

## Die Verwertung von niederen aliphatischen Kohlenwasserstoffen \*)

Von Dr.-Ing. C. T. KAUTTER, Röhm & Haus GmbH, Darmstadt

### I. Gewinnung.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe wurden erstmalig in größerem Umfange wohl hergestellt bei der trocknen Destillation der Steinkohle bzw. des Holzes. Das dabei entstehende Methan, Äthan mit geringen Mengen von Äthylen und etwas Propylen wurde zunächst ausschließlich calorisch verwertet. Versuche, die aliphatischen Teile des bei der Verkokung anfallenden Gasgemisches anders als calorisch zu verwerten, scheiterten daran, daß das Gemisch zu komplex und die wertvollen Bestandteile nur in geringen Konzentrationen neben viel Wasserstoff, Kohlenoxyd und Inertgas vorhanden waren. Allein der aromatische Teil der bei der Verkokung anfallenden Kohlenwasserstoffe wird seit vielen Jahren ausgenutzt und hat als Steinkohlenteer die Grundlage für eine ausgedehnte aromatische Industrie gebildet, die in der Hauptsache zu Farbstoffen, pharmazeutischen Produkten, teilweise auch zu Kunststoffen geführt hat. Bei der Steinkohlenverkokung, die man wohl als den ersten in großtechnischem Maßstab durchgeführten Crack- und Polymerisationsprozeß ansehen darf, findet nach ursprünglicher Aufspaltung der Kohle in zweifellos in der Hauptsache aliphatische Kohlenwasserstoffe anschließend eine Aromatisierung, d. h. ein Polymerisationsprozeß statt, bei dem die bekannten Stoffe, wie Benzol, Toluol, Naphthalin usw., gebildet werden. Diese Aromatisierung ist der Grund dafür, daß die Verkokung der Steinkohle bislang als Lieferant von Ausgangsstoffen für eine aliphatische Industrie nicht in Frage kam. Verschiedentlich wurden Versuche unternommen, durch spezielle Temperaturführung der Verkokung, durch Anbohren des Kokskeuhens<sup>1)</sup> in der Mitte und Abziehen eines geeigneten Gases aus dem Bohrschacht im geeigneten Zeitpunkt der Vergarung den Gehalt an Aliphaten zu erhöhen. Es gelang dabei, zu einem „Gasol“ zu kommen, das sich im wesentlichen aus C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen, teils gesättigter, teils ungesättigter Natur zusammensetzt. Derartige Versuche wurden u. a. in größerem Maßstabe auf einer Saarkokerei durchgeführt. Das letzte Wort über diese Anzapfverfahren dürfte wohl noch nicht gesprochen sein. Im Verein mit der immer größere Bedeutung erlangenden Steinkohlenschmelzung dürften solche Verfahren für die Zukunft für unsere Verhältnisse vernünftige Quellen für Kohlenwasserstoffe aliphatischer Natur vorstellen, da diese sozusagen als Nebenprodukt bei der Kokerei mitgewonnen werden können.

Jede Industrie, die Großprodukte schaffen will, benötigt billige Rohstoffe. Dies gilt besonders für die organisch-synthetische Industrie, die bei der starken Veredlung, die sie anstrebt, und bei den vielen Stufen, die häufig nötig sind, bis man zum Endprodukt gelangt, die doppelte, manchmal die dreifache Menge Rohstoff für die Einheit des Fertigprodukts zur Anwendung bringen muß. Von diesem Standpunkt aus gesehen können die zu veredelnden Kohlenwasserstoffe gar nicht billig genug sein. In Ölländern fallen derartige Kohlenwasserstoffe entweder aus Erdgasfeldern oder bei den Raffinierungsprozessen oder, in günstigster Form und größter Menge, bei den modernen Crackprozessen an. In Amerika hat sich so, anfangend in den Jahren nach dem Weltkrieg, eine hervorragende aliphatische Industrie entwickelt, die diese aus dem Erdöl stammenden Stoffe in der mannigfaltigsten Weise verwertet. In Deutschland, als ölarmem Lande, war zunächst eine gleichlaufende Entwicklung nicht möglich. Man griff bei uns vielmehr in den Jahren nach dem Weltkrieg zunächst einmal zum Acetylen, das man aus Calciumcarbid herstellte, das während des Krieges infolge der dringenden Notwendigkeit der Bindung von atmosphärischem Stickstoff ein Großprodukt geworden war. Acetylen schien wegen seiner großen Reaktionsmöglichkeiten ein ungemein günstig zu verwertendes Material zu sein. Betrachtet man das Acetylen allerdings vom Stand-

punkt des Verbrauchs an elektrischer Energie, so scheint der Umweg, den Kohlenstoff zunächst an Kalk zu binden und dann mit Wasser einen Kohlenwasserstoff zu erzeugen, teuer erkaufte. Trotz mancherlei Verbesserungen verbraucht man auch heute noch ungefähr 10—11 kWh/kg Acetylen. Man war zunächst gewillt, diesen hohen Energieverbrauch in Kauf zu nehmen wegen der besseren chemischen Möglichkeiten, die im Acetylen liegen. Über die Bedeutung des Energieverbrauchs war man sich zu damaliger Zeit vielleicht auch nicht voll im klaren. So wurden die bekannten Synthesen von Acetaldehyd, Essigsäure, Aceton, aber auch von Vinylchlorid, Vinylacetat und später Vinyläthern entwickelt. In Amerika ging man für kurze Zeit und bei besonders günstigen Energieverhältnissen denselben Weg. Bald wandte man sich jedoch vom Acetylen ab bei solchen Prozessen, bei denen die chemische Notwendigkeit seiner Verwendung nicht absolut gegeben war, und verlagerte auf Erdölgase, die energetisch erheblich günstiger lagen. Auch für unsere deutschen Verhältnisse dürfte der Einsatz von Acetylen, auf längere Sicht gesehen, nur in solchen Fällen wirklich sinnvoll sein, bei denen es gelingt, den Stoff so in Reaktion zu bringen, daß bei dem Reaktionsprodukt zum mindesten eine Doppelbindung, u. U. auch eine Dreifachbindung erhalten bleibt. Dies gilt für die Herstellung von Vinylchlorid oder für die Vinyläther, die man durch Reaktion von Acetylen mit Methanol, Äthanol oder Butanol in alkalischem Medium erhalten kann. Derartige Produkte können direkt polymerisiert und in wertvolle Kunststoffe bzw. Klebstoffe umgewandelt werden. Die erhalten gebliebene Doppelbindung bringt also dem entstandenen neuen Produkt eine so wertvolle Eigenschaft bei, daß man den Einsatz von Acetylen für solche Zwecke für gerechtfertigt halten kann.

In den vergangenen Jahren sind neuartige Synthesen unter Verwendung von Acetylen ausgearbeitet worden, die zu Produkten führen, in denen die Dreifachbindung des Acetylens erhalten bleibt. Ausgehend wohl von den Arbeiten von Hoffmann<sup>2)</sup>, der während des Weltkriegs Aceton mit Acetylen kondensierte und so endlich zum Methylkautschuk kam, haben Carothers<sup>3)</sup> u. Mitarb. Acetylen mit Acetaldehyd kondensiert zu Methyläthylcarbinol  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ . Aus diesem läßt sich mit Hilfe von Schwefelsäure leicht Wasser abspalten unter Entstehung von Vinylacetylen  $\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Dieses lagert leicht Salzsäure an und bildet das 2-Chlor-1,3-butadien, das sog. Chloropren, das in Amerika als synthetischer Gummi schon vor diesem Kriege eine gewisse Rolle gespielt hat. Es soll damit nicht gesagt werden, daß das Chloropren tatsächlich heute nach diesem Verfahren erzeugt wird, großtechnisch erzeugt man es wohl aus Acetylen direkt, das man mit Hilfe von Kupfer-Katalysatoren zu Monovinylacetylen kondensiert, und an das man dann Salzsäure anlagert. Analog wurden in Deutschland ähnliche Verfahren entwickelt. Es gelingt so, Acetylen mit Hilfe von alkalischen Katalysatoren mit 1 Mol Formaldehyd zu Propargylalkohol zu kondensieren  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ <sup>4)</sup>, mit 2 Mol Formaldehyd zu 1,4-Butin-diol  $\text{HOCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ <sup>5)</sup>, aus dem sich wiederum durch Wasserabspaltung Butadien herstellen läßt. Die energiemäßig ungünstige Butadien-Synthese über Acetaldehyd, Butylenglykol kann man so wenigstens teilweise auf ein Produkt der Methanol-Synthese verlagern, bei dem der Energieverbrauch erheblich kleiner ist. Auch Acrolein läßt sich aus Acetylen und Formaldehyd katalytisch herstellen<sup>6)</sup>.

Es soll nicht bestritten werden, daß das Acetylen für die erwähnten Sonderzwecke, unter denen auch die Herstellung von Vinylacetat aus Acetylen und Essigsäure nicht vergessen werden darf, große Bedeutung besitzt und auch in Zukunft behalten wird. Man muß aber gleichzeitig darauf hinweisen, daß wir in Deutschland einen Sonderweg zu gehen gezwungen waren, der in Zukunft möglichst vermieden werden muß.

\*) Vorgetragen auf einer Gemeinschaftsveranstaltung der Gesellschaft für Mineralölforschung und des VDOh, Bezirksverband Rheinland und Westfalen, im Haus der Technik in Essen am 26. Februar 1942.

<sup>1)</sup> D. B. P. 631788 [1930], 619454 [1933] (C. Still, A. m. b. H.).

<sup>2)</sup> Chemiker-Ztg. 60, 693 [1936].

<sup>3)</sup> Belg. Pat. 429527 [1938] (I. G.).

<sup>4)</sup> Ital. Pat. 375307 [1939] (Degussa).

<sup>5)</sup> Amer. Pat. 1950441 [1931] (Du Pont).

<sup>6)</sup> Schwed. Pat. 99537 [1939] (I. G.).

Andernfalls kann es kommen, daß unsere aliphatische Industrie auf teurem Wege synthetische Produkte herstellen muß, die sich in anderen Ländern durch einfachere, „energieärmere“ Veredelungsprozesse gewinnen lassen. Der Vorsprung Amerikas auf dem Gebiet der aliphatischen Industrie — und diese hat wertmäßig die aromatische längst überflügelt und reicht in ihrer Bedeutung an die anorganische Großindustrie heran — dürfte schwer wieder einzuholen sein. Eine Möglichkeit dafür bieten die verschiedenen Treibstoffsynthesen, die in den letzten 10 Jahren bei uns aufgebaut wurden, unter ihnen besonders die *Fischer-Tropsch*-Synthese, die in den Händen der *Ruhrchemie* zu einem großtechnisch einwandfrei verlaufenden Prozeß geworden ist. Gerade für die Erzeugung von Kohlenwasserstoffen, die für die Weiterverarbeitung besonders geeignet sind, ist die *Fischer-Tropsch*-Synthese günstig, weil bei ihr größere Mengen Olefine anfallen. Es ist klar, daß die Weiterverarbeitung der ungesättigten Stoffe reizvoller ist als die der Paraffine, die von den älteren Chemikern schon deshalb kaum angefaßt wurde, weil sie, wenigstens nach früheren Begriffen, chemisch inert waren. Bei der Verarbeitung von Paraffinen ist man infolgedessen gezwungen, zur Dehydrierung zu greifen, bevor man eine andere als im wesentlichen calorische Verwertung der hierin Fragestehenden Kohlenwasserstoffe durchführen kann. Es handelt sich im wesentlichen um Methan, Äthan, Propan, Butan und Isobutan bzw. bei der *Fischer-Tropsch*-Synthese auch um Äthylen, Propylen,  $\beta$ - und Isobutylen.

Die wertvolleren Olefine entstehen außer bei den Hydrierprozessen besonders noch bei den auf Erdölraffinerien oder Hydrierwerken durchgeführten Crackprozessen. Im allg. ist es dabei so: je niedriger der Druck und je stärker die Aufspaltung je Durchsatz, desto höher der Betrag an Olefinen, den man erreicht. Die höchste Olefin-Ausbeute entsteht so bei dem sog. „Niederdruckdampfphasecrack“. Die älteren, aus der Erdölindustrie bekannten Prozesse der sog. „Druckdestillation“ geben nur wenig Olefine, während der Hochdruckcrackprozeß ein Gas mittleren Olefin-Gehalts ergibt.

## II. Verwertung.

Für die Verwertung der in Deutschland aus diesen Quellen nur allmählich in größerem Maßstab zur Verfügung stehenden Kohlenwasserstoffe gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Möglichkeiten:

1. Die direkte Verwertung. Darunter soll verstanden werden der Einsatz dieser Stoffe für Heizzwecke oder in veredelter Form als Treibstoffe.
2. Die Verwertung für die eigentliche chemische Synthese.

1. Für jedes Treibstoffwerk liegt der Gedanke nahe, die  $C_3$ - und  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe zunächst einmal, soweit dies vom Dampfdruck aus gesehen möglich ist, im Benzin zu lassen. Man hat auch schon daran gedacht und hat dies in Amerika auch durchgeführt, den Überschuß an  $C_3$ - und  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen während der Sommermonate zu stapeln, um sie in den Wintermonaten in erhöhtem Maß dem Benzin zuzusetzen. Man erhält dadurch einen Treibstoff, der auch in der Kälte ein leichtes Anspringen des Motors erlaubt. Bei kaltem Wetter kann man so mit Vorteil bis zu 12% Butan im Benzin belassen. Dies hat allerdings zur Voraussetzung, daß man eine genügend große Stabilisierungsanlage besitzt und scharf fraktionieren kann. Nur dann gelingt es ja, Propan und bis zum gewissen Grade auch Butylen, die an sich im Benzin weniger erwünscht sind, weitgehend zu entfernen. Im allg. gilt, daß um so mehr gesättigte  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe im Benzin verbleiben können, je sorgfältiger man das Material von Butylen und Propan-Propylen befreit.

Eine interessante Verwertung, die zwar nicht unter die Treibstoffgewinnung fällt, aber doch hier mitbehandelt werden soll, weil sie auf Treibstoffwerken und Ölraffinerien ausgeführt wird, hat das flüssige Propan als Extraktionsmittel<sup>7)</sup> gefunden.

In den letzten 10 Jahren hat man sich intensiv damit beschäftigt, Stoffe zu finden, die im Extraktionsverfahren erlauben, die Qualität der Schmieröle zu verbessern. Man strebte an, die wachsartigen Paraffine aus den Schmierölfractionen zu entfernen, um einen niederen Fließpunkt zu bekommen, die asphaltartigen Produkte herauszuholen, um die Kohlenstoff-Abscheidung bei der Raffination zu vermeiden, die hochsiedenden Anteile wenigstens teilweise herauszuholen, um eine evtl. Verkokung des Schmieröls hintanzuhalten, und zum Schluß noch die sog. Naphthensäuren möglichst weit zu entfernen, weil sie u. a. die Ursache sind für eine ungünstige Viscositätskurve der Schmieröle. Das verflüssigte

Propan hat die hervorragende Eigenschaft, Paraffin, Asphalt und Höhsiedendes bei einem Waschprozeß herauszuholen, und zwar getrennt. Auch die Entfernung der Naphthensäuren läßt sich mit Hilfe von flüssigem Propan teilweise durchführen; vollständig allerdings nur durch Nachraffination mit Schwefelsäure. Das flüssige Propan kann diese außerordentlich komplexe Aufgabe deshalb gut erfüllen, weil es relativ leicht bei verschiedenen Temperaturen angewandt werden kann, und weil sich seine Löseeigenschaften bei verschiedenen Temperaturen rasch ändern. Es besitzt mit anderen Worten die Eigenschaften einer ganzen Reihe von Lösungsmitteln und hat sich so neben den anderen Schmierölraffinationsmitteln, wie Furfurol, Dichloräthyläther, Phenol, Benzol-Aceton, hervorragend durchgesetzt. Es ist anzunehmen, daß sich die außerordentlich interessanten Erfahrungen bei der Extraktion von Schmieröl auch noch auf eine Reihe anderer chemischer Trennprozesse übertragen lassen.

Äthan und Methan haben für Treibstoffwerke bis heute lediglich calorischen Wert. Propylen und Butylen dagegen sind für die Treibstoffindustrie selbst bereits zu wertvollen Rohstoffen geworden, durch die überall in den letzten Jahren aufgenommen und für große Leistungen ausgelegten **Polymerisationsanlagen**. Man unterscheidet dabei zwischen der katalytischen Polymerisation, die mit Hilfe von Kontakten, wie Phosphorsäure oder Phosphorperoxyd, bei Temperaturen von etwa 300° das Propylen und Butylen polymerisieren, und die nach evtl. Hydrierung direkt als Benzin eingesetzt werden, und der thermischen Polymerisation, bei der, im Anschluß an einen Crackprozeß von gesättigten Kohlenwasserstoffen, die ungesättigten bei höheren Temperaturen polymerisiert werden. Leider entstehen bei diesen Crackprozessen unter unseren Verhältnissen Benzine mit verhältnismäßig schlechten Oktanzahlen, die insbes. für den Flugbetrieb weniger geeignet sein dürften. Für hochwertige Benzine hat man andere Herstellungsmöglichkeiten gefunden. Man trennt zu diesem Zweck einzelne Olefine, wie Isobutylen oder  $\beta$ -Butylen, scharf ab und polymerisiert sie unter genau kontrollierbaren Bedingungen, also nicht mit thermischen, sondern mit chemischen Mitteln. Man kommt auf diese Weise, ausgehend vom Isobutylen zum Isooktylen<sup>8)</sup>, das sich zu Isooktan aufhydrieren läßt, einem Treibstoff, der bekanntlich Standard geworden ist für die Beurteilung der Klopfestigkeit einer Benzin-Fraktion. Er besitzt, wie man sich ausdrückt, die Oktan-Zahl 100. Isooktan und andere verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe ähnlicher Kohlenstoff-Zahl stellen heute die besten Treibstoffe für Flugmotoren vor. Die entsprechenden Olefine sind zwar für Automotoren auch gut geeignet, sie verlieren jedoch bei den in Flugmotoren vorherrschenden höheren Temperaturen etwas von ihrer Klopfestigkeit. Durch Herstellung geeigneter Produkte, die u. U. auch bis zu 12 Kohlenstoff-Atome enthalten können, kann man durch derartige Polymerisationsverfahren zu Benzinen gelangen, die Oktan-Zahlen bis zu 120 aufweisen. Nachdem man zuerst das besonders geeignete Isobutylen mit Hilfe von etwa 63%iger Schwefelsäure in Diisobutylen und dieses wieder in Isooktan umzuwandeln gelernt hatte, hat man in neuerer Zeit auch gefunden, daß es möglich ist, bei höheren Temperaturen eine Mischpolymerisation von Isobutylen und  $\beta$ -Butylen<sup>9)</sup> durchzuführen. Das nach dem Hydrieren entstehende Produkt ist dem reinen Isooktan fast gleichwertig, ja für manche Zwecke sogar überlegen.

Katalytische Polymerisationsanlagen sind im Bau kostspieliger als thermische von gleicher Kapazität. Von den Katalysatoren hat sich neben Chromoxyd, Vanadiumperoxyd hauptsächlich der Bauxit-Kontakt durchgesetzt. Bei Temperaturen von 520—530° hat man über Bauxit stark aromatische Benzine von hohen Oktan-Zahlen erhalten. Die Bauxit-Kontakte haben auch erlaubt, Isobutan mit Äthylen zu 2,2-Dimethylbutan, dem sog. Neohexan<sup>10)</sup>, umzusetzen, einem Kohlenwasserstoff, der besonders günstig für die Erhöhung der Oktan-Zahl sein soll.

Hat man so Möglichkeiten gefunden, die Olefine mit 4 Kohlenstoff-Atomen zu wertvollen Treibstoffen zu polymerisieren, so gelang es in den letzten Jahren auch, wenigstens eines der Paraffine für Treibstoffe hochwertig auszunutzen, nämlich das Isobutan. Dank seines tertiären Kohlenstoff-Atoms tritt dieses verhältnismäßig leicht, in Gegenwart starker Schwefelsäure und bei mittleren Temperaturen, mit Olefinen in Reaktion. Es gelingt also, durch diese „Alkylierung“<sup>11)</sup>

<sup>7)</sup> Amer. Pat. 2236765 [1933] (*Sum Oil Co.*), 2194968, 2194969 [1936] (*Union Oil Co.*), 2196989 [1938] (*Phillips Petrol Co.*); *Kuhn*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **12**, 86 [1940].

<sup>8)</sup> *Egloff*, *Morell* u. *Nelson*, Oil Gas. J. **36**, 176 [1937]; *Refiner natur. Gasoline Manufacturer* **16**, 497 [1937]; *Petrol. Times* **38**, 671, 703 [1937]; *McAllister*, Oil Gas J. **36**, 139 [1937]; *Refiner natur. Gasoline Manufacturer* **16**, 493 [1937].

<sup>9)</sup> *Franz*, Pat. 48524 [1937] (*I. G.*), 835733 [1938] (*N. V. de Bat. Petr. Mij.*).

<sup>10)</sup> *McAllister*, Oil Gas. J. **39**, 42 [1940].

<sup>11)</sup> *Franz*, Pat. 823502, 823503, 823504 [1937]; *Ital. Pat.* 351888, 351889, 351890 [1937] (*Univ. Oil Prod.*).

ein gesättigtes mit einem ungesättigten Molekül zu verknüpfen und, wie oben schon angedeutet, auf diese Weise zu hochwertigen Treibstoffen zu gelangen. Nicht nur mit den  $C_4$ -Olefinen oder, wie schon erwähnt, mit Äthylen vermag Isobutan zu reagieren, sondern auch mit Propylen. Gerade das Propylen-Isobutan-Reaktionsprodukt soll von hoher Klopffestigkeit sein. Da der Anfall an Isobutan, selbst bei der Erdölraffination, beschränkt ist und bei der *Fischer-Tropsch*-Synthese wie auch bei den Hochdruck-Hydrierprozessen nicht besonders groß zu sein scheint, hat man begonnen, *n*-Butan zu isomerisieren durch Behandlung mit Kontakten, wie z. B. Aluminiumchlorid. Hier bieten sich noch erhebliche Möglichkeiten für die Verwertung niederer Kohlenwasserstoffe für die Treibstoffsynthese, besonders für die Verbesserung der bei der normalen *Fischer-Tropsch*-Synthese anfallenden Benzine, die ja nur geringe Oktan-Zahlen aufweisen. Bis zu welchem Grade derartige Benzin-Veredlungsverfahren heute bei uns durchgeführt werden, ist nicht allgemein bekannt. Sicher ist, daß man sie in Amerika in großem Maßstab schon durchführt und laufend noch weitere Großanlagen schafft. So nimmt heute schon die Treibstoffindustrie, die als wesentlicher Lieferant für niedere Kohlenwasserstoffe in Frage kommt, einen Teil davon wieder bei sich selbst auf, und nur der Rest kann in der eigentlichen chemischen Industrie eingesetzt werden.

2. Unter chemischer Verwertung soll die Erzeugung von Stoffen verstanden werden, die man auf dem weiten Gebiet der chemischen Industrie einsetzen kann. Es handelt sich also um Lösungsmittel, Weichmachungsmittel, Fettstoffe, Kunststoffe, Klebstoffe, Spinnstoffe u. ä. Naturgemäß sind gerade für diesen Einsatz die Olefine besonders wertvoll.

Bis heute hat sich eine ganze Reihe von chemischen Verfahren, wie die Oxydation, Dehydrierung, Polymerisation, Behandlung mit Schwefelsäure, Chlorierung, Chlorhydrinierung, Behandlung mit verschiedenen katalytisch wirkenden Stoffen, Isomerisierung und Cyclisierung, durchgesetzt.

Die **Oxydation** ist i. allg. ein schwieriger durchzuführender Prozeß, weil er nicht einheitlich verläuft. Seit langem hat man so z. B. schon angestrebt, Methan zu Formaldehyd zu oxydieren<sup>12</sup>). Es gelingt zwar, den Kohlenwasserstoff mit Luft so zu verbrennen, daß gewisse Mengen Formaldehyd entstehen, doch bleibt abzuwarten, wie sich das Verfahren im Großen durchsetzen wird. Vorläufig ist man in der Hauptsache wohl für seine Gewinnung bei uns immer noch auf die Methanol-Synthese angewiesen. Dagegen gelingt es technisch, aus Methan ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu erzeugen, und es wäre also denkbar, daß man ein Treibstoffwerk auf einem Erdgasvorkommen, das allerdings genügend groß sein müßte, aufbauen könnte. (In der heutigen Not geht man allerdings den umgekehrten Weg, indem man gewisse Schwachgase, die bei der Treibstoffsynthese anfallen, zur Erhöhung ihres calorischen Wertes, methanisiert, wobei man wohl an Nickel-Kontakten einen Teil des Kohlenoxyds nach der bekannten Reaktion mit Wasserstoff zu Methan hydriert.)

Die Oxydation von Äthan, die ebenfalls technisch noch nicht durchgeführt werden dürfte, ergibt Formaldehyd, Ameisensäure und etwas Essigsäure<sup>13</sup>).

Die Oxydation von Propan und Butan mit Luft oder Sauerstoff ist ein Prozeß, über den schon recht viel gearbeitet wurde, ohne daß bisher ein definiertes Verfahren bekanntgeworden wäre<sup>14</sup>). Zweifellos ist es möglich, auf diese Weise zu gewissen interessierenden Alkoholen oder auch aliphatischen Säuren zu gelangen, jedoch sind die Ausbeuten vorläufig noch sehr schlecht und die Verschiedenartigkeit der erhaltenen Produkte so groß, daß sich reine Oxydationsprozesse noch nicht durchsetzen konnten. Man weiß nur, daß es zweckmäßig ist, die Oxydation bei möglichst niedriger Temperatur und hohem Druck durchzuführen.

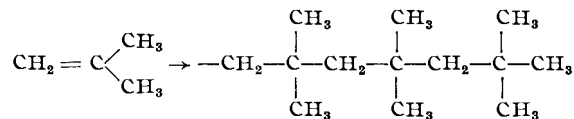
Die Oxydation der Olefine mit  $O_2$ -haltigen Gasen kann u. U. zu Olefinoxyden führen. So existiert eine Reihe von Vorschlägen, die die Herstellung von Äthylenoxyd aus Äthylen und Luft<sup>15</sup>), vorzugsweise an Silber-Kontakten, bei erhöhter Temperatur zum Gegenstand haben. Bislang ist nicht bekanntgeworden, daß sich irgendeines dieser Verfahren in großem Maßstab durchsetzen konnte.

Die **Dehydrierung** von Kohlenwasserstoffen ist in manchen Fällen begleitet von einer gleichzeitigen Abscheidung von Kohlenstoff. So hat man Verfahren ausgebildet, das Methan auf Wasserstoff und Ruß<sup>16</sup>) zu vercracken. Ein großer Teil des besten Rußes, der heute erzeugt wird, wird ja aus Methan hergestellt. Auch die Erzeugung von Wasserstoff aus Methan, z. B. für die Ammoniak-Synthese, wurde schon vor bald 15 Jahren großtechnisch mit Erfolg durchgeführt. Das im wesentlichen aus Methan bestehende Erdgas wird dabei in vertikalen, mit einem Netzwerk aus Backsteinen gefüllten Konvertern, von denen jeweils zwei zusammenarbeiten, abwechselnd als Heiz- bzw. als zu vercrackendes Gas benützt. Man erzielt so unter Rußabscheidung ein Gas mit einem  $H_2$ -Gehalt von  $\sim 65\%$ , das bei gewöhnlichem Druck durch Wasserwäsche von Naphthalin, durch Ölwäsche von Benzol und bei erhöhtem Druck von Kohlensäure befreit wird, um zum Schluß in einer *Linde*-Anlage von Kohlenoxyd, Methan, Äthylen und Propylen gereinigt zu werden.

In neuerer Zeit spaltet man Methan bei sehr hohen Temperaturen und nur kurzen Aufenthaltszeiten thermisch derart auf, daß man Acetylen erhält<sup>17</sup>). Man sucht auf diese Weise den hohen Energieverbrauch für das Carbidacetylen zu verbessern. Immerhin dürfte auch für so erzeugtes Acetylen noch mit einem Verbrauch von ungefähr 9 kWh/kg zu rechnen sein.

Naturgemäß ist die Dehydrierung von Olefinen zurzeit ohne großes Interesse. Sie ist zwar auch versucht worden, und es wurde dabei festgestellt, daß man zu Stoffen mit niedriger Kohlenstoff-Zahl gelangt.

Die **Polymerisation der Olefine** spielt für die chemische Verwertung heute ebenfalls eine große Rolle. Dabei ist Polymerisation allerdings nicht im Sinne der Treibstoffchemie, sondern etwa im Sinne der Kunststoffchemie zu verstehen. Der Treibstoffchemiker di- oder trimerisiert meist nur, u. zw. wie wir gesehen haben, mit Hilfe von Katalysatoren oder auch anorganischen Säuren zu benzin-artigen Stoffen. Der Kunststoffchemiker polymerisiert mit Katalysatoren, wie Benzoylperoxyd, Borfluorid, Zinkchlorid, aktiven Erden oder ähnlichen, und strebt an, Großmoleküle u. U. bis zu Molekulargewichten von 500 000 aufzubauen. Äthylen liefert so unter extrem hohen Drucken von mehreren tausend Atmosphären bei Gegenwart von Katalysatoren, wie Aluminiumchlorid, Phosphorsäure, Phosphorperoxyd usw., und Temperaturen von 200—300° schmieröl- bis wachsartige Stoffe<sup>18</sup>). Dasselbe gilt für Propylen. Die Reinheit der angewandten Olefine, besonders die Abwesenheit von Wasserstoff ist für diese Polymerisation von großer Bedeutung. Besonders günstig liegen die Verhältnisse beim Isobutylen. Je nach Behandlungsart lassen sich Stoffe mit einem Molekulargewicht von 1 000 bis zu 500 000 erzeugen. So erhält man durch Polymerisation mit Borfluorid bei milden Bedingungen, d. h. niederen Temperaturen, zunächst schmieröhlähnliche Körper<sup>19</sup>), die entweder als solche zu benützen sind, oder aber dazu dienen können, den Viscositätsindex anderer Schmieröle zu verbessern und gleichzeitig die Kristallisation von wachsartigen Stoffen zu verhindern. Endlich läßt sich das Isobutylen durch Polymerisieren bei extrem niederen Temperaturen, z. B. bei  $-80^\circ$ , mit Borfluorid als Katalysator in weichgummilähnliche Kunststoffe umwandeln, die heute unter dem Namen *Oppanol* Eingang in die Industrie gefunden haben und besonders für die Montage von Fußböden und für das Auskleiden chemischer Apparaturen dienen.



Die bei den Treibstoffsynthesen anfallenden Mengen Isobutylen sind nicht allzu groß, so daß man darauf angewiesen ist, den bei der Methanol-Synthese erhältlichen Isobutylalkohol zu dehydratisieren, um zu dem wertvollen Kohlenwasserstoff zu gelangen. Wie oben schon erwähnt, kann man nicht nur aus Isobutylen, sondern auch mit den  $C_2$ - und  $C_3$ -Olefinen eine fortlaufende Reihe von Polymerisationsprodukten, anfangend mit benzin-artigen Stoffen und endigend mit wachs- bzw. gummiartigen Massen, aufbauen. Die Polymerisationsmöglichkeiten für niedere Olefine sind sicher noch nicht voll ausgeschöpft,

<sup>12</sup>) Amer. Pat. 1882712 [1931] (*I. G.*); Ital. Pat. 387816 [1940] (*Guthoffmenschütte*).

<sup>13</sup>) *Newitt u. Bloch*, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **140**, 426 [1933].

<sup>14</sup>) Amer. Pat. 1976790 [1927] (*Standard Oil*), 2128908 [1934], 2128909 [1935] (*Celanese Corp.*); Brit. Pat. 462906 [1935], 463389 [1936] (*Celanese Corp.*); *Newitt u. Schmidt*, J. chem. Soc. [London] **1937**, 1665.

<sup>15</sup>) Franz. Pat. 771650 [1933] (*Soc. franc. de Catalyse gén.*); Amer. Pat. 2125333 [1937] (*U. S. Ind. Alcohol Co.*), 2238474 [1938] (*Carb. & Carbon Chem. Corp.*).

<sup>16</sup>) Amer. Pat. 2051363 [1930] (*Du Pont*), 2013699 [1930] (*Chem. Construction Corp.*); *Thau*, Z. Ver. dtsh. Ing. **82**, 862 [1938].

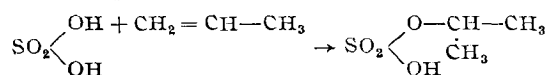
<sup>17</sup>) Amer. Pat. 2197257 [1936] (*Standard Oil*).

<sup>18</sup>) Brit. Pat. 466996 [1936] (*I. G.*); Amer. Pat. 2183154 [1936] (*Consortium f. elektrochem. Ind.*); Franz. Pat. 810695 [1937] (*I. G.*); Amer. Pat. 2188465 [1937] (*ICI*).

<sup>19</sup>) *Thomas u. a.*, Ind. Engng. Chem. **32**, 299 [1940].

und es ist zu erwarten, daß gerade auf diesem Gebiet noch Überraschungen bevorstehen, um so mehr, als man sich fast in allen Ländern mit diesen Reaktionen intensiv beschäftigt.

Wohl eine der ältesten Reaktionen, die mit den hier behandelten Kohlenwasserstoffen angestellt wurden, ist die **Behandlung der Olefine mit Schwefelsäure** verschiedener Konzentration<sup>20)</sup>. Je nach seinem Kohlenstoff-Gehalt gelingt es, das Olefin in Schwefelsäure höherer bzw. niedriger Konzentration mehr oder weniger vollkommen zu absorbieren. Es entstehen dabei die entsprechenden Alkylschwefelsäuren, z. B.:



Diese geben wiederum durch Behandlung mit Wasser, d. h. Verseifung, die entsprechenden Alkohole. Man gelangt auf diese Weise vom Äthylen zum Äthylalkohol, vom Propylen zum Isopropylalkohol, vom  $\beta$ -Butylen zum sek. Butylalkohol, vom Isobutylen zum tert. Butylalkohol, von den verschiedenen  $\text{C}_5$ -Olefinen zu einem Gemisch von Amylalkoholen. Diese Synthesen, ursprünglich von deutschen Chemikern ausgearbeitet, werden heute in Amerika in größtem Maßstab durchgeführt. Mit ihnen hat der ungeheure Aufschwung begonnen, den die aliphatische Industrie in den letzten 20 Jahren dort genommen hat. Die entscheidenden Fragen für diese Verfahren liegen heute, abgesehen von der Rohstoffbeschaffung, auf apparativem Gebiet (Korrosionsproblem) bzw. beim Wärmeverbrauch. So hat man sehr viel Arbeit darauf verwendet, die notwendige Aufkonzentration der verwandten Schwefelsäure zu umgehen und zu Verfahren zu kommen, die mit katalytischen Säuremengen arbeiten<sup>21)</sup>.

Über die Wichtigkeit des Äthylalkohols als Rohstoff par excellence für weitere chemische Synthesen braucht nicht viel gesagt zu werden. Er liefert Acetaldehyd und Essigsäure. In Rußland wird aus Alkohol auf katalytischem Wege Butadien und daraus das sog. Sowpren, also künstlicher Kautschuk erzeugt<sup>22)</sup>. Aber auch der sonst nicht ohne weiteres zu habende n-Butylalkohol wird aus Äthylalkohol über Acetaldehyd, Crotonaldehyd gewonnen. Der Isopropylalkohol ist ein Ausgangsprodukt für die Herstellung von Aceton, das heute für die Kunststoffindustrie, insbes. für die Herstellung der Methacrylate, von Wichtigkeit geworden ist. Auch Isopropylester, d. h. Lösungsmittel mit mittlerem Siedepunktsintervall, lassen sich herstellen. Der bei der Absorption von Propylen mit entstehende Isopropyläther ist vielleicht in Zukunft berufen, den Äthyläther auf manchem Gebiet zu ersetzen. Er neigt allerdings, genau wie der Äthyläther, zu Peroxyd-Bildung, liegt aber in seinem Siedepunkt günstiger und hat das gleiche sehr starke Lösevermögen für viele Fettstoffe. Auch als Antiklopfmittel ist er schon in Vorschlag gebracht worden. Der sek. Butylalkohol ist ein wertvolles Lösungsmittel und Ausgangsmaterial für die Herstellung von Methyläthylketon, das eine fühlbare Lücke in der Reihe der Lösungsmittel ausfüllt. tert. Butylalkohol kann in vielen Fällen n-Butylalkohol ersetzen; er besitzt einen niedrigeren Siedepunkt und ist in seinen physikalischen Eigenschaften angenehmer. In den USA. hat er eine gewisse Bedeutung erlangt. In Deutschland wird man es vorziehen, das Isobutylen in wertvollere Stoffe als den Alkohol überzuführen.

Isobutylalkohol und n-Butylalkohol lassen sich auf einfache Weise aus den in Frage stehenden Kohlenwasserstoffen nicht herstellen. Auf Umwegen kann man allerdings auch zu ihnen gelangen. So besteht die Möglichkeit, den Isobutylalkohol durch Reduktion des Isobutyraldehyds, der aus Isobutylenchlorhydrin erzeugt werden kann, zu gewinnen, oder ihn durch Hydrieren von Isobutylenoxyd herzustellen. Beide Möglichkeiten scheiden praktisch aus, da er bei der Methanol-Synthese billiger erzeugt wird. Für die Herstellung von n-Butylalkohol liegen die Verhältnisse deshalb ungünstig, weil überall wenig  $\alpha$ -Butylen zur Verfügung steht. Man erzeugt ihn deshalb in Deutschland, wie schon erwähnt, aus Spirit, in Amerika in großem Maßstab durch Vergärung von Mais<sup>23)</sup>. Einen interessanten Weg zu seiner Synthese hat die *Ruhrchemie* vorgeschlagen: Man geht dabei aus von Olefinen, wie

Propylen, und behandelt diese unter Druck von etwa 20 at mit Wassergas bei Gegenwart von Hydrierungs-Katalysatoren, wie Kobalt-, Thorium-Kontakten, und soll so u. a. auch zu n-Butylalkohol kommen<sup>24)</sup>.

Die Bedeutung der erwähnten Alkohole für die Weiterentwicklung der aliphatischen Industrie ist noch nicht in vollem Maße abzuschätzen. Man darf auch hier nicht verkennen, daß wir in Deutschland, in der Hauptsache aus Mangel an billigen Ausgangsstoffen, in dieser Entwicklung zurückgeblieben sind. In Amerika beschäftigt sich eine einzige Firma damit, ungefähr zwei Dutzend Alkohole und Alkoholäther, etwa vier Ketone, ungefähr zwanzig Ester und vierzehn Amine herzustellen. Dabei ist ganz abgesehen von chlorierten Produkten, die später zu besprechen sein werden.

Die aus dem sek. Alkohol verhältnismäßig leicht gewinnbaren Ketone haben so einen außerordentlich billigen Ausgangsstoff für die Herstellung von Essigsäureanhydrid gebildet. Man gewinnt heute großtechnisch Keten aus Aceton<sup>25)</sup> im Unwälvverfahren und lagert an dieses Wasser an. Das entstehende Essigsäureanhydrid dient neben anderem besonders für die Acetylierung von Cellulose.

Von großer Bedeutung ist auch die **Chlorierung** der niederen Kohlenwasserstoffe. Aus Methan erhält man so in bekannter Weise das heute als Lösungsmittel recht wichtige Methylchlorid. Die Chlorierung von Äthan führt u. a. zum Trichlor- bzw. Tetrachloräthan. Auch Hexachloräthan läßt sich herstellen und ist von einer gewissen Bedeutung. In größerem Maßstab wird reines Äthan wohl noch nicht chloriert werden, wie auch Methylchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, die an sich durch die Chlorierung von Methan erzielbar sind, auf anderem Wege erzeugt werden.

Die Chlorierung von Propan führt vorzugsweise zu Dichlorpropan, das sich mit Hilfe von Zinkstaub in Cyclopropan überführen läßt. In Cyclopropan liegt ein neues Anästhetikum vor, das auch bei uns in Zukunft vielleicht noch Bedeutung finden wird<sup>26)</sup>.

Die Chlorierung von Butan führt zu einem Gemisch verschiedener Stoffe. Dieses besteht aus n- und sek. Butylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$  und verschiedenen Dichloriden, wie 1,1-Dichlorbutan, 1,2- und 2,3-Dichlorbutan. Die doppelt chlorierten Butane sind gute Speziallösungsmittel, während n-Butylchlorid u. U. einen Weg zur Erlangung von n-Butylalkohol vorstellt.

Die Chlorierung der Olefine, besonders des Äthylens, ist altbekannt. Es entsteht dabei das Äthylenchlorid, das als Lösungsmittel für Fette, Harze, Öle oder als Ausgangsmaterial für Vinylchlorid Verwendung findet. Letzteres kann auch direkt durch Chlorierung von Äthylen bei höheren Temperaturen erhalten werden. So wurde Vinylchlorid schon vor längerer Zeit durch Einleiten von Chlor in heißes Koksofengas — allerdings nicht in großem Maßstab — hergestellt. Technisch erzeugt man die großen Mengen an Vinylchlorid, die heute für Kunststoffe gebraucht werden, aus Acetylen und Salzsäure.

Die Bedeutung von Äthylendichlorid als Ausgangsstoff für Synthesen, wie Bernsteinsäure oder Glykol, dürfte heute nur noch gering sein. Dagegen ist es von Wichtigkeit als Ausgangsstoff für kautschukähnliche Kunststoffe, wie Thiokole bzw. Perdurene<sup>27)</sup>, die durch Umsetzung von Dichlorid mit Natriumpolysulfid erhalten werden können. Die Thiokole sind gummiartige Kunststoffe, die, neben mancherlei Nachteilen, den Vorteile haben, von Öl nicht angegriffen zu werden.

Durch Chlorierung von Propylen bei gewöhnlicher Temperatur erhält man in der Hauptsache 1,2-Dichlorpropan. Daraus läßt sich wiederum durch Behandeln mit Lauge ein Gemisch von 1- und 2-Chlorpropylen herstellen, Stoffe, die als Mischpolymerisationskomponenten in der Kunststoffchemie von Bedeutung werden können. Durch Chlorierung von Propylen bei Temperaturen über 300° erhält man mit einer Ausbeute von ungefähr 80% das auf anderem Wege kaum erreichbare Allylchlorid<sup>28)</sup>, daraus Allylalkohol und durch weitere Chlorhydrinierung und nachfolgende Verseifung Glycerin. Technisch hat sich diese interessante, in Amerika allerdings in der Hauptsache von deutschen Chemikern ausgearbeitete Glycerin-Synthese, noch nicht durchsetzen können, weil die Voraussetzungen heute andere sind als zur Zeit der Ausarbeitung. Der zweimalige Verbrauch von Chlor, das z. Zt. natürlich in der ganzen

<sup>20)</sup> D. R. P. 89598 [1896] (*P. Fritzsche*).

<sup>21)</sup> Amer. Pat. 2228027 [1935] (*Shell Dev. Co.*).

<sup>22)</sup> Russ. Pat. 35182 [1927] (*Lebedev*); Brit. Pat. 331482 entspricht Franz. Pat. 665917 [1928] (*Lebedev*); *Lebedev*, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] **3** [65] 698 (O. 1935 I, 2598); *Klebanowski* u. a., Bull. Acad. Sci. URSS [russ.] [7] 1935, 189 (O. 1935 II, 3842).

<sup>23)</sup> Amer. Pat. 1385888 [1918] (*Eloi Ricard, Melle, Deux Sèvres*), 1505543 [1924] (*Commercial Solvents Corp.*); *Gabriel* u. *Crawford*, Ind. Engng. Chem., **22**, 1163 [1930].

<sup>24)</sup> Franz. Pat. 860289 [1939] (*Ruhrchemie A.-G.*).

<sup>25)</sup> Amer. Pat. 1879497 [1930] (*Rohm & Haas*); Franz. Pat. 749245 [1933] (*Carb. & Carbon Chem. Corp.*).

<sup>26)</sup> *Hass* u. a., Ind. Engng. Chem., **28**, 1178 [1936]; *Griffith*, Canad. med. Assoc. J. **36**, 496 [1937]; *Seever* u. a., J. Pharmacol. exp. Therapeut. **59**, 291 [1937].

<sup>27)</sup> Amer. Pat. 1996486 [1927]; Brit. Pat. 302270 [1927] (*J. C. Patrick u. N. M. Mnookin*).

<sup>28)</sup> *Orell* u. *Hearne*, Ind. Engng. Chem., **31**, 1530 [1939].

Welt knapp ist, dürfte unter den gegenwärtigen Umständen nicht tragbar sein.

Die Chlorierung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Butylen führt in der Hauptsache zu den Dichloriden. Durch Abspalten von Salzsäure können ungesättigte Chlor-Verbindungen, durch Anlagern von unterchloriger Säure und Abspalten von HCl Chlorketone, durch Behandlung mit Natronlauge Isobutylchlorid und ähnliche wertvolle Verbindungen hergestellt werden.

Die Chlorierung von Isobutylen verläuft völlig anders als die der geradlinigen niederen Olefine. Sowohl bei niedriger als auch bei höherer Temperatur entsteht in der Hauptsache  $\beta$ -Methyl-allylchlorid<sup>29)</sup>, also ein ungesättigtes Chlorid. Daneben erhält man etwas 1,2-Dichlor-isobutan, Dichlor-isobutylen und tert. Butyl-chlorid. Das Methylallylchlorid ist ein wertvolles Ausgangsprodukt für weitere Synthesen. So läßt sich aus ihm in ähnlicher Weise, wie oben für das Glycerin geschildert, das Methylglycerin erzeugen. Durch Verseifung erhält man Methylallylalkohol und durch Reaktion von 1 Mol Alkohol mit 1 Mol Chlorid bei Gegenwart von Natronlauge Methylallyläther. Methylallylalkohol läßt sich auch leicht bei Gegenwart von Mineralsäuren in Isobutyraldehyd umlagern. Die Oxydation des Alkohols führt zum Methylacrolein, das in der Kunststoffchemie einsetzbar ist. Der Isobutyraldehyd läßt sich in bekannter Weise zu Isobuttersäure oxydieren, die vielleicht noch einmal zur Erzeugung von Celluloseisobutyrate eingesetzt werden kann.

Zu besonders wertvollen und interessanten Produkten kommt man bei der **Behandlung der Olefine mit Chlor und Wasser**. Man erzeugt so in größtem Maßstab das Äthylenchlorhydrin<sup>30)</sup>, das bislang noch einzige Ausgangsprodukt für das äußerst wertvolle Äthylenoxyd. Letzteres hat eine sehr große Bedeutung erlangt, zunächst einmal als Ausgangsmaterial für Äthylenglykol, das für die verschiedensten Zwecke, besonders als Ersatz für Glycerin und als Gefrierschutzmittel angewendet wird. Auch nitriertes Glykol dürfte Verwendung als Sprengstoff finden. Aus Äthylenoxyd und Benzol läßt sich mit Hilfe von Aluminiumchlorid Phenyläthylalkohol erzeugen, der als Riechstoff geschätzt ist. Bei der Anlagerung von Blausäure an Äthylenoxyd bildet sich Äthylencyanhydrin<sup>31)</sup>, das Ausgangsmaterial für Acrylsäureester und Acrylnitril. Die Acrylester entstehen durch Verseifen des Cyanhydrins mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkoholen, das Nitril durch Wasserentzug auf katalytischem Wege mit Hilfe von Zinn oder auch mit Hilfe von Aluminiumoxyd-Kontakten. Die Polyacrylester sind heute bekannt unter dem Namen Plexigum bzw. Acronal. Sie haben Verwendung gefunden als Lackrohstoffe, als Mischpolymerisatkomponenten, z. B. mit Vinylchlorid, in Form ihrer Dispersionen für die Textilindustrie, für Sicherheitsglas usw.

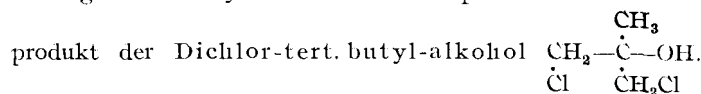
Acrylnitril ist eine wesentliche Komponente in Buna N. Durch Mischpolymerisation mit Methacrylsäureestern läßt es sich auch zu wertvollen, harten, glasartigen Kunststoffen verarbeiten.

Durch Polymerisation von Äthylenoxyd<sup>32)</sup> kann man zu wachsartigen Stoffen kommen. Durch Anlagerung von Äthylenoxyd an Äthylenglykol erhält man die sog. Polyglykoläther<sup>33)</sup>, Verbindungen, die flüssigen bis wachsartigen Charakter aufweisen können. Auch sonst lagert sich Äthylenoxyd überall dort an, wo bewegliche H-Atome, z. B. in Hydroxyl- oder Amino-Gruppen, vorhanden sind. Man erhält auf diese Weise Glykolester, die wertvolle Lösungs- und Weichmachungsmittel sind, wenn man von den Säuren ausgeht, bzw. Glykoläther, wenn man bei der Anlagerung von Alkoholen bzw. Glykolen ausgeht. Auf diese Weise kommt man zu Stoffen, die sich als Emulgatoren, Netzmittel, Waschmittel einen großen Markt geschaffen haben, indem man von Fettsäuren bzw. Fettsäureamiden ausgeht und auf diese das Äthylenoxyd zur Einwirkung bringt.

Interessant ist noch die Anlagerung von Äthylenoxyd an Natriumbisulfit<sup>34)</sup>. Das Anlagerungsprodukt ergibt durch Reaktion mit aliphatischen Aminen Stoffe, die unter dem Namen Igepone Eingang in die Textil- und chemische Industrie gefunden haben.

Von außerordentlicher Bedeutung ist die Anlagerung von Äthylenoxyd an Ammoniak<sup>35)</sup>. Sie führt je nach Bedingungen, d. h. Molverhältnissen bzw. Temperaturen und Wassermengen, zu Mono- bzw. Di- und Triäthanolamin, Stoffen, die in den letzten 10 Jahren eine hervorragende Bedeutung gefunden haben. Das technische Triäthanolamin läßt sich mit Fettsäuren kombinieren zu Seifen, die praktisch neutral sind und in der Textilindustrie angewendet werden. Triäthanolamine sind gute Emulgatoren auch für Mineralöle; sie besitzen auch gute Lösungseigenschaften für organische Stoffe, wie Gummi, Casein, Lacke, und haben auch in die Leim- und Lederindustrie Eingang gefunden. Zum Raffinieren von Speiseöl und Entfernen von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S aus Gasen sind sie ebenfalls eingesetzt worden.

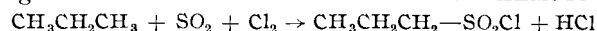
In gleicher Weise wie das Äthylenchlorhydrin läßt sich auch das Propylenchlorhydrin durch Behandeln von Propylen mit Chlor und Wasser herstellen. Letzteres kann bei Gegenwart von Wasser und höherer Temperatur in Propionaldehyd übergeführt werden und führt damit zu Propionsäure. Durch Umsetzung mit Kalk entsteht das Propylenoxyd, das denselben Reaktionen zugänglich ist wie das Äthylenoxyd. Das  $\beta$ -Butylen-chlorhydrin führt leicht zu Methyläthylketon, das Isobutylenchlorhydrin zum Isobutylenoxyd, mit Hilfe von Kalk bzw. durch einen Umlagerungsprozeß, der sich nur mit Wasser durchführen läßt, direkt zum Isobutyraldehyd und damit zu Isobuttersäure<sup>36)</sup>. Bei der Chlorhydrinierung von Isobutylen entsteht als hauptsächlichstes Neben-



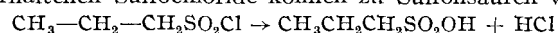
Dieser läßt sich durch Behandeln mit Wasser unter Druck in das oben schon erwähnte Methacrolein umwandeln.

Die Isobutanolamine aus Isobutylenoxyd und Ammoniak bringen gegenüber den Äthanolaminen mancherlei Vorteile, die sich vielleicht in Zukunft auswerten lassen.

Ein ganz neuartiger Prozeß wurde in den letzten Jahren ebenfalls in Amerika entwickelt, nämlich die sog. **Sulfochlorierung der Paraffine**<sup>37)</sup>. Sie läßt sich bei aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen durchführen und beruht darauf, daß man gleichzeitig SO<sub>2</sub> und Chlor bei mittleren Temperaturen und unter Einwirkung von kurzzeitigem Licht vorzugsweise auf Paraffine einwirken läßt. Man erhält so z. B.



das Äthan-, Propan-, Isobutansulfochlorid unter Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel. Die erhaltenen Sulfochloride können zu Sulfonsäuren verseift



werden. Die Natrium-Salze dieser Sulfonsäuren haben als Waschmittel bereits eine große Bedeutung erlangt und sind unter dem Namen Mersole bzw. Mersolate auch bei uns eingeführt worden. Die Bedeutung der Sulfochloride von niederen Kohlenwasserstoffen dürfte sich erst in Zukunft ganz herausstellen, während die Derivate höhermolekularer Kohlenwasserstoffe, wie schon erwähnt, gerade jetzt im Krieg große Bedeutung haben.

Eine weitere neue Entwicklung, die auf älteren deutschen Arbeiten fußt und in letzter Zeit ebenfalls in Amerika in größerem Maßstabe durchgeführt wurde, ist die **Nitrierung der Paraffine**<sup>38)</sup>, vorzugsweise in der Dampfphase. Man erhält bei der Reaktion von Methan mit nitrosen Gasen z. B. so Nitromethan; auch Nitroäthan soll hergestellt werden. Bei Propan erhält man beide Isomeren, nämlich 1- wie 2-Nitropropan. Bei dieser Reaktion entstehen gleichzeitig Nitroäther bzw. etwas Nitromethan. Die Nitroparaffine sind beständige Verbindungen, die als Lösungsmittel geeignet sein dürften. Ihre Hauptbedeutung liegt jedoch auf synthetischem Gebiet. Man kann daraus Nitroalkohole, Glykole, durch Reduktion auch Aminoalkohole herstellen und kommt dabei gleichzeitig als Nebenprodukt zu einer neuen Quelle für Hydroxylamin. Bei der Behandlung von primären Nitroparaffinen mit starken Mineralsäuren erhält man einmal eine Fettsäure mit der gleichen Kohlenstoff-Zahl und das entsprechende Hydroxylamin-Salz.

<sup>29)</sup> Pogorshelski, J. russ. physik.-chem. Ges. **36**, 1129 [1904] (C. 1905 I, 667).

<sup>30)</sup> Amer. Pat. 1456916, 1456959 [1923] (Carb. & Carbon Chem. Corp.), 2060086 [1934] (Shell Dev. Co.).

<sup>31)</sup> D. R. P. 365350 [1919] (Röhm & Haas).

<sup>32)</sup> D. R. P. 597496, 616428 [1929 bzw. 1932]; (I. G.); Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2395 [1929].

<sup>33)</sup> Amer. Pat. 1696874, Franz. Pat. 605049 (Carb. & Carbon Chem. Corp.) [1924 bzw. 1925].

<sup>34)</sup> D. R. P. 569148 [1931] (I. G.).

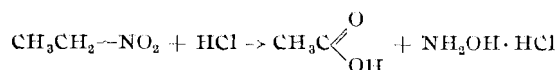
<sup>35)</sup> Brit. Pat. 306563 [1927] (I. G.); Amer. Pat. 1904013 [1927] (Carb. & Carbon Chem. Corp.); Franz. Pat. 650574 [1928] (I. G.); Canad. Pat. 356624 [1934] (Shell Dev. Co.).

<sup>36)</sup> Brit. Pat. 458626 [1934] (N. V. de Bat. Petr. Mij.).

<sup>37)</sup> Amer. Pat. 2046090 [1933], 2174492 [1938] (Ch. L. Horn u. C. F. Reed); Franz. Pat. 842509 [1938]; D. R. P. 717680 [1938] (I. G.). Vgl. Helberger, diese Ztschr. **55**, 172 [1942].

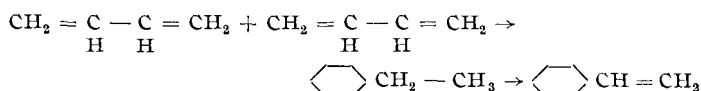
<sup>38)</sup> V. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **5**, 203, 399, 514, 1029, 1034 [1872]; Hass, Hodge u. Vanderbilk, Ind. Engng. Chem. **28**, 339 [1936]; Hass, Proc. Indian. Acad. Sci., Sect. A **43**, 104 [1939]; Gabriel, Ind. Engng. Chem. **32**, 887 [1940]; Amer. Pat. 2150123, 2153065 [1938] (Commercial Solvents Corp.). Vgl. Grundmann, diese Ztschr. **56**, 159 [1943].





Falls es einmal gelingen sollte, auf diese Weise zu billigen Hydroxylaminen zu kommen, würde bei der vielseitigen Reaktionsmöglichkeit dieses Produkts eine aussichtsreiche Entwicklung der aliphatischen, insbes. der Kunststoff-Chemie möglich sein. Auch die Reaktion von Nitroparaffinen mit Formaldehyd kann von Bedeutung werden. Nitroalkylnitrate sollen die Zündwilligkeit von Dieselölen erhöhen. Die Nitrierung der Paraffine ist in ihrer endgültigen Bedeutung heute noch nicht voll zu überblicken.

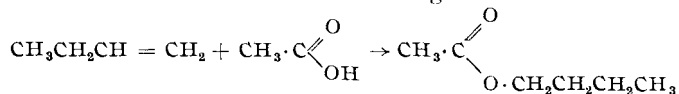
Eingangs wurde schon erwähnt, daß durch **Kondensation**, z. B. von Isobutan mit Olefinen, wie Äthylen, Propylen oder Isobutylen, hochklopfeste Treibstoffe entstehen. In ähnlicher Weise läßt sich auch Äthylen kondensieren mit Benzol<sup>39)</sup>, wobei das heute in großem Maßstab hergestellte Styrol entsteht. Styrol wird nach verschiedenen Verfahren, entweder im Emulsions- oder im Blockverfahren polymerisiert. Es findet großen Absatz als Spritz- und Preßmasse unter dem Namen Trolitul. Seine Mischpolymerisation mit Butadien zu den weicheren Bunassorten ist bekannt. Neuerdings ist es auch gelungen, Styrol durch Dimerisation von 2 Mol Butadien und anschließende Dehydrierung zu erzeugen<sup>40)</sup>.



Dieser Prozeß ist für uns in Deutschland wohl ohne Interesse, weil wir ja mit unseren Butadien-Synthesen vorläufig wenigstens z. T. noch auf das ungünstige Acetylen angewiesen sind.

Anders ist dies, wenn man das Butadien durch Cracken von billigen Kohlenwasserstoffen oder durch Dehydrieren von Butan erhält. Natürlich muß man dabei für die übrigen dabei entstehenden Produkte eine entsprechende Verwendung haben.

Weitere Kondensationsreaktionen sind mit verschiedenen Olefinen durchgeführt worden, insbes. mit Isobutylen. So erhält man durch Anlagerung dieses Kohlenwasserstoffs an Phenol das p-Isobutyl-phenol<sup>41)</sup>. Dieses Produkt läßt sich wiederum in bekannter Weise mit Formaldehyd kondensieren unter Bildung von bakeliteartigen Lackharzen, die gute Lichtechtheit aufweisen und öllöslich sind. Diese Harze sind unter dem Namen Bekazite im Handel. Andererseits lassen sich Olefine, wie Isobutylen, aber auch β-Butylen und Propylen, vorzugsweise unter Druck mit organischen Säuren kondensieren unter Bildung von Estern. Aus Eisessig und Schwefelsäure erhält man so durch Eindrücken eines Butylen-Gemisches direkt Butylacetat. Auch die Herstellung von Amylacetat dürfte heute in ähnlicher Weise durchgeführt werden.



Auch eine direkte Verätherung der Olefine kann erreicht werden. Dabei sind es wiederum besonders die tertiären Olefine<sup>42)</sup>, also Isobutylen oder tert. Amylen, die mit aliphatischen Alkoholen, wie Methanol, Äthanol usw., gut reagieren. Man erhält dabei z. B. den Methyl-tert.butyl-äther. Derartige Äther haben heute bereits eine gewisse Bedeutung erlangt als höhersiedender Ersatz für Äthyläther. Auch als Antiklopfmittel sind sie empfohlen worden.

Mit Säurechloriden lassen sich die Olefine ebenfalls kondensieren. Man hat so lange versucht, aus Äthylen und Phosgen z. B. zu Acrylsäure-Derivaten zu kommen, doch haben sich diese Verfahren bis heute technisch nicht durchsetzen können. Ähnliches gilt für die Kondensation von Olefinen mit Basen, wie Ammoniak. Äthylen gibt so mit Ammoniak unter Verwendung von Katalysatoren, wie Zinksulfat oder Silicagel, Acetonitril.

Die **Aromatisierung** von Olefinen ist in den letzten Jahren ebenfalls von großer Bedeutung geworden. Für Erdöl-länder ist heute schon von großer Wichtigkeit, daß man gelernt hat, Hexan in Benzol überzuführen. Neuerdings wird auch berichtet, daß man in größerem Maßstab die Überführung von Heptan in Toluol durchführt. Für derartige Reaktionen wird meist Aluminiumchlorid, aber auch Borfluorid als Katalysator verwendet. Für unsere Verhältnisse

kommen derartige Reaktionen, da sie nicht eindeutig genug verlaufen, wohl weniger in Frage. Wir sind vielmehr gezwungen, einen erhöhten Bedarf an Toluol z. B. durch Anlagerung von Methanol an Benzol, also durch eine *Friedel-Crafts*-Reaktion, zu ersetzen unter nachheriger Abspaltung von Wasser.

Interessant ist auch noch die **Cyclisierung** von geradkettigen Verbindungen, z. B. Hexan zu Cyclohexan. Eine derartige Cyclisierung kann entweder durch einen Ringschluß auftreten oder durch Polymerisation eines Olefins unter Ringschluß oder auch durch die Bildung von freien Radikalen. Derartige Verfahren beruhen darauf, daß man Olefine, aber u. U. auch Paraffine der Pyrolyse unterwirft. Man leitet also die Olefine durch erhitzte Röhren (~700°) oftmals bei niedrigem Druck. Diese Verfahren sind noch in vollem Fluß. Sie versprechen gerade für die Kunststoffchemie von Bedeutung zu werden, besonders für die Herstellung von Ausgangsprodukten, die für Superpolyamide oder ähnliche Kondensationsprodukte wichtig sind.

Die zukünftige Verwertung von aliphatischen niederen Kohlenwasserstoffen steht und fällt bei uns mit deren billiger Beschaffung. Die beschränkten Ölvorräte zwingen bei uns zu einer hochgradigen Veredlung. Der relative Wert der einzelnen Kohlenwasserstoffe ist natürlich heute umstritten, nachdem sich das Gebiet noch in voller Entwicklung befindet. Im allg. wird es so sein, daß der Wert mit ansteigender Kohlenstoff-Zahl steigt. Methan zusammen mit Äthan hat eigentlich nur calorischen Wert. Methan ist natürlich ein Ausgangsstoff par excellence, obgleich es einen niedrigeren Betrag an freier Energie besitzt als alle anderen Kohlenwasserstoffe. Propan ist schon etwas wertvoller, während Isobutan und Isobutylen wohl die wertvollsten der hier behandelten Stoffe vorstellen.

### III. Ausblick.

Für uns in Deutschland steht zur Entscheidung, ob die Produkte der Methanol-Synthese oder diejenigen der *Fischer-Tropsch*-Synthese für die Zukunft günstiger sind. Im Laufe der Zeit wird es vielleicht dazu kommen, daß sich die *Fischer-Tropsch*-Anlagen neben der eigentlichen Benzin- bzw. Schmieröl-Gewinnung vorzugsweise der Aufgabe widmen werden, geeignete Rohstoffe für die aliphatische Industrie zu liefern. Dabei ist es erstrebenswert, solche Kontakte bzw. Verfahren zu entwickeln, die es erlauben, je nach Bedarf die Synthesen auf Kohlenwasserstoffe oder auf Alkohole zu fahren. Unter den heutigen Umständen läßt sich die zukünftige Entwicklung naturgemäß noch nicht überblicken. Eines dürfte sicher sein, nämlich, daß die Ausgangsmaterialien aus Erdöl denen aus Kohle immer überlegen sein werden. Ob die Erdölvorräte der Welt so rasch erschöpft sein werden, wie dies von Zeit zu Zeit immer wieder behauptet wird, ist zum mindesten sehr fraglich. Man hat immer wieder die Erfahrung gemacht, daß gerade durch Tieferbohren in bereits erschlossenen und der Erschöpfung entgegengestehenden Erdölfeldern neue, manchmal weit erheblichere Mengen zutage gefördert werden konnten. Auch ist man in der Bohrtechnik und in der Ausbeutung der Sande, auch in der Pumptechnik gerade in den letzten 10 Jahren ziemlich viel weitergekommen, so daß ein übertriebener Pessimismus nicht am Platze scheint. Notizen, die häufig durch die Tagespresse gehen und besagen, daß gewisse Felder da und dort der Erschöpfung entgegengestehen, haben meistens politischen Charakter.

Eine andere, man möchte fast sagen, unerschöpfliche Quelle für aliphatische Kohlenwasserstoffe bietet der aus Kohlenhydraten, die jedes Jahr wieder neu wachsen, erzeugte Äthylalkohol bzw. das Gemisch von Butylalkohol und Aceton oder Äthylalkohol und Aceton, das man durch spezielle Führung der Gärung mit dem *Bacillus butyricus* oder *Bacillus macerans* erzielen kann. Diese Quelle ist im Grunde die sicherste. Sie steht aber auch nur Ländern offen, in denen weite Flächen zur Verfügung stehen, die von genügend Sonne beschienen werden. Die für uns heute so wichtige Energiefrage könnte so, wenigstens zum Teil, wieder von aufgespeicherter auf laufend anfallende Sonnenenergie zurückverlagert werden. Man würde dann die Ausgangsstoffe für die aliphatische Industrie über Mais, Weizen oder ähnliches „ernten“.

Wir alle hoffen, daß uns der Ausgang des Krieges wenigstens die eine oder andere Rohstoffquelle bringen wird, so daß wir den Vorsprung, den Amerika, das beide Quellen und noch die Kohle dazu in reichem Maßstab besitzt, auf dem Gebiet der aliphatischen Industrie gewonnen hat, im Laufe der Zeit wieder einholen werden.

Eingeg. 6. Mai 1943. [A. 22.]

<sup>39)</sup> Berthelot, Liebigs Ann. Chem. **142**, 257 [1867].

<sup>40)</sup> Frey u. Hepp, Ind. Engng. Chem. **24**, 282 [1932].

<sup>41)</sup> Amor. Pat. 2.107.060 [1935] (*Sharples Solvents Corp.*); Brit. Pat. 480.756 [1936] (*I. G.*).

<sup>42)</sup> Evans u. Edlund, Ind. Engng. Chem. **28**, 1186 [1936]; Evans, Edlund u. Taylor, ebenda **30**, 55 [1938].