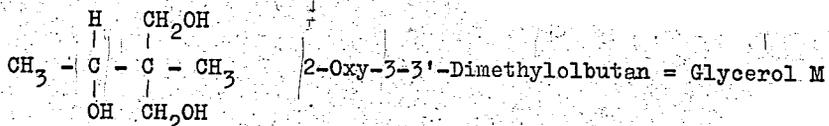
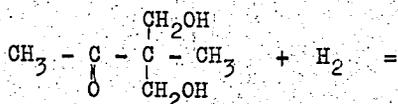
Während schon über diese Dimethylolketone in der Literatur sehr wenig bekannt ist, sind die Hydrierungsprodukte dieser Dimethylolketone, die dreiwertige Alkohole darstellen, bisher völlig unbekannt und in der Literatur nicht referiert, ausser dem hydrierten Kondensationsprodukt aus Aceton und Formaldehyd oberhalb eines p_H -Wertes von 10, dem 2-Methylol-butandiol (1,3), von dem aber lediglich auch nur die Formel angegeben ist.

Für die Darstellung der Dimethylolketone ist wohl das im Central-Blatt 1932 I 2996 referierte Patent der I.G. Farbenindustrie zur Herstellung von Dimethylolaceton und seinen Homologen (DRP 544887 vom 23.2.32) am brauchbarsten, wobei allerdings erwähnt werden muss, dass das zur Kondensation von Methyläthylketon und Formaldehyd in dem Patent beschriebene, entstehende Dimethylolmethyläthylketon überhaupt nicht, bzw. nur sehr unvollständig zum dreiwertigen Alkohol reduziert werden kann.

Das I.G.-Patent, wonach man bei Temperaturen unterhalb 60° arbeitet, bietet einem Central-Blattreferat C 1933 I 589 gegenüber, das bei sonst gleichen Ansatzverhältnissen lediglich für die Kondensation Siedetemperatur vorschreibt, den Vorteil, dass die Ausbeute an Dimethylolverbindungen weitaus grösser ist; denn beim Arbeiten bei Siedetemperaturen entstehen durch Wasserabspaltung aus den inter-

Den einzig wirklichen Beweis, inwieweit bei der Kondensation von Methyläthylketon und Formaldehyd in alkalischem Medium bei einem p_H -Bereich oberhalb 10 ein zum dreiwertigen Alkohol reduzierbares Diol entstanden ist, liefert - neben den analytischen Daten (OH-Zahl, Schmelzpunkt), der äusseren Beschaffenheit (Konsistenz und Aussehen) und der erhaltenen Ausbeute an Diol - die Hydrierung. Deshalb soll an dieser Stelle die Hydrierungsvorschrift beschrieben werden, die sozusagen als Testprobe für eine gelungene Diol-Kondensation angewandt wurde, während die "Hydrierung von Keto-Alkoholen zu mehrwertigen Alkoholen" einem besonderen Bericht vorbehalten bleibt.

II. Hydrierung.



farbloses, glasiges, zuckerartiges Produkt
 beim Kochen mit Natronlauge: keine Verharzung
 Molekulargewicht = 134

OH-Zahl = 1258

Siedepunkt bei 13 mm = 166-168° (unzersetzt destillierbar)
 Erweichungspunkt = ca. 50°

500 g Diol M werden in 500 Isopropyl- bzw. sek. Butylalkohol gelöst und nach Zugabe von 10 g = 2 % (auf Diol M bezogen) Kupferchromoxydkontakt (dargestellt nach Adkins, Ztsch. für angew. Chemie, 54. Jahrg. Nr. 45/46, S. 369-73) in einen 3-Liter-Remanit-Rollautoklav mittels Elektrolytwasserstoff hydriert. Der für die Hydrierung aufgepresste Anfangsdruck beträgt 100-150 atü, die jeweilige Hy-

driertemperatur 150° . Die Hydrierung ist beendet, wenn keine Wasserstoffaufnahme mehr stattfindet, was bei den angegebenen Ansatzverhältnissen nach ca. 1 1/2-2 Stunden der Fall ist. Nach dem Abkühlen wird der Autoklav entleert und die Lösung vom Kontakt abgetrennt. Der Alkohol wird im Vakuum bis zu einer Wasserbadtemperatur von 100° abgedampft. Der erhaltene, dickflüssige, von Spuren Kontakt grün gefärbte Rückstand stellt das sog. "Glycerol M-Rohprodukt" dar und wird bei normalem Verlauf der Hydrierung in 85-95 %iger Ausbeute erhalten. Durch Fraktionierung des Glycerol M-Rohproduktes im Vakuum (13 mm Hg) erhält man neben niedriger und höhersiedenden Fraktionen als Hauptmenge "Glycerol M-Reinprodukt", und zwar

- 1) in 80-85 %iger Ausbeute, wenn Diol M-Reinprodukt zur Hydrierung eingesetzt wurde
 - 2) in 50-60 %iger Ausbeute, wenn Diol M-Rohprodukt hydriert wurde
 - 3) der Hydrierungsverlust beträgt bei beiden Diolen 5-15 %.
- Diole, die unter den angegebenen Verhältnissen hydriert werden und die angeführten Ausbeuten ergeben, sind als brauchbar zu bezeichnen.

C. Die Darstellung des Diol M-Reinproduktes.

Zur Aufklärung der ungefähren Konstitution unseres Emekalharzes, bei dessen Herstellung das Dimethylolmethyläthylketon als intermediäres Zwischenprodukt in wechselnd grossen Ausbeuten auftritt war bereits von Herrn Dr. Hügel versucht worden, das Dimethylolmethyläthylketon in reiner Form darzustellen.

Es wurde im wesentlichen nach dem bereits erwähnten I.G.-Patent gearbeitet, wonach so verfahren wird, dass 358 cm^3 100 %iges Methyläthylketon mit 900 cm^3 30 %igem Formaldehyd unter Zugabe von 90 cm^3 2 n-Kalilauge ($f=1$) kondensiert werden (Molverhältnis von Methyläthylketon zu Formaldehyd = 1:2,45). Die Reaktionszeit trug dabei ca. 20-24 Stdn. bei einer Temperatur unterhalb 20° .
Genauer Neutralisation mit wässriger Mineralsäure und Ver-

dampfen des Wassers und des evtl. nicht umgesetzten Formaldehyds bzw. Methyläthylketons im Vakuum, Aufnahme des Rückstandes zwecks Abscheidung des Salzes in Alkohol und Wiederverdampfen des Alkohols im Vakuum, erhält man ein rohes Diol M, bezeichnet künftig mit "Diol M-Rohprodukt" in ca. 100 %iger Ausbeute. Das so hergestellte Diol M-Rohprodukt stellt ein zähflüssiges Öl dar, aus dem das Diol M-Reinprodukt nur sehr schwierig auszukristallisieren war. Animpfen mit Diol M-Kristallen oder auch Einblasen von Wasserdampf und anschliessendes Abdestillieren des Wassers im Vakuum, beschleunigt das Auskristallisieren des Diol M nur unwesentlich. Da aber bei der Kondensation noch Monomethylol- und vermutlich auch noch geringe Mengen an höheren Methylolverbindungen entstanden waren, blieb ein grosser Teil des Diol M-Rohproduktes flüssig und ein reines Diol M war nur durch tagelanges Abnutschen und Abpressen des erhaltenen Kristallbreies und anschliessendes Umkristallisieren des so gewonnenen Diol aus Benzol zu erhalten. Man erhält auf diese Art ein Diol mit einem theoretischen Schmelzpunkt von 58-61° und einer theoretischen OH-Zahl von 850-855. Das Diol ist klar löslich in Wasser und reagiert neutral.

In Anlehnung an diese ersten Versuche wurde nun versucht, das Diol M in grösserer Menge rein darzustellen, um damit die Hydrierungsmöglichkeit der Keto- zur Alkohol-Gruppe zu untersuchen. Unter sonst gleichen Bedingungen wurde der oben angegebene Ansatz verdreifacht. Die Verwendung von 100 %igem Methyläthylketon (Merck) und 87-90 %igem Methyläthylketon (13-10 % sek. Butylalkohol) aus unserer Ketonisierungsanlage ergab in der Bildung des Endproduktes keinen Unterschied, wengleich es auch den Anschein hat, dass das alkoholhaltige Methyläthylketon schneller abreagiert, da die Wärmeentwicklung grösser erscheint. Ebenfalls spielt die Verwendung von Formaldehyd von wechselnd grosser Konzentration (30-38 %ig) keine Rolle. Die Reaktionszeit beträgt 20-25 Stdn. In Abhängigkeit von der Reaktionsdauer ändert sich die zur Neutralisation erforderliche Menge an 1 n-Schwefelsäure von 45-10 cm³ für die genannten Ansatzverhältnisse.

Zwecks einfacherer schnellerer Gewinnung des reinen Diol aus dem Rohprodukt wurden noch folgende Versuche ausgeführt:

- 1) Behandeln des Diol M-Rohproduktes mit Benzol in der Kälte, wie auch in der Wärme, wobei die Monomethylolverbindungen teilweise in Lösung gehen, und anschliessendes Abpressen des Diols, stellt keine bessere Aufbereitungsmethode für die Diol-Gewinnung dar.
- 2) Versuche, das Diol M-Reinprodukt durch direktes Umkristallisieren des Diol M-Rohproduktes zu erhalten, schlugen fehl.
- 3) Ebenfalls war es nicht möglich, durch Vakuum- oder Hochvakuumdestillation Diol M-Reinprodukt aus dem Rohprodukt zu gewinnen.

Diol M liess sich aber, wenn auch unter Zersetzungserscheinungen, dann im Vakuum destillieren, wenn es schon vorher weitgehendst von seinen Nebenprodukten durch Abpressen gereinigt war. Sein Siedepunkt liegt bei 138° bei 13 mm Hg.

Die Ausbeuten an Diol M-Reinprodukt, die mit diesen verschiedenen Aufbereitungsmethoden erhalten wurden, betragen nicht mehr als 35 % der Theorie.

Das so hergestellte reine Diol verhält sich bei der Hydrierung normal:

- 1) Glycerol M-Reinprodukt wird in 80-85 %iger Ausbeute erhalten.
- 2) Die Vorlauffraktion beträgt 5-6 % mit einem Siedeintervall zwischen $100-165^{\circ}$ bei 13 mm Hg.
- 3) Der Hydrierungsverlust (festgelegt in dem nach Nachdestillieren des Alkohols erhaltenen Rückstands) beträgt 5-15 %.
- 4) Diol M-Reinprodukt liefert nach erfolgter Hydrierung keine Fraktion höherer Siedelage als die des Glycerols, bzw. keinen festen Rückstand.

Das Diol M-Reinprodukt wurde in grösseren Mengen dargestellt, die dann zur Ausführung der grundlegenden Hydrierversuche, bzw. zur Ermittlung der günstigsten Hydrierbedingungen des Diol dienten, die in einem weiteren Bericht über "Hydrierung von Keto-Alkoholen zu mehrwertigen Alkoholen" niedergelegt werden.

D. Die Darstellung des Diol M-Rohproduktes.

Da aus dem Diol M-Rohprodukt das reine Diol lediglich in einer Ausbeute von 35 % erhalten werden konnte, ferner die dafür erforderlichen Aufbereitungsmethoden derart umständlich sind, konnte eine technische Herstellung des reinen Diol¹ und seine Weiterverarbeitung wohl kaum in Erwägung gezogen werden. Es wurde deshalb versucht, das unter C beschriebene, durch Kondensation von Methyläthylketon und Formaldehyd erhaltene Diol M-Rohprodukt direkt ohne weitere Reinigung zu hydrieren, um anschliessend aus dem hydrierten Rohprodukt, bezeichnet künftig mit "Glycerol M-Rohprodukt", durch fraktionierte Destillation das reine Glycerol M, bezeichnet mit "Glycerol M-Reinprodukt" oder auch nur "Glycerol M" zu gewinnen. Eine grosse Anzahl durchgeführter Versuche verschiedenster Art zeigte aber, dass die Hydrierung des so hergestellten Diol M-Rohproduktes zum Glycerol unmöglich war (vergl. nachfolgenden Hydrierungsbericht). Wohl konnte bei der Hydrierung dieses so hergestellten Diol M-Rohproduktes die Aufnahme der ungefähr erforderlichen Menge Wasserstoff beobachtet werden, bzw. bei Steigerung der Temperatur auf 180-200° betrug die Wasserstoffaufnahme bereits das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge; aber schon der nach Abfiltrieren vom Kontakt und Abdestillieren des Alkohols im Vakuum erhaltene Rückstand an vermutlichem Glycerol M-Rohprodukt beträgt nur 35-40 %, es müssen also die Keto-Alkohole aufgespalten worden und darauf bei der Hydrierung niedrigsiedende Produkte entstanden sein. Die niedrige OH-Zahl des Rückstandes (mittlerer Wert = 500) lässt bereits darauf schliessen, dass durch die Hydrierung kein Glycerol entstanden sein kann. Den endgültigen Beweis hierfür liefert die Vakuumdestillation: Während dabei die Hälfte zu einer braunen Masse verharzt, erhält man eine Fraktion mit einer mittleren Siedelage von 80-150° bei 13 mm Hg; die OH-Zahl dieser Fraktion beträgt dann nur noch 290 im Durchschnitt, ihr Brechungsindex liegt bei $n_D^{20} = 1,4690-1,4700$. Die teilweise Verharzung des Rückstandes lässt sich auch bereits aus der Gelbfärbung der nach der Hydrierung erhaltenen Lösung erkennen, ferner ist der so erhaltene Rückstand dünnflüssig im Gegensatz zu einem

dickflüssigen von einer gelungenen Diol-Hydrierung. Bei einer normal verlaufenen Hydrierung des Diol zum Glycerol beträgt die OH-Zahl desnach Abdestillieren des Alkohols erhaltenen Rückstandes (Glycerol M-Rohprodukt) ca. 1000, im Gegensatz zu niedriger liegenden OH-Zahlen bei einer nicht zum Glycerol verlaufenen Hydrierung (s.oben).

Auf Grund dieser Erfahrungen lag die Vermutung nahe, dass das für die Hydrierung eingesetzte Diol M-Rohprodukt dem reinen Diol weitgehend ähnlich sein muss, wofür folgende Bedingungen geschaffen sein müssen:

a) Die äussere Beschaffenheit.

Wie bereits erwähnt, stellt das reine Diol ein weisses, festes Produkt dar; es war also anzustreben, die Kondensation zur Herstellung des Diol M-Rohproduktes so zu lenken, dass die flüssig bleibenden Verbindungen weitgehend verschwinden und das Diol M-Rohprodukt ein festes einheitliches Produkt darstellt.

b) Die analytischen Daten.

Es ist anzustreben, dass die OH-Zahl des Diol M-Rohproduktes möglichst mit der des reinen Diol übereinstimmt.

Aus dieser Erkenntnis heraus wurden folgende Versuche durchgeführt:

I. Die Herabsetzung der Kondensationszeit.

Die Kondensationszeit wird von 20-24 Stdn. auf 9-12 Stdn. herabgesetzt und dann mit 2 n-Schwefelsäure genau neutralisiert und weiterhin genau so verfahren, wie unter C beschrieben.

Bei einem Ansatzverhältnis von 4 Molen Methyläthylketon mit 9,8 Molen Formaldehyd unter Zugabe von 90 cm³ 2 n-KOH (f=1) sind bei 20-24-stündiger Kondensationszeit 10-12 cm³ 2-n-Schwefelsäure (f=1), bei 9-12-stündiger Kondensationszeit 34-36 cm³ 2 n-Schwefelsäure (f=1) erforderlich. Durch die Herabsetzung der Kondensationszeit liegt also die zur Neutralisation erforderliche Säuremenge um 60-70 % höher.

Man erhält in ca. 100 %iger Ausbeute ein Diol M-Rohprodukt, das

- 1) in seiner äusseren Beschaffenheit dem reinen Diol sehr ähnlich ist,
- 2) in der OH-Zahl gegenüber dem reinen Diol nur noch geringe Unterschiede zeigt: 790-820 gegenüber 850 beim reinen Diol.

II. Die Variation der eingesetzten Mengenverhältnisse von Methyläthylketon und Formaldehyd.

Durch Variation der eingesetzten Menge an Methyläthylketon und Formaldehyd hatten wir die Feststellung gemacht, dass man bei der Diol-Kondensation weitgehend flüssige Produkte mit nur geringen Anteilen fester Substanz (Diol) erhält, wenn man das Molverhältnis von Methyläthylketon zu Formaldehyd statt 1:2,45 jetzt 1:2,8 wählt (Einzelheiten über die Kondensation siehe später). Auf Grund dieser Feststellung lag die Vermutung sehr nahe, dass man noch mehr dem reinen Diol ähnliche Diol M-Rohprodukte erhält, wenn man die Formaldehydmenge auf das Mindestmass, das sind 2 Mole Formaldehyd auf 1 Mol Methyläthylketon, reduziert.

In dieser Richtung durchgeführte Versuche mit folgenden Einsatzmengen sollten das bestätigen:

12 Mole Methyläthylketon werden einmal mit 24 Molen, ein andermal mit 24,6 Molen Formaldehyd, entsprechend einem Molverhältnis von Methyläthylketon zu Formaldehyd wie 1:2, bzw. 1:2,05 unter Zugabe von 270 cm³ 2 n-KOH kondensiert. Nach genauer Neutralisation mit 2 n-Schwefelsäure erhält man Diol M-Rohprodukte, die gegenüber den unter I. angeführten Diol M-Rohprodukten

- 1) noch festere Konsistenz besitzen und damit den Diol M-Reinprodukten jetzt weitgehendst ähnlich geworden sind,
- 2) in der OH-Zahl aber gegenüber dem unter I. angeführten Diol M-Rohprodukt keinen Unterschied zeigen.

Die erhaltenen Ausbeuten an Diol M-Rohprodukt liegen bei der Reduzierung der Formaldehydmengen auf 2 bzw. 2,5 Mole, anscheinend etwas niedriger als wenn man einen Überschuss an Formaldehyd anwendet:

Bei einem Molverhältnis von Methyläthylketon zu Formaldehyd wie 1:2,0 erhält man das Diol M-Rohprodukt in 87-90 %iger Ausbeute; bei einem Molverhältnis von 1:2,05 erhält man 91-94 %ige Ausbeute an Diol M-Rohprodukt. Man muss allerdings dabei in Betracht ziehen, dass im Laufe der Destillation durch die Abscheidung des bei der Neutralisation entstandenen Kaiumsulfats Destillationsverzögerung und Stossen der Lösung hervorgerufen wird, wodurch Ausbeuteverluste

sich nicht vermeiden lassen. Da der Keton- und Formaldehydgehalt des nach der Kondensation durch Vakuumdestillation erhaltenen Wassers nur 0,5-1 % beträgt, muss die Umsetzung fast quantitativ verlaufen sein.

Trotz der weitgehend erreichten Ähnlichkeit des Diol M-Rohproduktes sowohl in seiner äusseren Beschaffenheit wie auch in seinen analytischen Daten konnten die unter D I. und II. beschriebenen Diol M-Rohprodukte nach dem unter B II. angeführten Hydrierungs-Ausführungsbeispiel nicht zum Glycerol hydriert werden. Man erhielt genau wie bei dem zuerst beschriebenen, zum grossen Teil flüssigen Diol M-Rohprodukt nach Abdestillieren des Alkohols einen dünnflüssigen Rückstand in 35-45 %iger Ausbeute, der wiederum bei der Destillation niedrigsiedende Fraktionen ergab, bzw. verharzte.

Im Laufe dieser Versuchsreihe wurde die Beobachtung gemacht, dass alle diese verschieden hergestellten, neutralen Diol-M-Rohprodukte nach der Hydrierung alkalische Reaktion anzeigten. Es konnte deshalb angenommen werden, dass die Diol-Hydrierung zum Glycerol wohl stattgefunden hat, aber infolge der hohen Destillationstemperaturen und der alkalischen Reaktion das Glycerol sich bei der Destillation zersetzt. Es zeigte sich aber, dass eine nach der Hydrierung eines genau neutralisierten Diol M-Rohproduktes erfolgte Neutralisation der alkoholischen Lösung weder die Ausbeute an vermutlichem Glycerol M-Rohprodukt erhöht, noch die anschliessende Destillation des Rückstandes Glycerol liefert. Damit war erwiesen, dass die Glycerol-Bildung vom Kondensationsvorgang abhängig ist. Da das Dimethylolmethyläthylketon in alkalischem bzw. neutralem Zustande gegen erhöhte Temperatur empfindlich ist, sollte nach der alkalischen Kondensation die Isolierung des Diols in saurem Medium erfolgen, und zwar wurde so verfahren, dass bei einem Ansatzverhältnis von 4 Molen Methyläthylketon mit 8,2 Molen Formaldehyd unter Zugabe von 90 cm^3 2 n-KOH ($f=1$) nach der Kondensation mit 90 cm^3 2 n-Schwefelsäure ($f=1$) abneutralisiert, bzw. angesäuert wurde, denn, wie wir bei der Herstellung der genau neutralisierten Diole gesehen haben, ist bei der Kond-

densation ein grosser Teil der zugegebenen Menge an Alkali verbraucht worden, so dass saure Reaktion vorliegen muss. Dieses so hergestellte Diol ist zum Glycerol zu hydrieren; vergl. hierzu unsere Patent-Neuanmeldungen:

Aktenz. St. 63 060 IV d/12 o v.5.5.43 und

Aktenz. St. 63 701 IV d/12 o v.13.12.43.

Im einzelnen wurde nun so gearbeitet:

Zu dem Gemisch von 1146 cm³ 94 %igem Methyläthylketon = 12 Mole und 1971 cm³ 34,5 %igem Formaldehyd = 24,6 Mole, das auf 10° herabgekühlt war, wurden unter Rühren unterhalb 20° 270 cm³ 2 n-KOH (f=1) zufließen gelassen, wofür ca. eine halbe Stunde erforderlich ist. Man lässt noch 9 Stunden reagieren, wobei durch gute Kühlung dafür gesorgt ist, dass die Temperatur 20° nicht übersteigt; hierauf ist besonders in den ersten 2-3 Stunden zu achten, während später die exotherme Reaktion abklingt. Ferner ist dafür zu sorgen, dass während dieser Zeit die Temperatur der Lösung zwischen 10 und 20° liegt, da unterhalb 10° die Reaktion (Diol-Bildung) stark gehemmt ist und man längere Kondensationszeiten benötigen würde. Nach der angegebenen Zeit lässt man 270 cm³ 2 n-Schwefelsäure (f=1) unter gutem Rühren zufließen. Das Reaktionsprodukt zeigt dann einen p_H-Wert von 3,0 an. Nach Filtration von schon teilweise ausgeschiedenem Kaliumsulfat wird im Vakuum das Wasser mit Spuren nicht umgesetztem Methyläthylketon und Formaldehyd abdestilliert, wobei zum Schluss eine Wasserbadtemperatur von 100° erreicht wird. Im Destillat sind durchschnittlich 1 % Methyläthylketon u. Formaldehyd nachzuweisen. Der Rückstand wird in ca. 1 Liter sek. Butylalkohol aufgenommen, von weiter ausgeschiedenem Kaliumsulfat abfiltriert, der Alkohol im Vakuum verdampft, um endlich zum festen Diol M-Rohprodukt zu gelangen, und wobei zum Schluss wieder eine Wasserbadtemperatur von 100° zu erreichen ist. Für die Hydrierung zum Glycerol M kann die alkoholische Lösung nach der Sulfatabtrennung direkt eingesetzt werden. Das Diol wird bei diesen Ansatzverhältnissen von Methyläthylketon zu Formaldehyd (vergl. S. 9) in 91-94 %iger Ausbeute erhalten. Nach Abkühlen wird es sofort vollkommen fest, es sind keine flüssigen Verbindungen mehr festzustellen. Das so hergestellte Diol M-Rohprodukt besitzt eine durch-

schnittliche OH-Zahl von 800; seine wässrige Lösung zeigt ebenfalls einen p_H -Wert von 3,0 an. Demzufolge kann nun gesagt werden: Ein genau neutralisiertes Diol M-Rohprodukt zeigt gegenüber einem Diol M-Rohprodukt mit Säureüberschuss in seiner äusseren Beschaffenheit und OH-Zahl keinen Unterschied.

Bei der Diol-Kondensation ist ferner noch folgendes zu beachten:

- 1) Bei der alkalischen Kondensation ist unbedingt darauf zu achten, dass die Temperatur der Lösung nicht längere Zeit (über $1/2 - 1$ Std.) 20° übersteigt: Man erhält braungefärbte Diole.
- 2) Nach der Kondensation ist zur Entfernung des Wassers, bzw. des Alkohols unnötig langes Erhitzen auf 100° Wasserbadtemperatur zu vermeiden: Je länger die Destillationsdauer, um so gelbgefärbtere Diole, um so niedriger die OH-Zahl der Diole und um so schlechter die Hydrierung derselben zum Glycerol.
- 3) Die Verwendung von 100 %igem Merck'schem Keton ergibt gegenüber dem 86-94 %igem Methyläthylketon aus unserer Ketonisierungsanlage keine wesentlichen Unterschiede; bei Anwendung von 86-94 %igem Methyläthylketon ist eine stärkere positive Wärmetönung zu beobachten.
- 4) Die Konzentration des Formaldehyds (30-38 %ig) ist für die Diol-Bildung unwesentlich; bei der Herstellung der genau neutralisierten Diole wurde die Beobachtung gemacht, dass die für die Neutralisation erforderliche Säuremenge bei Anwendung von 30 %igem Formaldehyd ca. um die Hälfte niedriger liegt gegenüber 35 %igem Formaldehyd.
- 5) Für die Hydrierung kann die nach Abscheidung des Kaliumsulfats erhaltene alkoholische Lösung verwendet werden; das Abdestillieren des Alkohols und das Wiederauflösen des Diols in Alkohol für die Hydrierung erübrigt sich somit.

Wie schon kurz erwähnt, ist es möglich, dieses mit einem Säureüberschuss hergestellte Diol zum Glycerol zu hydrieren, und zwar verläuft die Hydrierung normal, d.h. es gelten die auf S.4 angegebenen Daten. Wir erhalten demnach Glycerol M-Reinprodukt in 50-60 %iger Ausbeute, nebst niedriger und höher liegenden Fraktionen.

als die des Glycerols. Erwähnt werden soll an dieser Stelle schon, dass die Möglichkeit besteht, durch Zugabe einer bestimmten Alkalimenge das sauer hergestellte Diol nachträglich auf neutrale Reaktion zu bringen und zum Glycerol auch dann in normaler Ausbeute zu hydrieren. Einzelheiten hierüber wie über die gesamte Diol-Hydrierung liefert der bereits erwähnte Bericht über "Hydrierung von Keto-Alkoholen zu mehrwertigen Alkoholen".

E. Die Kondensation von Methyläthylketon und Formaldehyd bei einem Molverhältnis von Methyläthylketon zu Formaldehyd wie 1 : 2,8.

Wir hatten bereits auf S.9 kurz darüber berichtet, dass man unter sonst gleichen Kondensationsbedingungen flüssige, bzw. teilweise flüssige Keto-Alkohole erhalten kann, wenn man die Formaldehydmenge wesentlich über das zur Herstellung von Diol erforderliche Mindestmass wählt.

In drei Parallelversuchen wurden 12 Mole Methyläthylketon mit 33,7 Molen Formaldehyd, entsprechend einem Molverhältnis von Methyläthylketon zu Formaldehyd wie 1:2,8, unter Zugabe von 270 cm³ 2 n-KOH kondensiert. Für die Kondensation gelten die Versuchsbedingungen wie sie für die Darstellung eines hydrierfähigen Diol M-Rohproduktes auf S.11 beschrieben sind. Nach der auch dabei beschriebenen Aufarbeitungsweise erhält man Ausbeuten, die oberhalb 100 % liegen, wenn man die Berechnung auf Diole zu Grunde legt. Die erhaltenen Produkte sind teilweise oder restlos flüssig und besitzen OH-Zahlen, die weit niedriger als die für Diol M liegen, und zwar liegt die OH-Zahl um so niedriger, je weniger feste Anteile (Diol) das Produkt aufweist. Die drei angesetzten Parallelversuche ergaben folgende OH-Zahlen:

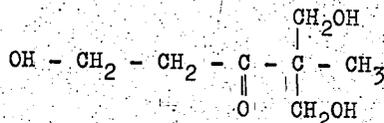
- 1) 403/409; 2) 518/520; 3) 511/537.

Die Ursachen für die Unterschiede in der OH-Zahl sind nicht geklärt.

Die erhaltenen Produkte liessen sich unter den angegebenen Bedingungen hydrieren. Nach Abdestillieren des Alkohols erhielt man aber dickflüssige Verbindungen, die nicht fest wurden. Ihre OH-Zahlen liegen auch weit niedriger, als dass man von verunreinigtem Glycerol sprechen könnte:

- 1) 683/701; 2) 705/708; 3) 899/929.

Die hydrierten Produkte verhalten sich also dementsprechend: Je niedriger die OH-Zahl des Keto-Alkohols, um so niedriger liegt also auch die OH-Zahl der hydrierten Verbindung. Da bei den genannten Ansatzmengen das Molverhältnis von Methyläthylketon zu Formaldehyd nahezu 1:3 beträgt, müsste sich zum grössten Teil eine Trimethylolverbindung folgender Formel gebildet haben:



Molekulargewicht = 162

OH-Zahl = 1039

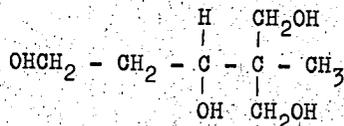
quantitative Zusammensetzung:

51,4 % C

8,6 % H₂

39,6 % O₂.

Bei der Hydrierung wäre die Keto-Gruppe in die Alkohol-Gruppe umgewandelt worden und man erhielte folgende Verbindung:



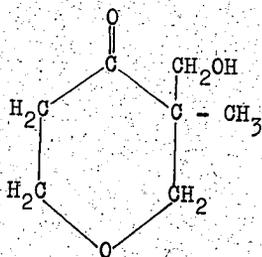
Molekulargewicht = 164

OH-Zahl = 1368.

Aus den theoretisch berechneten OH-Zahlen, sowohl der Keto-

Alkohole wie auch der hydrierten Produkte, kann man im Vergleich zu den tatsächlich erhaltenen schliessen, dass genannte Verbindungen nicht vorliegen können.

Es besteht aber durchaus die Möglichkeit, dass bei der Kondensation die oben genannte Trimethylolverbindung entstanden und bei der Destillation durch Wasserabspaltung in folgende Verbindung übergegangen ist:



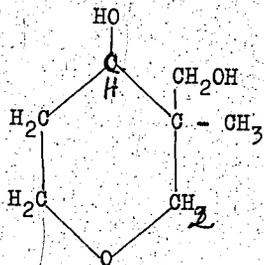
Molekulargewicht = 144

OH-Zahl = 389

quantitative Zusammensetzung:

<u>theoretisch</u>	<u>gefunden</u>
58,3 % C	54,3 % C
8,3 % H ₂	8,56 % H ₂
33,4 % O ₂	37,14 % O ₂

Durch Hydrierung würde entstehen



Molekulargewicht = 146

OH-Zahl = 768

Wenn man die theoretischen OH-Zahlen der unhydrierten und der hydrierten Verbindung mit den tatsächlichen vergleicht, so kann man eine weitgehende Übereinstimmung konstatieren. Auch die gefundenen Analysenwerte schliessen die Möglichkeit nicht aus, dass tatsächlich derartige Ringverbindungen vorliegen. Die Abweichung der erhaltenen OH-Zahlen wie auch der gefundenen Analysenwerte von den theoretischen Daten lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass nicht das für die vollständige Bildung der Trimethylolverbindung stöchiometrisch richtige Mengenverhältnis von einem Mol Methyläthylketon zu drei Molen Formaldehyd gewählt wurde.

Es wurde daher unter den gleichen Versuchsbedingungen 1 Mol Methyläthylketon mit 3 Molen Formaldehyd kondensiert. Im Gegensatz zu den vorigen Versuchen erhielt man nun die reine Trimethylolverbindung in 94 %iger Ausbeute, denn die für sie ermittelte OH-Zahl von 981/994 und die gefundenen Analysenwerte von 51,5 % C und 8,69 % H₂ stimmen mit den theoretischen Daten überein.

Die Hydrierung der Trimethylolverbindung zur Tetramethylolverbindung war nicht möglich. Trotz Aufnahme der erforderlichen Menge Wasserstoff bei der Hydrierung besass der erhaltene Rückstand eine OH-Zahl von 988/989 und ist somit gleich der OH-Zahl der unhydrierten Triolverbindung; gleichzeitig entspricht sie aber ebenfalls der OH-Zahl des Glycerol M-Rohproduktes. Bei der Fraktionierung erhielt man nun tatsächlich Glycerol M. Die Reaktion müsste demnach so verlaufen sein, dass bei der Hydrierung der Keto- zur Alkoholgruppe gleichzeitig eine Methylolgruppe abgespalten wurde.

Eigenartig an dieser Versuchsreihe war, dass man durch Verschiebung der Formaldehydmenge auf 3 statt 2,8 Molen pro Mol Methyläthylketon die Triolverbindung erhielt; denn dieses ist der einzige Unterschied gegenüber den drei vorher durchgeführten Parallelversuchen.

In weiteren Versuchen müssten diese Ergebnisse nochmals überprüft werden. Ebenfalls müssen spätere Versuche ergeben, wie weit die

angestellten Überlegungen sich bewahrheiten, denn auf Grund der ersten Tastversuche kann nichts Endgültiges gesagt werden. Sie wurden nur innerhalb dieser Abhandlung deshalb genannt, weil es sich gezeigt hat, dass bei einer Verschiebung der Formaldehydmenge über 2,5 Mole pro Mol Methyläthylketon keine Vorteile für die Glycerol-Bildung bei der Hydrierung mehr erhalten werden können.

F. Die Änderung des p_H -wertes im Verlauf der Diol-Kondensation.

Für die genaue Erfassung der Kondensationsbedingungen lag es nahe, den p_H -Wert während der gesamten Kondensation laufend zu beobachten und festzustellen.

) Die Beschreibung der Apparatur.

Als Kondensationsgefäß dient ein 2-Liter-Rundkolben aus Jenaer Geräteglas, versehen mit Rückflusskühler, der zur Vermeidung von Sauerstoffzutritt während der Messung ein langes, nach unten abgebogenes Glasrohr besitzt, einem eingeschliffenen Rührer, einem Tropftrichter und einem Tubus für die beiden Elektroden.

Die p_H -Messungen werden ausgeführt mit der Platin-Wasserstoff-Elektrode (Meßelektrode) einer Normal-Kalomelektrode als Bezugslektrode und als Ablesesinstrument diente das Betriebsionometer nach Trenel.

Die Pt-H₂-Elektrode ist ein dünner Platindraht, der nach Entfetten mit Bichromat-Schwefelsäure und Ausglühen in der Bunsenflamme durch Elektrolyse einer Lösung, die 2 % Platinchlorid (PtCl₆) und eine Spur Bleiacetat enthält, bei 4 Volt Spannung mit einer dünnen Schicht von schwarzem Platinmohr überzogen ist. Die Platinierung ist in wenigen Minuten beendet. Nach Abspülen mit destilliertem Wasser wird noch für einige Minuten in 2-5 %iger Schwefelsäure bei gleicher Spannung elektrolysiert, um durch den am Platinmohr entwickelten Wasserstoff Chlorspuren zu reduzieren. Die noch einmal gründlich abgespülte Elektrode ist jetzt verwendungsbereit. Die Platinierung muss von Zeit zu Zeit wiederholt werden. Zu diesem Zweck entfernt man das alte

Platinmohr durch Abwischen mit sauberem Filtrierpapier und Ausglühen des Platindrahtes.

Für die Messung wird Elektrolytwasserstoff aus einer Bombe entnommen und durch 4 Waschflaschen geleitet, die gefüllt sind mit

1. 3 %iger Kaliumpermanganatlösung
2. destilliertem Wasser
3. konzentrierter Pyrogallol-Lösung
(5 % Pyrogallol in 15 %iger Natronlauge)
4. 15 %iger Natronlauge,

um den Wasserstoff von evtl. Verunreinigungen zu befreien. Die Durchführung der Messung selbst bietet keine Schwierigkeiten, es ist nur darauf zu achten, dass vor der Messung die gesamte Lösung mit Wasserstoff gesättigt ist, da andernfalls keine konstante Potentialeinstellung zu erwarten ist. Die reduzierende Wirkung des Formaldehyds übt auf die Elektroden keinen schädigenden Einfluss aus.

2) Die Beschreibung der Versuche.

Bei der Durchführung einer normalen Diol-Kondensation liegen folgende p_H -Verhältnisse vor:

Bei einem Einsatzverhältnis von Methyläthylketon zu Formaldehyd wie 1:2,05 zeigt das Gemisch von Methyläthylketon und Formaldehyd vor Zugabe der KOH einen p_H -Wert von 3,2. Nach Zugabe einiger Tropfen 2 n-KOH hat der p_H -Wert der Lösung bereits einen Wert von 11,4 erreicht, der bis zur beendeten Zugabe der erforderlichen Menge KOH nicht weiter ansteigt. Nach Einsetzen der Reaktion, wobei durch Kühlung die Temperatur unterhalb 20° gehalten wird, steigt das p_H der Lösung ganz langsam an und erreicht nach ca. 6,5 Stunden 13,4. Von diesem Zeitpunkt an ist keine positive Wärmetönung der Reaktion mehr feststellbar und in den weiteren 2 Stunden Kondensationszeit erfährt der p_H -Wert keine Veränderung mehr. Diese Beobachtung gab die Veranlassung zur Verkürzung der Kondensationszeit, über die

an anderer Stelle berichtet wird. Das allmähliche Ansteigen des p_H im Laufe der Diol-Kondensation lässt sich folgendermassen erklären:

Der an und für sich hohe p_H -Wert der 2 n-KOH wird im Anfang durch die grosse Menge Formaldehyd, die noch in ungebundenem Zustande vorliegt, stark herabgedrückt. Im Laufe der Kondensation wird das Formaldehyd durch Umsetzung zum Diol gebunden; proportional der Umsetzung steigt der p_H -Wert, bis nach Verbrauch des Formaldehyds dieser einen konstanten Wert erreicht hat. Wie wir aus der Vorschrift zur Darstellung eines genau neutralisierten Diols (Absch.C) erkennen können, wird ein Teil der Lauge durch Umsatz zu Kaliumformat verbraucht. Betreffs der Änderung des p_H -wertes ist diese Umsetzung unwesentlich. Nach Zugabe der angegebenen Menge Säure (Vorschrift zur Herstellung eines normalen, zum Glycerol hydrierfähigen Diols, Absch.D) zeigt die Lösung ein p_H von 3,0 an. Dieser Wert war immer reproduzierbar.

Bei Veränderung der Einsatzmenge von Methyläthylketon und Formaldehyd auf 1:2,45, zeigen die p_H -Werte gegenüber Vorstehendem keine Unterschiede, mit Ausnahme dessen, dass infolge des grösseren Überschusses an Formaldehyd die Lösung vor Zugabe der KOH ein p_H von 3,0 besitzt, das dann nach Zugabe der KOH in 6 Stunden Kondensationszeit einen konstanten Wert von 12,4 erreicht hat.

In weiteren Versuchen wurde beobachtet, dass schon geringere Mengen Kalilauge als bisher angewandt genügen, um den p_H -Wert der Lösung über 10 zu halten. So wurde abwechselnd Kalilauge und Formaldehyd in das Keton unterhalb 20° eintropfen gelassen und zwar wurde so viel KOH angewandt, dass der p_H -Wert der Lösung wenigstens 12,0 betrug. Bei sonst unveränderten Mengenverhältnissen an Keton und Formaldehyd betrug die Kalilauge-menge nur ca. 20 % der bisher erforderlichen. Die Kondensationszeit blieb unverändert. Trotz Einhaltung des erforderlichen p_H erhielt man aber nur 72 % Diol, das stark nach Formaldehyd roch

und nicht fest wurde. Die OH-Zahl zeigte dagegen keine Veränderung an. Der Hydrierverlust dieses Diols betrug 35 %, die Ausbeute an Glycerol 30-32 %.

Auf Grund der Beobachtung, dass mit 20 % der bisher eingesetzten Menge Kalilauge ein p_H oberhalb 10 erhalten bleibt, liess man in einem anderen Versuch 20 % der sonst erforderlichen KOH in die Mischung von Methyläthylketon und Formaldehyd eintropfen, wobei der p_H -Wert innerhalb 6 Stunden von 10,0 auf 11,3 anstieg. Man wählte die Kondensationszeit in diesem Falle 24 Stunden und stellte bereits nach 9 Stunden fest, dass der p_H -Wert der Lösung auf 10,3 gefallen war und dann während 24 Stunden Kondensationszeit konstant blieb. Man erhielt jetzt ein Diol in 80 %iger Ausbeute, das fest wurde und die richtige OH-Zahl besass. Seine Hydrierung verlief normal: Man erhielt Glycerol von 56 %iger Ausbeute bei einem Hydrierverlust von 16 %.

Dieser Versuch zeigt, dass man mit weit geringeren Mengen KOH zu einem zum Glycerol M hydrierfähigen Diol kommen kann, wenn man die Reaktionszeit entsprechend verlängert. Ein weiterer Versuch ergibt, dass mit 50 % der bisher erforderlichen Menge KOH und Einhaltung der 9-stündigen Kondensationszeit ein Diol in 85 %iger Ausbeute entsteht, das bei einem Hydrierverlust von 14 % Glycerol M in 55 %iger Ausbeute liefert. Der p_H -Wert war im Laufe von 6 Stunden entsprechend der grösseren KOH-Menge von 11,0 auf 11,8 angestiegen.

Bei Herabsetzung der angewandten KOH-Menge auf 25 % der bisher verwandten unter Einhaltung aller übrigen Versuchsbedingungen, wie z.B. 9-stündiger Kondensationszeit, erhält man ein Diol in 30 %iger Ausbeute, das sich bei einem Hydrierverlust von 20 % ebenfalls in 55 %iger Ausbeute zum Glycerol hydrieren lässt. Im Laufe der Kondensation ist der p_H -Wert von 10 auf 11,5 angestiegen. Bemerkenswert ist, dass das erhaltene Diol noch nach 4 Monaten flüssig geblieben ist, die erforderliche OH-Zahl besitzt und sich in guter Ausbeute zum Glycerol hydrieren lässt.

Die p_H -Messungen von:

1. Destilliertes Wasser + 2 n-KOH
2. Methyläthylketon + 2 n-KOH
3. Formaldehyd + 2 n-KOH
4. Diol in Wasser gelöst + 2 n-KOH

innerhalb einer Zeitdauer von 9 Stunden (entsprechend der Diol-Kondensationszeit) ergaben keine besonderen Ergebnisse: Ein allmähliches Ansteigen bzw. Fallen des p_H nach der Kalilaugezugabe war im Laufe von 9 Stunden nicht festzustellen; entsprechend dem betreffenden Säuregrad der jeweiligen Lösung war der p_H -Wert niedriger, bzw. höher. Die Ergebnisse der bisher beschriebenen Versuche über den Einfluss des p_H -wertes sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Kondensation						Hydrrierung			
Ansatz	Molverhält. MÄK : HCHO	engev. Menge 2 n-KOH (f=1)	Kondens. Zeit Stunden	Diol- Ausbeute	Diol- Eigensch. + Daten	pH-Wert	Hydrrierungs- verlust	Glycerol- Ausbeute	
416 cm ³ MÄK (87,5 %) 691 cm ³ HCHO (34,5 %)	1 : 2,05	94,6 cm ³	9	520 g = 94 %	fest OH-Z = 798/816	10,1-12,4	12 %	58 %	
416 cm ³ MÄK (87,5 %) 897 cm ³ HCHO (34,5 %)	1 : 2,5	94,6 cm ³	9	529 g = 96 %	fest OH-Z = 804/805	10,9-13,4	8 %	50 %	
520 cm ³ MÄK (87,5 %) 864 cm ³ HCHO (34,5 %)	1 : 2,05	230 cm ³	9	500 g = 72 %	flüssig OH-Z = 824/858	12-13	35 %	30-32 %	
HCHO + KOH abwechselnd zum MÄK tropfen gelassen bei pH > 12									
416 cm ³ MÄK (87,5 %) 710 cm ³ HCHO (33,5 %)	1 : 2,05	17,5 cm ³	a) 9	350 g = 63 %	flüssig OH-Z = 359/377	10,1-11,3	42 %	kein Glycerol	
416 cm ³ MÄK (87,5 %) 710 cm ³ HCHO (33,5 %)	1 : 2,05	17,5 cm ³	b) 22	453 g = 80 %	fest OH-Z = 836/841	10,1->11,3 bis 10,3	16 %	56 %	
416 cm ³ MÄK (87,5 %) 710 cm ³ HCHO (33,5 %)	1 : 2,05	45,0 cm ³	9	477 g = 85 %	fest OH-Z = 812/821	10,1-11,8	14 %	55 %	
416 cm ³ MÄK (87,5 %) 710 cm ³ HCHO (33,5 %)	1 : 2,05	23,0 cm ³	9	437 g = 79 %	flüssig OH-Z = 819/868	10,1-11,5	20 %	55 %	

Tabelle I

G. Die Diol-Kondensation in Abhängigkeit von der Zeit.

1) Bei Zugabe der normalen Menge Kalilauge.

Die Tabelle zeigt, dass man bei Verwendung der normalen Menge 2 n-KOH die Kondensationszeit weitgehend verkürzen kann; die dabei erhaltenen Diole besitzen ein unverändertes Aussehen und - mit Ausnahme des Diols nach 3-stündiger Kondensationszeit - die erforderliche OH-Zahl. Die durch die Hydrierung eintretenden Verluste sind bei allen Diolen normal; sie alle liefern ebenfalls in normaler Ausbeute Glycerol. Unterschiede, hervorgerufen durch die verschieden langen Kondensationszeiten, sind lediglich in den erhaltenen Diol-Ausbeuten zu erkennen; bei einer Kondensationszeit von 3 Stunden ist die Diol-Ausbeute von 82 % noch erträglich. Bei Verlängerung der Kondensationszeit sinkt, gemäss unserer bereits getroffenen Feststellung, die Ausbeute an Diol und seine OH-Zahl, ebenfalls lässt sich ein so dargestelltes Diol, das einen gelblichen Farbton besitzt, nur in schlechter Ausbeute zum Glycerol hydrieren.

Die Diol-Kondensation in Abhängigkeit von der Zeit bei Zugabe der normalen Menge KOH

Kondensation							Hydrierung		
Ansatz	Molverhält. MÄK : HCHO	angew. Menge 2 n-KOH (f=1)	Kondens. Zeit Stunden	Diol- Ausbeute	Diol- Eigensch. + Daten	Hydrierungs- a) Einsatz b) Verlust	Fraktionierung und Glycerol-Ausbeute		
397 cm ³ MÄK (87%) 688 cm ³ HCHO (33%)	1 : 2,05	90 cm ³	3	431 g = 82%	fest OH-Z = 645/630 620/623	a) 250 g b) 9%	Tiefkühlung = 24 g (14-16 mm) 104-168° = 18 g (16-18 mm) 168-174° = 36 g teilw.fest (17-18 mm) 174-178° = 54 g Glycerol (18 mm) 178-184° = 70 g Rückstand = 49 g	55%	
397 cm ³ MÄK (87%) 688 cm ³ HCHO (33%)	1 : 2,05	90 cm ³	5	466 g = 88%	fest OH-Z = 858/819	a) 250 g b) 11%	Tiefkühlung = 17 g (17 mm) 132-173° = 18 g (17 mm) 173-175° = 22 g teilw.fest (17-15 mm) 175-180° = 114 g Glycerol (15 mm) 180-189° = 16 g Rückstand = 38 g	60%	
397 cm ³ MÄK (87%) 688 cm ³ HCHO (33%)	1 : 2,05	90 cm ³	7	490 g = 92%	fest OH-Z = 795/786	a) 250 g b) 8%	Tiefkühlung = 14 g (15 mm) 117-170° = 16 g (15 mm) 170-173° = 26 g teilw.fest (15 mm) 173-182° = 121 g Glycerol Rückstand = 46 g	58%	
397 cm ³ MÄK (87%) 688 cm ³ HCHO (33%)	1 : 2,05	90 cm ³	9	505 g = 95%	fest OH-Z = 796/820	a) 250 g b) 8%	Tiefkühlung = 19 g (15-18 mm) 112-170° = 23 g (18-16 mm) 170-172° = 50 g teilw.fest (16-13 mm) 172-178° = 132 g Glycerol Rückstand = 29 g	63%	
525 cm ³ MÄK (87%) 825 cm ³ HCHO (36%)	1 : 2,05	118 cm ³	21	596 g = 86%	fest, gelb OH-Z = 710/718	a) 500 g b) 18%	Tiefkühlung = 73 g (19 mm) 106-175° = 135 g (19-15 mm) 175-178° = 55 g teilw.fest (15 mm) 178-182° = 99 g Glycerol (15 mm) 182-185° = 10 g Rückstand = 47 g	73 g OH-Z = 736/751 55 g teilw.fest; OH-Z=1032/55) 30 % 99 g Glycerol; OH-Z=1180/98) 30 % 10 g; OH-Z = 787/771	

Tabelle II

2) Bei Zugabe von 50 % der bisher angewandten Menge Kalilauge.

Diese Versuche ergeben, dass man nach Herabsetzung der KOH-Menge auf 50 % der bisher angewandten, die Kondensationszeit nicht verkürzen darf. Bei einer Verminderung der Kondensationszeit unterhalb 9 Stunden erhält man Diole, die zwar noch brauchbare OH-Zahlen besitzen, aber flüssig bleiben und auch nicht teilweise auskristallisieren. Bei der Hydrierung erleiden sie grosse Verluste und ergeben kein Glycerol. Bei einer Kondensationszeit von 9 Stunden dagegen erhält man bei Anwendung der Hälfte der bisherigen KOH ein Diol in annahmbarer Ausbeute, das sich gut zum Glycerol hydrieren lässt.

Die Diol-Kondensation in Abhängigkeit von der Zeit bei Zugabe von 50 % der bisher angewandten KOH-Menge

Kondensation						Hydrierung	
Ansatz	Molverhält. MAK : HCHO	angew. Menge 2 n-KOH (f=1)	Kondens. Zeit Stunden	Diol- Ausbeute	Diol- Eigensch. u. Daten	Hydrierungs- a) Einsetz b) Verlust	Fraktionierung u. Glycerol-Ausbeute
397 cm ³ MAK (87 %) 628 cm ³ HCHO (36 %)	1 : 2,05	45 cm ³	5	284 g = 53 %	flüssig OH-Z = 868/888	a) 200 g b) 29 %	Tiefkühlung = 22 g (19-16 mm) 105-148° = 115 g, OH-Z = 816/818 Rückstand = 16 g
397 cm ³ MAK (87 %) 628 cm ³ HCHO (36 %)	1 : 2,05	45 cm ³	7	415 g = 78 %	flüssig OH-Z = 813/42	a) 200 g b) 15 %	Tiefkühlung = 14 g (13 mm) 88-168° = 134 g, OH-Z = 949/941 Rückstand = 24 g
416 cm ³ MAK (87,5 %) 710 cm ³ HCHO (33,5 %)	1 : 2,05	45 cm ³	9	477 g = 85 %	fest OH-Z = 812/821	a) 250 g b) 14 %	Tiefkühlung = 36 g (15-14 mm) 105-170° = 11 g, teilw. fest } (14 mm) 170-175° = 18 g, Glycerol } 54 % (14 mm) 175-180° = 120 g, Glycerol } Rückstand = 34 g

Tabelle III

H. Die Darstellung von Diolen mit verschiedenen p_H -Werten.

(Vergl. hierzu unsere Patent-Neuanmeldung:

Aktenz. St 63 701 IV d/12 o vom 13.12.43.)

Innerhalb dieser Abhandlung ist bereits darüber berichtet worden, dass ein Diol, welches nach der alkalischen Kondensation mit wässriger Mineralsäure genau neutralisiert und dann aufgearbeitet wurde, also einen p_H -Wert von 7,0 zeigt, sich nicht zum Glycerol hydrieren lässt, sondern weitgehendst zu niedrigsiedenden Produkten aufgespaltet wird, Ferner ist die Darstellung eines zum Glycerol hydrierfähigen Diol ausführlich beschrieben worden: Nach der alkalischen Kondensation wird die gleiche Menge wässriger Mineralsäure zugegeben, wie an Kalilauge zur Kondensation verwendet wurde. Das so erhaltene Diol zeigte einen p_H -Wert von 3,0 an und war normal zu Glycerol hydrierbar. Dieses Ergebnis ist so überraschend, dass es nahe lag, bei der Herstellung der Diole durch Zugabe von mehr bzw. weniger Schwefelsäure nach der alkalischen Kondensation den p_H -Wert von unterhalb 3,0 bis zu 7,0 zu variieren.

Bei der Durchführung einiger Vorversuche konnte die Feststellung gemacht werden, dass bei Zugabe von mehr Säure als der angewandten Menge KOH entspricht, Diole erhalten wurden, die sich nicht mehr zum Glycerol hydrieren liessen. Die Diole selbst hatten je nach der Menge der zugegebenen Säure ein braunes bis schwarzes Aussehen, sie besaßen viel zu niedrige OH-Zahlen: 300-400 und noch niedriger, je nach der Menge der zugegebenen Säure.

Bei Zugabe von weniger Säure als der angewandten KOH-Menge entspricht, erhält man dagegen Diole, die in ihrer äusseren Beschaffenheit wie auch in ihren OH-Zahlen keine Unterschiede zu den normalen Diolen aufweisen, sich aber dennoch nicht zum Glycerol hydrieren lassen; sie verhalten sich vielmehr wie ein nach der alkalischen Kondensation genau auf p_H 7,0 neutralisiertes Diol.

Diese Versuche lieferten den Beweis, dass Diole, die mit mehr bzw. weniger Säure als der angewandten KOH-Menge entspricht, her-

gestellt sind, und demzufolge beim Abdestillieren des Wassers einen p_H -Wert haben, der unterhalb bzw. oberhalb 3,0 liegt, nicht mehr zum Glycerol zu hydrieren sind. Zur genauen Erfassung bzw. Festlegung der nach der Kondensation erforderlichen p_H -Verhältnisse wurden in der auf S.17-18 beschriebenen p_H -Meßapparatur Diöle hergestellt, die durch Zugabe von 2 n-Schwefelsäure nach der alkalischen Kondensation p_H -Werte zwischen 2-7,0 anzeigen. Nach Hydrierung dieser Diöle kann auf Grund der gewonnenen Ausbeute an Glycerol festgestellt werden, welcher p_H -Bereich für die Diol-Kondensation noch zulässig ist. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in folgender Tabelle IV niedergelegt.

Vor Besprechung der Ergebnisse dieser Versuchsreihe sei ^{die} Methodik vorweggenommen: Die nach der alkalischen Kondensation erhaltene wässrige Lösung von Diol mit Spuren von Methyläthylketon und Formaldehyd wird durch Zugabe von 2 n-Schwefelsäure auf einen bestimmten p_H -Wert eingestellt. Nach Abdestillieren des Wassers, Aufnahme in Alkohol und Wiederabdestillieren des Alkohols erhält man dann ein Diol, das in Wasser aufgelöst den gleichen p_H wie die ursprünglich eingestellte wässrige Lösung anzeigt.

Die Versuche selbst brachten ein überraschendes Ergebnis: Nur Diöle, die einen p_H von 3,0 - 3,2 anzeigen, sind zum Glycerol zu hydrieren, und auch hier zeigen sich bereits Unterschiede, denn die Ausbeute an Glycerol, erhalten durch Hydrierung eines Diols mit einem p_H von 3,2, liegt um etwa 10 % niedriger als mit einem p_H von 3,0. Die Diöle mit p_H -Werten unter 3,0 stellen dunkelbraune bis schwarze Produkte dar, deren OH-Zahlen bereits etwas zu niedrige Werte anzeigen; ihre hydrierten Produkte besitzen OH-Zahlen, die von 300 bei p_H 2 auf 780 bei p_H 2,8 ansteigen. Die Diöle mit einem p_H oberhalb 3,2 stellen weisse, kristalline Stoffe dar; sie zeigen gegenüber den zum Glycerol hydrierfähigen Diölen mit einem p_H -Wert von 3 keine Unterschiede in ihrem Aussehen und ihren OH-Zahlen; ihre hydrierten Produkte aber besitzen OH-Zahlen, die weit unterhalb den erforderlichen liegen, sie fallen mit zunehmendem p_H und haben bei p_H = 7,0 nur noch einen Wert von 130.

Die Darstellung von Diolen mit verschiedenen P_H -Werten

Tabelle IV.

Ansatz	Molverh. HCHO : MAK	Kondens. Zeit Stunden	Kondensation		Diol-Eigensch. u. Daten	Hydrisierung		
			a) $2n-H_2SO_4$ ($f=1$) b) P_H -Wert	Diol-Ausbeute		Hydrisierungs-Einsatz	Fraktionierung und Glycerol-Ausbeute	
525 ccm MAK (87%) 903 ccm HCHO (33%) 118 ccm 2n-KOH ($f=1$)	1 : 2,05	11	a) 174 cm ³ b) 2,0	617 g = 89%	Dunkelbraun verharzt OH-Z=776/46	a) 250 g b) 222 g c) 32 g = 12,5%	Tiefkühlung = 29 g (13 mm) 184-185° = 120 g; OH-Z = 311/11 Rückstand = 73 g; verharzt	2129
525 ccm MAK (87%) 825 ccm HCHO (36%) 118 ccm 2n-KOH ($f=1$)	1 : 2,05	10	a) 126 cm ³ b) 2,5	591 g = 87%	dunkelbraun verharzt OH-Z=702/677	a) 500 g b) 458 g c) 52 g = 10%	Tiefkühlung = 57 g (14-13 mm) 93-138° = 326 g; OH-Z = 607/11 Rückstand = 75 g; verharzt	
"	1 : 2,05	10,5	a) 120 cm ³ b) 2,8	553 g = 80%	dunkel, fest OH-Z=747/33	a) 250 g b) 220 g c) 34 g = 13%	Tiefkühlung = 23 g (14 mm) 104-167° = 162 g; OH-Z = 790/83 Rückstand = 35 g	
"	1 : 2,05	9	a) 118 cm ³ b) 3,0	660 g = 95%	weiß, fest OH-Z=796/816	a) 500 g b) 459 g c) 51 g = 10%	Tiefkühlung = 89 g (15-13 mm) 120-169° = 60 g (13 mm) 169-170° = 21 g (13 mm) 170-178° = 251 g Glycerol Rückstand = 38 g	teilw. fest, OH-Z=1080/96 } 53%
"	1 : 2,05	10	a) 107 cm ³ b) 3,2	609 g = 88%	weiß, fest OH-Z=835/24	a) 250 g b) 204 g c) 50 g = 20%	Tiefkühlung = 27 g (24-16 mm) 115-170° = 40 g; OH-Z = 855/53 (16 mm) 172-174° = 19 g (16 mm) 174-182° = 98 g Glycerol Rückstand = 20 g	OH-Z=1023/42 } 46%
"	1 : 2,05	10,5	a) 94,8 cm ³ b) 3,5	619 g = 89%	weiß, fest OH-Z=800/783	a) 250 g b) 121 g c) 133 g = 52%	Tiefkühlung = 9 g (16-17 mm) 88-118° = 82 g; OH-Z = 466/66 Rückstand = 30 g	
525 ccm MAK (87%) 903 ccm HCHO (33%) 118 ccm 2n-KOH ($f=1$)	1 : 2,05	9,75	a) 91,4 cm ³ b) 4,0	607 g = 88%	weiß, fest OH-Z=774/86	a) 500 g b) 242 g c) 268 g = 53%	Tiefkühlung = 31 g (13-18 mm) 75-170° = 156 g; OH-Z = 493/68 (18-17 mm) 170-178° = 28 g; fest, OH-Z=1055/77 Rückstand = 23 g	= 5,5% Glyc.
"	1 : 2,05	10	a) 65,9 cm ³ b) 5,0	647 g = 93,5%	weiß, fest OH-Z=779/95	a) 500 g b) 174 g c) 338 g = 66%	Tiefkühlung = 60 g (14-16 mm) 52-167° = 57 g; OH-Z = 336/298 Rückstand = 57 g	
"	1 : 2,05	10	a) 61,1 cm ³ b) 5,7	633 g = 91%	weiß, fest OH-Z=789/803	a) 500 g b) 154 g c) 356 g = 70%	Tiefkühlung = 37 g (17-15 mm) 48-160° = 64 g; OH-Z = 230/238 Rückstand = 53 g	
"	1 : 2,05	11	a) 52,3 cm ³ b) 7,0	623 g = 90%	weiß, fest OH-Z=790/96	a) 500 g b) 232 g c) 278 g = 55%	Tiefkühlung = 14 g (13-15 mm) 76-170° = 97 g; OH-Z = 139/20 Rückstand = 113 g	

Der Hydrierungsverlust ist bei den Diolen mit einem p_H unterhalb 3,0 normal, ca. 12 % im Durchschnitt; bei den Diolen mit einem p_H -Wert oberhalb 3,0 steigt er rapide an und beträgt bei p_H 5,7 schon 70 %. Eigenartig ist, dass dann der Hydrierungsverlust mit einem $p_H = 7,0$ nur noch 55 % beträgt.

Die Versuche zeigen also ganz eindeutig, dass ein zum Glycerol hydrierbares Diol einen p_H -Wert von 3,0 besitzen muss. Es blieb allerdings noch dabei die Frage offen, ~~maxx~~ ob nach der alkalischen Kondensation sofort durch Zugabe von 2 n-Schwefelsäure das Diol mit dem p_H -Wert 3,0 erhalten werden muss oder ob auch durch nachträgliche Zugabe von 2 n-Schwefelsäure ein genau neutralisiertes Diol ($p_H = 7,0$) auf $p_H = 3,0$ eingestellt werden kann. Das hätte den Vorteil, dass das Eindampfen bei neutraler Reaktion vorgenommen werden könnte.

Die Versuche ergaben, dass ein durch nachträgliche Zugabe von 2 n-Schwefelsäure zu einem genau neutralisierten, aufgearbeiteten Diol erhaltenes Produkt mit einem p_H -Wert von 3,0 überhaupt nicht, bzw. nur teilweise zum Glycerol zu hydrieren ist. In einem einzigen Falle erhielt man Glycerol in einer Ausbeute von ca. 15 %, während in mehreren anderen Versuchen lediglich Fraktionen mit OH-Zahlen von 700-800 entstanden. Umgekehrt aber liess sich ein Diol, mit einem p_H -Wert von 3,0, durch nachträgliche Zugabe von 2 n-Natronlauge auf $p_H = 7,0$ gebracht, in normaler Ausbeute zum Glycerol hydrieren; vergl. hierzu nachfolgenden Bericht über "Hydrierung von Keto-Alkoholen zu mehrwertigen Alkoholen".

Dadurch ist der Beweis dafür erbracht, weshalb Diole, die nach der Kondensation durch Zugabe von 2 n-Natronlauge auf p_H 7,0 gebracht und dann aufgearbeitet worden sind, sich nicht mehr zum Glycerol hydrieren lassen. Durch das Abdestillieren des Wassers bzw. des Alkohols in neutralem Medium, bzw. schon bei p_H -Werten oberhalb 3,2-3,5 erleiden die Diole Veränderungen, die eine Hydrierung zum Glycerol nicht mehr gestatten. Ob dabei durch Umlagerung eine labilere Diol-Form entsteht, konnte bisher noch nicht festgestellt werden. Bei der Aufarbeitung der Diole steigert man zu vollständigen Entfernung des Wassers, bzw. des

Alkohols die Wasserbadtemperatur bis auf 100° . Hierbei war festgestellt worden, dass man bei einer unnötig langen Destillationsdauer Diole erhält, die gelb bis braun gefärbt sind und OH-Zahlen besitzen, die zwischen 600-700 liegen. Entsprechend niedrig liegen dabei die Ausbeuten an Glycerol. Es ist also eine unnötig lange Destillationsdauer bei der Aufarbeitung auf alle Fälle zu vermeiden. Ebenfalls konnte daran gedacht werden, durch Herabsetzen der Destillationstemperatur bei der Aufarbeitung eines genau neutralisierten Diols ($p_H=7$) ein Diol zu gewinnen, das trotz seiner neutralen Reaktion zum Glycerol zu hydrieren war. Es wurde deshalb das Verdampfen des Wassers bei der Diol-Aufarbeitung in einem Vakuum-Umlaufverdampfer von Schott durchgeführt, wobei im wesentlichen eine Destillationstemperatur von $40-45^{\circ}$ eingehalten werden konnte. Nach Aufnahme in Alkohol und Abscheidung des Salzes wurde das so gewonnene Diol zur Hydrierung eingesetzt. Auch das so bei niedrigen Destillationstemperaturen hergestellte Diol lieferte kein Glycerol. Der Hydrierungsverlust beträgt hierbei 65 %. Auch die Vermutung, dass evtl. herausgelöstes Alkali aus den verwandten Destillationsgeräten aus Glas für das Misslingen der Hydrierung eines genau neutralisierten Diols zum Glycerol verantwortlich zu machen ist, bestätigt sich nicht, denn Versuche, bei denen das Abdampfen des Wassers in Eisen bzw. V_2A -Schalen im Vakuum-Exikkator durchgeführt wurde, ergab ein Diol, dass sich ebenfalls nicht zum Glycerol hydrieren liess; hierbei erhielt man einen Hydrierungsverlust von 77 % und niedrig liegende Fraktionen in der bereits angegebenen Siedelage. Zusätze wie 1) 20 % Methyläthylketon, 2) 20 % Paraformaldehyd und 3) 5 % Butylphthalat zu der nach der alkalischen Kondensation durch Zugabe von 2 n-Schwefelsäure genau neutralisierten wässrigen Diol-Lösung ($p_H = 7,0$) lieferten Diole mit folgenden OH-Zahlen:

- 1) 543/552; 2) 1096/1116; 3) 650/656.

Die so erhaltenen Diole verhielten sich bei der Hydrierung wie ein normal hergestelltes, genau neutralisiertes Diol mit einem p_H -Wert von 7,0: Bei einem Hydrierungsverlust von 50-60 % erhielt man wieder nur niedrigsiedende Anteile und kein Glycerol.

J. Die Verwendung verschiedener Säuren bei der Diol-Herstellung.

Es war von Interesse festzustellen, ob ausser den am meisten verwandten Säuren wie Salzsäure und Schwefelsäure, auch noch andere Säuren, wie z.B. Phosphorsäure oder auch organische Säuren, wie z.B. Essigsäure für die Diol-Darstellung brauchbar sind. Versuche, die in dieser Richtung durchgeführt wurden, zeigten, dass weder Phosphorsäure noch Essigsäure verwendet werden können. Nach Zugabe der der eingesetzten KOH-Menge äquivalenten Menge an Phosphorsäure wie auch an Essigsäure erreicht die Lösung keinen p_H -Wert von 3,0, sondern bei

1. Phosphorsäure einen p_H von 3,5
2. Essigsäure einen p_H von 5,6.

Bei der Verwendung von Essigsäure war es ferner nicht möglich, durch Alkoholzusatz das entstandene Kaliumacetat abzuscheiden.

Die erhaltenen Diole stellen weisse, feste Produkte dar mit folgenden OH-Zahlen:

1. Bei Verwendung von Phosphorsäure: OH-Zahl = 599/618
2. Bei Verwendung von Essigsäure: OH-Zahl = 600/622.

Die Hydrierung dieser beiden Produkte verläuft wieder entsprechend den Versuchen zur Diol-Darstellung mit Änderung der p_H -Werte: Das mit Phosphorsäure hergestellte Diol, dessen wässrige Lösung einen p_H -Wert von 3,5 zeigt, ergibt nach der Hydrierung noch ca. 10 % Glycerol, während das mit Essigsäure hergestellte Diol, das einen p_H -Wert von 5,6 zeigt, nur niedrigsiedende Fraktionen liefert.

Durch Zugabe von mehr Phosphorsäure, bzw. Essigsäure als der äquivalenten Menge der eingesetzten KOH entspricht, sollten in weiteren Versuchen Diole dargestellt werden, die p_H -Werte von 3,0 erreichen. Dies war bei der Phosphorsäure durch weitere Zugabe von ca. 26 % Säure möglich; das erhaltene Diol stellt ein gelbliches, dickflüssig-festes Produkt dar mit einer OH-Zahl von 314/351, das aber auch nach der Hydrierung kein Glycerol, sondern lediglich eine niedrigsiedende Fraktion ergab.

Bei der Anwendung von Essigsäure dagegen war es nicht möglich, durch noch so grosse Zugabe von Essigsäure über einen p_H -Wert von 4,9 hinauszukommen, demgemäss wurden für das darzustellende Diol ebenfalls ca. 26 % mehr Säure, als der äquivalenten Menge der eingesetzten KOH entspricht, zugegeben. Das erhaltene Diol mit einem p_H von 4,9 stellt ebenfalls ein gelbliches, dickflüssig-festes Produkt dar mit einer OH-Zahl von 543/570, das nach der Hydrierung auch nur niedrigsiedende Fraktionen und kein Glycerol lieferte.

K. Die Anwendung anderer Kondensationsmittel.

Ausser der für die Diol-Kondensation angewandten 2 n-KOH als Kondensationsmittel wurden Versuche zur Diol-Darstellung mit folgenden Kondensationsmitteln ausgeführt:

1. Natronlauge.

2 n-Natronlauge als Kondensationsmittel für die Diol-Darstellung ergab zur KOH keine Unterschiede. Bei sonst gleicher Ausführung der Darstellungsmethodik erhält man ein Diol in normaler Ausbeute und mit den erforderlichen OH-Zahlen, das sich in üblicher Weise zum Glycerol hydrieren lässt.

2. Tert. Kaliumphosphat.

Aus der Titration der hergestellten Kaliumphosphatlösung einmal gegen Phenolphthalein als Indikator (Vers.1), ein anderes Mal gegen Methylorange als Indikator (Vers.2), ergibt sich die jeweilige Menge der für die Kondensation einzusetzen- den Kaliumphosphatlösung. Nach Zugabe der der eingesetzten Menge an Kaliumphosphat äquivalenten Menge Säure wurde in keinem Falle ein p_H von 3,0 erzielt. In Versuch 1 erreicht man nur einen p_H -Wert von 6,4, während man in Versuch 2 einen p_H -Wert von 5,8 erreicht. Durch weitere Zugabe von ca. 75 % mehr Säure als der äquivalenten Menge Kaliumphosphat entspricht, wird Versuch 2 auf $p_H = 3,0$ eingestellt. Aus der Titration, wonach 10 cm³ der eingesetzten Kaliumphosphatlösung 15,6 cm³

2 n-Schwefelsäure ($f=1$) gegen Methylorange als Indikator entsprechen, stellt man fest, dass der Verbrauch an Kaliumphosphat im Vergleich zur Kalilauge bei der Diol-Herstellung sehr gering ist. In beiden ausgeführten Versuchen erhält man Diole von 80 %iger Ausbeute mit folgenden OH-Zahlen:

Versuch 1	Versuch 2
781/820	855/889

Im Verlauf der Diol-Kondensation steigt der p_H -Wert von 9-11.

Die Hydrierung der beiden hergestellten Diole ergibt kein Glycerol. Entsprechend dem p_H -Wert von 6,4 in Versuch 1 ist der Hydrierungsverlust sehr gross: Er beträgt 63 %.

Ebenfalls erhält man lediglich niedrigsiedende Fraktionen (80-145° bei 13 mm Hg) mit OH-Zahlen von 412-430.

Die Hydrierung des auf $p_H = 3,0$ eingestellten Diols verläuft ebenfalls unter Bildung niedrigsiedender Fraktionen mit OH-Zahlen von 470/526. Der Hydrierungsverlust beträgt 47 %.

3. Tert. Natriumphosphat.

Mit tert. Natriumphosphat als Kondensationsmittel wurde analog verfahren wie beim Kaliumphosphat. Die Natriumphosphatlösung war eingestellt worden gegen Phenolphthalein als Indikator.

Im Verlauf der Kondensation steigt ebenfalls der p_H -Wert von 9-11. Es wird wieder einmal die der eingesetzten Natriumphosphatmenge äquivalente Menge 2 n-Schwefelsäure zugegeben und dabei ein p_H von 6,1 erreicht; in einem anderen Versuch wird auf $p_H = 3,0$ angesäuert. Die Diole werden wieder in 80 %iger Ausbeute erhalten und besitzen in beiden Fällen OH-Zahlen um 800.

Auch die Hydrierung dieser beiden Diole ergibt kein Glycerol. Bei wesentlich geringeren Hydrierverlusten als bei Kaliumphosphat als Kondensationsmittel - sie betragen ca. 15 % durchschnittlich - erhält man wiederum Fraktionen niedriger Siedelage mit OH-Zahlen von ca. 600.

Bei der Verwendung von Kaliumphosphat und Natriumphosphat ist im Vergleich zur KOH bemerkenswert, dass der p_H -Wert der

2135

Lösung nach Zugabe des Alkalis unterhalb 10 liegt, während bei KOH als Kondensationsmittel sofort ein p_H -Wert oberhalb 10 gemessen wurde. Da aber der p_H -Wert der Lösung während der Kondensation auch mit Kalium- bzw. Natriumphosphat 10 überschreitet, muss auf Grund der vorherigen Erörterungen (Absch.F) angenommen werden, dass die Kondensation von Diol bereits unterhalb $p_H = 10$ begonnen hat.

4. Pottasche.

Unter sonst gleichen Bedingungen wie bei der Anwendung von 2 n-KOH wurde die Diol-Kondensation mit 2 n-Pottaschelösung durchgeführt. Es zeigte sich, dass bei einer normalen Kondensationszeit von 9 Stunden ein Diol in nur 65-70 %iger Ausbeute erhalten wurde, das flüssig blieb und eine OH-Zahl von 938/940 besass. Bei einem Hydrierungsverlust von 30-35 % ergab es nur 5% Glycerol M. Bei Verlängerung der Kondensationszeit auf 27 Stdn. erhielt man ein Diol in 80 %iger Ausbeute mit einer OH-Zahl von 755/790, das nach einiger Zeit fest wurde. Es liess sich in normaler Ausbeute zum Glycerol hydrieren.

Bei der Verwendung von 2 n-Pottaschelösung als Kondensationsmittel unter sonst gleichen Versuchsbedingungen muss man also die Kondensationszeit wesentlich erhöhen, um Diole zu erhalten die sich zum Glycerol hydrieren lassen.

Bei der Herstellung von β -Methyl- γ -ketobutanol = Monol M durch Kondensation von Methyläthylketon und Formaldehyd mittels Pottasche als Kondensationsmittel, erhält man unter bestimmten Versuchsbedingungen ein Monol M-Rohprodukt, das auch noch Diol enthält, das sich zum Glycerol hydrieren lässt. Man arbeitet im wesentlichen nach dem bereits abgelaufenen I.G.-Patent D.R.P. 223 207, wonach man 30 Mole Methyläthylketon mit 7,85 Molen Formaldehyd mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 20 g Pottasche bei einer Temperatur von 30-35° kondensiert. Die Reaktionszeit beträgt insgesamt 24 Stunden, davon wird die Temperatur während 8 Stunden auf 30-35° gehalten, während die Reaktion im übrigen bei Zimmertemperatur verläuft. Im

Laufe unserer Versuche machten wir die Beobachtung, dass durch Variation des Molverhältnisses von Methyläthylketon zu Formaldehyd die Ausbeute an Diol und auch an Glycerol gesteigert bzw. vermindert werden kann, und zwar steigt die Ausbeute von Glycerol in Abhängigkeit vom Molverhältnis von Methyläthylketon : Formaldehyd in folgender Weise:

Ausbeute an Glycerol in Abhängigkeit vom Molverhältnis Methyläthylketon : Formaldehyd und bei gleichzeitiger Veränderung der angewandten Pottasche-Menge.

Angew. K_2CO_3	Mole MÄK:HCHO	OH-Zahl von Monol-Diol-Gemisch	Glycerol- Ausbeute
20 g	3,8 : 1	548/542	15 %
20 g	1,27 : 1	630/642	25 %
10 g	1 : 1	635/648	25 %
20 g	1 : 1	706/717	29 %
30 g	1 : 1	655/632	31 %
40 g	1 : 1	624/639	18 %
50 g	1 : 1	602/610	11 %

Tabelle V.

Bei weiterer Verschiebung des Molverhältnisses von Methyläthylketon zu Formaldehyd auf 1:1 und gleichzeitiger Ver-

Änderung der eingesetzten Pottaschemenge zeigt es sich, dass schon bei Anwendung von 10g Pottasche die Glycerol-Ausbeute 25 % betrug, die dann bei Verwendung von 20 und 30 g Pottasche auf 29 bzw. 31 % Glycerol anstieg und bei Verwendung von 40 bzw. 50 g Pottasche wieder auf 18 bzw. 11 % Glycerol abfiel. Die eingesetzten Mengen Methyläthylketon und Formaldehyd betragen bei allen Versuchen je 30 Mole. Entsprechend den erhaltenen Ausbeuten an Glycerol war ein Ansteigen, bzw. Fallen der OH-Zahlen der jeweiligen Kondensationsprodukte zu beobachten.

Da bei dieser Arbeitsweise, die der Monol M-Rohprodukt-Herstellung entspricht, so verfahren wird, dass nach der alkalischen Kondensation mit wässriger Mineralsäure genau neutralisiert wird, ist nach den bisher gesammelten Erfahrungen bei der Diol-Kondensation und -Hydrierung die Bildung von Glycerol sehr erstaunlich. Ob für die gelungene Hydrierung dieses genau neutralisierten Diols mit einem p_H von 7,0 zum Glycerol

1. die Art des Kondensationsmittels oder
2. die andere Kondensationstemperatur oder evtl.
3. der kleinere p_H -Wert der Lösung, der im Laufe der Reaktion von 8,5 - 9 auf maximal 11 ansteigt, oder auch
4. das abgeänderte Molverhältnis von Methyläthylketon zu Formaldehyd

verantwortlich zu machen sind, müssen weitere Versuche ergeben, über die später berichtet werden soll.

Besonders zu erwähnen ist noch, dass bei all diesen Kondensationsversuchen der Anteil des reinen Diol aus dem Reaktionsprodukt ~~zum~~ leicht auskristallisiert.

Ferner konnte in Analogie mit unseren Erfahrungen bei einem genau neutralisierten Diol festgestellt werden, dass diese genannten Monol-Diol-Gemische bei der Hydrierung grosse Verluste erleiden: Je nach der Menge der angewandten Pottasche betragen sie 30-60 %; abgesehen davon sind aber die erhaltenen

Ausbeuten an Glycerol nicht mit den Erfahrungen bei der Hydrierung eines genau neutralisierten Diols in Einklang zu bringen.

Interessant ist aber hierbei wiederum die Feststellung, dass bei Ansatzverhältnissen von 1 Mol Methyläthylketon zu 1 Mol Formaldehyd (angewandt wurden je 30 Mol) unter Einhaltung der letztthin genannten Versuchsbedingungen das erhaltene Diol-Monol-Gemisch sich in etwa 45-50 % zum Glycerol hydrieren lässt, wenn man nach einer 8-stündigen Kondensationszeit bei 30-35° die Lösung auf $p_H = 3,0$ bringt und dann aufarbeitet. Hierbei betragen die durch Hydrierung bedingten Verluste nur noch 10 %. Beim Vergleich dieser beiden Versuchsreihen erkennt man wieder deutlich, dass auch bei wesentlich anderen Kondensationsbedingungen die Aufarbeitung in saurem Medium für die Glycerol-Ausbeute wesentlich ist.

Führt man aber die Kondensation so durch, dass man in Analogie zu einem normalen Diol-Ansatz das gleiche Molverhältnis wählt, also 12 Mole Methyläthylketon mit 24,6 Molen Formaldehyd kondensiert und die Reaktion mit 20 bzw. 30 g Pottasche bei 32-35° 8 Stunden durchführt und dann entsprechend den vorigen Versuchen mit 2 n-Schwefelsäure genau neutralisiert, so erhält man zwar Diole in normaler Ausbeute und mit den erforderlichen OH-Zahlen, die sich aber nicht zum Glycerol hydrieren lassen. Ihre Hydrierungsverluste betragen ca. 65 %; da sie ebenfalls niedrigsiedende Fraktionen ergeben, verhalten sie sich wie ein genau neutralisiertes Diol, das in üblicher Weise hergestellt wurde.

Fügt man aber bei gleichen Ansatz- und Kondensationsverhältnissen die den 20 bzw. 30 g Pottasche entsprechenden Mengen an 2 n-Schwefelsäure zu, so erhält man ein Diol, das einen p_H -Wert von 3,0 zeigt und sich in normaler Ausbeute zum Glycerol hydrieren lässt.

Aus dieser weiteren Versuchsreihe kann man also vermuten, dass nicht die Art des Kondensationsmittels oder die erhöhte Kondensationstemperatur oder etwa der niedrigere p_H -Wert der Lösung,

sondern das abgeänderte Molverhältnis von Methyläthylketon zu Formaldehyd für eine gelungene Hydrierung eines nach der alkalischen Kondensation genau neutralisierten Diols zum Glycerol verantwortlich zu machen ist.

Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen, in einem Zusatzbericht werden sie später beschrieben werden.

L. Die Messung der bei der Diol-Kondensation entstehenden Wärmetönung.

Die bei der Diol-Kondensation auftretende Wärmetönung beträgt 17,5 cal./Mol Methyläthylketon. Sie stellt den Mittelwert aus verschiedenen Versuchen dar, die so ausgeführt wurden, dass man lediglich die Diol-Kondensation in einem Dewar-Gefäß ohne Kühlung vonstatten gehen lässt und die dabei auftretenden Temperaturen laufend verfolgt. Aus dem höchsten dabei erreichten Temperaturwert und dem Anfangswert wird die Temperaturdifferenz gebildet und dann in bekannter Weise c_p errechnet. Die Einsatzmengen an Methyläthylketon bei den durchgeführten Versuchen betragen 1-4 Mole, durch Zugabe einer bestimmten Menge destillierten Wassers wurde dafür Sorge getragen, dass der Siedepunkt der Lösung nicht erreicht wurde.

M. Korrosionsversuche bei der Diol-Kondensation.

Für die Ermittlung des zu verwendenden Materials bei der Durchführung der Diol-Kondensation im technischen Maßstab wurden Korrosionsversuche mit Eisenblechen verschiedener Größe durchgeführt. Die Oberfläche derselben betrug 44-50 cm². Die Abnahme der verschiedenen Eisenbleche wurde festgelegt in g/m²/24 Stdn. und einmal bestimmt während der alkalischen Kondensation und anschliessendem Ansäuern auf $p_H = 3,0$, ein anderes Mal wurde lediglich die Abnahme des Eisenblechs während der alkalischen Kondensation ermittelt. Die Ergebnisse dieser Korrosionsversuche sind in Tabelle VI u. VII niedergelegt.

Korrosionsversuche bei der Diol-Kondensation.

2140

Tabelle VI.

Abnahme von Eisenblech, g/m ² /24 Stdn.					
Versuch	Blech I 44,61 cm ²	Blech II 46 cm ²	Blech III 47,86 cm ²	Blech IV 47,8 cm ²	Blech V 49,92 cm ²
I	8,5 g	8,25 g	5,9 g	16,3 g	5,15 g
II	5,7 g	5,17 g	6,1 g	13,8 g	5,43 g
III	8,0 g	10,30 g	7,35 g	13,5 g	6,85 g
Alkalische Kondensation und Ansäuerung bis auf p _H = 3,0					

Tabelle VII.

Abnahme von Eisenblech, g/m ² /24 Stdn.					
Versuch	Blech I 44,61 cm ²	Blech II 46 cm ²	Blech III 47,86 cm ²	Blech IV 47,8 cm ²	Blech V 49,92 cm ²
I	0,179 g	0,520 g	0,000 g	0,280 g	0,0538 g
II	2,03 g	3,5 g	1,06 g	1,45 g	2,14 g
III	1,85 g	2,83 g	3,40 g	3,54 g	2,24 g
IV	1,43 g	0,87 g	0,78 g	1,56 g	3,20 g
V	0,24 g	0,58 g	0,446 g	0,5 g	0,70 g
Alkalische Kondensation					

2141

N. Die Darstellung anderer Dimethylolketone und deren Hydrierung.

Entsprechend den Darstellungs- und Hydrierungsvorschriften des Diol M-Rohproduktes (Absch.D,B) wurden in analoger Weise Dimethylolketone von Aceton und Pentanon hergestellt; ersteres wird bezeichnet mit Diol A und letzteres mit Diol P. Das Diol A wird in 90 bis 95 %iger Ausbeute erhalten und stellt ein farbloses, dick- bis zähflüssiges Öl dar mit einer OH-Zahl von ca. 900 gegenüber einer theoretischen von 950. Bei der Hydrierung erhält man neben niedrigsiedenden Fraktionen den entsprechenden 3-wertigen Alkohol, bezeichnet mit Glycerol A mit einem Siedepunkt von 230-240° bei 15 mm Hg und einem Schmelzpunkt von $F = 92^{\circ}$.

Das Diol P stellt ebenfalls ein farbloses, dickflüssiges Öl dar und wird in einer Ausbeute von 80-85 % erhalten. Seine OH-Zahl beträgt ca. 700 gegenüber einer theoretischen von 765. Bei seiner Hydrierung erhält man bei einem Hydrierungsverlust von 10-15 % folgende Fraktionen:

Hydrierungsrückstand = 250 g

(13-17 mm Hg) 120-161° = 59 g; OH-Zahl = 867/875

(17-15 mm Hg) 161-166° = 52 g; OH-Zahl = 944/972

(15-13 mm Hg) 166-182° = 74 g; OH-Zahl = 934/961

Rückstand = 32 g

Tiefkühlung = 33 g.

Alle Fraktionen bleiben flüssig.

Die theoretische OH-Zahl des entsprechenden Glycerols P beträgt 1140.

John M. Smith