

## Neuere großtechnische Entwicklung der aliphatischen Chemie<sup>1)</sup>

*Von Dir. Dr. O. BAYER, Leverkusen, I. G. Werk*

Die Chemie des Steinkohlenteers baut sich auf den mengenmäßig begrenzten Aromaten wie Benzol, Phenol, Naphthalin, Anthracen usw. auf. Sie ist eine ausgesprochene Veredlungschemie und wandelt diese „Nebenprodukte“ vorwiegend in Farben und Pharmazeutika um, die, gemessen an dem riesigen Bedarf an aliphatischen Gebrauchsgütern, wie Benzin, Kautschuk, Kunstseide, Seifen, Lösungsmittel usw., immer verhältnismäßig kleine Spezialprodukte bleiben werden. Die aliphatische Chemie hingegen ist berufen, die großen Bedarfsprodukte aus vorhandenen Naturstoffen zu veredeln bzw. von Grund auf zu synthetisieren.

Die großtechnische Entwicklung der aliphatischen Verbindungen hat eigentlich erst nach dem Weltkriege begonnen; sie ist in einem ungewöhnlichen Ausmaß vor sich gegangen und ist auf dem besten Wege, nicht nur die Chemie des Steinkohlenteers, die sie an Bedeutung schon weit hinter sich gelassen hat, sondern auch die Erzeugnisse der anorganischen Großindustrie sowohl im Mengenumsatz als auch ihrem Werte nach zu überflügeln.

An Gründen für den späten Einsatz der großtechnischen Entwicklung der Aliphaten fehlt es nicht. Hemmend hat zweifellos bereits der Name Paraffin gewirkt, so daß selbst definierte Körper wie Äthylen und Acetylen lange Jahre von den organischen Chemikern gemieden wurden. Andererseits war es erheblich einfacher, mit den in ihren Reaktionen schon weitgehend erschlossenen aromatischen Verbindungen zu arbeiten. Dazu kam für die deutsche chemische Industrie die Tatsache, daß die Nebenprodukte des Steinkohlenteins volkswirtschaftlich gegeben waren, während z. B. die Russen, die Erdöl und Erdgase als nationale Rohstoffquellen besaßen, vor dem Weltkriege ihre chemischen Anstrengungen in erster Linie auf die Erschließung der aliphatischen Verbindungen richteten. Und in Amerika stand die organisch-chemische Industrie noch so in den Kinderschuhen, daß alle Probleme des Petroleums für sie ausschließlich brennstofftechnischer Art waren. Dann aber setzte nach dem Weltkriege in den Jahren 1920—1925 eine stürmische Entwicklung der Veredlungsschemie des Erdöls ein, begünstigt vor allem durch die Entwicklung der modernen Katalyse und die deutschen Arbeiten über die Methanol- und Benzinsynthesen. Letztere wiederum hatte unmittelbar die Verfeinerung des Crackprozesses zur Folge.

Folgende Faktoren waren für die Entwicklung der technisch-alphatischen Chemie maßgebend: Einmal waren es die fast wertlosen Naturprodukte, wie Kohle, Methan, Erdöl, Paraffin, Kohlenoxyd, Wasserstoff und auch die in fast unerschöpflichen Mengen jährlich immer wieder neu hinzuwachsenden Kohlenhydrate, der daraus hergestellte Alkohol insbes. und nicht zuletzt das bei der Alkali-Elektrolyse anfallende Chlor, die zu einer chemischen Verwendung drängten und auch als billigste Rohstoffe zu einer Veredlung einluden. Zum anderen waren es die großen Bedürfnisse der Industrie und des täglichen Bedarfs, die gebieterisch bestimmte Stoffe, die die Natur nicht oder nur in untergeordnetem Maße lieferte, billiger und in größeren Mengen forderten, wie Methanol, Formaldehyd, Essigsäure, Lösungsmittel, Kunststoffe, Kautschuk, Treibstoffe, verbesserte Seifen usw.

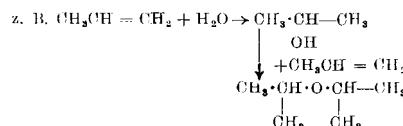
Der Aufbau der aliphatischen Industrie setzte verständlicherweise zunächst nicht bei der Kohle direkt, sondern beim Erdöl und beim  $\text{CO} + \text{H}_2$ , ein.

Vielleicht einer der ersten, der an eine weitest gehende Veredlung des Erdöls heranging, war *Fritz Hofmann*, der bereits in den Jahren 1911—1912 in den hydroaromatischen Bestandteilen des Baku- und rumänischen Petroleums eine billige und ergiebige Quelle für Butadiene sah. Er wollte hier in größerem Ausmaße einen interessanten Crackprozeß ver-

wirklichen, der im Laboratorium unter gewissen Bedingungen erlaubt, das Cyclohexen praktisch quantitativ in Butadien und Äthylen zu spalten. Der Weltkrieg jedoch brachte dieses Projekt zum Scheitern. Dann waren es wohl die Amerikaner, die nach dem Weltkrieg in größerem Ausmaß auf einem uns heute ziemlich plump anmutenden Wege, nämlich durch Chlorierung von Benzin en und Umsetzung dieser Chlorprodukte mit Natriumacetat, esterartige Lösungsmittel herstellten. Inzwischen war in Deutschland, fußend auf den technischen Erfahrungen der Ammoniaksynthese, die großtechnische Durchführung der Methanalsynthese gelungen. Die sog. Kohleverflüssigung folgte unmittelbar nach.

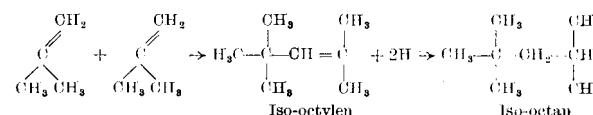
Der riesig anwachsende Bedarf an leicht siedenden Motor-treibstoffen verlangte in den Ölländern gebieterisch andere Methoden als die seither durchgeführte Aluminiumchlorid- oder thermische Crackung des Erdöls. Zu diesem Zeitpunkt, etwa um die Jahre 1926—1930, setzte dann jene großartige Chemie der Umwandlungsprodukte des Erdöls und später die des synthetischen Benzins und seiner Nebenprodukte ein. Die hydrierende Crackung des Erdöls liefert eine Fülle von niedrig siedenden bzw. gasförmigen gesättigten und ungesättigten aliphatischen Verbindungen, die auf Grund ihres chemisch definierten Charakters, durch ihren ungesättigten Zustand und ihren niedrigen Preis zu einer chemischen Umwandlung einluden.

Wir sehen nun, wie man inzwischen gelernt hat, nicht zuletzt auch durch die Heranziehung des Borfluorids als Katalysator, durch Anlagerung von Wasser aus den ungesättigten Verbindungen Alkohole zu machen, Äther herzustellen, durch

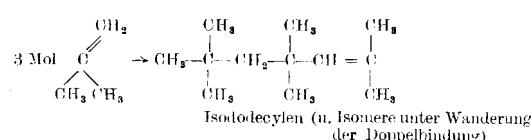


Anlagerung an Säuren, wie Essig- und Phthalsäuren, direkt zu den Estern zu kommen, und wie man weiter durch Polymerisieren der ungesättigten Verbindungen, vornehmlich über Phosphorsäurekontakte, zu Benzinen und Schnierölen gelangen kann.

Ein sehr instruktives Beispiel hierfür bietet die Polymerisation des Isobutylens, das man in außerordentlich großen Mengen aus den Crackgasen herausholen oder auch durch  $H_2O$ -Abspaltung aus dem bei der  $CO-H_2$ -Synthese herstellbaren Isobutylalkohol gewinnen kann. Das Isobutyle-



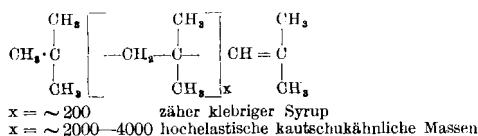
lässt sich sehr leicht zum Isooctylen dimerisieren, einem Kohlenwasserstoff, der hydriert als Isooctan heute in der ganzen Welt als Standard des hochklopfesten Benzin angesehen wird. Er ist einer der klopffestesten Treibstoffe, die wir überhaupt kennen. Treibt man die Polymerisation des Isobutylens mit sauren Katalysatoren noch weiter, so kommt man zum Isododecylen und Isohexadecylen usw.



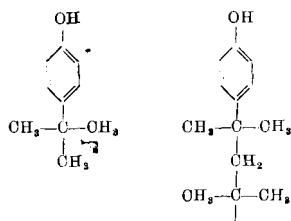
Man erhält schließlich unter gewissen Voraussetzungen sirupartige Kolenwasserstoffe von Schmierölcharakter, und wenn man die Polymerisation unter sehr milden Bedingungen vorrinnt, kommt man zu hochmolekularen Paraffinen mit

<sup>1)</sup> Vorgetragen auf der Vortragsveranstaltung des VDCh in Dresden am 5. April 1941.

einem Mol.-Gew. bis zu 200000—300000, die, obgleich sie gesättigt sind, ähnlich Kautschuk hochelastische Eigenschaften aufweisen.

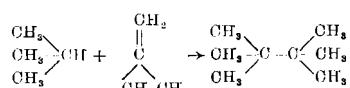


Die Chemie des Isobutylen ist direkt ein Schulbeispiel dafür, um zu zeigen, in welche Gebiete die chemische Veredlung der aliphatischen Verbindungen überhaupt hineinführt. Durch Anlagerung von Isobutylein oder des daraus hergestellten Isooctyleins an Phenol erhält man p-Isobutyl- bzw. p-Isooctyl-phenol, Körper, die nach der Formaldehydkonden-



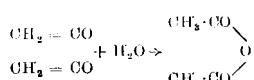
sation in öllösliche und lichtechte Lackharze übergehen (Bekazite).

Auch in der aliphatischen Reihe ist das tert. C-Atom, oder, besser gesagt, das am tert. C-Atom haftende H-Atom, durch eine besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Ähnlich wie in der aromatischen Reihe lässt es sich bereits bei gew. Temperatur bei Gegenwart von ~ 90%iger  $H_2SO_4$  mit Olefinen alkylieren: z. B.

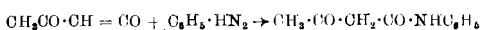


ebenfalls ein interessanter Weg zur Herstellung hochklopffester Treibstoffe.

Die Chemie des Propylens, das man sehr leicht durch katalytische Dehydrierung des Propan erhalten kann, hat eine ähnlich interessante Entwicklung genommen. Technisch wichtig geworden ist z. B. der daraus durch katalytische Wasseranlagerung erhältliche Isopropylalkohol und der Diisopropyläthier; letzterer ebenfalls interessant als hochklopffester Treibstoff. Isopropylalkohol lässt sich durch Dehydrieren sehr leicht in Aceton überführen, ein Prozeß, der in Amerika durchgeführt wird. Keten ist heute daraus nach dem alten katalytischen Spaltungsprozeß zu einem großtechnischen Produkt geworden. Das Keten lagert spielend Wasser zu Essigsäureanhydrid an und soll so zu einem ungewöhnlich billigen Essigsäureanhydrid führen; ferner kann

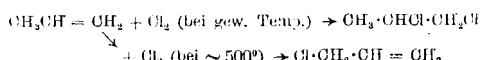


man damit sehr glatt Cellulose acetylieren. Keten dimerisiert sich außerordentlich leicht zum Diketen. Die in der Farbstoffchemie wichtigen Acetessiganilide kann man daraus



bequem durch Anlagerung an Anilin erhalten.

Eine der allerinteressantesten Umwandlungsprozesse des Propylens ist in letzter Zeit sowohl durch die Arbeiten des *Shellkonzerns* als auch die der *I. G. Farbenindustrie A.-G.* bekanntgeworden, nämlich die Chlorierung bei hoher Temperatur.

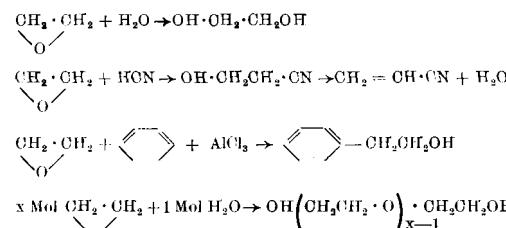


Propylen verhält sich bei niedriger Temperatur Chlor gegenüber wie eine ungesättigte aliphatische Verbindung und führt zum 1,2-Dichlor-propan. Bei höheren Temperaturen (etwa 500°) hingegen nimmt die Doppelbindung des Propylens durchaus aromatischen Charakter an und man erhält in sehr

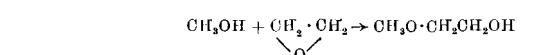
guter Ausbeute das Allylchlorid; eine sehr hübsche aliphatische Parallel zur Chlorierung des Toluols und außerdem ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Glycerinsynthese.

Die Chemie des Äthylens ist von einer ebensolchen Mannigfaltigkeit, aber in ihren Grundlagen schon wesentlich länger bekannt als die Chemie seiner Homologen, zumal auch die Quellen des Äthylens nicht nur aus den Crackgasen fließen, sondern man kann Äthylen ebensogut aus den Kokereigasen als auch aus Sprit gewinnen. Die Polymerisation des Äthylens mit  $\text{AlCl}_3$  führt zu schmierölähnlichen Produkten, die Polymerisation unter extrem hohen Drucken zu Makro-parafinen, durch katalytische Oxydation von Äthylen erhält man das außerordentlich wichtige Äthylenoxyd, das aber heute überall wohl noch zum allergrößten Teil über die Anlagerung von unterchloriger Säure dargestellt wird.

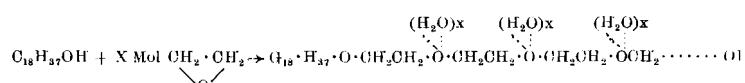
Welch ungeheure Bedeutung das Äthylenoxyd besitzt, sei nur an ganz wenigen Beispielen gezeigt: Einmal findet es als T-Gas, ähnlich wie die Blausäure, Verwendung zum Entseuchen, dann liefert es durch Anlagerung von Wasser-Glykol, durch Anlagerung von Blausäure glatt das Cyan-



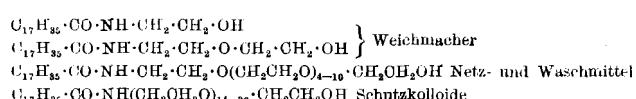
hydrin, das durch Dehydratisierung in Acrylnitril übergeht, das wiederum weiter zu Kunststoffen und Buna N polymerisiert wird; dann kann man das Äthylenoxyd bei Gegenwart von Aluminiumchlorid an Aromaten anlagern. Man erhält so z. B. den in der Riechstoffchemie wichtigen Phenyläthylalkohol. Durch Selbstpolymerisation, d. h. durch fortgesetzte Anlagerung an ein vorgebildetes Molekül Äthylenglykol, erhält man die Polyglykoläther, Verbindungen wachsartiger Beschaffenheit von einem Mol.-Gew. bis zu 150000, an denen Staudinger seine ersten klassischen Untersuchungen über Hochmolekulare angestellt hat. Das Äthylenoxyd lagert sich überall dort an, wo Hydroxyl- oder Aminogruppen, überhaupt bewegliche H-Atome, vorhanden sind, wie z. B. an Cellulose



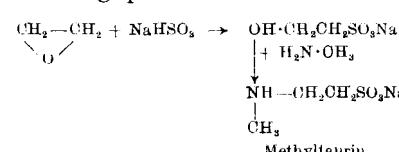
und Alkohole. Je nach den Reaktionsbedingungen kann man die mono-substituierten Glykoläther erhalten, die als Lösungsmittel von Bedeutung sind, oder man kann auch 3, 4, 10, 20 und noch mehr Äthylenoxydmoleküle anlagern. Diese Polyäther haben nun die merkwürdige Eigenschaft, an jeder Äthergruppe Hydratwasser anzulagern. Durch die Häufung der Äthergruppen hat man es daher in der Hand, selbst die unlöslichsten Fettverbindungen elektrisch neutral in Wasserlöslich zu machen. Diese Körperklasse ist in der Chemie der



modernen Textilhilfsmittel zum Teil als Emulgatoren, Netzmittel, Waschmittel und Dispergiernmittel von außerordentlicher Wichtigkeit geworden.



Durch Anlagerung von Bisulfit an Äthylenoxyd erhält man z. B.  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , das Ausgangsmaterial für die verschiedenen Liephonmarken.



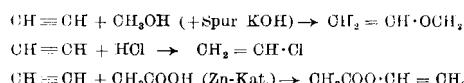
In dieser Aufzählung der wichtigsten Äthylenverbindungen darf das Styrol nicht fehlen, das man heute ebenfalls auf



katalytischen Wege durch Anlagerung von Äthylen an Benzol und katalytische Dehydrierung des so erhaltenen Äthylbenzols darstellt.

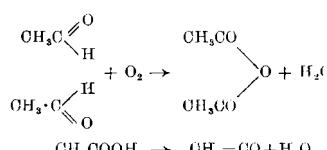
Die Chemie des Acetylens sei nur ganz kurz gestreift, da ja die ausgezeichnete Zusammenfassung von *Nicodemus* in dieser Zeitschrift vorliegt<sup>2)</sup>. Die neueste Entwicklung des Gebietes aber wird zu gegebener Zeit von Herrn Dir. Dr. *Reppé* geschildert werden, dem wir sie im wesentlichen verdanken.

Acetylen wird heute in der ganzen Welt nach dem Calciumcarbidverfahren hergestellt. In den letzten Jahren sind allerdings Versuchsanlagen aufgestellt worden, das Acetylen anlehnend an den alten *Berthelotschen* Prozeß durch Lichtbogencrackung von Methan und seinen höheren Homologen darzustellen und als wertvolles Nebenprodukt den Wasserstoff zu gewinnen. Nach diesen Verfahren, die beide riesige Energiemengen verschlingen, ist das Acetylen heute immer noch ein verhältnismäßig teurer Körper. Die alte klassische Verwendung des Acetylens zu Acetaldehyd-Essigsäure, Crotonaldehyd, die klassisch schönen Arbeiten von *Nieuwland*, die zum Vinylacetylen und zum synthetischen Kautschuk Dupren führten, sind ja bekannt. Vielleicht die billigst darstellbaren und polymerisationsfähigsten Verbindungen überhaupt



sind die durch Anlagerung von Acetylen im alkalischen Medium an Alkohole nach *Reppé* erhältlichen Vinyläther und die bereits vor dem Weltkrieg von *Klatte* hergestellten Vinylchlorid und Vinylacetat, die heute eine große Bedeutung erlangt haben.

Die Chemie der Essigsäure ist ebenfalls so umfassend, daß nur ein Beispiel der neuesten technischen Entwicklung genannt sei, das vielleicht noch nicht allgemein bekannt ist,



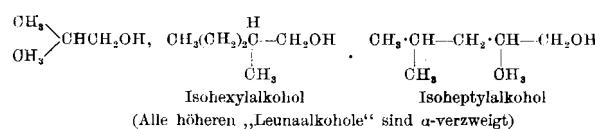
nämlich die direkte Oxydation des Acetaldehyds zu Essigsäureanhydrid und die Dehydratisierung der Essigsäure nach dem *Wacker*-Verfahren bei etwa 700° zu Keten.

Die Chemie des Methans, des stabilsten und für uns billigsten Paraffinkohlenwasserstoffs, befindet sich in langsamer Entwicklung. Technisch wichtig ist die Chlorierung zu  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Chloroform. Außerordentlich interessant ist die *Andrussovsche* Blausäuresynthese durch Verbrennen von  $\text{CH}_4$  oder höheren Homologen mit  $\text{NH}_3 + \text{Luft}$  an Platinnetzen. Die direkte Oxydation des Methans zu Formaldehyd und die thermische Dehydrierung und Kondensation zu Acetylen, Äthylen, ja selbst Benzolhomologen sind zurzeit aktuelle Probleme.

Erwähnt seien noch die Paraffinoxidation mit Luft und  $\text{MnO}_2$ -Katalysatoren zu höheren Fettsäuren, das *Fischer-Tropsch*-Verfahren und die *Pott-Brochesche* Kohleextraktion ursprünglich mit Kresol-Tetralin-Gemischen bei Gegenwart von  $\text{H}$  unter Druck. Ein Charakteristikum des *Fischer-Tropsch*-Verfahrens besteht darin, daß es drucklos verläuft und daß in weit größerem Maße als bei der direkten Druckhydrierung der Braun- und Steinkohle gesättigte und ungesättigte gasförmige Nebenprodukte entstehen, die die gleiche Chemie wie die der vorher gestreiften Crackgase erlauben, und zum anderen, daß höhermolekulare Paraffine, sog. Makroparaffine, mit mehreren 100 C-Atomen in der Kette entstehen.

Für die chemische Synthese ist der Methanol-Herstellungsprozeß zu einem außerordentlich wichtigen ge-

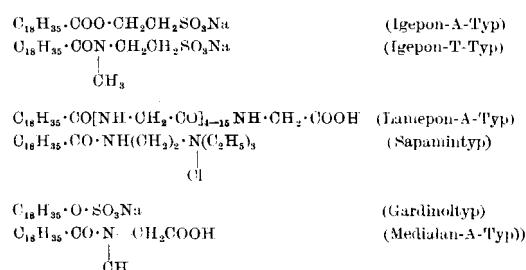
worden. Der aus Methanol durch katalytische Oxydation erhältliche Formaldehyd erlaubt die weitest gehenden Synthesen (Bakelit, Harnstoffharze, Gerbstoffe, Pentaerythrit usw.). Wir haben es auch in der Hand, durch Änderung der Katalysatoren und unter Erhöhung der Reaktionstemperatur aus  $\text{CO} + \text{H}_2$  vornehmlich höhere Alkohole herzustellen,



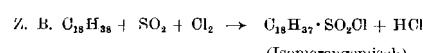
unter denen der primäre Isobutylalkohol vorherrscht. In recht guter Ausbeute entstehen weiter der Isohexyl- und Isoheptylalkohol, die heute in Form ihrer Ester von großem Interesse sind.

Aus  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$  (+  $\text{CH}_3\text{ONa}$  als Katalysator) wird der Ameisensäuremethylester erhalten, der mit  $\text{NH}_3$  in  $\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  und unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Entzug zum Schluß in  $\text{HCN}$  übergeführt wird.

Auf dem Gebiet der Fettstoffe war es vornehmlich der Gedanke, die Seife in ihren Eigenschaften zu verbessern, der dem ganzen Gebiet seinen Auftrieb gab. Im wesentlichsten sind es Derivate, in denen die endständigen Carboxylgruppen der Fettsäuren abgewandelt wurden: Igepon-, Fettalkoholsulfonat- (*Gardinol*), Medialan- (*Lamepon*) und Sapaminotyp. Als Fettalkohole zog man zunächst den im Spermöl natürlich vorkommenden Oleylalkohol heran. Aber gleich-



zeitig wurde die Hydrierung der Fettsäuren zu Fettalkoholen technisch mit Hilfe neuartiger  $\text{Cu}\text{-Cr}$ -Katalysatoren in Angriff genommen. Eine der eigenartigsten Reaktionen, die zu neuen Waschmitteln führt, wurde von *Reed* aufgefunden. *Reed* konnte zeigen, daß aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe durch gleichzeitige Einwirkung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{Cl}$  schon bei 30—50° vorteilhaft unter Belichten glatt ein Isomerenmischung der aliphatischen Sulfochloride liefern.



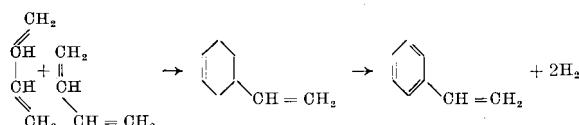
Eine der bedeutendsten Veredlungen von Kohlenhydraten dürfte wohl ihre Überführung in Alkohol sein. Auch hier wieder nur einige Stichproben aus der neuesten Entwicklung. *Dupont* z. B. beherrscht heute den Prozeß, unter einem Druck von über 600 at  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CO}$  glatt zu Propionsäure zu addieren, die zur Herstellung des Cellulose-tripropionats von großer Bedeutung ist. Zum anderen ist der *Lebedew*-Prozeß wichtig, der nachher noch im Speziellen bei den Butadien-Synthesen gestreift wird.

Die Chemie des Äthylalkohols ist in Amerika ein wirtschaftlich restlos durchgeführter Prozeß. Aus den Südstaaten fährt man zurzeit die in überreichen Mengen vorhandene Melasse in Tankschiffen heran, vergärt sie, verarbeitet den Äthylalkohol zu Lösungsmitteln, Acetaldehyd usw. und verkauft die Gärungskohlenäsre zu einem verhältnismäßig hohen Preis als Trockeneis.

Großtechnische Bedeutung auf aliphatischem Gebiet haben weiterhin die Umwandlungen erlangt, die in das hydroaromatische und aromatische Gebiet, also in die direkte Domäne des Steinkohlenteers, hineinführen. Auf die Versuche zur Umwandlung des billigen Methans in Benzolderivate, die wahrscheinlich über das Acetylen führen, wurde schon hingewiesen; aber heute noch zunächst wichtiger sind die freiwillig bei einem entsprechend durchgeführten Crackprozeß

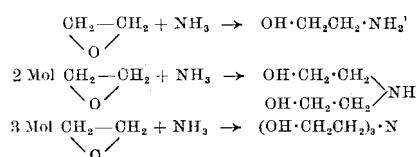
<sup>2)</sup> Vgl. hierzu *Nicodemus*, „Die neuere Entwicklung der Acetylenchemie im Hinblick auf die nationale Rohstoffversorgung, insbes. auf Kautschuk u. Kunststoffe“, diese Ztschr. 49, 787 [1936].

der Olefingase eintretenden Diensynthesen. So bringt die

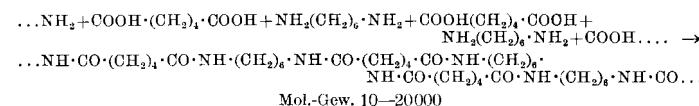


Standard-Oil ein Styrol auf den Markt, das möglicherweise intermediär durch Dimerisation von 2 Mol Butadien und anschließende Dehydrierung entstanden ist. Ebenso ist durch die Presse eine Notiz gegangen, daß Amerika daran geht, das für die Sprengstoffherstellung so wichtige Toluol aus den Crackgasen zu synthetisieren durch katalytische Cyclosierung von n-Heptan aus Benzinen.

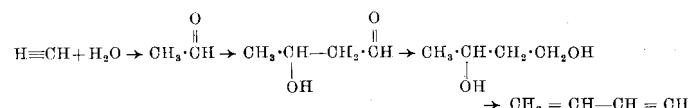
Technisch von ebenfalls großer Bedeutung sind fernerhin die Herstellung von Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin durch katalytische Umsetzung von Ammoniak mit Methylalkohol und nicht zuletzt die Alkanolamine, die man aus Äthylenoxyd + Ammoniak erhält und die in der Seifen- und Textilhilfsmittelindustrie von Wichtigkeit sind.



Nicht unerwähnt sollen die kautschukähnlichen Perdurane und Thiokole sein, die man durch Umsetzung z. B. von Äthylchlorid mit  $\text{Na}_2\text{S}_4$  erhält, und die neuen Carothers-schen Spinnstoffe, unter denen das aus  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOH}$  erhaltene Polyamid einen sehr wertvollen Vertreter darstellt. Die technische Synthese geht allerdings von der leichter zugänglichen Adipinsäure aus. Das im Handel befindliche Nylon ist das Superpolyamid aus Hexamethylendiamin + Adipinsäure.

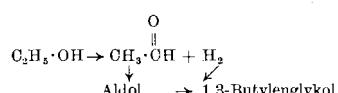


Ein spezielles Problem, von der Verwendungsseite aus gesehen, ist die Darstellung des Butadiens, das gerade für uns heute im Mittelpunkt des Interesses steht. Hier liegt



zunächst der klassische sog. 4-Stufen-Weg vor, den wir heute technisch durchführen und der vom Acetylen ausgeht, ein sauberes total synthetisches Verfahren, das aber die Nachteile der stufenweise durchgeführten Synthese, also des relativ hohen Preises und des Bedarfs an außerordentlich großen Mengen elektrischer Energie hat.

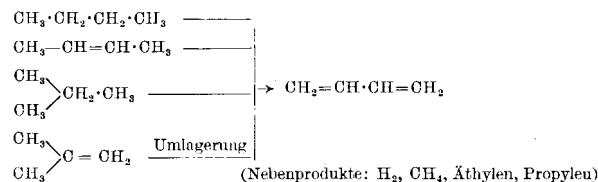
Als zweiter wichtiger Prozeß, der in Rußland ausgeführt wird, ist das Lebedew-Verfahren zu nennen, das direkt vom Äthylalkohol ausgeht, diesen über Bauxitkatalysatoren leitet und Butadien in einer Ausbeute bis zu 30% ergibt. Der Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich das „Eintopf-Verfahren“ des 4-Stufen-Weges. Für uns kommt das Verfahren



nicht in Frage, einmal weil wir als Industriestaat nicht über die nötigen Mengen Alkohol bzw. Kohlenhydrate verfügen; zum anderen, weil die großen Mengen anfallender Nebenprodukte dringend eine Verwendung als Lösungsmittel erheischen, die wiederum andere ebenfalls schon in sich gekoppelte Prozesse stören würde.

Weiterhin sei auf die Hydrierung des Vinylacetylen zu Butadien hingewiesen. Dieser Weg ist technisch nicht ganz einfach, einmal weil es notwendig ist, die Hydrierung des Vinylacetylen bei der sehr reaktionsfähigen Butadienstufe abzustoppen; zum anderen ist die Herausfraktionierung reinsten Butadiens aus dem Hydriergemisch recht schwierig, von anderen Komplikationen ganz zu schweigen.

Ein vierter Weg, der besonders für Länder wie Amerika in Frage kommt, ist die Dehydrierung bzw. Umlagerung und



Dehydrierung der bei den Crackprozessen anfallenden Butane und Butylene. Er dürfte ein außerordentlich billiges Butadien liefern.

Die allgemeine Lage und die Zukunftsentwicklungen auf dem aliphatischen Gebiet stellen sich somit für uns folgendermaßen dar:

Wir in Deutschland sind vorerst noch mangels Kohlenhydraten und größerer Erdölvorkommen ausschließlich auf den synthetischen Weg über Kohlenoxyd und Wasserstoff, Carbid oder Kohle und Wasserstoff angewiesen. Infolgedessen werden die allermeisten dieser Verbindungen bei uns zu einem ganz wesentlich höheren Preis als in den Erdölländern einstehen. Es war daher im Rahmen des Vierjahresplans unser Bestreben, sofern nicht devisenwirtschaftliche und militärische Gesichtspunkte maßgebend waren, in allererster Linie aus diesen aliphatischen Verbindungen möglichst hochveredelte Produkte herzustellen. Die Chance Amerikas auf dem aliphatischen Gebiet ist zurzeit ungeheuer groß; einmal verfügt man drüber über gewaltige Ölreserven und ihre Nebenprodukte, die selbst in reiner Form praktisch nur die Trennungsspesen kosten. Man treibt dort Raubbau größten Ausmaßes. Die derzeitige Situation der amerikanischen aliphatischen Industrie (abgesehen von den Ölprodukten) kann man folgendermaßen schlaglichtartig beleuchten. Jeder chemische Betrieb hat einen großen Energiebedarf, den er z. T. durch die Verfeuerung von Rohöl, das einen Kilopreis von 2—3 Pfg. hat, deckt. Statt dieses Öl nun direkt unter dem Kessel zu verbrennen, macht es vielfach erst einen wilden thermischen Crackprozeß durch, und die dabei anfallenden 10—15% Äthylen, Propylen, Butylengemische und das gleichzeitig in Mengen von 5—15% mit entstehende Butadien werden herausgetrennt. Die große Menge Nebenprodukte, die sonst den Prozeß unwirtschaftlich machen würden, haben ja praktisch noch denselben Heizwert wie das Rohöl und werden über diesen Umweg ihrer ursprünglichen Bestimmung zugeführt.

Zum anderen verfügt man über riesige unbebaute Ackerflächen, auf denen sich bequem stärkeriche Früchte anbauen lassen, so daß man in den nächsten Jahren hofft, sowohl in Nordamerika als auch in den Kolonialländern, einen Sprit zum Preise von etwa 8—9 Pfg. je Kilogramm zur Verfügung zu haben. Und hierin liegt gerade die zukünftige industrielle Chance von Agrarstaaten. Neben dem Sprit spielen heute schon das Gärungsbutanol und Aceton eine gewisse Rolle. Dieser Wettbewerb — hier Erdöl, dort Kohlenhydrate — liegt in nicht mehr allzuweiter Ferne, wenn man bedenkt, daß nach zuverlässigen Schätzungen die Erdölvorräte Amerikas in etwa 20 Jahren erschöpft sein dürften.

Wenn wir nicht bald wieder an alle Güter dieser Welt herangeführt werden, dann laufen wir Gefahr, in Deutschland in der technischen aliphatischen Chemie eine Sonderentwicklung zu gehen, nämlich alle die Stoffe, die lebensnotwendig sind, und die die Natur den anderen Völkern in überreichem Maße beschert hat, auf kostspieligem und kompliziertem Wege synthetisieren zu müssen, während besonders in USA. die besten Köpfe angesetzt sind, das, was jedes Jahr auf natürlichem Wege wieder neu und billig hinzuwächst, zu hochwertigen Produkten zu veredeln.

Diese Darstellung — in einem weitgespannten Rahmen — sollte zeigen, welche stürmische Entwicklung die aliphatische Chemie in den letzten Jahren genommen hat. Immer neue und größere Tore der Erkenntnis öffnen sich und lassen uns ahnen, daß wir erst am Anfang einer neuen und großartigen Entwicklung der organischen Chemie stehen.

Eingeg. 7. Mai 1941. [A 35.]