

Die Industrie des Glykols.

Von Dr. HANS SCHRADER, Essen.

(Eingeg. 12. März 1929.)

Bereits vor langen Jahren sind die heute technisch gebrauchten Verbindungen aus dem Gebiet des Glykols im Laboratorium dargestellt worden. Die Daten der Auffindung: Glykol, Glykolchlorhydrin, seine Äther und Ester: Wurtz, 1859; Glykoldinitrat: Henry, 1870; Dichlor-diäthylsulfid: V. Meyer, 1886, lassen erkennen, daß ein bis zwei Menschenalter darüber hingen, ehe die Kinder des Laboratoriums auf dem Felde der Technik weiterwuchsen.

Erst der Krieg lenkte durch den Bedarf von β,β' -Dichlor-diäthylsulfid und damit von großen Mengen Äthylen sowie durch die mit der Synthese jenes Kampfstoffes verbundenen Probleme allgemein das Interesse der Chemiker auf das Gebiet der Verarbeitung des Äthylens und seiner Homologen, und da Amerika reiche Quellen für die Olefine in den Krackgasen der Erdöldestillationen besaß, wandelte sich hier in größtem Ausmaß auf Vernichtung gerichtete Arbeit nach dem Kriege zu nützlichem und förderndem Schaffen, und zwar ist es die Carbide & Carbon Chemicals Corporation¹⁾, eine Gesellschaft der Union Carbide & Carbon Corporation in New York, die auf dem Gebiet der Verarbeitung der Olefine zu Glykolverbindungen eine Monopolstellung errungen hat. Diese Arbeiten wurden 1914 durch G. O. Curme jr. im Mellon Institut in Pittsburg begonnen. 1925 wurde die Herstellung von Äthylenglykol und anderen Verbindungen in technischem Maßstabe ausgearbeitet. 1926 stellte die Anlage der Gesellschaft in South Charleston (West-Virginia) bereits 2250 t Äthylenglykol her²⁾.

In Deutschland entwickelte in den Jahren 1917 und 1918, als alles verfügbare Glycerin zur Herstellung von Sprengstoffen verarbeitet wurde, die Th. Goldschmidt A.-G. in Essen ein Verfahren zur Herstellung von Glykol, und dieses erwies sich damals für viele Zwecke als der beste Glycerinersatz. Wie unter anderem eine fortlaufende Reihe von Patenten zeigt, ist in Deutschland seit langem in erster Linie die I. G. auf dem Gebiete des Glykols und der Glykolverbindungen umfassend tätig. Insbesondere war von der B. A. S. F. vor dem Kriege die Darstellung von Äthylchlorhydrin aus Äthylen und Chlorkalk im Hinblick auf eine Indigosynthese³⁾ bearbeitet worden.

Das Glykolgebiet trägt schon äußerlich den Stempel der Bearbeitung durch die amerikanische Industrie insofern, als hier nicht nur die Zahl der Patente, sondern auch der sonstigen Veröffentlichungen besonders hoch ist, und man kann dieser großzügigen Arbeitsweise, die die Ergebnisse des Fortschritts in so freimütiger Art der Allgemeinheit zugänglich macht, nur Anerkennung zollen.

Aufgabe dieses kurzen Berichtes soll es sein, aus der Fülle des vorliegenden Materials eine Übersicht über den heutigen technischen Stand auf diesem Gebiet zu geben und zu zeigen, daß die Industrie des Glykols heute bereits eine erhebliche Bedeutung gewonnen hat. Die

Literaturangaben sind möglichst so gewählt, daß an den genannten Stellen die frühere Literatur zu finden ist. Auch sei auf das Kapitel „Die Glykole“ in dem Buch von Lawrie „Glycerol and the Glycols“⁴⁾ aufmerksam gemacht.

Darstellung von Äthylenglykol und seinen Zwischenprodukten.

Äthylen als Ausgangsstoff.

Ausgangsstoff zur Darstellung von Glykol ist das Äthylen. Der Preis dieses Gases bestimmt daher einerseits den des Glykols. Wie allgemein die Bildung eines Alkohols aus einem Kohlenwasserstoff, bedeutet die Überführung von Äthylen in Glykol einen Oxydationsprozeß, $C_2H_4 + H_2O + O = CH_2OH \cdot CH_2OH$. Als billigstes Oxydationsmittel hat sich Chlor erwiesen. Man braucht also 1 Mol. Chlor auf 1 Mol. Äthylen. Das Chlor bildet den zweiten Preisfaktor für das Glykol. Eine technisch brauchbare Oxydation von Äthylen zu Glykol mittels anderer Stoffe ist bisher nicht bekanntgeworden, obwohl Vorschläge vorhanden sind. Die Darstellung von Glykol durch Oxydation von Äthylen mit Permanganat, die so oft angeführt wird, kommt technisch wegen der schlechten Ausbeute und des Preises der Chemikalien nicht in Frage.

Es gibt gegenwärtig drei technisch brauchbare Quellen für Äthylen, nämlich Äthylalkohol, Koksofengas und Krackgas bzw. Ölgas. Die immer wieder genannte Überführung von Acetylen in Äthylen ist zu teuer und kommt daher nicht in Frage.

Alkohol läßt sich leicht in Äthylen und Wasser spalten, indem man ihn dampfförmig über erhitzte Katalysatoren, insbesondere Aluminiumverbindungen oder Phosphorsäure führt⁵⁾. Das so hergestellte Äthylen besitzt den Vorzug der hohen Konzentration und Reinheit, ist jedoch nicht billig. Angenommen, der Alkohol, 100%ig gerechnet, sei zu 40 Pf/kg, das Chlor zu 20 Pf/kg zu haben, so beträgt bei theoretischer Ausbeute an Glykol der Preis dieser beiden Stoffe je Kilogramm Glykol bereits $29,7 + 22,9 = 52,6$ Pf. Auf eine theoretische Ausbeute ist natürlich weder bei der Überführung des Alkohols in Äthylen noch bei der des Äthylens in Glykol zu rechnen.

Im Kokereigas ist das Äthylen gewöhnlich nur zu etwa 1% oder weniger enthalten. In dieser Verdünnung ist es nicht verwendbar. Bei der Zerlegung der Koksofengase nach Linde-Bronn⁶⁾ zur Gewinnung von Wasserstoff für die Ammoniaksynthese entfällt das Äthylen in der entsprechenden Fraktion in stark angereichertem Zustande und ist so geeignet für die Über-

⁴⁾ Chemical Catalog Comp., New York 1928, S. 361—395.

⁵⁾ Vgl. Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, 2. Aufl., 1927, S. 212. Ferner u. a. Lindinger, Monatsh. Chem. 44, 141 [1923]; Ind. Engin. Chem. 11, 287 [1919]; Brooks, Chem. metallurg. Engin. 22, 630 [1920]; Whitaker u. Backhaus, Amer. Pat. 1 421 640 (11. 7. 1919), 1 402 329; Hough, Amer. Pat. 1 206 222 usw.

⁶⁾ Borchardt, Gas- u. Wasserfach 70, 562 [1927]. Bronn, Chem.-Ztg. 51, 610 [1927].

¹⁾ Im folgenden mit „C. u. C.“ abgekürzt.

²⁾ Vgl. z. B. Chim. et Ind. 17, 1046 [1927].

³⁾ D. R. P. 163 043 (30. 4. 1904); Amer. Pat. 778 772.

führung in Glykolverbindungen. Auf die Methoden zur Trennung von Propylen und Butylen, die in der gleichen Fraktion mit dem Äthylen anfallen, komme ich sogleich zu sprechen.

In reichlicher Menge, 10% und mehr, je nach dem Verfahren, ist das Äthylen im Krackgas der Erdöldestillationsbetriebe enthalten⁷⁾. Die Angabe, die man neuerdings liest, daß in Amerika aus Naturgas Äthylen durch Druck und Abkühlung gewonnen wird, beruht auf einem Irrtum. Naturgas enthält nur sehr geringe Mengen von Olefinen. Wohl aber kann man das darin enthaltene Propan, Butan usw. durch Kracken in Olefine überführen⁸⁾. In Amerika benutzt man gewöhnlich Krackgas als Ausgangsmaterial für das Glykol⁹⁾. Außer Äthylen befinden sich im Krackgas in Mengen, die von der Darstellungsart abhängen, dessen Homologe Propylen und Butylen. Falls Wert auf reine Endprodukte gelegt wird, muß eine Trennung von diesen Verbindungen erfolgen, die entweder vor der Behandlung mit Chlor durch Fraktionierung der verflüssigten Gase nach Linde oder durch Entfernung der Homologe des Äthylens, z. B. mit Schwefelsäure bestimmter Konzentration geschehen kann¹⁰⁾. Auch kann man das Gemisch der aus den Olefinen entstandenen Verbindungen nachträglich trennen. Hierauf kommen wir weiter unten zurück.

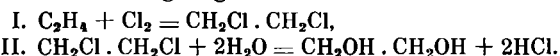
Statt des Krackgases kommt gegebenenfalls Ölgas mit etwa 35–45% Olefinen, darin als Hauptmenge Äthylen, in geringerer Menge Propylen und Butylen, als Quelle dieser Gase in Frage.

Über die beiden Wege für die Überführung von Äthylen in Glykol.

Vom Äthylen zum Glykol führen zwei Wege, der eine über das Äthylenchlorid, der andere über das Äthylenchlorhydrin und, falls erwünscht, Äthylenoxyd. Der Verbrauch an Chlor ist in beiden Fällen gleich. Es muß betont werden, daß beide eine sehr sorgfältig durchgebildete Apparatur erfordern, um zufriedenstellende Ergebnisse zu liefern, der zweite Weg in besonderem Maße. Während man im ersten Fall das Äthylenchlorid, das als Lösungsmittel gewisse Verwendung gefunden hat, als Zwischenprodukt erhält, bieten im zweiten Äthylenchlorhydrin und Äthylenoxyd als zwei ausgezeichnet reaktionsfähige Verbindungen die Möglichkeit, Synthesen von Estern, Äthern und anderen Derivaten mit besonderer Leichtigkeit statt vom Glykol aus zu vollziehen.

Der Weg Äthylenchlorid → Glykol.

Der Weg zum Glykol über das Äthylenchlorid ist durch die Gleichungen gekennzeichnet:



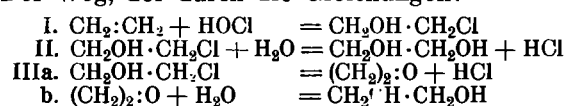
Stufe I: Äthylen → Äthylenchlorid¹¹⁾. Die Wärmetönung des ersten Vorganges beträgt etwa 60 kcal/mol. Bei höherer Temperatur bilden sich höherchlorierte Verbindungen, z. B. Trichloräthan. Bei der Einwirkung von größeren Mengen und insbesondere bei Chlorüberschuß kann es zu Explosionen unter Rußabscheidung kommen. Man muß daher Sorge tragen, die entstehende Wärme abzuführen und in Verdünnung zu

arbeiten. Da der vollständige Umsatz von gasförmigem Äthylen und Chlor unter diesen Verhältnissen ziemlich langsam erfolgt, braucht man große Räume, um größere Mengen zu erzeugen. Einfacher und zweckmäßiger erscheint es, beide Gase in flüssiges, gekühltes Äthylenchlorid einzuleiten und dabei die Chlormenge so zu regeln, daß stets etwas Chlor überschüssig im Äthylenchlorid gelöst ist. Bei guter Rührung wird das zugeführte Äthylen schnell und praktisch vollständig in Äthylenchlorid übergeführt¹²⁾. Die Bildung von Nebenprodukten ist hierbei gering. Der Vorschlag, flüssiges Chlor auf Äthylen zur Einwirkung zu bringen¹³⁾, läßt besondere Vorteile nicht erkennen.

Stufe II: Äthylenchlorid → Glykol. Die Verseifung vollzieht sich mit guter Ausbeute mit etwas Vinylchlorid als Nebenprodukt, wenn man sie z. B. mit wässriger Sodalösung unter Druck bei über 100° vornimmt¹⁴⁾. Man destilliert dann zunächst das Wasser unter gewöhnlichem Druck und darauf das Glykol im Vakuum vom Kochsalzrückstand ab.

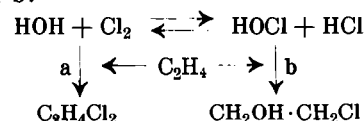
Der Weg Äthylenchlorhydrin → Äthylenoxyd → Glykol.

Der Weg, der durch die Gleichungen:



gekennzeichnet ist, hat, wie die vielen Patente hierüber zeigen, insbesondere auch auf apparativem Gebiet eine sehr eingehende technische Bearbeitung erfahren:

Stufe I: Äthylen → Äthylenchlorhydrin¹⁵⁾. Früher arbeitete man technisch in der Weise, daß man unterchlorige Säure aus ihren Salzen mit schwachen Säuren frei machte und diese an Äthylen anlagerte, also z. B., indem man Äthylen und Kohlendioxyd unter Kühlung und Druck in eine Chlorkalksuspension einleitete. Einen großen Fortschritt brachte G o m b e r g¹⁶⁾, als er im Jahre 1919 in Analogie zu einer Arbeit von R e a d und W i l l i a m s¹⁷⁾ über die Einwirkung von Bromwasser auf Äthylen zeigte, daß bei der Einwirkung von Wasser, Chlor und Äthylen aufeinander von den Reaktionen a und b:



die Reaktion b, die Anlagerung von HOCl, sehr viel schneller als a, die Anlagerung von Cl₂, verläuft, sofern nur stets Wasser zugegen ist, d. h. also, sofern für gutes Rühren beim Einleiten des Äthylens in die wässrige Chlorklösung Sorge getragen wird. Man kann also Äthylen durch bloße Behandlung mit Chlorwasser in Chlorhydrin überführen nach der summarischen Gleichung: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl}$. Um gute Ausbeuten zu erhalten, darf man die Konzentration des Chlorhydrins in der Lösung nicht höher als 6–8% steigen lassen. Außerdem darf das Chlor nur in ganz geringem Überschuß zugegen sein¹⁸⁾. Die Temperatur

¹²⁾ Brooks u. Smith, Amer. Pat. 1 231 123 (10. 12. 1915).

¹³⁾ Union Carb. Co.; D. R. P. 437 000 (10. 5. 1920, angem. U. S. A. 3. 6. 1916).

¹⁴⁾ Hibbert, Amer. Pat. 1 213 368 (10. 1. 1916).

¹⁵⁾ Curme u. Young, Chem. metallurg. Engin. 25, 1091 [1921]. Amer. Pat. 1 456 916. Brooks, Chem. metallurg. Engin. 22, 631 [1920]. Amer. Pat. 1 446 874 (4. 8. 1919).

¹⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 41, 1414 [1919].

¹⁷⁾ Journ. chem. Soc., London 111, 240 [1917].

¹⁸⁾ Apparatur: Long, Wittson u. Wheeler, Engl. Pat. 265 259 (2. 10. 1925).

⁷⁾ Über den Olefingehalt von Krackgas, Ölgas usw., s. z. B. Brooks, Chem. Reviews 2, 369; Chem. metallurg. Engin. 22, 630 [1920].

⁸⁾ Chem. Ind. 1928, 1173.

⁹⁾ Vgl. z. B. G. O. Curme, Chem. metallurg. Engin. 25, 907 [1921].

¹⁰⁾ S. a. Curme, Amer. Pat. 1 422 184 (20. 4. 1917).

¹¹⁾ G. O. Curme jr., Chem. metallurg. Engin. 25, 999 [1921].

hat in gewissen Grenzen auf die Ausbeute nur geringen Einfluß. Als Ergebnis der Nebenreaktion a entsteht als Nebenprodukt hauptsächlich stets etwas Äthylenchlorid¹⁹⁾. G o m b e r g gibt ferner ausführlich an, wie man aus der Chlorhydrinlösung zweckmäßig nach Neutralisation mit Calciumcarbonat durch Destillation, Ausfällen und Extraktion ein reines Äthylenchlorhydrin gewinnen kann²⁰⁾. Die Arbeit wurde damals im Hinblick auf Kriegszwecke ausgeführt. Bekanntlich geht der eine technische Weg zur Darstellung von β, β -Dichlordiäthylsulfid vom Äthylenchlorhydrin aus.

Äthylenchlorhydrin (Kp. 128° [740 mm], $D_4^{15^\circ} = 1,2130$) mischt sich vollständig mit Wasser und ist ein gutes Lösungsmittel für viele anorganische und organische Stoffe, z. B. auch für Celluloseester. Nachteilig ist seine leichte Hydrolysierbarkeit und vor allem die außerordentliche Giftigkeit seiner Dämpfe selbst in der Verdünnung bei gewöhnlicher Temperatur, die die größte Vorsicht erfordert. Es dient daher nur als Zwischenprodukt für Synthesen²¹⁾.

Stufe II: Äthylenchlorhydrin \rightarrow Glykol. Äthylenchlorhydrin läßt sich durch Verseifen mit Alkalicarbonaten leicht mit mehr als 90%iger Ausbeute in Glykol überführen²²⁾. Calcium- oder Magnesiumhydroxyd ist nicht geeignet, da die entstehenden Chloride das Glykol stark zurückhalten. Zweckmäßig arbeitet man, insbesondere bei Verwendung von Alkalihydroxyd, in geschlossenen Gefäßen, um ein Entweichen von mit-entstehendem Äthylenoxyd zu verhindern und dieses ebenfalls in Glykol umzuwandeln²³⁾. Aus seiner wässrigen Lösung gewinnt man das Glykol, indem man, wie bei der Verseifung des Äthylenchlorids, zunächst das Wasser und dann das reine Glykol im Vakuum vom Salzzurückstand abdestilliert. Es sind Vorschläge vorhanden, die Destillation der Chlorhydrinlösung und die Verseifung zu Glykol kontinuierlich in einem Vorgang zu gestalten²⁴⁾.

Geht man bei der Darstellung der Chlorhydrine von einem Gemisch von Äthylen und Propylen aus, wie es im Krackgas oder Ölgas vorliegt, so erhält man bei der Verseifung ein Gemisch von Äthylen- und Propylen-glykol (Kp. 197,5° bzw. 188°), das sich, soweit bekannt, durch Destillation nicht vollständig trennen läßt.

Stufe IIIa: Äthylenchlorhydrin \rightarrow Äthylenoxyd. Ganz besonders vorteilhaft erscheint der durch Gleichung IIIa und b gekennzeichnete Weg, auf dem man als Zwischenprodukt Äthylenoxyd aus Chlorhydrin gewinnt.

Äthylenoxyd und seine Homologe sind zuerst von Wurtz²⁵⁾ durch Einwirkung von Kalilauge auf die Chlorhydrine dargestellt worden. Ein Patent der B. A. S. F.²⁶⁾ kommt der Wurtz'schen Darstellung praktisch gleich.

Wichtige Fortschritte bringen Arbeiten von Burdick und der C. u. C.²⁷⁾, die erkannt haben, daß man

¹⁹⁾ Curme, Chem. metallurg. Engin. 25, 999 [1921].

²⁰⁾ S. a. Brooks, l. c. S. 632.

²¹⁾ Curme u. Young, Chem. metallurg. Engin. 25, 1092 [1921].

²²⁾ Brooks, l. c., S. 630.

²³⁾ C. u. C. (G. O. Curme), Engl. Pat. 264 124, Franz. Pat. 619 190.

²⁴⁾ British Dyestuffs Corp., Engl. Pat. 286 850. S. a. Du Pont de Nemours & Co. (Essex & Ward), Amer. Pat. 1 594 608, 1 626 398.

²⁵⁾ LIEBIGS Ann. 110, 125 [1859]; Ann. Chim. (3) 55, 427 [1859]; 69, 317 [1863].

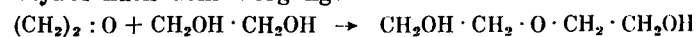
²⁶⁾ D. R. P. 299 682, gefallen 1921.

²⁷⁾ Amer. Pat. 1 589 358 (7. 8. 1923), 1 589 359 (7. 8. 1923); Franz. Pat. 583 851 (19. 7. 1924).

auch aus verdünnten Lösungen von Chlorhydrinen, wie man sie technisch z. B. nach G o m b e r g erhält, sehr gute Ausbeute an Äthylenoxyden erhält, wenn man, am einfachsten durch Siedenlassen der Lösung, dafür Sorge trägt, daß die durch Zersetzung mit Alkali gebildeten Oxyde sofort aus der Lösung entfernt werden.

Äthylenoxyd ist eine bei 10,7° siedende Verbindung ($F = 111^\circ$; $D_4^{0^\circ} = 0,8966$), die sich vollständig mit Wasser mischt. Wegen seines tiefen Siedepunktes bewahrt man es in Eisenflaschen auf. Es stellt ein bequem zu handhabendes, außerordentlich reaktionsfähiges Produkt dar, das sich mit Leichtigkeit in die verschiedensten Verbindungen, wie Glykol, Äther, Ester, Amide usw., überführen läßt. Die Mannigfaltigkeit seiner Reaktionen ist noch größer als die des Chlorhydrins²⁸⁾.

Stufe IIIb: Äthylenoxyd \rightarrow Glykol. Die Überführung von Äthylenoxyd in Glykol durch Anlagerung von Wasser läßt sich bereits durch einfaches Erhitzen der Komponenten in geschlossenem Gefäß bewirken²⁹⁾. Bei großen Mengen ist die nicht unbeträchtliche Wärmeentwicklung der Reaktion zu berücksichtigen (berechnet etwa 25 kcal/mol). Man kann die Reaktion durch Zusatz von Säure, insbesondere Schwefelsäure, beschleunigen³⁰⁾. Von dem Verhältnis von Äthylenoxyd zu Wasser hängt es ab, in welchem Maße neben Glykol nach dem Vorgang:



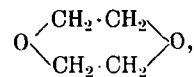
Diglykol, Triglykol und noch höher molekulare Kondensationsprodukte entstehen. Es ist anzunehmen, daß die C. u. C. das Diäthylenglykol, das sie auf den Markt bringt, als Nebenprodukt bei der Darstellung von Glykol aus Äthylenoxyd erhält. Einen Vorschlag, die Nebenreaktionen durch besondere apparative Maßnahmen zu vermindern, machte die Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H.³¹⁾.

Propylen-Verbindungen.

Propylen läßt sich ebenso wie Äthylen in Propylenchlorid überführen. Auch kann man natürlich aus dem Gemisch der Olefine das Gemisch der Chloride darstellen. Dieses läßt sich jedoch durch Destillation nicht gut trennen. Auch verläuft die Verseifung von Propylenchlorid zu Propylenglykol nicht so glatt. Zufriedenstellend ist dagegen der Weg über das Chlorhydrin bzw. Oxyd zum Propylenglykol.

Propylenoxyd (Kp. 35°) ist entsprechend dem Äthylenoxyd das zweckmäßige Ausgangsmaterial für Propylenglykol und seine Derivate. Man gewinnt es ganz entsprechend aus dem Chlorhydrin. Man kann auch das Gemisch der Olefine in das der Chlorhydrine und diese in das der Oxyde überführen. Diese lassen sich durch Destillation gut trennen. Die Reaktionsfähigkeit des Propylenoxyds steht im allgemeinen der des Äthylenoxyds etwas nach³²⁾.

Die höheren Oxyde, auch die cyclischen, z. B. das 1,4-Dioxan



leicht aus Glykol durch Destillation mit Schwefelsäure analog der gewöhnlichen Ätherdarstellung gewinnbar,

²⁸⁾ Vgl. Bodforss, Die Äthylenoxyde, Encke, Stuttgart, 1920.

²⁹⁾ Wurtz, LIEBIGS Ann. 113, 255 [1860].

³⁰⁾ Bigot, Ann. Chim. (6) 22, 448 [1891]. Henry, Compt. rend. Acad. Sciences 144, 1404 [1907].

³¹⁾ D. R. P. 416 604.

³²⁾ Vgl. Boyd u. Marle, Soc. chem. Soc. London 105, 2117 [1914].

haben lösende Eigenschaften, sind jedoch technisch vorläufig ohne Bedeutung.

Darstellung von Derivaten des Glykols.

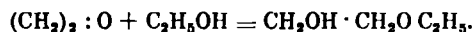
Naturgemäß ist in der Zeitschriftenliteratur über die zweckmäßige Darstellung der technischen Verbindungen kaum etwas zu finden; man ist hier auf die Patentliteratur angewiesen.

Wie gesagt, führt im allgemeinen der einfachste Weg zur Darstellung der Derivate über das Äthylenoxyd. Wir berühren im folgenden nur die technisch wichtigen Äther, die Acetate und die Äthanolamine. Für das Glykoldinitrat finden sich weiter unten entsprechende Hinweise.

In der Literatur findet sich ferner eine ganze Reihe von Synthesen unter Verwendung von Glykolverbindungen — die Indigosynthese mit Oxäthylanilin wurde bereits erwähnt —, auf die einzugehen jedoch zu weit führen würde.

Glykoläther.

Die Einwirkung von Alkoholen und Phenolen auf Äthylenoxyde ist der des Wassers analog³³⁾. So gibt Äthylenoxyd mit Äthylalkohol erhitzt Glykolmonoäthyläther:



Als Nebenprodukt wird etwas Diglykolmonoäthyläther erhalten (vgl. das bei der Glykoldarstellung aus Oxyd Gesagte). Wie die Umsetzung mit Wasser, läßt sich auch die mit Alkohol durch Katalysatoren, insbesondere Säuren, beschleunigen³⁴⁾.

Auch durch Alkylierung des Glykols, z. B. mit Diäthylsulfat, können die Monoester erhalten werden³⁵⁾.

Ester.

Drei Methoden kommen für die technische Darstellung in Frage:

1. Umsetzung der Äthylenhalogenide mit Salzen von Fettsäuren,
2. Verestern der Glykole mit Fettsäuren bzw. deren Anhydriden,
3. Kondensation der Äthylenoxyde mit Fettsäuren bzw. deren Anhydriden.

Es sei näher nur auf die technisch wichtigen Acetate eingegangen. Nach Methode 1 kann man Glykoldiacetat herstellen aus Äthylenchlorid und Natriumacetat³⁶⁾. Sehr bequem erhält man es nach 2 durch Erhitzen von Glykol mit Essigsäure auf wenig über 100°³⁷⁾. Nach 3 hat bereits Wurtz das Mono- und Diacetat hergestellt³⁸⁾. Äthylenoxyd mit Essigsäure ergibt Mono- und Diacetat³⁹⁾, mit Essigsäureanhydrid Diacetat.

Äthanolamine.

Aus dem Äthylenoxyd lassen sich durch Umsetzung mit wässrigem Ammoniak leicht die drei Äthanolamine $\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, $(\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$, $(\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ darstellen⁴⁰⁾ und durch Destillation aus der wässrigen Lösung rein erhalten. Natürlich entsteht

um so mehr Di- und Tri-Äthanolamin, je mehr Äthylenoxyd auf eine bestimmte Menge Ammoniak zur Einwirkung gebracht wird.

Technische Verwendung der Glykolverbindungen.

Von den Glykolverbindungen haben nach den mannigfachsten Versuchen in den verschiedensten Richtungen in größerem Maße Verwendung gefunden: das Glykol selber als Gefrierschutzmittel, das Glykoldinitrat als Zusatz zum Nitroglycerin, um dieses schwerkgefrierbar zu machen, und endlich einzelne Äther und organische Ester des Glykols als Lösungsmittel für Celluloseester, unter diesen vor allem der Glykol-monoäthyläther und das Glykol-diacetat. Die Eigenschaften einzelner Verbindungen, soweit sie für ihre technische Verwendung Bedeutung haben, werden im folgenden kurz beschrieben.

Äthylenchlorid.

Äthylenchlorid⁴¹⁾, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, (Kp. 83,5°, F —36°, $D_{40}^{20} = 1,2569$), ist eine dem Tetrachlorkohlenstoff ähnliche Flüssigkeit, die gleich diesem gutes Lösevermögen für die verschiedensten Stoffe, wie Öle, Fette, Wachse, zeigt. Vorteilhaft ist die geringe Dichte gegenüber anderen Chlorkohlenwasserstoffen für den Verbraucher, denn dieser erhält je Tonne Lösungsmittel 790 l Äthylenchlorid gegenüber 680 l Trichloräthylen bzw. 630 l Tetrachlorkohlenstoff. Im November 1926 wurde das Produkt zu 6 c/lb (= RM. 0,56/kg) bei Bezug in Tankwagen durch die C. u. C. geliefert⁴²⁾.

Beim Kochen mit Wasser in Eisenapparaturen besitzt es etwa die gleiche Beständigkeit gegen Verseifung wie Trichloräthylen und Propylenchlorid.

Zwei Nachteile des Äthylenchlorids sind zu nennen. Erstens ist es zwar als Flüssigkeit nicht leicht zu entzünden und die Flamme bei kleinen Mengen ohne Mühe, z. B. durch geringes Blasen, zum Verlöschen zu bringen. Auch liegt nach Angabe der C. u. C. die untere Explosionsgrenze von Äthylenchlorid in Luft bei etwa 6% gegenüber etwa 1,4% bei Benzol, Benzin und ähnlichen Lösungsmitteln, so daß die Feuergefahr stark vermindert ist. Immerhin ist sie nicht ganz ausgeschaltet. Zweitens wirkt sein Dampf ebenso wie der der übrigen ihm verwandten Chlorderivate des Methans und Äthans narkotisch⁴³⁾. Wohl aus diesen Gründen hat das Äthylenchlorid nicht die Einführung gefunden, die man auf Grund seiner übrigen Eigenschaften erhoffte.

Propylenchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ (Kp. 38°, $D_{14}^{20} = 1,1656$), verhält sich unter den angegebenen Bedingungen ganz entsprechend wie Äthylenchlorid.

Glykol⁴⁴⁾ (Kp. 197,2°, F —17,4 bis —11,5°, $D_{40}^{20} = 1,1132$). Auf die mannigfache Brauchbarkeit des Glykols hat man seinerzeit die größten Hoffnungen gesetzt und für die verschiedensten Zwecke, meist in Anlehnung an die Verwendung von Glycerin, Patente angemeldet. Ich nenne nur beispielsweise folgende Verwendungen: Weichmachen von Textilwaren und dergleichen⁴⁵⁾; Enthärten von Holz⁴⁶⁾; Reinigen gebrauchter Papiergewebe⁴⁷⁾; Herstellung von Vervielfältigungs- und Druckerwalzen⁴⁸⁾; Herstellung von Druck- und Stempel-

³³⁾ Bodforss, S. 61.

³⁴⁾ I. G., Franz. Pat. 610 282 (30. 1. 1926).

³⁵⁾ Davidson (C. u. C.), Amer. Pat. 1 614 883 (7. 2. 1924); Äther des Propylenglykols: Amer. Pat. 1 633 927 (20. 7. 1925).

³⁶⁾ Kurt H. Meyer, D. R. P. 332 677. Rodebusch (U. S. Industrial Alcohol Co.), Amer. Pat. 1 430 324 (8. 5. 1919).

³⁷⁾ C. u. C., Amer. Pat. 1 534 752 (21. 5. 1920).

³⁸⁾ Wurtz: „Über die Glykole oder zweiatomigen Alkohole.“ Übersetzt von M. u. A. Ladenburg, Leipzig, 1909, S. 83.

³⁹⁾ Besonders glatt vollzieht sich die Anlagerung in Gegenwart von etwas Ferrichlorid (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 45 [1929]).

⁴⁰⁾ Knorr, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 909 [1897].

⁴¹⁾ G. O. Curme, Chem. metallurg. Engin. 25, 999 [1921].

⁴²⁾ Kileffer, Ind. Engin. Chem. 19, 636 [1927].

⁴³⁾ Chem. Ztrbl. 1921, I, 583; Chem.-Ztg. 44, 780 [1920].

⁴⁴⁾ Physikalische Eigenschaften: Taylor u. Rinkensbach, Ind. Engin. Chem. 18, 676 [1926]. Verwendung: G. O. Curme u. Young, Chem. metallurg. Engin. 28, 169 [1923].

⁴⁵⁾ D. R. P. 305 192.

⁴⁶⁾ D. R. P. 379 978 und andere.

⁴⁷⁾ D. R. P. 305 427, 306 000.

⁴⁸⁾ Anm. G. 45 100.

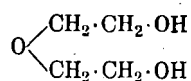
farben⁴⁹⁾; Stahlhärtbad⁵⁰⁾; Verfilzen von Fasern⁵¹⁾; Veresterung freier Fettsäuren⁵²⁾; Zusatz zu Fruchtsäften in der Kosmetik an Stelle von Glycerin usw.

Bisher hat sich jedoch nur ein einziger Verwendungszweck für das Glykol, abgesehen von der Benutzung als synthetisches Rohmaterial, als wirklich lohnend erwiesen, nämlich als Mittel zum Frostbeständigmachen von Wasser, insbesondere für Autokühler. Diese Verwendung geht zurück auf ein Amer. Pat. von Hibbert⁵³⁾, das später offenbar von der C. u. C. übernommen wurde. Im Jahre 1926 hat die C. u. C. das Glykol unter dem Namen „Prestone“ als Gefrierschutzmittel in den Handel gebracht und in einem ausführlichen Merkblatt die Anwendung desselben sowie seine Vorzüge von Glycerin und Alkohol erläutert. Glykol bewirkt von den drei Mitteln bei Anwendung der verhältnismäßig geringsten Menge die größte Senkung des Gefrierpunktes des Wassers. Um z. B. eine erst bei -25° erstarrende Lösung herzustellen, muß dieselbe 40% Glykol oder 47% Alkohol oder 49% Glycerin enthalten. Gegenüber Alkohol hat Glykol ferner den Vorteil, daß es beim Kochen der Lösung nicht verdampft und daß es die Lackierung des Autos nicht angreift, gegenüber Glycerin, daß seine Lösung eine geringere Viscosität besitzt und daß es, falls das Wasser aus der Lösung verdampft sein sollte, unter Atmosphärendruck unzersetzt siedet. Gewisse Nachteile scheinen darin zu liegen, daß das Glykol etwas erweichend auf Gummi wirkt und daß es ferner, scheinend leichter als Alkohol, durch feinste Poren in Metallblechen dringt⁵⁴⁾. Inzwischen hat auch die I. G. Glykol in Deutschland als Gefrierschutzmittel unter dem Namen „Glysanthin“ in den Handel gebracht⁵⁵⁾.

Polyglykole⁵⁶⁾.

Während Glykol sich in seinen Eigenschaften dem Grade nach beträchtlich vom Glycerin unterscheidet, z. B. viel geringere Viscosität besitzt und immerhin so flüchtig ist, daß es für lagerbeständige Imprägnierung von Textilien ungeeignet ist, sind die Polyglykole dem Glycerin ähnlicher.

1927 hat die C. u. C. Diäthylenglykol⁵⁷⁾



(Kp. 245°) in den Handel gebracht und empfohlen als Lösungsmittel für Nitrocellulose (auch der Monoäthyläther ist geeignet), zur Herstellung von Sprengstoff (Dinitro-diäthylenglykol), als Ersatz für Glycerin, insbesondere, wo es auf hohe Hygroskopizität ankommt, für Druckfarben und Tinten, als Rohmaterial für Synthesen, z. B. synthetische Harze.

Glykoläther⁵⁸⁾.

Die zunächst auf Brauchbarkeit als Lösungsmittel untersuchten Acetate des Glykols hatten einen zu hohen Siedepunkt und befriedigten auch in ihren sonstigen Eigenschaften nicht vollständig. Nun löst bekanntlich ein Gemisch von Äther und Alkohol viel besser als jede Komponente allein Nitrocellulose. So kam man darauf, eine Reihe von Verbindungen darzustellen, die zwei

Radikale in einem Molekül vereinigen, z. B. Verbindungen, die eine Alkohol- und eine Estergruppe enthalten, ferner Ätheralkohole, Ketonalkohole⁵⁹⁾.

Von diesen hat sich besonders der Glykol-monoäthyläther, der Äther- und Alkoholgruppe in sich vereinigt, als vorzügliches Lösungsmittel mit geeignetem Siedepunkt (135°) und daher rascher Verdunstung erwiesen. Über die Verwendung der Verbindung als Lösungsmittel für Nitrocellulose bestehen in U. S. A. verschiedene Patente⁶⁰⁾. Ferner hat die I. G. eine entsprechende Anmeldung über die Verwendung von Glykolmonoäthern als Lösungsmittel eingereicht.

1927 wurde der Glykolmonoäthyläther von der C. u. C. unter dem Namen „Cellosolve“ in den Handel gebracht. Ferner sind eine ganze Reihe von Mono- und Di-Äthern des Äthylen- und Propylenglykols dargestellt und auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden. Es sind farblose, bewegliche Flüssigkeiten mit schwachem Geruch. Über Di-Äther sowie die entsprechenden Äther-, Ester- usw.-verbindungen ist zu sagen, daß sie von den Mono-Äthern in ihrer Eignung als Lösungsmittel in mancher Hinsicht übertroffen werden. Letztere haben schnell einen großen Verbrauch in der Celluloselackindustrie gefunden⁶¹⁾.

Auch die I. G. bringt seit 1927 solche Äther auf den Markt, auch acylierte, nämlich: Glykol-monomethyläther („Methylglykol“), Glykol-monoäthyläther („Äthylglykol“), Glykol-monobutyläther, Methyl-glykolacetat, Äthyl-glykolacetat usw.⁶²⁾.

Auch Äther des Diäthylen-glykols sind untersucht worden. Seit 1928 liefert die C. u. C. Diäthylen-glykol-monoäthyläther („Carbitol“, Kp. 186°) und Diäthylen-glykol-monobutyläther („Butylcarbitol“, Kp. 222°) als Lösungs- und Weichmachungsmittel mit schwächerer Lösewirkung und sehr langsamer Verdunstung.

Glykolester.

Die meistverwendeten rein organischen Ester des Glykols sind das Mono- und insbesondere Diacetat.

Glykoldiacetat⁶³⁾ (Kp. 186°) ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Nitro- und Acetylcellulose; allerdings liegt der Siedepunkt etwas hoch. In Amerika hat es weite Verwendung in der Lackindustrie gefunden. Es bestehen Patente für seine Verwendung als Lösungsmittel für Celluloseacetat⁶⁴⁾, für Glyptallacke⁶⁵⁾, zur Herstellung von Hornmassen aus Eiweißstoffen⁶⁶⁾.

Glykolmonoacetat (Kp. 181°) ist ein ziemlich gutes Lösungsmittel. Es wird von der I. G. hergestellt. Man hat es als Lösungsmittel für Lacke aus Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten vorgeschlagen⁶⁷⁾.

Auch Phthalsäureester des Glykols haben technische Verwendung gefunden⁶⁸⁾.

Glykol-dinitrat.

Glykol-dinitrat besitzt den besonderen Vorzug, Nitroglycerin schwer gefrierbar zu machen, wenn man es

⁵⁹⁾ Keyes, Ind. Engin. Chem. 17, 1120 [1925].

⁶⁰⁾ Shipley u. Given (Atlas Powder Comp.), Amer. Pat. 1 533 516 (24. 6. 1924), 1 618 481 (18. 4. 1925), 1 618 483/84 (18. 4. 1925). Davidson (C. u. C.), Amer. Pat. 1 614 883 (7. 2. 1924), 1 633 927 (20. 7. 1925), 1 644 417/20 (3. 6. 1924).

⁶¹⁾ Reid u. Hofmann, Ind. Engin. Chem. 20, 497 [1928].

⁶²⁾ Siehe die Werbeschrift „Lösungsmittel“ der I. G., ferner Noll, Chem.-Ztg. 51, 546 [1927].

⁶³⁾ Taylor u. Rinkenbach, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1305 [1926]. ⁶⁴⁾ Young, Amer. Pat. 1 522 852 (1. 4. 1923).

⁶⁵⁾ British Houston Co., Franz. Pat. 235 595 (13. 6. 1925).

⁶⁶⁾ Schmidt, Franz. Pat. 240 174 (18. 9. 1925).

⁶⁷⁾ B. A. S. F., D. R. P. 403 645 (25. 8. 1922).

⁶⁸⁾ Noll, Chem.-Ztg. 51, 567 [1927].

⁴⁹⁾ D. R. P. 309 911.

⁵⁰⁾ D. R. P. 316 800.

⁵¹⁾ D. R. P. 307 791.

⁵²⁾ D. R. P. 315 222 und andere.

⁵³⁾ Amer. Pat. 1 213 368 (10. 1. 1916), deckt auch Polyglykole.

⁵⁴⁾ D. B. Keyes, Ind. Engin. Chem. 19, 1119 [1927]; dort auch weitere Literatur über Gefrierschutzmittel.

⁵⁵⁾ Merkblatt der I. G.; ferner z. B. V.D.I.-Nachrichten vom 14. 11. 1928, S. 5; Chem.-Ztg. 52, 905 [1928].

⁵⁶⁾ Davidson, Ind. Engin. Chem. 18, 670 [1926].

⁵⁷⁾ Rinkenbach, ebenda 19, 474 [1927].

⁵⁸⁾ Davidson, ebenda 18, 669 [1926].

diesem in gewisser Menge zugesetzt⁶⁹). Naoum⁷⁰) hat ferner vor einigen Jahren darauf hingewiesen, daß das Glykoldinitrat einen idealen Zerfall zu Stickstoff, Wasser und Kohlendioxyd zeigt. Trotzdem wurde selbst zu einer Zeit, als der Preis des Glykols noch unter dem des Glycerins lag, die Verwendung von Glykoldinitrat von deutschen und Schweizer Sprengstoffwerken abgelehnt mit der Begründung, die physiologischen Wirkungen dieser Verbindung⁷¹) seien infolge der höheren Flüchtigkeit noch übler als die des Glycerintrinitrats, so daß hieran die Verarbeitung scheitere. Auch besitze man bereits zufriedenstellende Stoffe, z. B. Nitro-polyglycerine, um Frostsicherheit des Dynamits zu erreichen.

Den Mut und das Geschick, diese Schwierigkeit der physiologischen Wirkung zu überwinden, hat offenbar das Ausland. Rinkenbach hat die chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften des Glykoldinitrats genauer untersucht und ferner nähere Angaben über die Verwendung der Verbindung in der Dynamitfabrikation gemacht⁷²). Der Gefrierpunkt von Glykoldinitrat liegt bei -23° , der von Glycerintrinitrat bei $+13^{\circ}$. 25% Glykoldinitrat im Nitroglycerin genügen, um die Mischung für jede Winterkälte genügend frostbeständig zu machen.

Inzwischen soll die Verwendung von Glykoldinitrat als Zusatz zu Dynamit in U. S. A. beträchtlichen Umfang angenommen haben. Nach Stettbacher, auf dessen Bericht über die Verwendung von Glykoldinitrat im übrigen verwiesen sei⁷³), sollen in England und Amerika nur noch schwer gefrierbare Dynamite aus direkt nitrierten Glycerin-Glykol-Mischungen hergestellt werden, und auch in Frankreich stellt man das Glykoldinitrat bereits an vielen Orten her. Bis Mitte 1927 hat das Bureau of Mines in U. S. A. bereits 25 Glykoldinitrat enthaltende Sprengstoffe für Kohlenbergwerke zugelassen.

Der amerikanische Verbrauch von Glykol zur Herstellung von frostbeständigen Dynamiten wird für 1927 auf 4000 t geschätzt⁷⁴). Ob ferner Diäthylenglykol-Dinitrat⁷⁵) Bedeutung in der Sprengstofftechnik erlangen

⁶⁹) Ältere Literatur siehe Brooks, Chem. metallurg. Engin. 22, 629 [1920].

⁷⁰) Ztschr. angew. Chem. 35, 465 [1922].

⁷¹) Vgl. Döllken, Münch. med. Wchschr. 1928, 294.

⁷²) Ind. Engin. Chem. 18, 1195 [1926]; Chem. metallurg. Engin. 34, 296 [1927].

⁷³) Fortschrittsberichte d. Chem.-Ztg. 53, 13/14, ferner S. 1 u. 12 [1929].

⁷⁴) Chemische Ind. 1928, 1263.

⁷⁵) W. Rinkenbach, Ind. Engin. Chem. 19, 925 [1927].

wird, bleibt abzuwarten. In den neuesten Inseraten der C. u. C. wird dieser Zweck nicht mehr genannt.

Äthanol-amine.

Das Gemisch dieser Basen, enthaltend 0–5% Mono-, 20–25% Di- und 70–75% Tri-Äthanolamin, wird seit kurzem von der C. u. C. in den Handel gebracht. Es ist eine viscose, fast farblose, stark basische Flüssigkeit von schwachem ammoniakalischen Geruch, mischbar mit Wasser. Mit Fettsäuren verbinden die Basen sich zu Seifen mit guter Emulgierungsfähigkeit. Die zweckmäßige technische Anwendung muß sich erst noch herausstellen.

Wirtschaftliches.

Die Frage, ob die gesteigerte Produktion von Glykol, insbesondere in Amerika, für das Fallen der Glycerinpreise verantwortlich zu machen sei, ist wiederholt in Zeitungen und Zeitschriften in bejahendem Sinne beantwortet worden⁷⁶).

Bei rein zeitlicher Betrachtung scheinen die Tatsachen diese Ansicht zu rechtfertigen. In den Jahren 1925 und 1926 stieg der Preis des reinen Glycerins⁷⁷) bis auf nahezu 2,50 M. je Kilogramm. 1926 begann die amerikanische Glykolproduktion mit 2250 t und steigerte sich angeblich 1927 auf etwa 15 000 t, während im gleichen Zeitraum die Glycerinpreise ständig und 1928 bis unter 0,90 M. heruntergingen. Es liegt an sich nahe, hier einen Zusammenhang anzunehmen.

Andererseits hat sich der Preis des Glykols bis heute auf etwa 2,— M. bei einem angeblichen Einstandspreis von 1,20 bis 1,30 M. je Kilogramm gehalten. Dieser Preis ist so hoch über dem Glycerinpreis, und die Menge an Glykol im Vergleich mit der Weltproduktion (weit über 100 000 t⁷⁸)) so verhältnismäßig klein, daß, von dieser Seite gesehen, der außerordentliche Preissturz nicht begründet erscheint. Man möchte also annehmen, daß die damalige Steigerung des Glycerinpreises eine künstliche war, hauptsächlich wohl zurückzuführen auf die derzeitige amerikanische Propaganda für die Verwendung von Glycerin als Gefrierschutzmittel für Autokühler und die entsprechenden spekulativen Käufe, sowie die dadurch gesteigerte Produktion. Der darauffolgende Preissturz des Glycerins erscheint in diesem Licht als eine natürliche Regulierung zwischen Angebot und Nachfrage. [A. 42.]

⁷⁶) Z. B. Chemische Ind. 1928, 625; Fortschrittsberichte d. Chem.-Ztg., I. c.

⁷⁷) Z. B. Chemische Ind., I. c.

⁷⁸) Produktion 1925 allein in U. S. A. 45 000 t Rohglycerin (80%ig); Chemische Ind. 1927, 956, Anm. 4.

Über die Cellulosexanthogenessigsäure.

Von TADASHI NAKASHIMA.

Institute of physical and chemical research, Tokyo-Komagome.

(Eingeg. 1. März 1929.)

Wird äthylxanthogensaures Kalium mit dem Äthylester der Monochloressigsäure behandelt, so erhält man den Äthylester der Äthylxanthogenessigsäure¹). Eine ähnliche Reaktion mit Viscose wurde neulich von Lilienfeld²) patentiert.

Der Verfasser hat früher mit anderen gefunden, daß man aus der Viscose mit höheren Fettsäurechloriden nur die Fettsäureester der Cellulose, aber kein Um-

setzungsprodukt des Natriums der Xanthogensäure erzielt. Seitdem hat Verfasser die Reaktion der Viscose mit Monochloressigsäure studiert.

Viscose wurde mit verdünnter Essigsäure behandelt, um die Nebenprodukte zu zersetzen und zu neutralisieren, darauf wurde das Natriumsalz der Monochloressigsäure zugesetzt. Die Reaktion schreitet langsam fort, dabei wird die Lösung zuerst hellgrünlich, durchsichtig und dünnflüssig, beim weiteren Fortschreiten wiederum dicker, um sich zuletzt in Gallert zu verwandeln.

Das erzielte Produkt ist in Wasser löslich und wird aus der Lösung mit Alkohol oder Salzlösung gefällt. Der

¹) C. O. Cech u. Steiner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 8, 902 [1875]. E. Biilmann, Liebigs Ann. 339, 355 [1905].

²) Engl. Pat. 231, 800, 1924.

³) G. Kita, I. Sakurada u. T. Nakashima, Journ. Cell. Institut, Tokyo, 2, 8 [1927].