

145

145001384 2042
<i>[Faint handwritten text]</i>
<i>[Faint handwritten text]</i>

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B.437/44

Leuna Werke, Januar 1944

Dr.Eckoldt, Dr.Richter

Über Dikarbonsäurehalbestersalze längerer Oxo- und Synolalkohole

Nt.

6)

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219

April 1944

Wissenschaftlicher T.H.K.-Austausch 1944

115001838

Dr.Eckoldt, Dr.G.Richter

Über Dikarbonsäurehalbestersalze längerer Oxo- und Synolalkohole

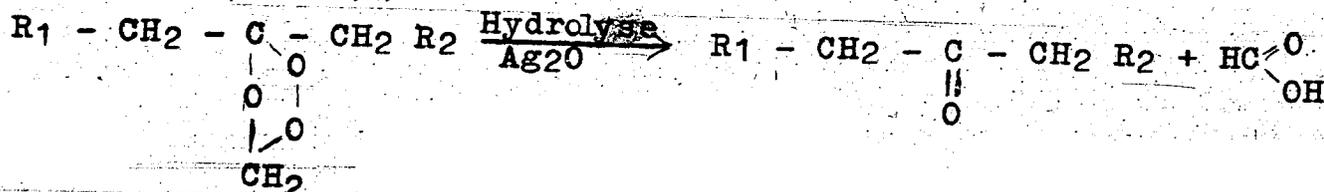
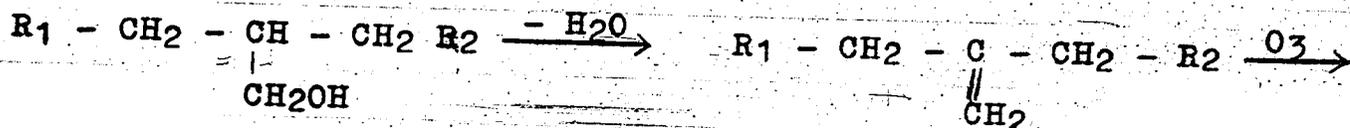
Nt.

Inhaltsverzeichnis

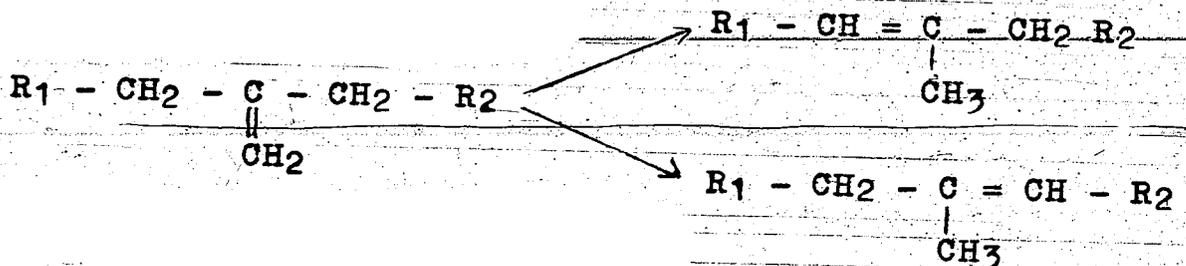
	Seite
I. <u>Zweck der Untersuchung</u>	1
II. <u>Herstellung der Estersalze</u>	1
A) Allgemeines über die Herstellung von Dikarbonsäure-halbestern	1
B) Estersalze der Oxalsäure	2
C) Estersalze der Bernsteinsäure	3
D) Estersalze der Adipinsäure	3
E) Estersalze der Sebacinsäure	4
III. <u>Eigenschaften der Estersalze</u>	5
A) Analyse	5
B) Kochbeständigkeit	5
C) Netz- und Schaumvermögen	7
a) Netzvermögen	7
b) Schaumvermögen	7
D) Weißwaschvermögen	8
E) Wollwaschvermögen	9
a) Feinwäsche	9
b) Stückwäsche	9
F) Emulgiervermögen	9
IV. <u>Schlußbetrachtung</u>	9
V. <u>Zusammenfassung</u>	10

Bei der Oxo-Synthese entstehen nach der katalytischen Reduktion der dabei zuerst gebildeten Aldehyde bekanntlich α -alkylverzweigte Alkohole, deren Verzweigung auf eine Doppelbindungsisomerisierung zurückzuführen ist, die durch das während der Oxo-Reaktion gebildete Cobaltcarbonyl hervorgerufen wird¹⁾.

Bei der Aufklärung der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte der Oxo-Synthese, die durch Dehydratisierung der Alkohole zu Olefinen und oxydative Ozonolyse derselben durchgeführt wurde, kam es zur Bildung eines Gemisches aus Ketonen und Karbonsäuren, obwohl es bei Vorliegen eines α -alkylverzweigten Alkohols hätte, strenggenommen, nur zur Bildung von Ketonen und Ameisensäure kommen dürfen.



Es lag also die Vermutung nahe, daß bei der Dehydratisierung mittels Stearinsäure, die, wie bisher bekannt war, zu keiner Verschiebung der Doppelbindung führte, in diesem besonderen Falle doch eine solche eingetreten sein mußte, und zwar konnte sich diese sowohl nach rechts als auch nach links isomerisieren.



Daraus ersieht man, daß es bei der Ozonolyse eines solchen Olefins zur Bildung von Ketonen und Säuren kommen muß.

Die Klärung dieser Verhältnisse war auch deswegen geboten, weil bei einer von Herrn Dr. Reisinger durchgeführten Dimerisierung von geradkettigen primären Alkoholen höhermolekulare Produkte von ähnlicher Konstitution wie die Oxo-Alkohole erwartet wurden.

Zu diesem Zweck wurde mit Hilfe der Malonester methode eine Hexadecancarbonsäure-4 hergestellt, die von Herrn Dr. Dierichs in Form des Esters zum primären Alkohol reduziert wurde.

¹⁾ Vergl. Laborbericht: Dr. Asinger, Dr. Berg, Nr. 343, Hauptlabor Versuchsgruppe Me 219

Temperaturen⁵⁾ erforderlich sind. Die Methode ist in neuerer Zeit zur Gewinnung von Adipinsäure-monomethylester⁶⁾ herangezogen worden.

Zu 3) Die partielle Verseifung von Dikarbonsäure-diestern wird meist mit alkoholischer Kalilauge vollzogen.⁷⁾ Gelegentlich wird auch Alkoholat⁸⁾ als verseifendes Agens angewandt. Als Lösungsmittel muß in jedem Fall derjenige Alkohol Verwendung finden, dessen Dikarbonsäureester partiell verseift werden soll, da anderenfalls Umesterung eintritt.⁸⁾ Das Verfahren ist also auf die Ester niederer Alkohole beschränkt. Ein Ausweg besteht in der Anwendung sehr schwachen wäßrigen Alkalis, z.B. einer wäßrigen Kaliumacetatlösung⁹⁾, doch sind hier die Ausbeuten schlecht.

Zu 4) In den Fällen, wo die betreffende Dikarbonsäure zur Bildung eines Anhydrids befähigt ist, läßt sich die Halbestherstellung am einfachsten durch Umsatz desselben mit Alkohol oder Alkoholat¹⁰⁾ bewerkstelligen. Die Ausbeuten sind bei dieser Reaktion meist quantitativ.

B. Estersalze der Oxalsäure

Als Komponente für den Aufbau von Estersalzen erschien Oxalsäure als besonders reizvoll, da sie billiger ist als alle anderen Dikarbonsäuren. Es wurde daher zuerst versucht, Monoester dieser Dikarbonsäure herzustellen. Dabei ergab sich:

1. Die direkte Veresterung von Oxalsäure mit höheren Alkoholen (C₁₄ - C₁₈) bei 120° in Gegenwart von Wofatit P lieferte nur Oxalsäurediester, auch wenn ein Überschuß an Oxalsäure angewandt wurde.
2. Alle Versuche zur Umesterung von Oxalsäurediestern mit freier Oxalsäure schlugen fehl, indem bei tieferer Temperatur (100°) keine Reaktion und bei höherer Temperatur (140°) Zersetzung unter Bildung von Kohlenoxyd eintrat.
3. Lediglich durch partielle Verseifung von Oxalsäurediestern gelang es, kleine Mengen der entsprechenden Estersalze zu erhalten, jedoch auch nur in den Fällen, wo das Estersalz in Wasser schwer löslich war.¹¹⁾

5) Fourneau u. Sabetay, Bl. (4) 41, 537 = C 1927 II, 239

43, 860 = C 1928 II, 2002

45, 841 = C 1930 I, 669

6) Patentanmeldung Dr. Dierichs, Dr. Braun, I 73 916 IVd/120
O.Z. 13 866

7) Vergl. z.B. Freund, B. 17, 780 (1884); Wislicenus, A. 242, 37 (1887);
Pascu u. Hoffmann, B. 23, 1497 (1890); Brown u. Walker, A. 274, 48 (1893);
Anschütz, A. 354, 129 (1907).

8) Vergl. Lossen u. Köhler, A. 262, 202 (1891)

9) Claisen, B. 24, 127 (1891)

10) Vergl. z.B. Brühl, B. 26, 284 (1893); Auwers, A. 292, 178 (1896);
Khn, B. 35, 3857 (1902); Bone, Sudborough u. Sprankling,
Proc. Chem. Soc. 20, 64

11) Der Grund liegt in der mangelhaften Kochbeständigkeit der Oxalsäure-
halbester. (Vergl. Abschnitt III, B)

I. Zweck der Untersuchung

Entsprechend dem allgemeinen Bauprinzip aller kapillarchemisch wirksamer Stoffe ~~.....~~ Rest und hydrophiler Gruppe sollten auch die Halbestern von Dikarbonsäuren in Form ihrer Alkalisalze bei genügender Kettenlänge ein mehr oder weniger gutes Wasch- und Netzvermögen besitzen. In der Tat weist das in Leverkusen herausgebrachte Textilhilfsmittel Le 2/83, welches das Natriumsalz eines aus Bernsteinsäureanhydrid und höheren Alkoholen hergestellten Halbesterngemisches darstellt, bemerkenswerte waschtechnische und kapillarchemische Eigenschaften auf.

Es erhob sich nun die Frage, ob auch die Halbestern anderer Dikarbonsäuren zugänglich und als Wasch- bzw. Textilhilfsmittel brauchbar sind. Als Ausgangsstoffe interessieren besonders die billige Oxalsäure sowie Dikarbonsäuren mittlerer und höherer Kohlenstoffzahl, die die Hereinnahme der Alkohole C6 - C12 in das Waschmittelgebiet ermöglichen. Solche Dikarbonsäuren können neuerdings auch durch Salpetersäure-Oxydation¹⁾ von Synolalkoholen erhalten werden, ein Verfahren, dem vielleicht einmal praktische Bedeutung zukommen wird.

Zur Beantwortung der oben gestellten Frage wurden Herstellungsmöglichkeit und Eigenschaften der Estersalze von Dikarbonsäuren verschiedener Kettenlänge untersucht.

II. Herstellung der Estersalze

A) Allgemeines über die Herstellung von Dikarbonsäure-halbestern

Dikarbonsäure-halbestern lassen sich nach den Angaben der Literatur durch folgende Reaktionen gewinnen:

1. Direkte Veresterung von Dikarbonsäuren mit Alkoholen
2. Umesterung von Dikarbonsäure-diestern mit freien Dikarbonsäuren
- ~~3. Partielle Verseifung von Dikarbonsäure-diestern~~
4. Einwirkung von Alkoholen oder Alkoholaten auf Dikarbonsäure-anhydride

Zu 1) Die direkte Veresterung²⁾ von Dikarbonsäuren führt naturgemäß zu Mischungen von Mono- und Diestern, deren relative Zusammensetzung von dem molaren Verhältnis der Ausgangsstoffe abhängig ist. Durch Abtreiben des bei der Reaktion entstehenden Wassers, wozu Hilfsflüssigkeiten wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff³⁾ benützt werden können, gelingt es, die Veresterung vollständig zu gestalten. Zu ihrer Beschleunigung wird in Gegenwart eines geeigneten Kontaktes gearbeitet. Als solcher hat sich Wofatit P gut bewährt.⁴⁾

Zu 2) Zur Herstellung von Dikarbonsäure-monoestern durch Umesterung der Diester mit freien Dikarbonsäuren werden die Reaktionspartner unter Ausschluß von Feuchtigkeit erhitzt, wobei je nach ihrer Natur verschieden hohe

1) Vergl. Patentanmeldung I 75 453 IVd/120
O.Z. 14 285

2) Vergl. z.B. Anschütz, A.254, 1 (1889)

3) Contzen-Crowet, Bl.Soc.chim.Belg. 35, 165 - C 1926 II, 1126

4) Vergl. z.B. Patentanmeldung Dr. Dierichs, Dr. Braun, I 73 645 IVd/120
O.Z. 13 801

Rückstand nach Trocknen im Vakuum bei 80°: 215 g Esternatriumsalz. Zur Reinigung wurde mit Azeton verrieben. V.Z. 178 (Ber. 167); S.Z. 0 (Ber. 0) -- Die vereinigten Pentansichten wurden mit Wasser gewaschen und abgedampft, wobei erst Pentan und dann Xylol übergang. Rückstand: 90 g Diester. V.Z. 202 (Ber. 233).¹⁴⁾ -- Unter den angegebenen Versuchsbedingungen sind also 62 % des eingesetzten Alkohols in Halbester und 38 % in Diester übergegangen. Der erforderliche Adipinsäureüberschuß (0,5 M.) wird durch Filtration der Xylollösung nach der Veresterung (vergl. oben) quantitativ zurück erhalten.

In entsprechender Weise wurden die Halbester aus Adipinsäure und Oxoalkohol-C12 sowie aus Adipinsäure und einem Oxoalkoholgemisch-(C14 - C18) in Form ihrer Natriumsalze bereitet.

2. Auch durch Umesterung von Adipinsäurediestern mit freier Adipinsäure können die Monoester dieser Dikarbonsäuren gewonnen werden. Im Gegensatz zu dem Verhalten des Adipinsäuredimethylesters tritt bei den Estern der hier in Frage kommenden höheren Alkohole ein brauchbarer Umsatz erst dann ein, wenn Temperaturen um 250° angewandt werden. Das Verfahren stellt eine wertvolle Ergänzung der direkten Veresterung dar, weil es die Nutzbarmachung der hier als Nebenprodukt anfallenden Diester ermöglicht. -- Im folgenden wird die Umesterung eines Adipinsäure-disynolesters beschrieben:

96 g (0,2 M.) eines Diesters aus Adipinsäure und Synolalkohol-C12 wurden mit 100 g (0,68 M.) Adipinsäure 24 Stunden bei 250° gerührt. Zur Aufarbeitung wurde in Pentan aufgenommen und von der nicht in Lösung gehenden überschüssigen Adipinsäure filtriert. Das Filtrat wurde im Scheidetrichter mit Wasser-Methanol gewaschen. Der Monoester wurde sodann, unter Zugabe von Isopropylalkohol, mit Sodalösung extrahiert, wobei letztere in kleinen Portionen solange zugegeben wurde bis eben phenolphthalinalkalische Reaktion herrschte. Die wäßrig-alkoholische Schicht wurde abgelassen, mit frischem Pentan gewaschen und in einer Porzellanschale auf dem Dampfbad eingedampft. Rückstand: 96 g Esternatriumsalz. Nach Verreiben mit Azeton V.Z. 159 (Ber. 167); S.Z. 0 (Ber. 0). -- Die vereinigten Pentanlösungen wurden mit Wasser gewaschen und eingedampft. Rückstand: 30 g Diester. Ca. 70 % des eingesetzten Diesters sind also umgesetzt worden. -- Erniedrigt man die Umesterungstemperatur auf 200°, werden nur ca. 30 % des Diesters umgesetzt. Bei höheren Temperaturen als 250° treten Zersetzungserscheinungen ein.

3. Eine partielle Verseifung der Adipinsäurediester zu den Esternatriumsalzen ließ sich nicht durchführen.

E. Estersalze der Sebacinsäure

Abschließend sollte noch die Frage geprüft werden, ob auch die höheren Homologen der Adipinsäure in waschtechnisch brauchbare Halbester überführbar sind. Als Modellsubstanz für entsprechende Versuche wurde die präparative leicht zugängliche Sebacinsäure gewählt. Es ergab sich:

1. Die direkte Veresterung der Sebacinsäure, die mit Oxo- und Synolalkohol-C8 studiert wurde, läßt sich in gleicher Weise wie die der Adipinsäure vornehmen. Die Ausbeute an Monoester ist jedoch geringer; sie beträgt unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen nur 50 % der Theorie. Dafür wird entsprechend mehr Diester gebildet.
2. Sebacinsäuremonoester lassen sich auch durch Umesterung der Diester mit freier Sebacinsäure gewinnen. Die Reaktion verläuft jedoch ungünstiger als ihr unter D beschriebenes Vorbild, indem ein nur etwa 55 %iger Umsatz erzielt werden kann.

¹⁴⁾ Der Diester enthält das im Ausgangsalkohol vorhanden gewesene Neutralöl. Deshalb ergibt sich die V.Z. niedriger wie berechnet.

3. Die partielle Verseifung der Sebacinsäurediester erwies sich als genau so undurchführbar wie die der Adipinsäurediester.

III. Eigenschaften der Estersalze

A. Analyse

Die Analyse der Estersalze wird am einfachsten durch Bestimmung der Verseifungszahl vollzogen. Zu diesem Zweck kocht man eine Einwaage von etwa 1 g in einer Mischung aus 50 ccm $\frac{1}{4}$ alkoholischer Lauge und 50 ccm Wasser 1 Stunde unter Rückfluß und titriert anschließend den Laugeüberschuß zurück.

Ein noch genaueres Bild von der Reinheit der Estersalze erhält man, wenn man sie außerdem noch in die zugrunde liegende freie Estersäure überführt. Diese wird nach Zugabe von Mineralsäure zu der wäßrigen Estersalzlösung durch Ausschütteln mit Pentan gewonnen und durch Bestimmung von Säure- und Verseifungszahl charakterisiert.

B. Kochbeständigkeit

Die Estersalze werden beim Kochen ihrer wäßrigen Lösungen gespalten, indem Verseifung zu Alkohol und Dikarbonsäure erfolgt. Diese Hydrolyse tritt je nach der Natur des betreffenden Salzes mit verschiedener Leichtigkeit ein. Sie hängt weiterhin von dem pH der Lösung ab und wird also durch alkalische Zusätze wie Soda beeinflusst.

Da die Kochbeständigkeit der Estersalze in neutraler und alkalischer Lösung für den Waschprozeß von praktischer Bedeutung ist, war es von Interesse, ein Maß für sie zu erhalten. Wir setzten deshalb eine Reihe von Versuchen an, bei denen jeweils in einem 2 l-Kolben 2 g Estersalz in 1 l dest. Wasser ohne oder mit Zusatz von 2 g eines alkalisch reagierenden Stoffes gekocht wurden. Während des Kochens wurden die Zeiten registriert, wo

- a) nach Einsetzen der Hydrolyse eine erste Trübung durch den in Wasser unlöslichen Alkohol sichtbar wurde,
- b) die Hydrolyse so weit fortgeschritten war, daß völlige Undurchsichtigkeit herrschte und
- c) nach vollendeter Hydrolyse keine Schaumentwicklung mehr stattfand.

In der nachstehenden Tafel ist die Zeit in Minuten angegeben, nach der die 3 genannten Erscheinungen eintreten (vom Kochbeginn ab gerechnet). Dabei ist zu berücksichtigen, daß es sich hier nicht um genau definierte Meßgrößen handelt, sondern um visuelle Angaben, die mit subjektiven Fehlern behaftet sein können. Trotzdem werden die Unterschiede in der Kochbeständigkeit der einzelnen Estersalze gut sichtbar und eine mindestens qualitative Abstufung erreicht.

Besonders interessant ist das Verhalten der Estersalze Nr. 1 - 6, da sie bei verschiedenem Aufbau die gleiche Summe von 18 C-Atomen besitzen. Man erkennt, daß die Kochbeständigkeit mit wachsender Größe des Alkoholrestes zunimmt. Diese Tatsache wird durch das Verhalten des Estersalzes Nr. 7 unterstrichen, das bei längstem Alkoholrest auch die größte Kochbeständigkeit aufweist. - Die Estersalze der Oxalsäure nehmen, wie ersichtlich, eine Sonderstellung ein, indem sie durch besondere Unbeständigkeit ausgezeichnet sind.

5001692

Nr.	Estersalz aus	Vers.-Gruppe I H ₂ O PH : 7			Vers.-Gruppe II CH ₃ COONa PH : 7,5			Vers.-Gruppe III NaHCO ₃ PH : 8,5			Vers.-Gruppe IV Na ₂ CO ₃ PH : 9,5			Vers.-Gruppe V NaOH PH : 13		
		a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
1	Bernsteinsäure und Oxoalkohol-C14	195	535	535	275	435	45	70	130	10	35	75	Trübung schon unter 100°	5		
2	Bernsteinsäure und Synolalkohol-C14	115	510	510	205	400	35	83	138	4	15	65	Trübung schon unter 100°	5		
3	Adipinsäure und Oxoalkohol-C12	85	1080		420		50	80	80	5	10	20	Trübung schon unter 100°	0		
4	Adipinsäure und Synolalkohol-C12	115	480		310		35	80		0	12	20	Trübung schon unter 100°	0		
5	Sebacinsäure und Oxoalkohol-C8	5	513	635	5	435	keine Trübung		20	keine Trübung	10		keine Trübung und keine Schaumentwickl.	0		
6	Sebacinsäure und Synolalkohol-C8	0	470	470	0	410	keine Trübung		20	keine Trübung	10		keine Trübung u. keine Schaum- entwicklung	0		
7	Adipinsäure u. Oxoal- koholgemisch (C14-C18)						135									
8	Oxalsäure u. Dodecyl- alkohol	125		190			0	5	10				40	175	10	35
9	Oxalsäure und Sy- nolalkohol-C14						0	15	30				Nicht bestimmbar, weil schon in der Kälte Spaltung			
							0	15	30				Nicht bestimmbar, weil schon in der Kälte Spaltung			

5001693

C. Netz- und Schaumvermögen

a) Netzvermögen

Folgende Mengen der verschiedenen Dikarbonsäure-halbester (Na-Salze) sind notwendig, um ein Baumwollscheibchen innerhalb 2 Minuten in destilliertem Wasser von 20°C zum Sinken zu bringen.

Natriumsalze von:

Bernsteinsäure + C14-Oxoalkohol	0,59 g/l
Bernsteinsäure + C14-Synolalkohol	1,11 "
Adipinsäure + C12-Oxoalkohol	0,48 "
Adipinsäure + C12-Synolalkohol	0,71 "
Sebacinsäure + C8-Oxoalkohol	0,59 "
Sebacinsäure + C8-Synolalkohol	2,1 "
Adipinsäure + C14 - C18-Oxoalkohol C16	0,83 "
C18-Synolalkoholsulfat	netzt unter diesen Bedingungen nicht
Nurpurseife	netzt unter diesen Bedingungen nicht

Die auf Oxoalkohol-Basis hergestellten Produkte haben ein ausgezeichnetes Netzvermögen. Sie netzen deutlich stärker als die auf Synolalkoholbasis erzeugten Dikarbonsäure-halbester.

b) Schaumvermögen

Die in untenstehender Tabelle zusammengestellten Schaumzahlen wurden bei 35°C in einem 1 l-Meßzylinder mit Siebplatte ermittelt.

Schaumvolumina bei 250 ccm-Flotte

Produkt g/l	Ohne Material			Mit Material		
	dest. H ₂ O	dest. H ₂ O + 1 g/l Soda	Wasser 15°DH, 2 g/l Soda vorenthärtet	dest. H ₂ O	dest. H ₂ O + 1 g/l Soda	Wasser 15°DH, 2 g/l Soda vorenthärtet
Bernst. + 1	1080	1080	570	520	480	450 ccm
C14-Oxo 2	1120	1120	820	640	540	520 "
Bernst. + 1	1140	1140	800	580	500	580 "
C14-Synol 2	1180	1180	1010	730	660	690 "
Adipins.+ 1	1100	1120	1070	440	480	630 "
C12-Oxo 2	1160	1160	1100	640	700	760 "
Adipins.+ 1	1080	1100	1000	620	640	510 "
C12-Synol 2	1120	1140	1020	910	820	620 "
Sebacins.+ 1	850	910	730	260	320	620 "
C8-Oxo 2	1080	1080	980	420	520	740 "
Sebacins.+ 1	710	250	510	270	260	420 "
C8-Synol 2	970	980	790	420	490	600 "
Adipins. + 1	870	480	160	220	80	100 "
C14-C18-Oxo 2	980	700	200	240	180	120 "
C18-Synol-alkoholsulfat 1	410	180	140	160	120	110 "
fat 2	560	220	220	220	210	160 "
Nurpur-seife 1	870	860	430	510	610	460 "
2	1080	1080	640	810	840	690 "

5001694

Die Na-Salze der Bernsteinsäure- und Adipinsäurehalbester haben ein sehr starkes Schaumvermögen. Sie schäumen stärker als die Na-Verbindungen der Sebacinsäurehalbester, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß bei der Sebacinsäurehalbester-Verbindung die Kettenunterbrechung mehr nach der Mitte des Moleküls zu liegt, während sie beim Bernsteinsäure- und Adipinsäurehalbester mehr nach dem Ende des Moleküls zu gelagert ist.

D. Weißwaschvermögen

Es wurde Mischgewebe L.N. 140, mit natürlichem Straßenstaub angeschmutzt in dest. Wasser, dest. Wasser + 1 g/l Soda und in Wasser von 15° DH, mit 2 g/l Soda 30 Minuten vorenthärtet, gewaschen. Die stärkste Wirksamkeit zeigen die Na-Salze der Bernsteinsäurehalbester, sie übertreffen C18-Synolalkoholsulfat und kommen der Nurpleuseife sehr nahe, dann folgen die der Adipinsäurehalbester, das geringste Weißwaschvermögen weisen die der Sebacinsäurehalbester auf. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich wie beim Schaumvermögen darauf zurückzuführen, daß bei der Sebacinsäurehalbester-Verbindung die Kettenunterbrechung, die sich wie eine Kettenverkürzung wirkt, mehr nach der Mitte des Moleküls zu liegt, während sie beim Bernsteinsäure- und Adipinsäurehalbester mehr nach dem Ende des Moleküls zu gelagert ist. Es ist auffällig, daß die auf Oxoalkoholbasis aufgebauten Dikarbonsäureester mitunter etwas waschkräftiger sind als die Kondensationsprodukte aus Synolalkohol und Dikarbonsäure, zumal man infolge der geringen Verzweigung der Synolalkohole im Gegensatz zu den stärker verzweigten Oxoalkoholen gerade die ersteren erfahrungsgemäß für wirksamer halten sollte. Dieses mitunter auftretende geringere Weißwaschvermögen der mit Synolalkohol aufgebauten Produkte ist im betreffenden Falle wahrscheinlich mit einer größeren Kochempfindlichkeit derselben zu erklären. Der Weißwascheffekt der einzelnen Dikarbonsäureester wurde mit Hilfe des Photometers bestimmt. Die erhaltenen Aufhellungsgrade sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Aufhellungsgrade

Produkte	dest. H ₂ O	dest. H ₂ O + 1g/l Soda	Wasser 15° DH, mit 2 g/l Soda vorenthärtet
	1 g 2 g	0,5 g 1 g	0,5 g/l 1 g/l
Bernsteinsäure + C14-Oxoalkohol	82,5	81	73,9°
	81	84,1	76 °
Bernsteinsäure + C14-Synolalkohol	83,6	69,4	73,7°
	89	80,4	84,1°
Adipinsäure + C12-Oxoalkohol	68,3	62	68,9°
	70,7	79	78 °
Sebacinsäure + C8-Oxoalkohol	41,5	54	47,7°
	68,8	62,4	59,4°
Sebacinsäure + C8-Synolalkohol	38,8	38,1	44,5°
	66,1	56,3	52,8°
C18-Synolal- koholsulfat	78	76,4	71,6°
	81,8	73,6	70,8°
Nurpleuseife	81,2	81,7	73,2°
	95	91,5	82,9°

5001695

Aufhellungsgrade

Produkte	dest. H ₂ O	dest. H ₂ O + [redacted]	Wasser 15° DH, mit 2 g/l Soda vorenthärtet
	1 g 2 g	0,5 g 1 g	0,5 g/l 1 g/l
Adipinsäure + C ₁₂ -Oxoalkohol	32,7	61,1	55,2°
	34,3	67,9	70,7°
Adipinsäure + C ₁₂ -Synolalkohol	41,4	62,2	62,5°
	41,8	68,4	75,2°
Adipinsäure + C ₁₄ -C ₁₈ -Oxoalkohol	41	74,6	64,6°
	57,9	76,4	75,8°
C ₁₇ -Synolalkoholsulfat	49,2	72,8	63,5°
	56,9	74,2	73,2°
Nurpurseife	50,6	65,7	59 °
	67,9	74,2	67 °

E. Wollwaschvermögen

a) Feinwäsche

Es wurden mit Rindertalg, Mineralöl und künstlichem Straßenstaub angeschmutzte Wollstoffstreifen auf der Laboratoriumsmaschine unter Verwendung von dest. Wasser im Flottenverhältnis 1 : 20 5 Minuten bei 35°C gewaschen. Die Na-Salze der Dikarbonsäure-halbester erweisen sich dabei auch unter Zusatz von Natriumsulfat praktisch als unwirksam.

b) Stückwäsche

Mit Weißöl geschmälzte Wollstoffstreifen wurden auf der Laboratoriumsmaschine im Flottenverhältnis 1 : 10 bei 45°C in dest. Wasser 5 Minuten gewaschen. Das Entfettungsvermögen der Dikarbonsäureestersalze ist im Vergleich zu Oxosulfat I (C₁₂-C₁₈), Synolsulfat I (C₁₂-C₁₈) und Mersolat 30 nur gering.

F. Emulgiervermögen

Schließlich wurde noch das Emulgiervermögen der Dikarbonsäureester-Salze für Mineralöl und Olein untersucht. Man konnte kein deutliches Emulgiervermögen der wäßrigen Lösungen der Dikarbonsäureestersalze für Mineralöl und Olein feststellen. Die Emulsionen rahmten immer sehr schnell wieder auf.

IV. Schlußbetrachtung

Aus den im vorliegenden Bericht mitgeteilten Versuchsergebnissen geht hervor, daß die Halbester der Dikarbonsäuren von Bernsteinsäure bis Sebacinsäure mit Oxo- und Synolalkoholen mittlerer Molekülgröße (C₈-C₁₄) verhältnismäßig leicht zugänglich sind. Am einfachsten ist die Herstellung der Bernsteinsäure-halbester, die nach den Angaben von Leverkus durch Verschmelzen des betreffenden Alkohols mit Bernsteinsäureanhydrid gewonnen werden. Die Halbester der höheren Dikarbonsäuren lassen sich durch direkte Veresterung der Komponenten, z.B. in Gegenwart von Wofatit P, oder durch Umesterung der Diester mit der zugrunde liegenden Dikarbonsäure erhalten.

Die Estersalze sind im Netz- und Schaumvermögen den Vergleichsprodukten Nurpurseife und C₁₈-Synolalkoholsulfat überlegen bzw. gleichwertig und im Weißwaschvermögen ebenbürtig oder unterlegen. Die Qualität der Estersalze

5001696

hängt im einzelnen von ihrer Struktur ab. indem die aus Bernsteinsäure aufgebauten Verbindungen am besten und die aus Sebacinsäure hergestellten am schlechtesten sind. Die Unterbrechung der Kohlenstoffkette durch die COO-Gruppierung wirkt sich also um so störender aus, je mehr sie nach der Mitte des Moleküls zu erfolgt. - Das Wollwasch- und Emulgiervermögen der Estersalze ist gering.

Die Halbester der Oxalsäure sind im Gegensatz zu denen ihrer Homologen nur umständlich erhältlich und haben wegen mangelhafter Kochbeständigkeit keine praktische Bedeutung.

V. Zusammenfassung

Es wurde untersucht, auf welche Weise Halbester der Oxal-, Adipin- und Sebacinsäure mit höheren Oxo- und Synolalkoholen zugänglich sind. Die erhaltenen Esternatriumsalze wurden auf ihre Eigenschaften als Waschmittel ausgeprüft.

[Handwritten signature]

Richter

Sm.

5001697

- Ø Herrn Dir. Dr. v. Stauen
- " Dir. Dr. Giesen
- " Dir. Dr. Herold
- HBS 3 x
- AWP 2 x
- " Dr. Smeykal
- " Dr. Asinger
- " Dr. Gemassmer
- " Dr. Dierichs
- " Dr. Eckoldt
- " Dr. Richter

deutlicher werdende Stufen ausbilden. Gleichzeitig wandert der Wendepunkt zu immer weniger konzentriertem Methanol. Mit anderen Worten: Je mehr Methanol angewendet, umso stärker (prozentual) muß man es verdünnen und selektiver wird die Extraktion, umso weniger macht sich also die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung bemerkbar. An der Stelle, an der 4-4 Öl ausgefallen sind (Wendepunkt), wurden die Alkoholgehalte des Oles bestimmt. Es ergab sich folgendes Bild:

Verhältnis Lösungsmittelmenge zu Ölmenge	Wendepunktskonzentration d. Methanols in %	% Alkohole im ausgeschiedenen Öl (obere Schicht)
1/2 : 1	77	38
1 : 1	73	24
2 : 1	68	10
3 : 1	67	6
5 : 1	66	3

Auch an den Alkoholgehalten in "Neutralöl" erkennt man die außerordentlich große Steigerungsfähigkeit der Selektivität durch Steigerung der Lösungsmittelmenge. Auf der anderen Seite werden natürlich die Kosten umso höher, je mehr Methanol anschließend zu destillieren ist.

3. Extraktion im Gegenstrom

Es wurde nun versucht, mit einer noch verhältnismäßig kleinen Methanollösungsmenge auszukommen und die Trennschärfe durch Anwendung des Gegenstromprinzips zu erhöhen.

Die theoretisch kleinste Lösungsmittelmenge für eine ideale Extraktion im idealen Gegenstrom steht in reziprokem Verhältnis des Verteilungskoeffizienten zur Stoffmenge, die extrahiert werden soll. Bestimmt man mit der 5-fachen Menge Öl die Verteilungskoeffizienten für die Alkohole, so sieht man, daß man für die Synolfraktion 120 - 170° mit der 5-fachen Menge an Lösungsmittel bereits auskommen müßte. Dies führt jedoch nicht zu. Der Verteilungskoeffizient ist nämlich nicht konstant, sondern er ändert sich mit der Lösungsmittelmenge, die angewandt wird. Man darf also nur von einer konstanten Verteilung z a h l sprechen. Das heißt aber, daß auch etwas Methanol in der Kohlenwasserstoffphase löslich ist, während Wasser in viel geringerem Maße zu extrahieren ist. Dadurch verändert sich aber die Konzentration des Methanols in der unteren Schicht, und zwar umso mehr, je weniger Lösungsmittel angewandt wurde. Infolge des höheren Wassergehaltes löst das Methanol nun weniger Alkohole. Es bleibt ein großer Teil der Alkohole in der Ölschicht. Dadurch wird das Lösungsvermögen der Ölschicht für Methanol weiter erhöht, und so kann es vorkommen, daß eine "Öl"-Schicht entsteht, die größer ist, als die anfangs eingesetzte Synolmenge. Es ist dann auch im idealen Gegenstrom nicht möglich, eine vollständige Trennung zu erzielen.

4. Bestimmung der Mindestlösungsmittelmenge für die Gegenstromextraktion

Man soll daher durch Versuche die Mindestmenge an Lösungsmittel feststellen, die zur sauberen Trennung erforderlich ist.

5001698