

de l'année), qui réduit leur capacité de transport d'un tiers, au moins.

Si les Allemands voulaient utiliser ces moyens de transport, ils ne pourraient le faire qu'à partir du mois d'avril ou mai.

Quelle est la quantité globale de produits transportés par voie d'eau en U. R. S. S. Le chiffre maximum, cité dans les études et les informations parues, est : 10.000.000 de tonnes, dont 7.000.000 transportées par la Caspienne et la Volga, et 3.000.000 par la mer Noire et les fleuves de l'Ouest. Dans ce dernier chapitre, il faut comprendre les exportations.

LES VOIES FERREES

Les voies ferrées de l'U. R. S. S. gardent la réputation qu'elles avaient au temps de l'Empire et surtout au temps de la Révolution. N'importe quelle marchandise transportée par voie ferrée mettra, en temps normal, plusieurs mois pour arriver à destination, alors même que les envois seraient destinés aux plus hautes autorités. Certaines lignes (Leningrad-Moscou, Moscou-Kiew, Moscou-Crimée), sont mieux desservies, mais elles n'ont rien de comparables à l'exploitation des chemins de fer des pays occidentaux.

Rappelons que la voie est large et que les wagons circulant en U. R. S. S. ne peuvent rouler au delà de la frontière russe, qu'en changeant de boggie.

Le nombre des wagons-citernes est inconnu; l'Administration elle-même est incapable de le préciser. Les ateliers de réparation sont souvent étonnés de retrouver des wagons dont le numéro d'immatriculation indique leur soudaine réapparition.

Certains auteurs ont donné le chiffre de 50.000 wagons, dont un tiers aurait une capacité de 20 tonnes; selon certains autres auteurs, le nombre de wagons ne serait que de 15.000, d'une capacité variant entre 6 et 10 tonnes. Enfin, certains documents soviétiques n'ont fait état que de 5.000 wagons. On ne peut se mettre d'accord sur le chiffre réel, mais le dernier nous paraît inférieur à la réalité.

En effet, pour pénétrer dans les centres de consumma-

tion, il faut traverser de longues distances, et les trains ne peuvent circuler que pendant quelques mois de l'année.

L'emballage en fût et bidon est également pratiqué, mais il n'est pas question de trouver à cet égard une indication satisfaisante. En tous les cas, ces emballages sont transportés par chemin de fer.



Nous rappelons que les lignes de chemins de fer russes vers la frontière occidentale et l'Allemagne sont au nombre de six :

- 1° Leningrad-Vilno-Grodno-Varsovie;
- 2° Moscou-Riga;
- 3° Moscou-Minsk-Varsovie;
- 4° Moscou-Briansk-Brest-Litvsk, etc.;
- 5° Kharkov-Kiew-Lublin, etc.;
- 6° Odessa-Lwow, etc.

Toutefois, l'utilisation de ces voies suppose l'existence de grands et nombreux dépôts bien outillés, entre Moscou et la frontière occidentale ou bien l'utilisation surtout des deux voies méridionales : Crimée-Kiew, etc., et Odessa-Lwow, etc. La première de ces deux voies est la meilleure, d'autant plus qu'elle peut utiliser comme point de chargement la station de Trudovaya.

En 1915 et 1916, un train de pétrole pouvait aller de Bakou, Grosnij ou Krasnodar (Ekaterinolaw) jusque dans la zone des armées en douze ou quinze jours. Ainsi, pour assurer le transport par chemin de fer, de 1.000.000 de tonnes en wagons de 20 tonnes, un calcul sommaire nous indique que ce transport pourrait se faire dans des conditions faciles, si tout allait bien dans l'administration des chemins de fer. Prenons comme base les éléments suivants :

Distance à parcourir : 1.000 km.

Trains composés de 40 wagons-citernes, d'une capacité de 20 tonnes chacun; vitesse, 25 km. à l'heure. Temps de chargement un jour; déchargement : un jour.

Un train de 800 tonnes fera donc, dans l'année, le trajet aller et retour, dans l'hypothèse la moins favorable vingt-quatre fois, soit 20.000 tonnes par train et par an.

Il suffira donc de faire circuler, en permanence, cinquante trains de 40 wagons chacun, soit : 2.000 wagons, ce qui nous paraît, même en U. R. S. S., chose possible.

LES STOCKS

Aucune indication ne peut être obtenue au sujet des stocks. Toutefois, certaines régions du pays desservies par les voies navigables, gelées pendant cinq ou six mois de l'année, ne peuvent s'approvisionner que pendant les mois d'été; des stocks d'hiver sont donc constitués dans ces régions, pendant la saison chaude. Nous avons vu que les transports par la Caspienne et la Volga atteignent 7 millions de tonnes par an. On peut donc en déduire qu'au début de l'hiver, les stocks, dans les dépôts de l'Est, dépassent 3 millions de tonnes, dont plus de la moitié sont constituées par du pétrole lampant (kérosène).

Là où les transports se font par voie ferrée, les stocks n'ont pas la même importance. On peut cependant les considérer comme dépassant 1.000.000 de tonnes. Il y a donc, sans doute possible, au seuil de l'hiver, 4.000.000 de tonnes en stock.

Les raffineries doivent, de leur côté, avoir des réserves d'au moins 10 % de la production annuelle, soit 2.500.000 tonnes; enfin, les produits en voie de distribution peuvent atteindre, dans ce vaste pays, 5 à 10 %, soit, en moyenne 2.000.000 de tonnes. Ainsi, les stocks, sur une production de 25 millions de tonnes s'élèvent à :

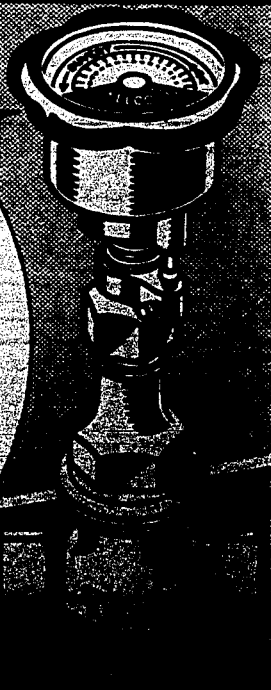
1.000.000 dans les dépôts;
2.500.000 dans les raffineries;
2.000.000 dans les usines.

TELCO

A PISTON INOXYDABLE

RÉGLAGE
PRÉCIS
DU DÉBIT
ÉTANCHÉITÉ
TOUS FLUIDES
MÊME VAPEUR
SURCHAUFFÉE

SOCIÉTÉ FRANÇAISE
DES ROBINETS
"AUDLEY"



Usine sociale et dépôt
27, rue MAILLOCHET, ROUEN

Agence Commerciale
10, rue de la République, PARIS

lors, le blocus allié ne pouvait qu'inscrire cette entreprise, telle qu'elle apparaît aujourd'hui, sur la liste des « Maisons considérées comme ennemies ».

Quelle allait être la répercussion de cet état de choses sur la filiale française ?

Le Gouvernement français — et ce fut l'avis du Conseil d'Etat — a estimé que l'autorisation d'importation octroyée à *Petrol-Block Français*, imposait à cette entreprise l'obligation d'avoir égard aux intérêts français. Le fait de détenir une parcelle du monopole des importations qui appartient au Gouvernement, implique, en effet, le devoir évident d'agir, en temps de guerre, dans le sens des intérêts de la France, sans qu'il y ait besoin que le décret en fasse mention explicite. *Petrol-Block Français* aurait donc dû faire en sorte que la Société-mère ne cédât pas aux Allemands une position que les ennemis de la France pourraient exploiter, fût-ce dans la mesure très réduite à laquelle la chose se ramène, en dernière analyse. Or, *Petrol-Block Français* semble avoir assisté passivement aux événements. Certains administrateurs furent tenus, d'ailleurs, dans l'ignorance des tractations qui se poursuivaient. Le mandat qu'elle détenait du Gouvernement ne pouvait donc lui être maintenu; il lui a été retiré purement et simplement, et il s'ensuit que tout l'avenir de *Petrol-Block Français* est perdu : sanction matérielle qui atteint les proportions d'une catastrophe.

Aux importateurs de tirer les leçons de cette mesure si grave, qui vient de frapper soudain les détenteurs d'une

autorisation, pour avoir méconnu une obligation implicitement contenue dans le décret d'autorisation.

Le sens d'une telle mesure nous paraît clair : elle avertit nos yeux que, dorénavant, tout importateur qui, d'une manière quelconque, se rendrait indigne du mandat qui lui est confié, se verra déposséder de son autorisation par une sanction radicale, sans paiement de dommages.

L'importateur doit donc désormais concevoir son rôle comme n'étant plus exclusivement commercial, et c'est là l'élément nouveau qui entre dans la pratique des affaires pétrolières. Ceux-là le déploreront sans doute, qui prétendaient assimiler la vente d'un produit comme le pétrole à la vente du premier produit venu : ils se verront contraints d'ennoblir leur métier et de s'élever eux-mêmes au rang de serviteurs conscients, dévoués et dignes, de la communauté française.

Reste à se demander si la sanction prise contre le *Petrol-Block Français*, terrible pour une petite société comme celle-là, atteindrait de la même manière, le cas échéant, une société puissante. Car, certains groupements ont envers l'Etat de telles obligations financières qu'en voulant les frapper, on frapperait l'Etat lui-même.

Quoi qu'il en soit, nous avons l'impression que l'affaire *Petrol-Block* ouvre un chapitre nouveau. Elle engendrera chez beaucoup bien des réflexions. Certains, ne sachant ce que leur réserve l'avenir, s'organiseront de telle manière qu'une sanction éventuelle ne les touche en rien matériellement. La chose n'est pas impossible.

U. R. S. S.

149006497

Le Pétrole dans le III^e plan quinquennal

Il est beaucoup question, depuis la guerre, du pétrole russe et de son rôle éventuel dans l'approvisionnement du Reich en matières premières. Mais, si personne ne songe à contester les richesses réelles du sous-sol russe, par contre, les avis sont partagés quant aux perspectives immédiates, et même celles du proche avenir, qu'offre le pétrole soviétique. Il semble donc intéressant d'analyser, dans ses grandes lignes, le III^e Plan quinquennal et les résultats que les dirigeants soviétiques se proposent d'atteindre en ce qui concerne l'industrie du pétrole. Il va sans dire que les données statistiques qu'on trouvera dans cette courte étude sont celles figurant dans les documents officiels russes, par conséquent sujettes à caution.

Le « leitmotiv » du nouveau Plan est évidemment l'accroissement de la production et de la productivité dans toutes les branches de l'industrie pétrolière. La production de brut doit atteindre, en 1942, environ 48.500.000 tonnes; celle de gaz naturel, 5.500.000 tonnes, soit, un total de 54.000.000, accroissement de l'ordre de 70 % par rapport à l'année 1939. La réalisation d'une telle œuvre nécessite, en dehors des recherches géologiques et d'une exploration intense de nouveaux terrains pétrolifères, un accroissement correspondant des forages. Il doit se chiffrer, en 1942, à 5.000.000 de mètres, contre 1.908.000 mètres en 1937, soit une augmentation de 160 %.

On conçoit la multitude de problèmes techniques que pose un tel programme. On devra notamment mettre en marche des sondes qui n'ont pas été exploitées par suite de leur faible rendement et dont le nombre, en 1937, a été de 5.000 environ, et on devra, en outre, capter et utiliser les gaz qui, jusqu'à présent, n'ont pas encore été valorisés.

Déjà le II^e Plan quinquennal prévoyait le développe-

ment de certaines régions productrices situées en dehors du Caucase, notamment de celle de l'Oural-Volga. On découvre d'Ichembavevo date de 1932, celle de Sizane, de 1936; Tuimaza, de 1937. Le champ d'Ichembavevo, le plus important de toute cette région de Bachkirie, a fourni 962.000 tonnes en 1937 et 1.147.000 tonnes en 1938. Certains estiment à 2.000.000 de tonnes la production de l'année écoulée. Celle de toute la région a donné 3,6 % de la production russe en 1937, contre 0,2 % en 1933.

Dans le III^e Plan quinquennal, ce district est qualifié de « second Bakou » et considéré comme une nouvelle source d'approvisionnement de l'U. R. S. S. On y projette, en dehors des forages de recherches, d'exploration et d'exploitation devant avoir pour résultat une production dépassant 7.000.000 de tonnes, la construction de raffineries et de pipe-lines.

Les recherches géologiques ont délimité cette région de la manière suivante : au nord, le district pétrolier d'Oukta; au sud, celui d'Emba; à l'est, la chaîne de l'Oural, et, à l'ouest, la rive droite de la Volga. Huit champs ont été découverts dans cette région et des forages profonds se poursuivent actuellement dans six autres endroits.

Le district d'Emba, situé au nord de la mer Caspienne, se rattache géographiquement au « second Bakou ». La production est passée de 196.400 tonnes en 1933 à 649.500 en 1938 et doit atteindre 2.100.000 tonnes en 1942. Une grande pipe-line, de 710 km., relie la mer Caspienne à la ville d'Orsk où a été construite la première grande raffinerie de la région Est. La pipe-line possède une capacité de 500.000 tonnes par an, pouvant être portée à 1.500.000. Actuellement, on construit une ligne de chemin de fer pour rattacher ce district au réseau russe.

Depuis 1935, des recherches géologiques se poursuivent dans toutes les régions supposées pétrolières et les résultats préliminaires obtenus jusqu'à présent permettraient, au cours de la troisième période quinquennale, la mise à jour et l'exploitation de quatre-vingts nouveaux champs.

D'après les calculs des géologues russes, les réserves pétrolières de l'Union Soviétique, en 1938, étaient de 8.640 millions de tonnes se répartissant de la façon suivante : Caucase, 3.634 millions, dont 2.565 pour Bakou; Oural-Volga, 2.704 millions; Emba, 1.172 millions; Asie Centrale, 812 millions, Sakhaline, 318 millions.

Outre le pétrole brut, le III^e Plan quinquennal prévoit une intensification de la production de gaz, dont les réserves, dans les seules régions pétrolières, sont estimées à 218 millions, dont 41 millions d'hydrocarbures de valeur à teneur élevée en essence (les gaz sont calculés en pétrole brut).

Enfin, on projette également la création d'une industrie d'hydrogénation, notamment dans l'Est, et d'une industrie de synthèse basée sur l'utilisation du gaz.

En chiffres, le Plan quinquennal se traduit par le tableau suivant :

	PRODUCTION EN MILLIONS DE TONNES		
	Pétrole brut	Gaz naturel	Totaux
1937	28,4	1,98	30,38
1938	30,1	2,0	32,1
1939	32,8	2,2	35,0
1940	36,2	3,1	39,3
1941	40,9	4,1	45,0
1942	48,5	5,5	54,0
1942 en % de 1937	167,3	278	177,5

Il est à noter qu'avant la publication du Plan, la production prévue pour 1938 a été de 33,5 millions de tonnes, de sorte que, d'après les chiffres soviétiques, la production réelle n'a atteint que 95,8 % par rapport aux prévisions.

Il est également intéressant de considérer les réalisations passées par rapport au II^e Plan quinquennal. Celui-ci prévoyait, pour la période 1933-1937, une production globale de 176.680.000 tonnes, alors qu'on n'en a extrait que 134.480.000, soit un déficit de 24 %. La production fixée pour la période 1938-1942 est de 205.400.000 tonnes, mais il est probable que là, également, on aura à enregistrer un déficit de 20 à 25 %, ce qui ne donnerait, en définitive, que 150 à 155 millions de tonnes. Au lieu d'une augmentation de 113,4 % en cinq ans, on n'a pu arriver qu'à 36,4 % et l'accroissement annuel moyen a été de 6,6 % au lieu de 16,7 %. Les dirigeants soviétiques s'en sont d'ailleurs rendu compte et dressèrent, dès 1935, un plan réduit comportant une production globale de 149.180.000 tonnes, production qui n'a, non plus, pu être atteinte. Le III^e Plan table sur un accroissement annuel moyen de 12,3 % et sur une augmentation globale de 77,5 % en cinq ans. La production de brut prévue pour les différents districts est la suivante :

Districts	1938		1942	
	1000 ton.	% du total	1000 ton.	% du total
Bakou	22.118	72,5	27.800	57,9
Groany	2.557	8,3	4.200	8,6
Maikop	2.141	7,3	3.200	7,3
Daghestan	182	0,6	600	1,3
Emba	650	2,2	2.100	4,3
Oural-Volga	1.292	4,3	7.100	14,7
Asie Centrale et Turkménie	640	2,2	1.700	3,7
Sakhaline	881	1,2	1.300	2,7
Totaux	30.082	100	48.400	100

On constate l'augmentation projetée de la production extra-caucasienne qui, de 2,5 % en 1933, doit passer à 25,3 % en 1942.

L'industrie du raffinage doit sensiblement doubler à la suite de ce programme. Le rapport du pétrole raffiné à celui extrait doit dépasser 90 % à la fin de 1942, ce qui exigera non seulement la construction de nouvelles raffineries, mais encore une profonde réorganisation technique des usines russes et une amélioration des méthodes de travail.

Au cours de la deuxième période quinquennale, il a été traité 109.556.000 tonnes, soit 86,6 % de la production de brut. On a bâti quatorze installations de pipe-stills, d'une capacité de 7,7 millions de tonnes, et vingt-six installations de cracking pouvant traiter 4,2 millions de tonnes. Le III^e Plan quinquennal prévoit des constructions nouvelles d'une capacité globale de 19,5 millions de tonnes, dont 4.500.000 pour le cracking. La seule région de l'Oural-Volga doit être dotée de raffineries possédant une capacité annuelle de 6.000.000 de tonnes. On se propose, en outre, de moderniser les installations afin de valoriser au mieux le brut traité. La production de l'essence, notamment, doit être augmentée dans une proportion de 150 %; celle de ligroïne, de 30 %; celle du lampant, de 40 %; ce qui représenterait plus de 11 millions de tonnes d'essence et 7,5 millions de tonnes de lampant. Les rendements des produits blancs doivent être les suivants :

	1937	1942
Essence	11,5	20,4
Ligroïne	4,9	3,7
Lampant	23,2	16,5
Totaux	39,6	40,6

C'est donc un accroissement de la production des essences aux dépens du lampant et de la ligroïne.

Mais, la pierre d'achoppement du Plan quinquennal est le développement de la région de l'Oural-Volga, qui permettrait de décentraliser l'industrie soviétique du pétrole. La vulnérabilité particulière des gisements caucasiens fournissant actuellement les 9/10^e de la production, n'est sans doute pas étrangère aux efforts du Kremlin qui, d'après certaines informations, serait résolu à faire un large appel à la technique allemande pour mettre en valeur le « second Bakou ».

PRIX LIMITES DES PRODUITS PÉTROLIERS

Après avis du Comité Interministériel, institué par le décret du 30 septembre 1939, le ministre des Travaux Publics a autorisé les majorations suivantes dans les prix de vente des produits du pétrole :

Gas oil	(Hectol.)	4
Fuel oil lourd	(Tonne)	59,67
légère		51,88
domestique		45,48
100 Pâte (huiles de graissage)	(100 kg.)	22,52
Viscosité 4		23,96
20		24,98
C. Pâte		18,83
Q. H. Red		18,31
Solar Red		16,84
2 Red		17,58
2 Pâte		17,54
Western		23,81
Bright Stock Mid-Continent		22,81
Mazout		16
Huiles courantes pour automobiles	(100 kg.)	24,18
Courantes		24,18
Supérieures de première marque		24,39
Huiles water white dites « Huiles de vaseline ou de paraffine »		
Huiles water white médic. « Codex », visc. 5		47,08
water white médic. « Codex », visc. 2,7		43,85
water white blanches « non Codex », viscosité de 1,7 à 2		45,04
water white blanches « non Codex », viscosité 2,7		35,08

Huiles de vaseline dites « Techniques », toutes viscosités

Huiles isolantes pour transformateurs et disjoncteurs

Huiles pour turbines

Huiles pour turbines, de viscosité égale ou supérieure à 4

Huiles pour turbines, de viscosité égale ou inférieure à 3,5

Graisses consistantes, qualités courantes

Graisse pure

Graisses consistantes sodiques

Graisse 150/175° C.

Graisse 140/155° C.

Graisse 105/115° C.

Ces variations entrèrent en vigueur le 16 mars 1940.

A partir du 16 mars 1940, les importateurs seront astreints à verser à la Caisse de Compensation, dont la constitution est prévue à la Société pour l'Importation des Pétroles et Dérivés (S. I. P. D.) :

6 fr. 95 par hectolitre de carburant « Auto »;

8 fr. 70 par 100 kilos de white spirit;

vendus à l'exclusion des ventes faites aux services militaires (Armée, Marine, Air).

Förderung und der Ausfuhr angelockt werden. Da alle Versuche und Hoffnungen der Engländer, den Krieg in die Gewässer des Schwarzen Meeres auszubringen, fehlschlagen sind, dank des gesunden Sinnes der neutralen Anliegerstaaten nicht zuletzt aber auch dank der deutschen Waffenerfolge im Westen, die alle Kräfte der Westmächte an den entscheidenden Kriegsschauplatz binden, ist ja auch der Transport über das Schwarze Meer vollkommen ungestört und unbehindert. Damit erreicht das russische Öl unter Vermeidung der überlangen Eisenbahn-Transportwege die Häfen an der Westküste des

Schwarzen Meeres und kann von dort auf vielen Wegen seinen verschiedenen mitteleuropäischen Bestimmungsorten auf dem kürzesten Landwege zugeführt werden. Die deutsche Politik, die im entscheidenden Augenblick durch die Verträge mit der Sowjet-Union nicht nur militärisch den Rücken frei machte, sondern auch wirtschaftlich die unabsehbaren Rohstoffgebiete für Deutschland öffnete, bewahrt Deutschland gerade auch auf erdölwirtschaftlichem Gebiete vor den bitteren Erfahrungen früherer Jahre.

Dr. F. Friedensburg

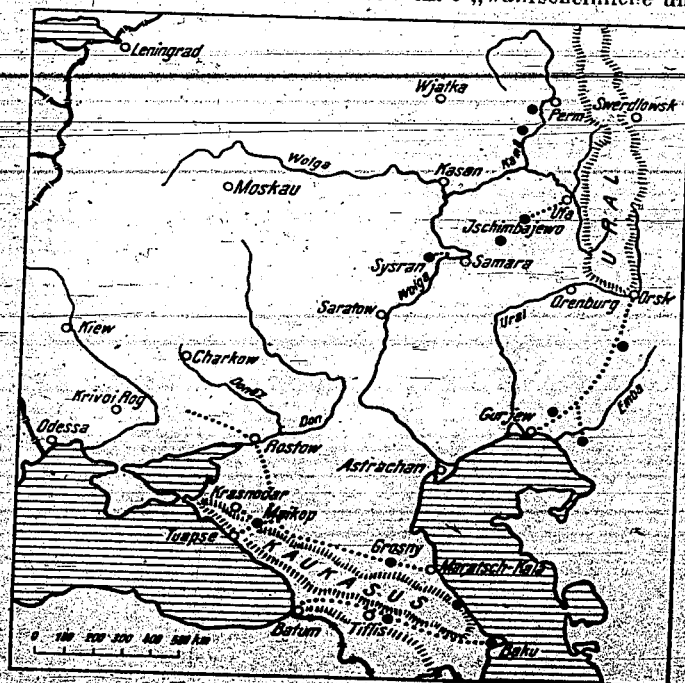
Die Mineralölwirtschaft der Sowjetunion

Die Sowjetunion, eines der ältesten Mineralölländer, hat in der Entwicklung der Erdölproduktion im vorigen Jahrhundert lange Zeit eine führende Stellung eingenommen und steht auch heute wieder an 2. Stelle unter den Erdölproduzenten der Erde. Vorkommen und Gewinnung besitzen eine außerordentlich große Bedeutung für die russische Innenwirtschaft, von dessen Energieversorgung auf Erdöl 13% (den Rest decken Kohle, Torf und Holz) entfallen. Die Erdölproduktion der Sowjetunion ist aber zu allen Zeiten in erheblichen Mengen auf den Weltmarkt gelangt und hat auch im letzten Jahrzehnt zeitweilig eine sehr beträchtliche Bedeutung auf diesem Gebiet besessen.

Zahlentafel 1: Die russischen Erdölreviere

Bezirk	Vorräte am 1. Jan. 1938	Förderung 1913	Förderung 1938	Plan- förderung 1942
		in 1 000 t		
Baku	2 565 000	7 627	22 119	27 000
Georgien	177 000	—		
Grosny	655 000	1 007	2 657	4 100
Maikop	237 000	88	2 161	3 700
Sonst. im Gebiet des Schwarzen Meeres	—	—	182	600
Emba	1 172 000	118	649	2 020
Ural-Wolga („Zweites Baku“)	2 704 000	—	1 292	7 000
Mittelasien	812 000	152	660	1 710
Sonstige	318 000	141	362	2 370
Insgesamt	8 640 000	9 133	30 082	48 500

Die ungewöhnlich hohen Vorratzsiffern zerfallen in „sichtbar aufgeschlossene“, die mit 883 Mill. t nur etwa 10% der Gesamt-vorräte ausmachen, und rd. 4 000 Mill. t „wahrscheinliche und



Die Haupterdfelder der Sowjetunion

vermutete“ Mengen, während die „erhofften“ weitere fast 4 000 Mill. t ausmachen. Bei der geologischen Eigenart der

Erdölvorkommen und angesichts der Neigung der Sowjet-geologen, sowohl ihre eigene Leistung als auch die wirtschaftliche Machtstellung des Landes nicht zu ungünstig erscheinen zu lassen, läßt sich schwer beurteilen, welcher Wert den Schätzungen über die sichtbar nachweisbaren Mengen hinaus beigemessen werden kann. In jedem Fall würden aber selbst die sichtbar nachgewiesenen Mengen der jetzigen Erdölförderung der Sowjetunion eine längere Förderung gewährleisten, als dies für die meisten übrigen Erdölländer gesagt werden kann.

Die Kaukasus-Revier, vor allem Baku, daneben Grosny und Maikop, stehen nach wie vor mit fast 90% der gesamten Erdölförderung der Sowjetunion weitaus an erster Stelle. Baku leistet allein immer noch reichlich 73%. Der räumlich wenig ausgedehnte Bezirk ist ausgezeichnet durch das Auftreten zahlreicher und im einzelnen großenteils überaus reicher Ölhorizonte in tertiären Sanden und Sandsteinen am Rande von Salzdomen. Die durchschnittliche Tiefe der Bohrlöcher beträgt gegenwärtig etwa 1 000 m, ist also im Vergleich zu derjenigen vieler nordamerikanischer Revier noch nicht beträchtlich. Man rechnet mit weiteren Ölhorizonten bis mindestens 2 000 m Tiefe. In der unmittelbaren Umgebung von Baku sind noch in den letzten Jahren kleine neue Felder erschlossen worden. Trotzdem ist die Lebensdauer von Baku verhältnismäßig begrenzt, und die Sowjetregierung hat deshalb und wegen der peripheren Lage des Reviers, die sowohl geographisch als auch für die Versorgung der innerrussischen Industriegebiete denkbar ungünstig ist, ähnlich wie im Kohlenbergbau neuerdings die Dezentralisation der Förderung, d. h. die Auffindung bzw. Aufschließung neuer Revier in anderen Landesteilen mit großer Anstrengung betrieben. Die schon aus der Zeit vor dem Weltkrieg bekannten Vorkommen am Nordkaukasus, Grosny und Maikop, kommen hierfür weniger in Frage, da die Verkehrsentfernungen von Grosny nicht wesentlich kleiner sind als von Baku und die Vorkommen von Maikop vorratsmäßig eine größere Entwicklung nicht zulassen. Die Hauptaufmerksamkeit hat sich daher jahrelang dem Embarevier zugewandt, das sich zwischen den Südausläufern des Ural und dem Kaspischen Meer erstreckt, und wo Öl unter ähnlichen geologischen Voraussetzungen wie am Kaukasus auftritt. Die ursprünglich auf diesen Bezirk gesetzten Hoffnungen haben sich aber doch nur in geringem Umfang erfüllt, und die Schürftätigkeit der Sowjetgeologen hat sich in jüngster Zeit den weiter nördlich gelegenen Landschaften zwischen Ural und Wolga zugewandt. Hier scheint in der Tat eines der wenigen großen Bergbaurevier zu entstehen, von denen vor dem Weltkriege im alten Rußland überhaupt noch nichts bekannt war. Die Zahl der Erdölhorizonte, die an tektonische Linien in unterkarbonischen Sandsteinen geknüpft sind, beträgt nur 2 (in Baku 18 bis 20); dagegen ist die räumliche Erstreckung überaus groß und läßt Raum für eine noch fast unbegrenzte Entwicklung. Das Zweite Baku, wie das Revier in kennzeichnender Zielsetzung genannt wird, besitzt auch den unschätzbaren Vorzug, den Industriebezirken und sonstigen Verbrauchsgebieten Mittelrußlands nahe zu liegen. Die Hauptfelder läßt die Abbildung erkennen. Das wichtigste liegt bei Ischimbajewo zwischen Samara und Ufa; die dort bereits niedergebrachten 200 produktiven Bohrlöcher sind mit der neuen Raffinerie in Ufa durch eine Bohrleitung verbunden.

Inwieweit die auf das neue Revier gesetzten Hoffnungen gerechtfertigt sind, mag noch nicht abschließend zu beurteilen sein. Jedenfalls ist seine Förderung, die 1933 bei Beginn des 2. Fünfjahresplanes, erst 35 000 t betrug, mit 1,3 Mill. t schon jetzt ein wichtiger Faktor in der russischen Mineralölversorgung und zweifellos noch in beträchtlichem Umfang entwicklungs-fähig. Bei der weiten Erstreckung der einzelnen Felder dieses Bezirks besteht naturgemäß auch durchaus die Möglichkeit, noch neue Vorkommen zu entdecken.

Die anderen Erdölreviere der Sowjetunion treten gegenüber den genannten sowohl hinsichtlich der Vorräte als auch hinsichtlich der Förderung durchaus zurück. Alle mit großem Eifer, wenn auch vielfach einstweilen mit unzulänglichen Mitteln unternommenen Versuche, in den weiten Gebieten Russisch-Asiens neue Ölfelder zu erschließen, denen man namentlich aus wehrpolitischen Gründen größte Wichtigkeit beimaß, sind bisher gescheitert. Auch im Fernen Osten hat sich eigentlich nur die Erdölförderung auf dem russisch gebliebenen Nordteil der Insel Sachalin einigermaßen erfolgreich, wenn auch längst nicht dem tatsächlichen Bedarf entsprechend, entwickelt. Die hier den Japanern eingeräumten Pachtfelder bilden einen wichtigen Beitrag für deren knappe Erdölversorgung; die Pacht läuft aber in einigen Jahren ab.

Die technische Ausstattung der russischen Erdölreviere entspricht neuzeitlichen Anforderungen, ist aber mengenmäßig ständig hinter dem tatsächlichen Bedarf zurückgeblieben. Trotz zeitweiliger Einführung amerikanischer Geräte haben die zehn Öltrusts in den letzten Jahren niemals auch nur entfernt über das Material verfügt, das zur Durchführung des planmäßigen Bohrplans erforderlich gewesen wäre.

Neuzeitlich ist auch die Raffinerieindustrie, die großenteils erst im Rahmen des 2. Fünfjahresplans aufgebaut worden ist. Fast die gesamte Rohölförderung wird jetzt raffiniert; 77% der Raffinerieleistung sind im Bakurevier vereinigt, 12% in Grosny und 6% in Maikop, der Rest ist über Mittelrußland und dem Südrussland verteilt. Noch immer bildet Leuchtpetroleum (Kerosin) (Produktion 1937 fast 6 Mill. t) das wichtigste Raffinerieerzeugnis. An Treibstoff — Benzin wurden 1937 3,5 Mill. t und Schwerbenzin (Ligroin) 1,27 Mill. t gewonnen. Schweröl machte etwa 2,2 Mill. t aus. Der Rest der Raffinerieerzeugnisse entfällt auf schwereres Öl verschiedener Art, vor allem auf Diesel- und Heizöl, nach denen besonders zur Versorgung der Landwirtschaft außerordentlich starker Bedarf herrscht, und Schmieröl von teilweise recht hoher Güte.

Erdgas wird namentlich in den Kaukasusrevieren neben Erdöl gewonnen; die Gesamtmenge ist jedoch im Verhältnis zur Erdölförderung, von der sie gewichtsmäßig etwa 7% ausmacht, namentlich im Vergleich zu den Vereinigten Staaten gering. Sie spielt daher auch für den Wirtschaftsaufbau keine Rolle und wird in der Regel bei den Angaben über die Erdölförderung einbezogen.

Zahlentafel 2: Die russische Erdölwirtschaft 1936 bis 1938¹⁾

	1936	1937	1938
Förderung in Mill. Faß	Soll 222,3	234,5	244,2
	Ist 199,6	202,9	206,1
Zu den Raffinerien	180,6	187,1	190,9
Bohrungen in 1000 m	Soll 2 160	2 820	?
	Ist 2 120	1 900	1 640

Angesichts der peripheren Lage der wichtigsten Reviere besitzt die Transportfrage besondere Bedeutung. Zu den bereits aus der Vorweltkriegszeit übernommenen Ölleitungen von Baku nach dem Schwarzen Meer hat die Sowjetunion einige weitere wichtige Ölleitungen gebaut, die im besonderen die kaukasischen Ölreviere bzw. Anknüpfungshäfen für kaukasisches Erdöl mit den Industriegebieten des Urals und Südostrußlands verbinden. Ende 1938 waren 3400 km Ölleitungen in Betrieb und weitere wichtige Stränge geplant. Im übrigen verfügte die Sowjetunion 1938 über 15 000 Kesselwagen von 6 bis 10 t und 28 Hochseetanker mit einer Tragfähigkeit von 133 000 t. Ein wesentlicher Teil des Erdöltransportes erfolgt auf Seeschiffen über das Kaspische bzw. Schwarze Meer zu den Flußmündungen und von dort mit Hilfe von Kähnen in das Landesinnere, wo die Eisenbahnen die weitere Verteilung übernehmen.

Zahlentafel 3: Die Entwicklung der sowjetrussischen Erdölförderung und des Erdölaußenhandels

Jahr	Förderung	Ausfuhr in Mill. t	Einfuhr
1913	9,2	1,0	—
1927	11,0	1,9	—
1932	21,4	6,1	—
1933	21,4	4,9	0,001
1934	24,2	1,3	0,001
1935	25,2	3,6	0,001
1936	27,4	2,6	0,05
1937	27,8	1,9	0,11
1938	30,1	1,4	0,13
1939	31,5	—	—

Die Fördermenge hat sich seit der Vorweltkriegszeit mehr als verdreifacht, hat aber, ähnlich wie die Förderung in einigen anderen Bergbauzweigen, in den letzten Jahren nicht die ge-

planten Fortschritte gemacht. Die Gründe bestehen auch hier in dem Mangel an Facharbeitern und an Bohrmaterial, von den allgemeinen Reibungen und Hemmungen des sowjetrussischen Wirtschaftssystems ganz abgesehen. Wie in der Kohlenwirtschaft hat sich auch beim Erdöl der Bedarf wesentlich rascher entwickelt, so daß sich infolge des Zurückbleibens der Förderung hinter den Planzißern in jüngster Zeit eine empfindliche Ölknappeit bemerkbar gemacht hat. Der innerrussische Wirtschaftsaufbau, namentlich hinsichtlich der Verwendung von Traktoren in der Landwirtschaft, ist so stark auf Ölverbrauch eingestellt, daß die Ausfälle mit allen Kräften wettgemacht werden müssen. Der Ausgleich ist einstweilen in der Hauptsache auf Kosten der Ausfuhr herbeigeführt worden, die von ihrem Höchststand im Jahre 1932 auf weniger als den vierten Teil zurückgegangen ist. Die Sowjetunion ist daher für die Versorgung des Weltölmarktes heute ohne große Bedeutung.

Zahlentafel 4: Ausfuhr von Erdöl in jeder Form nach Bestimmungsländern

Land	1936	1938
	in 1 000 t	
Deutsches Reich	348	78
Schweden	128	?
Großbritannien	274	174
Belgien	63	?
Frankreich	367	102
Spanien	113	?
Italien	130	4
Japan	220	?

Die im Jahre 1938 schon nicht mehr ganz unbeträchtliche Einfuhr erfolgte ausschließlich aus den Vereinigten Staaten in der Form von Benzin und beruht wohl hauptsächlich auf dem Brennstoffbedarf der Fernost-Armee, der besser von Kalifornien als über die transsibirische Bahn befriedigt werden kann.

Die Zukunftsaussichten des sowjetrussischen Erdölbergbaus sind zweifellos außerordentlich bedeutend, wie man auch immer das bisher Erreichte und die bisher sicher nachgewiesenen Vorräte beurteilen mag. Die Inanspruchnahme der Förderung durch den inländischen Markt wird zwar für die nächsten Jahre anhalten und die Ausfuhrmengen damit weiter schmälern, sofern nicht aus politisch-militärischen Gründen eine Umstellung in dieser Hinsicht erfolgt. Die teils bekannten, teils in der Aufschließung befindlichen, teils vermuteten Reviere gehören aber sicherlich zu den bedeutendsten der Erde und werden auch einen erheblich gesteigerten Bedarf an absehbare Zeit zu decken vermögen. Bis 1942 soll eine Förderung von 54 Mill. t, fast das Doppelte der jetzigen, erreicht werden. In späterer Zukunft erscheint es keineswegs ausgeschlossen, daß die Sowjetunion, namentlich mit dem ausfuhrünstig gelegenen Kaukasusbezirk, wieder eine wichtige Rolle auf dem Weltmarkt spielen wird, vor allem, wenn das Zweite Baku die Erwartungen auf Versorgung des innerrussischen Marktes erfüllen sollte. Der Anteil von 13,1%, den das Erdöl 1937 an der gesamten Brennstoffversorgung des Landes einnimmt, würde sich allerdings angesichts der gleichzeitigen Steigerung der Kohlenförderung nicht weiter wesentlich erhöhen.

Wenig günstig erscheinen die Aussichten für die Befriedigung des militärischen, industriellen und landwirtschaftlichen Ölbedarfs im asiatischen Rußland. Bezeichnenderweise hat die Sowjetunion trotz des gewaltigen Ölreichtums im russischen Boden während der letzten Jahre ebenfalls einige Versuchsanlagen zur Kohleverflüssigung eingerichtet, um die technischen Voraussetzungen für entsprechende Werke in Sibirien zu schaffen.

Wichtigstes Schrifttum

- Ch. Baron, Au pays de l'or noir (Bakou, Grozny, le pétrole russe). Lüttich 1935.
A. Borman, The second Baku. Min. J. 205, 430 [1939].
A. de Boulard, Les champs pétrolifères du Caucase. Paris 1929.
I. M. Gubkin, Oil resources of the USSR. Min. J. 205, 582 [1939].
N. Polutoff, Geologisch-wirtschaftlicher Überblick über die Ölgebiete des Kaukasus, Öl u. Kohle 13, 593 [1937]; Neue Erdölorkommen im europäischen Teil der Sowjetunion, Ostwirtschaft 1938, S. 41; Der geologische Bau des Wolga-Emba-Erdölgebietes und seine wirtschaftliche Bedeutung, Kali [russ. : Kali] 33, 178, 199 [1939].
N. Saruchanoff, Kurzer Umriß der Nachkriegsentwicklung der russischen Erdölindustrie, Petroleum 31, Nr. 35, 1 [1935], 31, Nr. 40, 1 [1935]; Ergebnisse des zweiten Jahrfünftes in der sowjetrussischen Erdölindustrie, Petroleum 33, 155 [1939].
V. Stchepinsky, Les régions pétrolifères russes. Géologie, exploitation et raffinage. Paris 1927.
J. Weyrin, Russian oil Survey, Wld. Petrol. 1939 S. 1—10.
L. D. Wood, How many crude reserves has USSR?, Oil Weekly 1938, 21. Febr., S. 136, 2. Mai S. 28.
Erdölleistungen in U.S.S.R., Petroleum 34, 20 [1938].
Rußlands Erdölreichtum, Chem. Ind. 1939, S. 1011.
¹⁾ Nach J. Weyrin in Wld. Petrol. Febr. 1939 S. 72. Eine Umrechnung der Faß in t (ungefähr = 0,14) wird hier nicht durchgeführt, weil die Ziffern mit den anderen Angaben nicht voll übereinstimmen.

Das neue Erdölgebiet zwischen der Wolga und dem Ural

„Das zweite Baku“

von Dr. N. Polutoff, Berlin

110000501

Im Laufe der letzten zehn Jahre ist im Gebiet zwischen dem Ural-Gebirge und dem Fluß Wolga eine Reihe von beachtenswerten Erdöllagerstätten entdeckt worden. Insgesamt haben sie bereits etwa 4 Mill. t Öl geliefert. Die Zahl der ölhöffigen Strukturen hat schon über 100 erreicht. Die Entdeckung neuer Gas- und Ölvorkommen setzt sich fort. Die bisher erzielten Ergebnisse sprechen dafür, daß man es hier mit einer zweifellos aussichtsreichen Erdölprovinz zu tun hat, die in Zukunft eine bedeutende Rolle in der russischen Erdölwirtschaft spielen wird (Abbildungen 1 und 2).

Das neue Erdölgebiet nimmt den O-Rand der ostrussischen Senke ein, die unmittelbar westlich des Ural liegt. An dem geologischen Bau dieses Gebietes nimmt vor allem das Jungpaläozoikum teil. Bereits am W-Abhang des Ural tritt es in Form von nordsüdlich ausgezogenen Streifen aus Devon-, Karbon- und Perm-schichten zutage. In der Ostrussischen Senke kommt dem Karbon eine bedeutende Rolle zu. Es ist in der Regel von jüngeren Schichten, besonders im südlichen Teil der Senke überdeckt. Zutage tritt das Karbon nur dort, wo es stärker tektonisch beansprucht worden war, wie z. B. im Bereich der Samarskaja Luka, bei Saratow usw. Meist ist das Karbon in kalkiger Fazies und in allen drei Abteilungen entwickelt. Das Perm ist hauptsächlich in der Senke verbreitet, wo es ausgedehnte Flächen bedeckt, besonders im nördlichen Teil des Ölgebietes. Im S wird es von Mesozoikum und Tertiär überdeckt. Am W-Abhang des Ural ist nur der Unterperm bekannt, welches sich aus der Artinsk- und Kungur-Stufe zusammensetzt. Für die Kungur-Stufe ist die Entwicklung von Gipsanhydriten und Dolomiten kennzeichnend. Bei Solikamsk enthält sie mächtige Steinsalzmassen mit Kalisalzen. Das Oberperm, welches in der Ostrussischen Senke weit verbreitet ist, besteht aus der Ufa-Stufe (hauptsächlich tonig-sandige Sedimente), Kasan-Stufe (marine Sandsteine, Mergel, Kälke, Dolomite) und der Tatarischen Stufe (Mergel und Tone wechsellaagernd mit Kalken und Sandsteinen).

Die stratigraphischen Verhältnisse des Paläozoikums sind ungenügend geklärt. Die Parallelisierung einzelner Ölvorkommen miteinander ist noch nicht überall durchführbar. Solche Versuche werden im wesentlichen noch dadurch erschwert, daß die alten Gliederungen des Karbons (von Th. Tschernyschew) und des Perm (von A. Karpinski) einer Revision unterzogen werden, die noch nicht abgeschlossen ist. Auch die Grenzlegung zwischen diesen Formationen wird neuerdings lebhaft diskutiert. Für die Tektonik der Ostrussischen Senke sind im allgemeinen nordsüdlich streichende Aufwölbungen in Form von Wällen, Kuppeln usw. charakteristisch, die sich vom Fluß Wjatka im N, bis zum Fluß Donez im S verfolgen lassen. Auf der Strecke von 1300 km trifft man hier flache Aufwölbungen des Wjatka-Walls, eine kuppelartige Aufwölbung am Oberlauf der Flüsse Ssok und Scheschma, eine komplizierte Dislokation an der Samarskaja Luka, Dislokationen im Bereich von Saratow usw.

Außere Olanzeichen in Form von Asphalt und Goudron-Kalken sind im Gebiet zwischen der Wolga und dem Ural

schon sehr lange bekannt. In der Fachliteratur werden sie zum erstenmal vor etwa 170 Jahre erwähnt (Lepechin, Pallas). Größere Beachtung wird ihnen aber erst in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts geschenkt. Mit dem Problem der Ölführung des Gebietes beschäftigt sich jetzt eine Reihe von namhaften Geologen. Unter ihnen war Romanowski (1868) der erste, der die Ansicht vertrat, daß die äußeren Olanzeichen mit den in der Tiefe vorhandenen Olanhäufungen zusammenhängen

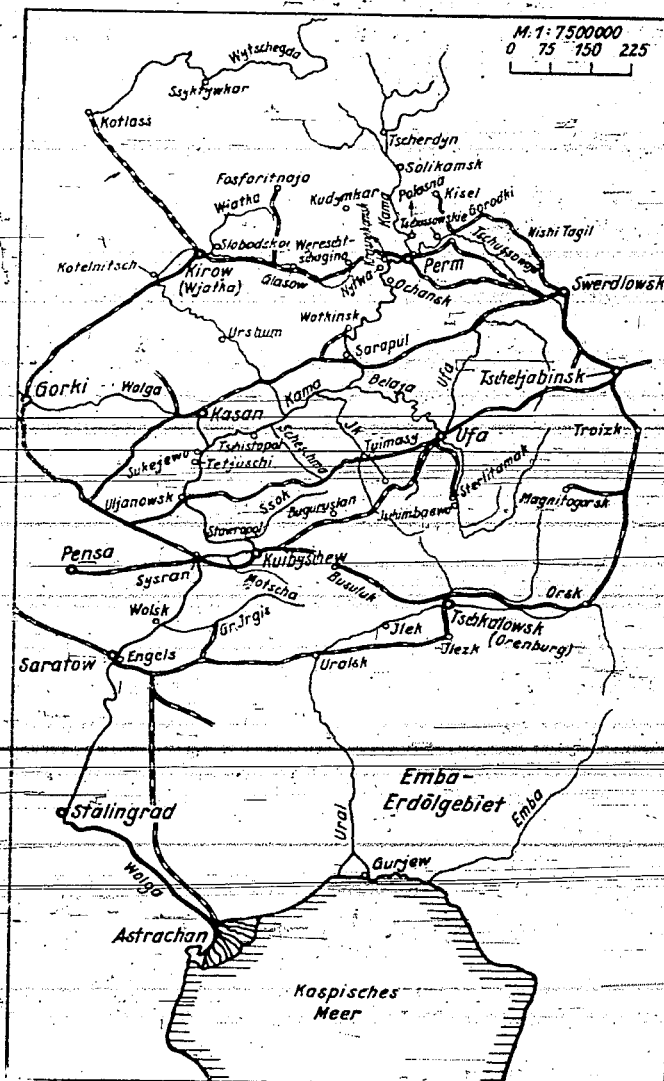


Abb. 1: Übersichtskarte des neuen Erdölgebietes zwischen der Wolga und dem Ural (Das „Zweite Baku“)

und daß für ihre Erschließung Tiefbohrungen notwendig sind. Dieser Auffassung hat sich später (1887) auch der bekannte Geologe A. Pawlow angeschlossen. Dagegen haben sich viele andere Geologen entschieden gegen die Ölhöffigkeit des Gebietes ausgesprochen. Die lange vor dem Weltkriege angesetzten Versuchsbohrungen verliefen ergebnislos. Der Krieg und die innerpolitischen Ereignisse haben weitere Forschungen im Wolga-Ural-Gebiet für längere Zeit verhindert. Es ist ein größeres Verdienst von I. Gubkin, daß in diesem Gebiet seit 1928

planmäßige Forschungen nach Erdöl, oft von geophysikalischen Untersuchungen unterstützt, in Angriff genommen wurden. Eine zufällige Entdeckung von Erdöl im Jahre 1929 in einer Kalibohrung bei Tschussowskie Gorodki hat diesen Forschungen einen neuen Ansporn gegeben. In wenigen Jahren sind hier mehrere beachtenswerte Erdöllagerstätten nachgewiesen worden, die sich vor allem in der Baschkirischen Republik, im Kuibyschew-, Perm- und Tschkalowsk-Gebiet befinden (Abbildung 2).

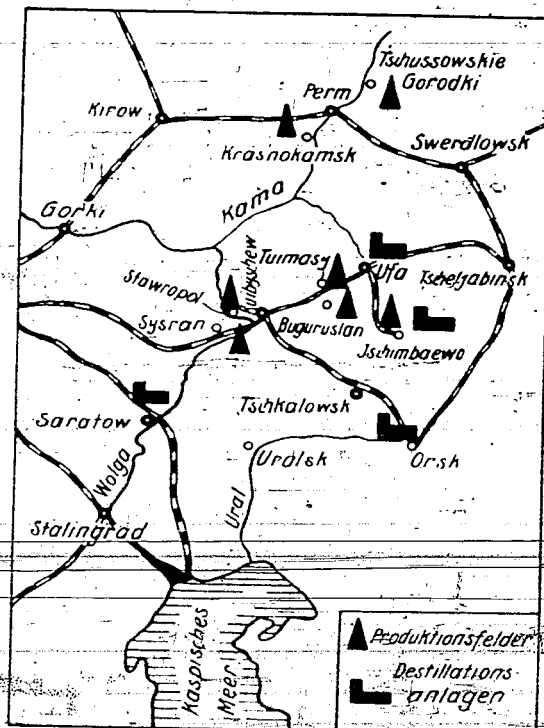


Abb. 2: Produktionsfelder und Destillationsanlagen des Volga-Ural-Erdölgebietes.

Die Grenzen der Wolga-Ural-Erdölprovinz sind erst annähernd bekannt. Die W-Grenze ist gegenwärtig unmittelbar westlich der Wolga anzunehmen. Jedoch

Erdöllagerstätten Baschkirien

Die wichtigsten Erdöllagerstätten des Wolga-Ural-Gebietes befinden sich in der Baschkirischen Republik.

Die Ölfelder von Ischimbaewo

Diese Ölfelder liegen im Sterlitamak-Bezirk, etwa 140 km südlich von Ufa, an den beiden Ufern des Flusses Belaja. Es handelt sich hier um Kalksteinmassive, die in einer Tiefe von nur 300 bis 900 m liegen und größere Ölmengen enthalten. Die Fläche der einzelnen Vorkommen übersteigt nicht 2 km². Die Mächtigkeit der ölführenden Gesteine erreicht bis zu 150 m. Die Ischimbaewo-Felder besitzen die produktivsten Bohrlöcher in der ganzen Wolga-Ural-Erdölprovinz. Gegenwärtig sind bereits 6 Kalksteinmassive bekannt, von denen fünf im Abbau stehen. Die geologischen Verhältnisse lassen vermuten, daß solche Massive längs des ganzen W-Abhanges des Urals, von Ischimbaewo im S bis Tschussowskie Gorodki im N, nur mit einer Unterbrechung im Bereich des Ufa-Plateaus, verbreitet seien. Die Entdeckung dieser Massive bietet aber große Schwierigkeiten.

Geologische Forschungen in der Gegend von Ischimbaewo wurden auf Veranlassung von I. Gubkin im Jahre 1929 in Angriff genommen. Im Jahre 1931 wurde mit Tiefbohrungen begonnen. Im April 1933 sind zwei erste Olspringer erbohrt worden. Olanzeichen sind hier schon lange bekannt. In der Zeit von 1901 bis 1921 wurden sogar mehrmals Bohrungen angesetzt, jedoch ohne Erfolg, da sie nur 63 m tief waren.

Die ältesten von Bohrungen angetroffenen Gesteine der Ischimbaewo-Felder sind ölführende Kalke, dolomitische Kalke und Dolomite, deren unterer Teil dem Oberkarbon und deren größerer oberer Teil der Artinsk-Stufe angehört. Es sind massige, ziemlich einformige, graue, bläulich-weiße und rein weiße Kalke, die nur selten Einlagerungen von dunkelgrauen Kalken führen. Diese Kalke sind im allgemeinen reich an Brachiopoden, Crinoideen, Bryozoen, Korallen, Foraminiferen und Algen (Abbildung 3).

Die ölführenden Kalksteine von Ischimbaewo werden auf Grund von Fusuliniden-Vergesellschaftungen in

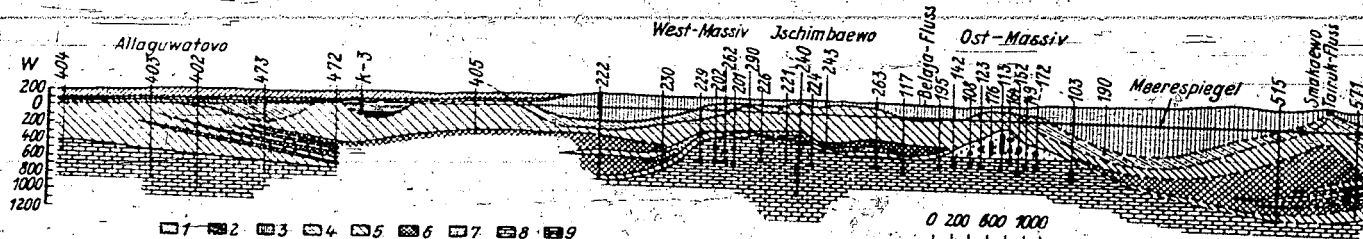


Abb. 3: Schnitt durch die Ischimbaewo-Ölfelder (nach A. Blochin).

1. Artinskische Stufe; 2. Karbonifäre Stufe; 3. Permische Stufe; 4. Ufa-Stufe; 5. Übergangsschichten; 6. Gipse und Anhydrite der Kungur-Stufe; 7. Sandsteine mit Pflanzenresten, Kungur-Stufe; 8. Dichte und kavernöse Kalke der Artinsk-Stufe; 9. poröse (siebartige) Kalke der Artinsk-Stufe.

scheint der weiter westlich liegende Oka-Zna-Wall ebenfalls ölhöflich zu sein. Der Ural bildet die O-Grenze des Gebietes. Allerdings sind Olanzeichen stellenweise an seinem O-Abhang beobachtet worden. Die Erweiterung der Grenzen nach W- und O scheint sehr wohl möglich zu sein. Im N schließt sich die Wolga-Ural-Erdölprovinz an das Uchta-Petschora-Ölgebiet und im S an das reiche Emba-Ölgebiet an¹⁾.

5 Horizonte eingeteilt. Diese werden nach Leitfossilien genannt und sind (von unten nach oben) folgende:

1. Der sub-Schwagerina-Horizont im Bohrloch Nr. 188. Er liegt in der Tiefe von 1219 bis 1600 m und besteht im unteren Teil (210 m) aus einem Crinoideen-Bryozoen-Fusuliniden-Kalk mit Quasifusulina longissima Möller und im oberen Teil (170 m) aus einem Bryozoen-Algen-Kalk.

¹⁾ Über das Emba-Ölgebiet vgl. N. Polutoff, Kali 31, 178, 189, 199 [1939].

2. Der Schwagerina-Horizont mit *Schwagerina princeps* Möller (non Ehrenb.). Er tritt in der Tiefe von 930 bis 1203 m in Bohrloch Nr. 240 und von 978 bis 1126 m im Bohrloch Nr. 370 (Kussjapkulowo-Feld) auf und ist also 273 bzw. 148 m mächtig.
3. Der Horizont mit *Pseudofusulina mölleri* Schellw. Er ist in vielen Bohrungen aufgeschlossen und seine Mächtigkeit beträgt 70 bis 140 m.
4. Der Horizont mit *Pseudofusulina ex. gr. anderssoni* Schellw. Dieser Horizont zeichnet sich durch eine eigentümliche Fusuliniden-Vergesellschaftung aus und erreicht im W. bis 180 m und im O. bis 250 m Mächtigkeit.
5. Der Horizont mit *Pseudofusulina lutugini* Schellw. Die größte Mächtigkeit dieser Bryozen-Crinoideen-Kalke beträgt 210 m (Bohrloch Nr. 137).

Stratigraphisch höher lagern ohne scharfe Grenze dunkelgraue, manchmal schwarze Kalke, die keine Fusuliniden enthalten; sie sind durch das Vorkommen von Einzelkorallen vom *Cladochonus*-Typus gekennzeichnet. Diese Kalke können bis 85 m mächtig sein, jedoch stellenweise auch gänzlich fehlen.

Die beschriebenen Kalke bauen die ölführenden Massive von Ischimbaewo auf. Über ihre Entstehung sind die Geologen noch nicht einig. Einige von ihnen fassen diese Massive als Riffbildungen, die anderen dagegen als tektonische Bildungen auf. Neuerdings wird der Riff-Charakter der Kalke wieder stärker in den Vordergrund geschoben, wobei jedoch auch die Mitwirkung tektonischer Kräfte zugegeben wird.

Den *Cladochonus*-Kalcken lagern ohne sichtbare Diskordanz mächtige Sedimente der Kungur-Stufe auf:

1. Blaugraue, dichte Anhydrite mit Einlagerungen von graubraunen Dolomiten bis 50 m Mächtigkeit.
2. Salzfüllende, teigige Sedimente von eigenartigem Charakter, der stark von Ort zu Ort wechselt. An Stellen, wo das Artinsk-Landament besonders tief liegt, ist eine Anhäufung von Steinsalz von bis über 600 m Mächtigkeit zu beobachten. Mit der Annäherung an die Kalkmassive nimmt die Mächtigkeit des Steinsalzes allmählich ab, und es wird meist durch Sandsteine mit Pflanzenresten ersetzt. Das Vorhandensein von plastischen Salzmassen begünstigt die Entwicklung von diapirischen Falten. Eine solche ist beim Dorf Smakaewo (s. weiter unten) entwickelt.
3. Graue und blaue Gipse und Anhydrite von 250 bis 350 m Mächtigkeit.

Als Übergangsschichten zu den typischen Sedimenten der Ufa-Stufe werden 70 bis 90 m mächtige rotbraune Tone, Mergel und Sandsteine aufgefaßt.

Die Ufa-Stufe des oberen Perms lagert konkordant dem Unterperm auf. Sie besteht aus einformigen rotbraunen Sandsteinen, Mergeln und Tonen, deren Mächtigkeit sehr stark wechselt, aber höchstens bis 400 m ansteigt.

Das Perm wird, besonders im W. (Allaguwatowo), von meso-kaenozoischen Schichten überdeckt (jurassische (?) kohlenführende Tone und Sande, tertiäre Kaoline und Quarzsande und Tone von Aktschagyl-Alter). Ihre Mächtigkeit schwankt zwischen 0 und 250 m. Das Mesozokium und Tertiär scheint horizontal zu liegen. Alluviale Ablagerungen bauen Terrassen auf.

Olanzeichen lassen sich auf den Ischimbaewo-Ölfeldern längs des ganzen stratigraphischen Profils beobachten, mit den Alluvialablagerungen beginnend. In einer Reihe von Bohrungen haben sich auch die Ufa- und Kungur-Stufe als ziemlich ölführend erwiesen. Besonders Gipse und Anhydrite der Kungur-Stufe sind bisweilen sehr stark von Öl durchtränkt. Die abbauwürdigen Ölmengen sind aber an die Unter-Artinsk-Schichten gebunden.

Öl und Kohle
Nr. 13. I. April 1930

Das Öl tritt hier in Partien von stark dolomitisierten Kalken auf, deren Porenvolumen bis 20% erreicht. Diese porösen ölhaltigen Kalkpartien („siebartige Kalke“) treten in verschiedenen stratigraphischen Horizonten auf, hauptsächlich innerhalb der Crinoideen-Kalkfazies. Die reichsten Ölsammlungen werden längs der Grenze zwischen dem Horizont mit *Pseudofusulina mölleri* und dem Horizont mit *Pseudofusulina ex. gr. anderssoni* (untere ölführende Zone) und im unteren Teil des Horizontes mit *Pseudofusulina lutugini* (obere ölführende Zone) beobachtet. Flüssiges Öl und Asphaltit in abbauwürdigen Mengen werden auch in Kalken angetroffen, die oberhalb des Horizontes mit *Pseudofusulina lutugini* und unterhalb des Horizontes mit *Pseudofusulina mölleri* liegen. Gasansammlungen sind auf den oberen Teil der Unter-Artinsk-Kalke beschränkt, deren Anfangsdruck stellenweise 70 bis 75 at erreicht.

Unterhalb der unteren Erdöl-Zone tritt in porösen Kalken stark mineralisiertes Wasser auf (Salzgehalt 24° Be), und zwar in 780 bis 850 m Tiefe bei Ischimbaewo und in 920 bis 950 m Tiefe bei Kussjapkulowo.

Über die Ergiebigkeit einzelner Bohrlöcher liegen aus früheren Jahren folgende Angaben vor: die Bohrung Nr. 709 hat in einer Tiefe von 560 m einen Springer bis 40 m Höhe angetroffen, der innerhalb von 30 Minuten 50 t Öl geliefert hat. Bei weiterer Vertiefung des Bohrloches hat es mehrmals Springer gegeben; die Bohrung Nr. 714 hat 1933 innerhalb von 10 h etwa 400 t Öl herausgeschleudert, ein Springer von 50 m Höhe aus dem Bohrloch Nr. 721 produzierte täglich 500 t Öl. Nach neueren Angaben beträgt die Tagesproduktion von Bohrlöchern, die im Bereich der größten Mächtigkeit der unteren ölführenden Zone liegen, 100 bis 600 t Öl. Nimmt die Mächtigkeit der Zone ab, so vermindert sich auch die Ergiebigkeit der Bohrlöcher beträchtlich. Im östlichen Teil des Produktionsgebietes ist eine Reihe von Bohrungen vorhanden, deren Anfangsproduktion 100 bis 150 t Öl beträgt. Dieses Öl stammt aus der oberen ölführenden Zone.

Die elementare Zusammensetzung des Ischimbaewo-Erdöls ist: 83,95 C, 12,65 H, 2,95 S, 0,45 O, N. Das Öl soll das reichste Öl Rußlands in bezug auf den Gehalt an Benzinfraction sein. Es wird allerdings durch einen hohen Gehalt an Schwefel gekennzeichnet. Spez. Gew. 0,8780 bis 0,8818.

Die Erdölgewinnung entwickelte sich auf dem Kirow (Ischimbaewo-) Feld folgendermaßen (in 1000 t):

1932	4,6	1936	967,7
1933	10,5	1937	961,8
1934	62,6	1938	1147,4
1935	405,8		

Das Vorkommen hat sehr gute Aussichten. Gegenwärtig wird auch das Karbon auf Erdöl untersucht, das nach Analogie mit den Vorkommen von Krasnokamsk und Tuimasy für ölhöfzig gehalten wird.

Über andere Ölvorkommen im Ischimbaewo-Gebiet sei folgendes mitgeteilt. Eine ölhöfzige Struktur ist beim Dorf Allaguwatowo, 6,5 km westlich von Ischimbaewo, durch geophysikalische Messungen nachgewiesen worden. Das Ölvorkommen beim Dorf Kussjapkulowo, nordöstlich von Ischimbaewo, ist im Jahre 1934 entdeckt worden, und 1935 hat man den Abbau be-

gonnen (Abbildung 4). Seine Ölvorräte zu Beginn 1938 betrugen 90000 t. Das Öl mit spez. Gew. 0,810 tritt hier, auch wie bei Ischimbaewo, in der Artinsk-Stufe auf. Es ist schwefelreich (3,23%). Die Anfangsausbeute von Bohrlöchern wird mit 100 bis 400 t Öl je Tag angegeben. Bis 1939 hat das Vorkommen 25600 t Öl geliefert. Östlich von Ischimbaewo, beim Dorf Smakaewo, wurde in den Sedimenten der Ufa-Stufe Asphalt gefunden. Nach geophysikalischen Untersuchungen wurden zwei tiefe Schürfb Bohrungen angesetzt, die die Artinsk-Kalke in der Tiefe von 1303 m angetroffen haben. Sie enthalten Fusuliniden, die denen des Horizontes mit *Pseudofusulina Tutugini* nahe stehen. Eigenartig ist eine starke Entwicklung von Steinsalz, welches hier den Kern einer diapiren Falte bildet. Die Mächtigkeit der Kungur-Stufe beträgt bei Smakaewo bis 1000 m.

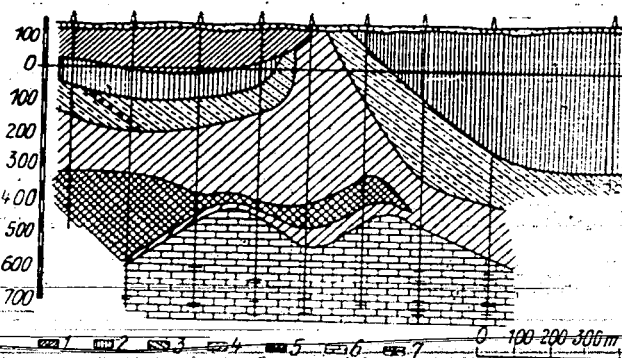


Abb. 4: Schnitt durch das Vorkommen von Kussjapkulowo (nach A. Blohin)

1. Artinsk-Stufe (Flasche); 2. Ufa-Stufe (untere Artinsk-Stufe); 3. Kungur-Stufe (untere Artinsk-Stufe); 4. Kungur-Stufe (obere Artinsk-Stufe); 5. Kungur-Stufe (mittlere Artinsk-Stufe); 6. Steinsalz der Kungur-Stufe; 7. Permische Kalke der Artinsk-Stufe.

In der letzten Zeit sind einige neue beachtenswerte Ölvorkommen entdeckt worden. Das sog. „Süd-Massiv“ von Ischimbaewo hat z. B. im Laufe eines halben Jahres die Hälfte der Jahresproduktion des Trusts „Baschneft“ geliefert. Dieses Vorkommen wurde 1938 festgestellt und in demselben Jahre dem Abbau übergeben. Sein Vorrat betrug zu Beginn 1938 über 46 Mill. t Öl. Auf dem neuen Vorkommen von Burantschino hat eine Schürfb Bohrung einen bis 40 m hohen Springer angetroffen, der mit großer Mühe bewältigt werden konnte. Auf dem Vorkommen am Fluß Termen-Elga hat die Bohrung Nr. 3 in einer Tiefe von 840 m einen Springer erhöht, der bis 150 t Öl je Tag lieferte. Es sei noch auf ölhöfliche Strukturen beim Dorf Rjasanowka, nordwestlich von Sterlitamak, hingewiesen, die ebenfalls von permischen Gesteinen aufgebaut sind. Beachtenswert sind auch Einzelmassive, die sog. „Schichan“ in der Umgebung von Sterlitamak.

Ölvorkommen von Tuimasy

Die Bahnstation Tuimasy liegt an der Linie Uljanowsk—Ufa, und zwar etwa 150 km westlich von Ufa, in West-Baschkirien. Es handelt sich hier um eine sehr flache Aufwölbung, deren Längsachse SW—NO streicht. Die Aufwölbung ist etwa 30 km lang und 10 bis 15 km breit. Äußere Olanzeichen fehlen. Im Juni 1936 ist beim Dorf Naryschewo, nicht weit von Tuimasy, die Schürfb Bohrung Nr. 1 angesetzt worden. Sie traf in einer Tiefe von 197 m die Artinsk-Stufe, 360 m das Oberkarbon, 510 m das Mittelkarbon und 810 m das Unterkarbon an. Von 473 bis 750 m Tiefe waren bereits Spuren von

flüssigem Öl zu beobachten. Am 14. Mai 1937 begann die Bohrung aus der Tiefe von 1118,5 m (Unterkarbon) Öl zu schleudern. In den ersten 5 Tagen betrug die Menge des Öls je 100 t und in den darauffolgenden Tagen je 40 bis 50 t. Die Schürfb Bohrung Nr. 2 in der Nähe des Dorfes Japryk ergab ein ähnliches Profil.

Nach neueren Angaben soll das Ölvorkommen von Tuimasy der Fläche und den Ölvorräten nach eine der größten Lagerstätten des Wolga-Ural-Gebietes sein. In der Tiefe von 1050 bis 1150 m enthält es zwei Ölhorizonte: Der obere Horizont von 10 m Mächtigkeit liefert 5 bis 50 t, der untere Horizont, der 10 bis 15 m tiefer erst 1939 nachgewiesen worden ist, liefert 3 bis 6 t Öl. Spez. Gew. 0,896, Gehalt an Benzin bis 20%; nach anderen Daten enthält das Öl bis 3,2% Schwefel und hat das spez. Gew. von 0,915. Die Ölvorräte sollen über 100 Mill. t, nach anderen Angaben 184,6 Mill. t betragen. Seit 1938 steht das Vorkommen im Abbau. Bis 1939 sind hier 23600 t Öl gewonnen worden. In der Gegend von Tuimasy sind weitere ölhöfliche Strukturen, insgesamt sieben, wie Ardatowka, Sserafimowka, Boltaewka u. a. festgestellt worden.

Perm-Gebiet

Das Ölvorkommen bei Tschussowskie Gorodki

Es ist das älteste Ölvorkommen des Wolga-Ural-Gebietes, das am Fluß Tschusowaja, etwa 70 km nordöstlich von Perm, liegt. Wie bereits erwähnt, ist das Erdöl hier zufällig in einer Kalisalzbohrung entdeckt worden. Ölführend sind die sog. Brachiopoden-Bryozoen-Kalkmassive. Nach dem Bau und ihrem Alter sind diese Massiven denen des Ischimbaewo-Gebietes ähnlich. Die Kalke liegen in der Tiefe von 232 bis 550 m. Ihre Zusammensetzung wechselt von reinen Dolomiten bis zu reinen Kalken. Weitere Bohrungen zeigten, daß die Ölführung dieser Kalke im Bereich von 270 bis 400 m im allgemeinen gering ist und die Tagesproduktion 3 bis 6 t nicht übersteigt. Die Bohrung Nr. 63 hat allerdings anfangs 140 t Öl täglich geliefert. Das Öl lagert in den Artinsk-Schichten und ist von geringer Qualität. Gegenwärtig stehen 26 Bohrlöcher in Betrieb, deren Tagesproduktion insgesamt 13 bis 15 t Öl beträgt. Seit dem Abbau hat das Vorkommen etwa 70000 t Öl geliefert. Die größte Produktion mit 14400 t wies das Vorkommen im Jahre 1933 auf. Seitdem ist eine ständige Abnahme der Ölproduktion zu verzeichnen:

Im Jahre	1935	1936	1937	1938
Geförderte Ölmenge in 1000 t	7,6	6,2	5,3	3,2

Das Vorkommen scheint schon erschöpft zu sein. Weitere Forschungen nach Erdöl in diesem Gebiet sind schon 1934 aufgegeben worden.

Die Ölvorkommen von Krasnokamsk und Polasna

Im Juni 1934 ist auf dem Bauplatz des Kama-Papierkombinats in einer Wasserbohrung in der Tiefe von 170 m Erdöl entdeckt worden. Es stammte aus der Kungur-Stufe (Abbildung 5). Im April 1936 ist auf demselben Vorkommen in den Martjanow-Schichten des Mittelkarbons (900 bis 950 m Tiefe) zum ersten Male abbauwürdiges Erdöl nachgewiesen worden. Dieses neue Ölfeld, das sog. Krasnokamsk-Vorkommen, liegt 40 km westlich von Perm. Geologische Untersuchungen sowie elektrische und magnetische Messungen haben ergeben, daß sich das betreffende Vorkommen am SW-Ende einer

großen Antiklinale befindet, die unter dem Namen Krasnokamsk-Polasna-Antiklinale bekannt ist. Sie streicht nordöstlich und besitzt eine Gesamtlänge von 85 bis 90 km. Das Krasnokamsk-Vorkommen selbst ist an eine abgesonderte Brachyantiklinale am SW-Ende der genannten Struktur gebunden. Ihre Länge wird mit 7,5 bis 8 km angegeben.

Im Bereich der Krasnokamsk-Polasna-Antiklinale treten Kasan- und Kungur-Schichten zutage, die stellenweise von Quartär überdeckt werden. Das Paläozoikum läßt sich folgendermaßen gliedern:

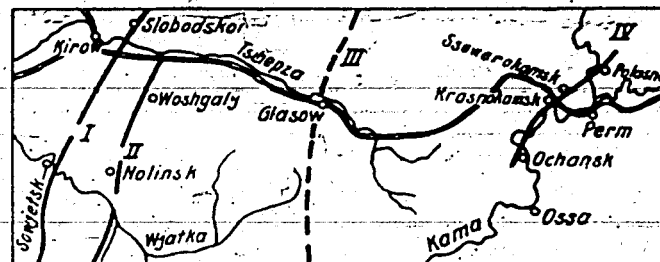
- Perm
- Kasan-Stufe (450 bis 580 m)
 - Belebejew-Serie (200 m) - rote, sandig-tonige Schichten.
 - Jugow-Serie (200 bis 300 m) - Kupfersandsteine, Tone.
 - Solikamsk-Serie (50 bis 80 m) - sandig-tonig-kalkige Sedimente.
 - Kungur-Stufe (95 bis 200 m)
 - Oberkungs-Anhydrite und Gipse mit Kalkeinlagerungen (35 bis 120 m).
 - Unterkungur (60 bis 80 m) - Fossilführende Dolomite und Kalke; im oberen Teil (25 m) kommt goudronartiges Öl, im unteren Teil schwefelwasserstoffhaltiges Wasser (400 bis 500 mg/l) vor.
 - Artinsk-Stufe (220 bis 500 m)
 - Graue und hellgraue Dolomite und Kalke.

- Karbon
- Oberkarbon (210 bis 270 m) - Gelbbraune Dolomite mit Gips Einschlüssen.
 - Mittelkarbon (285 bis 325 m) - Kalke mit Crinoideen und Foraminiferen und Dolomite mit zahlreichen Chertsteinen (155 bis 185 m).
 - Grün-rot-graue Tone in Schichten bis 25 m Mächtigkeit, die mit organogenklastischen und mit foraminiferenhaltigen Kalken wechseln. An diese Kalke ist abbauwürdiges Öl gebunden. Die produktive Schichtfolge ist 90 m mächtig und enthält 7 Ölhorizonte von 20 m Gesamtmächtigkeit. Tiefer liegen reine organogenklastische Kalke (130 bis 140 m).
 - Unterbrechung.
 - Unterkarbon
 - Vise-Kalke (190 bis 250 m)
 - Kohlenführende Serie (55 m)
 - Tournai (?) Kalke (250 m)
 - Devon

Alle Schichtfolgen, die die Krasnokamsk-Polasna-Antiklinale aufbauen, haben nordöstliches Streichen. Am südöstlichen Flügel fallen sie flacher als am nordwestlichen Flügel.

Die Ergiebigkeit von Bohrlöchern aus dem Mittelkarbon beträgt 20 t je Tag (Bohrung Nr. P-7) bzw. 30 bis 40 t (Bohrung Nr. P-3). Das Öl ist leicht (0,846) und enthält im Vergleich zu anderen Ölen des „zweiten Baku“ wenig Schwefel (0,85%). Das Öl der Kungur-Schichten ist schwerer (0,928) und schwefelreicher (2,26%). Die

Tagesproduktion von Kungur-Bohrlöchern war gering (bis 1,2 t). Dieses Öl wird jetzt nicht mehr gefördert. Neuerdings ist in der Tiefe von 1240 bis 1250 m ein neuer Ölhorizont erbohrt worden. Er liegt in lockeren



I. Wyatka-Wall, II. Urshum-Antiklinale, III. Glasow-Wall, IV. Krasnokamsk-Polasna-Antiklinale.

Abb. 5: Karte des nördlichen Teiles des „Zweiten Baku“ (Kirov- und Permgebiet).

Sandsteinen und entspricht seiner stratigraphischen Lage nach dem Ölhorizont „B“ des Sysran-Feldes (s. weiter unten). Seine Ergiebigkeit beträgt 40 t Öl von ausgezeichnete Qualität. Der Ölverrat des Krasnokamsk-Vorkommens soll über 152 Mill. t betragen. Die Ölgewinnung auf dem Krasnokamsk-Vorkommen betrug

im Jahre	1936	1937	1938
1000 t	2,4	18,4	55,8

In der Gegend von Polasna bildet die Krasnokamsk-Polasna-Antiklinale eine neue Aufwölbung, an die das gleichnamige Vorkommen gebunden ist. Seine Vorräte sollen über 147 Mill. t erreichen.

An derselben Krasnokamsk-Polasna-Antiklinale liegt das Ssewerokamsk-Vorkommen, also das dritte große Ölfeld im Perm-Gebiet, welches erst 1939 entdeckt worden ist. An der südlichen Fortsetzung der genannten Antiklinale ist eine neue ölhöfliche Struktur in der Gegend von Ochansk festgestellt worden. Beim Dorf Schilowo, 8 km südwestlich von Krasnokamsk, hat die Bohrung Nr. 19 Erdöl in 955 m Tiefe angetroffen. Magnetische Messungen haben eine interessante Struktur nordwestlich der Stadt Kudymkar im Komi-Permjakien-Bezirk (NW-Ecke des Perm-Gebietes) nachgewiesen. Eine ölhöfliche Struktur tritt auch bei der Station Wereschtschagino, westlich von Krasnokamsk, auf.

In der Gegend von Tscherdyn und Solikamsk, nördlich von Perm, wurden Olanzeichen in manchen Bohrungen angetroffen. Bei Solikamsk könnte das Öl vielleicht an Salzstöcke gebunden sein. Im Gebiet von Kisel kommen Olanzeichen in Unterkarbonschichten einiger Bohrungen vor.

Fortsetzung folgt

Neue Erkenntnisse über das Verhalten von Steinkohlen bei der Erhitzung

III. Teil: Zur Kenntnis des Erweichungsverhaltens von Steinkohlenmischungen

Von Dr.-Ing. Heinrich Macura,

Direktor des Schlesischen Kohlenforschungsinstituts der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Breslau

Eine eigentümliche Erscheinung in den verwickelten Vorgängen, die sich bei der Zersetzung der Steinkohlen durch Erhitzen abspielen, ist unter dem Begriff der Backfähigkeit bekannt. Es ist die für gewisse Steinkohlenarten charakteristische Neigung zum schmelzenden Erweichen unter Bildung eines als Koks allgemein bekannten Zersetzungsproduktes der Kohle, das das ur-

sprüngliche Korngefüge fast nicht mehr erkennen läßt. Die sich bei der Verkokung abwickelnden chemischen Vorgänge und insbesondere das Verhalten der Kohlenbestandteile, wie Ölbitumen, Festbitumen und Restkohle, sind von Franz Fischer, Broche und Straub¹⁾ eingehend behandelt worden.

¹⁾ Brennstoff-Chem. 6, 33 [1925].

Das neue Erdölgebiet zwischen der Wolga und dem Ural

„Das zweite Baku“

von Dr. N. Polutoff, Berlin

(Fortsetzung von Seite 117)

Kuibyschew-Gebiet

Die Öllagerstätten dieses Gebietes liegen im Bereich der Samarskaja Luka. Darunter versteht man die über 200 km lange Krümmung, die von der Wolga in der Gegend von Stawropol, Kuibyschew (früher Samara) und Sysran gebildet wird. Im N längs des rechten Ufers der Wolga zieht sich von W nach O das über 100 km lange Shiguli-Gebirge hin. Es ist eine der schönsten Stellen an der Wolga. Die Verkehrslage dieser Öllagerstätten ist außerordentlich günstig (Abbildung 6).

Längs der Dislokationsachse bildet das Paläozoikum drei Haupterhebungen, die durch Mulden getrennt werden. An die westliche dieser Erhebungen ist das Öl-vorkommen von Sysran gebunden. Die Zahl der ölhöffigen Strukturen soll nach neueren Angaben schon 8 erreichen.

Olanzeichen kennt man im Bereich der Samarskaja Luka schon sehr lange. Mit Schürfbohrungen wurde erst 1931 begonnen. Die Bohrung Nr. 1 (401) bei Sysran war ergebnislos, obwohl sie in 1416 m Tiefe schon in Devon

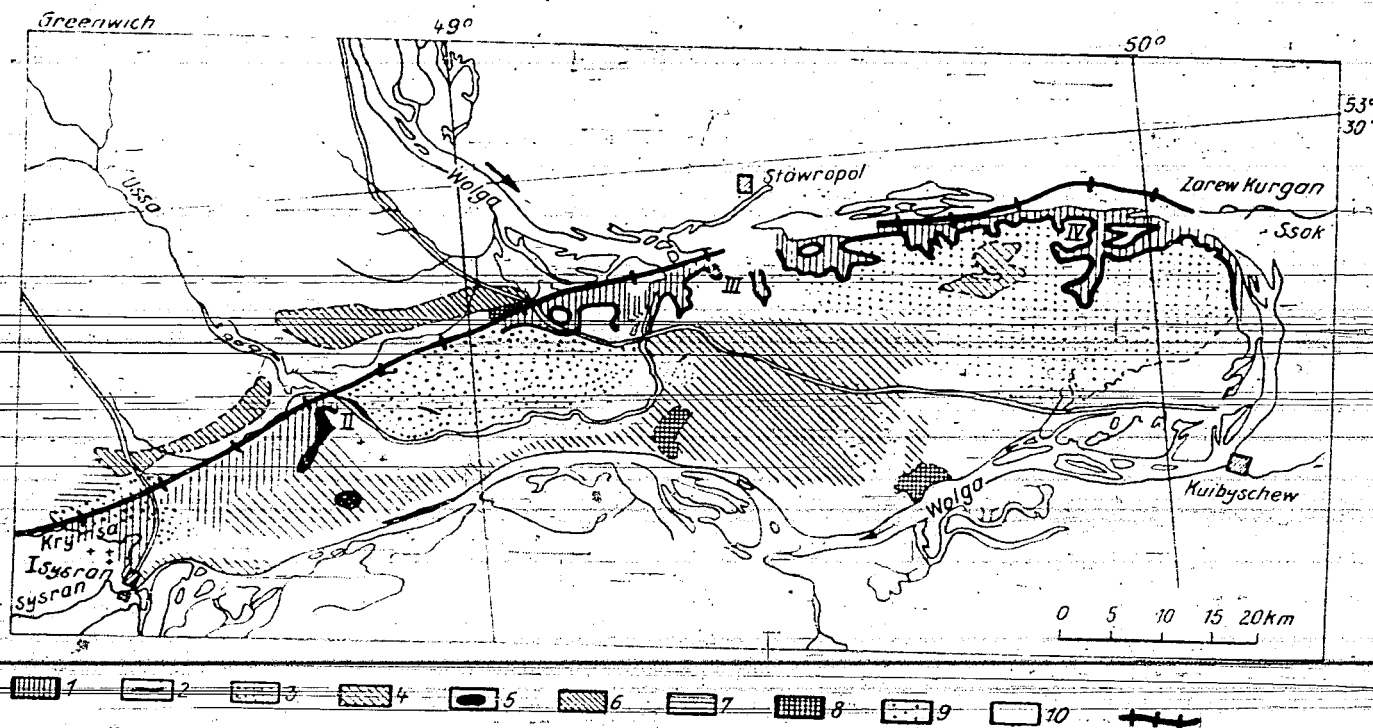


Abb. 6: Geologische Karte der Samarskaja Luka

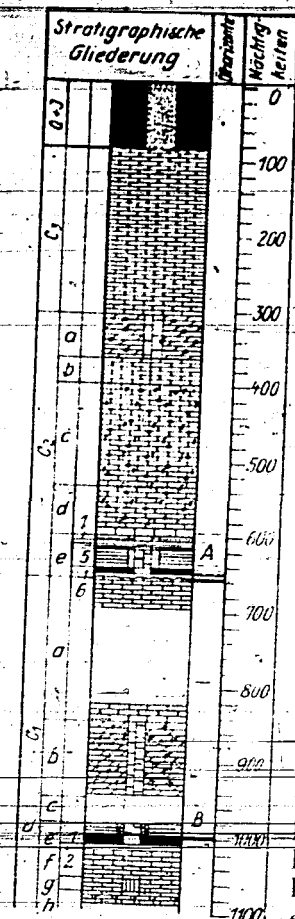
1. Oberkarbon (C₃); 2. Unterperm (P₁); 3. Oberperm (P₂); 4. Jura (J); 5. Unterkreide (Cr₁); 6. Oberkreide (Cr₂); 7. Ältertertiär; 8. Jüngtertiär; 9. Post-Quartär; 10. Rezent. Abzeichnungen: I. Vorwölbung; II. Sysran-Aufwölbung; III. Trockurawka-Aufwölbung; IV. Aufwölbung des Solny Owrag; V. Aufwölbung des Jablonowy Owrag.

Das tektonische Grundelement im Bereich der Samarskaja Luka ist die sogenannte Shiguli-Dislokation. Sie stellt in der Gegend von Sysran eine Flexur dar mit nicht zerrissenem Verbindungsschenkel, der aus nach NNW mit etwa 30° einfallenden Jura- und Kreideschichten besteht. Die relative Verschiebung der Schichten beträgt hier etwa 250 m. Die Intensität dieser Dislokation nimmt in östlicher Richtung allmählich zu und erreicht ihr Maximum in der Gegend von Solny Owrag. Die Flexur geht hier in eine Verwerfung über, die weiter nach O, im Mündungsgebiet des Flusses Ssok, allmählich ausklingt. Die Dislokationslinie streicht fast W-O. Das südlich dieser Linie verbreitete Oberkarbon liegt jetzt im gleichen Niveau mit dem Känozoikum nördlich derselben Linie. Die Bildung der Shiguli-Aufwölbung fand Ende des Perm, in der Trias oder Anfang des Jura statt. Bald begann ihr N-Flügel längs einer Verwerfung herabzusinken. Dieser Vorgang dauerte bis zum Paläogen.

eingedrungen ist. Die Bohrung ist außerhalb der Grenzen des Ölfeldes angesetzt worden. Erst die Bohrung Nr. 5 hat 1935 Öl im Grenzbereich des Mittel- und Unterkarbons (Horizont A) angetroffen. Die Abbauwürdigkeit des Sysran-Vorkommens ist durch die Bohrungen Nr. 10 und Nr. 16 endgültig festgestellt worden, die Ölspringer (Horizont B) erbohrt haben. Im Laufe von 6 Jahren (1931 bis 1938) wurden 20 Bohrungen mit der Gesamtlänge von 16242 m angesetzt. Die Bohrtätigkeit entwickelte sich hier allerdings ziemlich langsam.

Das Öl-vorkommen von Sysran

Dieses Vorkommen liegt etwa 7 km nordwestlich der Stadt Sysran, im breiten Teil des Flusses Krymsa. Das Öl-vorkommen besteht hauptsächlich aus paläozoischen Gesteinen, die von Jura und Quartär überdeckt sind. Das Öl tritt im Karbon auf, das folgendermaßen gegliedert wird (Abbildung 7):



Oberkarbon (etwa 200 m).
Meist Fusulinenkulke, teils tonige, teils dolomitisierte.

Mittelkarbon (etwa 350 m).
a) Dichte Dolomite (60 m).
b) Graue und schmutzig-weiße Kalke, teils Dolomite (40 m).
c) Kalke, teils Dolomite (140 m).
d) Weiche, tonige Kalke (60 m).
e) Tone, Mergel, Sandsteine (60 m).
An der Basis liegt der Ölhorizont A, der zum Teil auf das Unterkarbon übergreift.

Unterkarbon (440 m).
a) Schmutzig-weiße Kalke (190 m).
b) Dolomite (40 m).
c) Lücke (40 m).
d) Dunkelgraue Mergel.
e) Schwarze Tone (14 m) mit zwei Lagen (1,4 m und 2,5 m) von feinkörnigem Sand. An diesen Sand ist der Ölhorizont B gebunden. Tiefer liegt weißer Sand (8 m).
f, g) Graue Kalke mit Mergel-einlagerungen (60 m).
h) Graue Kalke mit Gängen von schwarzer bituminöser Masse.

Die untersuchte Mächtigkeit des Karbons beträgt etwa 1000 m. Es setzt sich zum größten Teil also aus Kalken zusammen, die Fusuliniden, Korallen, Brachiopoden und Crinoideen enthalten.

Die Fläche des Sysran-Vorkommens beträgt etwa 20 km². Das Vorkommen ist erst 1935 entdeckt und 1937 in Abbau genommen worden. Anfang 1938 wurde es auf über 14,7 Mill. t Ölverrat veranschlagt. Bis 1939 lieferte das Vorkommen 73000 t Öl.

Abb. 7: Schnitt durch das Bohrloch Nr. 10 auf dem Sysran-Ölfeld.

Abgesehen von Ölzeichen (Goudron, Asphalt) in Ober- und Mittelkarbon ist abbauwürdiges Öl an die Horizonte A und B gebunden. Der Ölhorizont A liegt in 640 bis 680 m Tiefe und zwar im Grenzbereich des Mittel- und Unterkarbons. Überwiegend scheint das Öl in Kalken der Visé-Stufe aufzutreten. Spez. Gew. 0,8935 bis 0,9085. Es ist schwefelhaltig. Die Ergiebigkeit des Horizontes A ist bescheiden: die Tagesproduktion von Bohrlöchern beträgt nur 1 bis 2 t Öl. Deshalb wird dieser Horizont nur teilweise abgebaut. Die Hauptproduktion an Öl stammt jetzt jedoch aus dem Horizont B, der in tonig-sandigen Schichten der oberen Tournai-Stufe, und zwar in etwa 1000 m Tiefe auftritt. Die durchschnittliche Tagesproduktion eines Bohrloches aus dem Horizont B beträgt 40 bis 60 t Öl. In einzelnen Fällen ist eine Anfangsproduktion in der Höhe von 120 bis 150 t Öl verzeichnet worden. Das spez. Gew. des Öls aus dem Horizont B ist 0,865. Anfang 1938 waren folgende Bohrungen im Betrieb: Nr. 8 683,7 m, Horizont A; Nr. 10 1088 m, Horizont B; Nr. 11 656,5 m, Horizont A; Nr. 14 678 m, Horizont A; Nr. 15 659,1 m, Horizont A; Nr. 16 1040,6 m, Horizont B; Nr. 1032,7 m, Horizont B. Gegenwärtig ist der Horizont B der Hauptproduktionshorizont des Sysran-Feldes.

Das Ölverkommen von Stawropol

Dieses Vorkommen befindet sich im Jablonowy Owrag (Owrag = Schlucht), 60 km nordöstlich des Sysran-Vorkommens (Abbildung 6). Es ist ebenfalls an eine

deutlich ausgeprägte Erhebung gebunden und weist ein ähnliches stratigraphisches Profil auf. Das Vorkommen ist erst 1937 entdeckt und 1938 dem Abbau übergeben worden. Seine Ölverräte wurden Anfang 1938 auf 20,1 Mill. t geschätzt. Bis 1939 produzierte das Feld 10000 t Öl. Schon seit 1931 ist hier die Bohrtätigkeit im Gange, sie entwickelte sich aber sehr langsam. Dies gilt auch für neuere Bohrungen. Ende 1937 hat die Bohrung Nr. 1 den ersten Ölspringer erbohrt, der 80 bis 100 t Öl lieferte. Die bis 1172,8 m tiefe Bohrung Nr. 2 ist in Oberdevon eingedrungen und hat die Übereinstimmung dieses Feldes mit dem Sysran-Vorkommen bestätigt. Auch hier sind die Horizonte A und B zu unterscheiden. Im Horizont A weisen die Kalke von ihrer Hangendfläche ab eine Mächtigkeit von 25 m flüssiges Öl auf; jedoch besitzen nur die ersten 5 bis 6 m eine kontinuierliche Ölsättigung. Im Horizont B sind nicht nur der größte Teil der Sandschichten, sondern auch der obere Teil (etwa 6 m) der unterlagernden Kalke ölführend.

Außer den beiden beschriebenen Ölverkommen sind im Kuibyschew-Gebiet noch mehrere andere ölhöfliche Strukturen nachgewiesen worden. Sie sind ebenfalls an die Shiguli-Dislokationslinie gebunden. Es seien genannt: die Struktur von Troekurovka, nordöstlich von Sysran, wo Schürfungen schon im Gange sind, ferner die Strukturen Ussolski, Solny Owrag, Scheremetjewski, die Saborowski-Struktur unmittelbar westlich des Sysran-Vorkommens, die Wodinski-Struktur im Mündungsgebiet des Flusses Ssok, und viele andere. In der Gegend von Kinel, bei den Dörfern Schumarka und Ssemenowka, sind zahlreiche Gasvorkommen festgestellt worden.

Das Ölgebiet an der Samarskaja Luka ist zweifellos ausichtsreich. Es spielt schon heute neben den baskirischen Ölfeldern eine bedeutende Rolle in der Gesamtölproduktion des „zweiten Baku“.

Tschkalowsk-Gebiet

Das Ölverkommen von Buguruslan

Den Anstoß zu Forschungen nach Erdöl im Bereich der Stadt Buguruslan gab die Entdeckung eines Asphaltitganges beim Dorf Ssadki, 35 km von Buguruslan. Im Januar 1937 hat die Craehsus-Bohrung Nr. 20, 500 m östlich der Stadt, in 285 m Tiefe, und zwar in Sandsteinen der Ufa-Stufe, einen wasserhaltigen Ölspringer angetroffen, der 1 bis 2 t reines Öl täglich herausschleuderte. Bald darauf sind zwei Rotary-Bohrungen Nr. 1 und Nr. 2 im Bereich der Stadt angesetzt worden. Die Bohrung Nr. 1 hat dasselbe Profil wie die Bohrung Nr. 20 aufgeschlossen. Aus 281 m Tiefe lieferte sie täglich bis 10 t Öl von spez. Gew. 0,9187. Zu Beginn 1938 wurde schon eine Fläche von 25 km² durch Craehsus-Bohrlöcher genauer untersucht. Öl und Gas wurden hier in den Bohrungen Nr. 1, 2, 22, 26, 33, 36 und 84 erbohrt (Abbildung 8).

Die ältesten der 1938 aufgeschlossenen Schichten gehörten der Kungur-Stufe an. Es sind gipshaltige Dolomite, Anhydrite und schwarze Tone, die von Bohrungen bis 40 m Tiefe durchsunknen wurden. Darüber lagert die Ufa-Stufe aus lockeren Sandsteinen mit Einlagerungen von stark sandigen Tonen. Die Mächtigkeit der Stufe beträgt 30 bis 40 m. Sie wird von dunkelgrauen bis 42 m mächtigen Tonen überlagert, denen Kalke mit *Spirifer rugulatus* Kut. eingeschaltet sind. Diese Tone

gehören der Spiriferen-Abteilung der Kasan-Stufe an. Über die Tone folgen bis 75,5 m mächtige Anhydrite und grobkörniges Steinsalz. Die Zusammensetzung und die Mächtigkeit dieser Folge wechseln sehr stark. Sie wird von tonig-dolomitischen Schichten bis 147 m Mächtigkeit überdeckt. Das Alter der beiden Schichtfolgen wird mit Vorbehalt als obere Abteilung der Kasan-Stufe bestimmt. Stratigraphisch höher liegen stark kalkige, oft in Mergel übergehende Tone von etwa 40 m Mächtigkeit, die einen Übergang zu der Tatarischen Stufe darstellen. Diese besteht aus sandig-tonigen Schichten von roter Farbe und weist eine sichtbare Mächtigkeit bis 150 m auf.

Das Buguruslan-Vorkommen stellt eine asymmetrische, W-O-streichende Aufwölbung dar, deren S-Flügel mit 10° (nach elektrischen Messungen stellenweise noch steiler) nach S einfällt. Der N-Flügel der Faltē ist dagegen sehr flach (unter 1°). Man gewinnt den Eindruck, daß bei Buguruslan nicht eine Antiklinale, sondern eine flexurartige Biegung der Schichten vorliegt. Östlich von Buguruslan läßt sich diese flexurartige Biegung der Schichten auf mehrere Kilometer längs des Flusses Kinel verfolgen. Nach elektrischen Messungen entsendet die Achse der Buguruslan-Struktur eine Abzweigung in nordöstlicher Richtung, die an der sog. Elatomski-Aufwölbung liegt. In westlicher Richtung geht die Buguruslan-Struktur nach einer Einmündung wieder in eine neue Aufwölbung, an die das Öl-vorkommen von Nowostepanowska gebunden ist. Im allgemeinen erinnert die Tektonik des Buguruslan-Vorkommens an die der Samarskaja Luka, nur mit dem Unterschied, daß im ersten Falle der S-Flügel und im zweiten der N-Flügel der Flexur abgesunken ist. Welche räumlichen Beziehungen zwischen beiden genannten Fundorten bestehen, ist es noch nicht klar.

Samarskaja Luka ist anzunehmen, daß auch hier (nach Analogie mit den beiden eben genannten Gebieten) karbonisches Öl vorhanden sein muß. Im Jahre 1939 haben zwei Bohrungen (über 1600 m) tatsächlich eine terrigene Schichtfolge des Unterkarbons erreicht, wobei eine von ihnen vielversprechende Anzeichen zu verzeichnen hatte.

Bis 1939 hat das Buguruslan-Vorkommen 2400 t Öl geliefert. Es besteht seit 1938 im Abbau. Zu Beginn dieses Jahres wurden seine Öl-vorräte mit 40,1 Mill. t angegeben. Die günstige Verkehrslage und die oberflächennahe Lagerung der Öl-horizonte sind als Vorzüge dieses Öl-vorkommens hervorzuheben.

Das Öl-vorkommen von Nowostepanowska

Das Öl-vorkommen erstreckt sich längs des Flusses Kinel, liegt dicht an der Bahnlinie und nur wenige Kilometer von Buguruslan entfernt. Öl ist hier 1938 in der Bohrung Nr. 37, und zwar in den Spiriferen-Schichten der Kasan-Stufe, angetroffen worden. Dieses Öl liegt noch näher der Erdoberfläche als der Öl-horizont in der Ufa-Stufe von Buguruslan. Das abbauwürdige Öl soll auch in der Ufa- und Kungur-Stufe vorhanden sein. Die Bohrung Nr. 20 lieferte eine mächtige Gasfontäne mit einem Tagesertrag von 35000 m³. Eine ähnliche Gasfontäne entsprang der Bohrung Nr. 277. Im September 1939 wurde die Bohrung Nr. 280 als erste dem normalen Betrieb übergeben.

Tataren-Republik

Hier kennt man noch keine abbauwürdigen Öl-vorkommen, jedoch zahlreiche äußere Öl-anzeichen. Letztere lassen sich innerhalb eines breiten Streifens verfolgen, der sich von der Stadt Tschistopol in südöstlicher Richtung bis zum Oberlauf der Flüsse Ssok und Scheschma und von dort längs des Ssok bis Kuibyschew erstreckt.

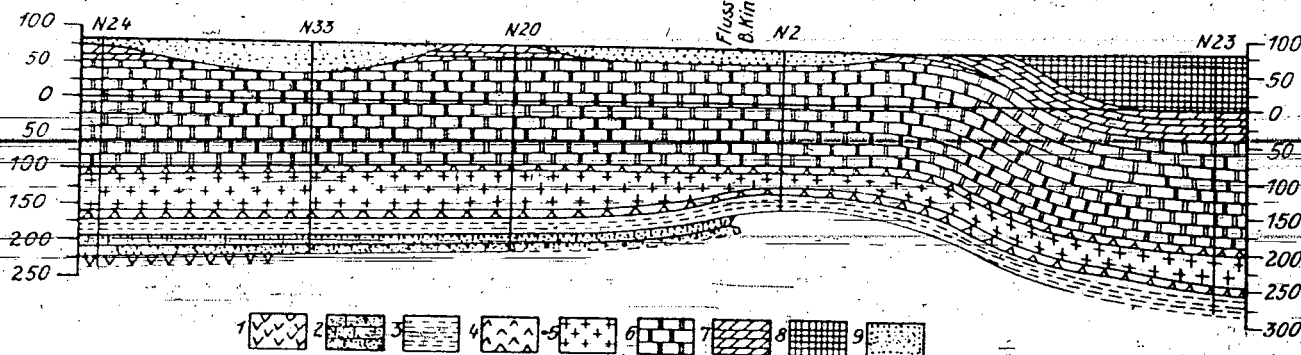


Abb. 8: Schnitt durch das Buguruslan-Ölfeld (nach Klimov u. Nikitin).

Äußere Öl-anzeichen sind in der Gegend von Buguruslan unbekannt. Die ölführende Fläche des Vorkommens wird auf etwa 20 km² geschätzt. Es enthält zwei Öl-horizonte im Perm: der obere Horizont tritt in 260 bis 300 m Tiefe in der Ufa-Stufe auf. Die durchschnittliche Tagesproduktion von Bohrlöchern beträgt 5 bis 6 t, in einzelnen Fällen bis 12 t. Nach dem Plan 1939 sollte dieser Horizont als der Hauptproduktionshorizont gelten; der untere Horizont liegt in der Kungur-Stufe, in 350 bis 370 m Tiefe. Ein Springer hat aus diesem Horizont im Laufe von zwei Tagen bis 140 t Öl geliefert. Das Öl wurde von großen Gasmengen begleitet. Bei der Lage des Buguruslan-Vorkommens zwischen Tuismasy und

Beachtenswert ist hier die sog. Schugur-Struktur am Oberlauf des Flusses Scheschma, nördlich von Buguruslan. Am linken Ufer der Kama in der Nähe von Tschistopol sind einige für Ölansammlung günstige Strukturen festgestellt worden. Eine von ihnen, die Buldyr-Struktur, 12 km oberhalb von Tschistopol, wird seit 1938 durch Schürfb Bohrungen untersucht. Im Oktober 1939 ist die erste Bohrung angesetzt worden. Im Jahre 1938 wurden im Bereich der Wolga und Kama auf dem Territorium der Tataren-Republik über 20 Strukturen festgestellt, die für ölhöflich gehalten werden. Im westlichen Teil der Republik ist das Sukejewo-Ulema-Revier beachtenswert, am rechten Ufer der Wolga, etwa 100 km

unterhalb von Kasan. Äußere Olanzeichen sind besonders zahlreich. Gesteine der Kasan-Stufe enthalten Bitumen und Schwefel. Das Bitumenvorkommen von Sukejewo ist an den SO-Flügel einer 40 km langen Antiklinale gebunden. Die bituminösen Dolomite lagern linsenartig in Form zweier Horizonte. Bitumenhaltig sind auch Kalke des Karbons am Fluß Ulema. Die meisten Geologen glauben, daß das Bitumen von Sukejewo eine sekundäre Bildung ist und daß in tieferen Teufen flüssiges Öl vorhanden sein muß. Nach Analogie mit den Ölvorkommen von Sysran und Tuimasy soll das Öl im Sukejewo-Ulema-Revier wahrscheinlich ebenfalls im Grenzbereich des Mittel- und Unterkarbons vorkommen.

Saratow-Gebiet

Nach dem dritten Fünfjahresplan sind die Untersuchungen im größeren Ausmaße im Bereich der sog. Saratower Dislokationen zwischen Saratow und Wolsk vorgesehen. Oberflächige Olanzeichen kennt man hier beim Dorf Teplowka, Tschardym, Shernowka. Bei dem erstgenannten Dorf, 60 km nördlich von Saratow, ist eine Antiklinale entwickelt, die aus Schichten von Karbon bis Tertiär besteht. Die Karbonkalke treten hier auch in natürlichen Aufschlüssen auf. Die Craelius-Bohrung Nr. 1 hat bei Teplowka im Intervall von 4 bis 100 m Tiefe 9 Öllager entdeckt. Die ölführenden Schichten sind denen des Sysran-Vorkommens ähnlich und gehören dem Karbon an.

Auf der linken Seite der Wolga, in dem sog. Saratower Ostwolgaland, sind bis jetzt keine abbauwürdigen Vorkommen bekannt. Das Gebiet liegt zwischen dem Kuibyschew-, Tschkalowsk- und Emba-Gebiet, die abbauwürdige Ölvorkommen enthalten. Die Hauptstruktur des Gebietes ist der paläozoische Wall des südlichen Ostwolgandes, der sich vom Fluß Gr.-Irgis bis zum Fluß Motscha ausdehnt. Eine Reihe günstiger Momente spricht für die Ölhöffigkeit des Gebietes.

Kirow-Gebiet

Nördlich des Sukejewo-Ulema-Reviere beginnt eine Zone von Aufwölbungen, die aus der Tataren-Republik in das Kirow (früher Wjatka)-Gebiet hineinreicht (Abb. 5). Diese fast N-S-streichende Zone ist unter dem Namen „Wjatka-Wall“ bekannt. Im Zentralteil des Wjatka-Walls sind über 20 große Aufwölbungen nachgewiesen worden. Nach I. Gubkin erstreckt sich diese tektonische Zone über die Stadt Kirow weiter nach N bis zur Stadt Ssyktywkar (früher Ust-Syssolsk) in der Komi-Republik. Im Bereich des Wjatka-Walls sind ausgedehnte gasführende Flächen festgestellt worden. Westlich des Wjatka-Walls zieht sich die tektonische Kotelnisch-Linie und östlich die tektonische Urshum-Linie hin. Im nördlichen Teil der Urshum-Linie liegt die sog. Polomez-Kokui-Aufwölbung (früher Woshgaly-Aufwölbung), und zwar 20 bis 25 km südlich der Station Prosniza der Perm-Kirow-Bahn. Im Juni 1937 hat die Craelius-Bohrung Nr. 1 am Scheitel der Struktur in 365 m Tiefe eine Gas-Wasser-Fontäne von bis 12 m Höhe erbohrt. Sie entsprang unterkurgurischen Dolomiten. Bei einer Vertiefung der Bohrlöcher bis 379 m hat sich die Fontäne noch mehr verstärkt. Der Gasdruck erreichte bis 35 at. Nach einer Analyse bestand das Gas fast nur aus Stickstoff. Eine ähnliche Fontäne lieferte auch die Bohrung Nr. 4. Man hofft, das Öl hier ebenfalls in Karbon anzutreffen.

Weiter östlich der beschriebenen Urshum-Linie erscheint eine neue, dem Wjatka-Wall ähnliche Zone, die sich von der Stadt Glasow in südlicher Richtung über die Kama fast bis Buguruslan erstreckt. Innerhalb dieser Zone sind über 20 Strukturen entdeckt worden.

In dem neuen Ölgebiet zwischen der Wolga und dem Ural, für das sich die Bezeichnung das „zweite Baku“ eingebürgert hat, sind also verschiedenartig gebaute Erdöllagerstätten vorhanden. Die reichsten von ihnen liegen im Ischimbaewo-Revier. Das Öl kommt hier in geringen Teufen an Kalkmassive gebunden vor, und die Bohrlöcher sind die ergiebigsten im ganzen Ölgebiet. In den meisten anderen Feldern (Tuimasy, Krasnokamsk, Sysran, Stawropol) liegt das Öl in 800 bis 1200 m Tiefe. Die Ergiebigkeit der Bohrlöcher ist geringer als in Ischimbaewo, dafür sind aber die Ölfelder viel ausgedehnter. Auf den Lagerstätten vom Buguruslan-Typus kommen bedeutende Mengen von Öl und Gas in Tiefen von nur 200 bis 300 m vor. Trotz geringer Ergiebigkeit der Bohrlöcher ist der Abbau auch dieser Lagerstätten vorteilhaft.

Der Ausbau einer großen Ölgewinnung in dem „zweiten Baku“ wird als eine der größten und wichtigsten Aufgaben des dritten Fünfjahresplanes betrachtet. Nach diesem Plan soll die Produktion des „zweiten Baku“ im Jahre 1942 7 Mill. t Öl oder über ein Viertel der Ölproduktion des alten Baku erreichen, welches zu derselben Zeit 27 Mill. t liefern sollte. Der Verwirklichung dieser Pläne stehen jedoch verschiedene Schwierigkeiten im Wege, auf die an einer anderen Stelle näher eingegangen wird. Nach einer Meldung in der Tagespresse sollten folgende Ölmenge im „zweiten Baku“ gefördert werden:

Im Jahre	1929	1932	1934	1935	1936	1938	1939 (Plan)
Ölmenge in 1000 t	4,5	10,6	74,8	413,8	976,8	1292,4	1990

Im alten Baku treten mehrere abbauwürdige Ölhorizonte übereinander und auf einem relativ geringen Raum auf. In dem „zweiten Baku“ enthalten die Ölvorkommen nur zwei bis drei Ölhorizonte auf größerem Flächenraum. Daher ist ihre Ergiebigkeit im Vergleich mit dem alten Baku viel geringer. Mächtige Ölspringer mit einer Tagesproduktion von mehreren tausend Tonnen, wie man sie im alten Baku kennt, sind hier unbekannt. Dagegen ist die geographische Lage des neuen Ölgebietes mitten im Reiche viel günstiger als die des alten Baku. Östlich des Gebietes liegt das uralische und westlich das zentralrussische Industriezentrum. Das Gebiet ist mit relativ stark entwickeltem Bahnnetz bedeckt. Auch zwei wichtige Wasserstraßen, Wolga und Kama, durchqueren das Gebiet und verbinden es durch den Moskwa-Wolga-Kanal auch mit Moskau. Damit liegt das neue Produktionsgebiet näher zu den Verbrauchsorten, und der Abtransport der Ölerzeugnisse wird sich bedeutend billiger gestalten. Auch die wehrgeographische Lage des neuen Ölgebietes ist im Vergleich mit dem alten Baku bei weitem günstiger.

Die Ölvorräte auf den untersuchten Ölvorkommen werden auf mehrere hundert Mill. t geschätzt. Über die gesamten Ölvorräte des „zweiten Baku“ liegen bisher keine exakten Berechnungen vor. Mit Rücksicht auf den heutigen Stand der Erforschung des Gebietes sind solche Berechnungen noch kaum durchführbar. In der Presse wird allerdings die Zahl von 2,7 Mrd. t Ölvorrat genannt. Dies ist wohl eine ganz rohe Schätzung ohne ausreichende Unterlagen.

einem Achtel beteiligt waren. Am 14. Juli 1934 wurde der Nordstrang und am 14. Januar 1935 der Südstrang und damit das Gesamtwerk vollendet. Im Juli 1934 gelangte die erste Sendung von Iraköl über Tripoli auf den Weltmarkt.

An beiden Endpunkten der Rohrleitung in Tripoli und in Haifa errichtete die Gesellschaft je 15 große Speichertanks, um eine gleichmäßige Belieferung der anlaufenden Tankschiffe zu gewährleisten. Zunächst war aber nur die Verschiffung von Rohöl vorgesehen. Nach einiger Zeit stellte sich jedoch das Bedürfnis heraus, teils zur Versorgung von Syrien und Palästina, teils zur Belieferung der Schifffahrt mit Bunkeröl, endlich wohl auch zur Versorgung anderer Mittelmeerländer, wie etwa Griechenlands, eigene Raffinerien zu errichten. Für Haifa ist diese kurz vor Ausbruch des jetzigen Krieges vollendet worden. Ihre Zerstörung durch italienische Luftangriffe leitet den neuesten Abschnitt der wechselvollen Geschichte des Iraköls ein. Wesentliche Verladungen dürften nunmehr in den Ausfuhrhäfen nicht mehr stattfinden. Den Nordstrang haben die britischen Militärbehörden, die nach dem Vertrag mit dem Irak auch weiterhin in diesem „unabhängigen“ Lande sta-

tioniert sind, nach dem Zusammenbruch Frankreichs im Sommer 1940 bei Haditha abgeschaltet, während der Südstrang noch weiter in Betrieb blieb. Selbst wenn dieser noch weiter Rohöl transportieren sollte, so ist für solches doch im Mittelmeer bei der augenblicklichen Kriegslage schwerlich Verwendung zu finden.

Die bisherigen Absatzmengen, die ausschließlich aus Rohöl bestanden, werden für das letzte Vorkriegsjahr wie folgt angegeben (in 1000 t):

Bestimmungsland	Nordstrang 1938 (über Tripoli)	Südstrang 1938 (über Haifa)
Frankreich	1881	1375
England	161	400
Italien	75	79
Belgien	53	
Andere Länder	39	225
Insgesamt	2209	2079

Dr. F. Friedensburg.

Die Erdölindustrie in der Westukraine

Nach der Angliederung der galizischen Erdölfelder an die Ukrainische sozialistische Sowjetrepublik als West-Ukraine widmet die Sowjetpresse diesen Feldern besondere Beachtung. Ein uns vorliegender Aufsatz von L. Gelsin in der „Neftjanoe Chozjajstvo“ Bd. 21, 1940, Nr. 1, S. 40, beschäftigt sich eingehend mit der bisherigen Entwicklung der Ölproduktion im ehemaligen Polen und bespricht die Möglichkeiten der Ölgewinnung in Zukunft im Bereich der West-Ukraine.

Der Ölbau begann hier bereits 1860. Erst nach der Entdeckung des Boryslaw-Vorkommens entwickelte sich die Ölgewinnung besonders rasch und erreichte im Jahre 1909 rd. 2 Mill. t. Im Jahre 1913 sank die Produktion bereits auf rd. 1 Mill. t. Sie betrug im ganz Polen (in t): 1920 765 020; 1922 713 100; 1925 811 920; 1927 716 260; 1929 668 480; in den darauf folgenden Jahren entwickelte sich die Ölproduktion folgendermaßen (in t):

Jahr	Gesamtproduktion	Davon im Boryslaw-Ölgebiet
1930	662 760	443 340
1931	630 280	390 700
1932	556 680	330 290
1933	550 670	325 140
1934	529 210	301 390
1935	511 760	285 980
1936	510 626	271 330
1938	507 250	371 000

Im Zusammenhang mit der starken Steigerung der Ölproduktion im Jahre 1909 einerseits und des Absatzmangels auf dem inneren Markt andererseits fand eine starke Preissenkung statt, die den Konkurs von kleinen Unternehmungen zur Folge hatte. Diese Zeit ist als die schwerste Krisis der galizischen Erdölindustrie zu bezeichnen. Im Jahre 1912 ist in Drohobycz eine Destillationsanlage (für etwa 0,5 Mill. t) gebaut worden. Während des Weltkrieges wurden die Ölfelder beträchtlich zerstört. Ende des Jahres 1918 gingen die Ölfelder in den Besitz des polnischen Staates. Die „polnische Periode“ wird als Zeit eines starken Verfalls der galizischen Ölindustrie bezeichnet. Seit 1919 ist ein ständiger Rückgang der Ölproduktion zu verzeichnen. Im Jahre 1938 betrug die Ölgewinnung in ganz Polen nur $\frac{1}{4}$ der Produktion des Jahres 1909. Die Ausbeutung der Ölfelder erfolgte auf ziemlich primitive Weise. Die Zahl der Produktionsbohrungen im Betrieb in den letzten Jahren betrug:

Jahr	Außerhalb von Boryslaw	in Boryslaw	in Stanislaw	Insgesamt
1930	952	562	250	1764
1931	963	574	250	1787
1932	990	598	246	1834
1933	1009	603	245	1857
1934	1046	632	248	1926
1935	1025	650	253	2131
1936	964	665	371	2000

¹⁾ Die übrigen Vorkommen 203.

Die durchschnittliche Tagesförderung betrug etwa 0,7 t je Bohrung. Das Öl enthält 16,5 bis 44,2% Benzin und 0,15 bis 9,6% Paraffin. Die West-Ukraine verfügt über große Vorräte an Naturgas. Die größte Gaslagerstätte ist Daschawa nahe Strj. Trotz der großen Gasvorräte war die Gasproduktion gering, und zwar (in 1000 m³):

Jahr	Außerhalb von Boryslaw	Boryslaw	Stanislaw	Insgesamt
1930	120 034	242 612	48 428	411 074
1931	127 545	211 763	47 792	387 101
1932	115 811	186 744	48 008	350 563
1933	142 978	176 972	44 597	364 547
1934	149 722	154 516	43 300	347 538
1935	168 507	137 390	43 036	348 933
1936	213 200	121 400	63 500	398 100

In Boryslaw wird ein Gas mit 60 bis 400 g und in Daschawa mit 20 g Benzin je m³ gewonnen. Die Produktion des Benzin aus Erdgas entwickelte sich folgendermaßen (in t):

Jahr	Drohobycz	Stanislaw	Insgesamt
1930	34 904	3 393	38 296
1931	36 140	3 385	39 525
1932	33 258	3 053	36 311
1933	34 925	3 020	37 945
1934	33 349	2 952	36 302
1935	32 888	2 764	35 651
1936	27 619	4 577	32 196

Die Zahl der Benzinanlagen betrug:

Jahr			
1934	16	4	20
1935	14	5	19
1936	13	5	18

Obwohl das Gebiet reich an Ozokerit ist, war seine Gewinnung sehr schwach ausgebaut. Im Jahre 1930 wurden etwa 901 t und im Jahre 1938 nur 453 t gewonnen. Auch Bohrarbeiten entwickelten sich zunächst ungünstig. Im Jahre 1928 wurden 94 600 m und im Jahre 1933 nur 66 900 m gebohrt. Erst von 1934 ab ist eine Steigerung der Bohrarbeiten zu verzeichnen, was durch die außenpolitischen Verhältnisse bedingt wurde. Im Jahre 1938 erreichte die Zahl der Bohrmeter bereits 151 200. Alle diese Bohrarbeiten beschränkten sich auf die Produktionsfelder, während Schürfbohrungen vollständig vernachlässigt wurden. Allerdings wurde 1927 die sog. „Pionier A.-G.“ gegründet, die die Entwicklung von Schürfbohrungen zur Hauptaufgabe hatte. Es herrschte im allgemeinen ein veraltetes kanadisch-galizisches Schlagbohrverfahren vor. Nach der Ansicht mancher Fachleute ließen die spezifischen geologischen Verhältnisse ein Drehbohrverfahren überhaupt nicht zu. In

der letzten Zeit gewann das pennsylvanische Schlageilbohrverfahren eine weite Verwendung. Infolge dieser veralteten Methoden gingen die Bohrarbeiten sehr langsam vor sich. Nach einigen Angaben soll an einer Bohrung von 1500 m Tiefe 3 bis 5 Jahre gebohrt worden sein.

Die rückständige Ölgewinnung hat natürlich auch die ölverarbeitende Industrie Polens stark beeinträchtigt. Es standen in ganz Polen in Betrieb: 1920 33, 1926 26 und 1937 nur 23 Raffinerien. Im Jahre 1928 haben sie etwa 663 000 t Rohöl und im Jahre 1938 501 875 t Rohöl verarbeitet, aus denen 1938 folgende Produkte erhalten wurden (in t): 100 205 Benzin, 141 329 Leuchtöl, 90 896 Gasöl, 47 189 Schmieröl, 22 581 Paraffin, 57 195 Übrige, 42 480 Verlust. Die tatsächliche Leistungsfähigkeit der Destillationsanlagen betrug über 1 Mill. t Rohöl.

Der Rückgang der Ölproduktion ist nach der Auffassung der ehemaligen polnischen Regierung auf die angebliche Erschöpfung der Boryslawer Ölvorkommen zurückzuführen. In Wirklichkeit war dieser Rückgang durch die politisch-wirtschaftlichen Verhältnisse im Lande bedingt. Die ungünstige Entwicklung der Ölgewinnung ist u. a. durch einen sehr geringen Ölbedarf im Lande selbst wesentlich beeinflusst worden. Der Verbrauch an Ölprodukten in der Höhe von 109 217 t im Jahre 1930 sank auf 32 464 t im Jahre 1935. Für die nächstfolgenden Jahre ist eine allmähliche Steigerung des Ölverbrauchs und die

Abnahme der Ölausfuhr festzustellen. Der geringe Ölverbrauch ist in erster Linie durch die schwache Motorisierung des Landes zu erklären. Die Zahl der Automobile betrug im Jahre 1933 35 320 und im Jahre 1938 etwa 40 000 Stück. Aus den obigen Ausführungen ist nach Ansicht des russischen Blattes ersichtlich, daß die rückständige Entwicklung der polnischen Ölindustrie nicht auf die Erschöpfung der Erdöllagerstätten, sondern in erster Linie auf die wirtschaftlich-technischen Momente zurückzuführen war. Die unterirdischen Ölvorräte betragen nach einigen Angaben etwa 160 Mill. t. Da das Ölgebiet geologisch mangelhaft untersucht ist, ist die Entdeckung neuer Ölvorkommen recht wahrscheinlich. Außerdem verfügt die heutige West-Ukraine über gewaltige Gasvorräte. Die gesamte Langausdehnung der gasführenden Zonen beträgt etwa 500 km. Man vermutet, daß auch diese Zonen ölhaltig sind. Auf diese Weise werden die Öl- und Gasvorräte des Gebietes für die zukünftige Entwicklung der Ölindustrie sehr günstig beurteilt. Im Jahre 1933 waren in Galizien 9000 Arbeiter in der Ölgewinnung und 3400 in der Ölverarbeitung beschäftigt. Etwa ebensoviel Arbeitskräfte sind auch heute beschäftigt. Mit der Angliederung der Ölfelder an die West-Ukraine sollen die modernsten Bohrverfahren und Ölgewinnungsmethoden eingeführt sein. Was die technische Ausrüstung anbetrifft, so kann sie nach Ansicht des russischen Blattes ohne weiteres von den Anlagen in Griesa und Baku geliefert werden.

110000511

Die Gewinnung von Ölschiefer in der UdSSR.

Neben der Förderung von Kohle und Erdöl spielte die Ausbeutung der Ölschieferlager in der Sowjetunion bisher eine ganz untergeordnete Rolle. Sie dient fast ausschließlich den Zwecken örtlicher Brennstoffgewinnung; der Ölschiefer wird also in der Hauptsache ähnlich wie es früher in Estland geschah, unmittelbar verfeuert. Nach den allgemeinen Wirtschaftsprinzipien der Sowjetregierung wird aber angestrebt, die einzelnen Landesteile namentlich auch in der Versorgung mit Brennstoff möglichst voneinander unabhängig zu machen. Hierzu wird den örtlich vorhandenen Brennstoffquellen neuerdings gesteigerte Aufmerksamkeit zugewandt, und es ist daher damit zu rechnen, daß auch die beträchtlichen und weit verbreiteten Ölschiefervorkommen künftig stärker zum Abbau herangezogen werden. Dies gilt namentlich von denjenigen Landesteilen, in denen Kohle bzw. Erdöl selbst nicht gefunden wird. So plant die Sowjetunion die gesteigerte Nutzbarmachung der Ölschiefervorkommen zwischen Leningrad und der bisherigen estnischen Grenze, um eine örtliche Versorgungsbasis für die Ostseeflotte und die zugehörigen Bedürfnisse des Leningrader Bezirks zu errichten. Diese Pläne zielen selbstverständlich auf eine neuzeitliche Ausnutzung der Ölschiefervorkommen im Wege der Destillation hin.

Über die zurzeit bestehende Ölschiefergewinnung innerhalb der Sowjetunion schreibt die Zeitschrift „Die Chemische Industrie“ folgendes: „Die Zahl der bekannten Lagerstätten von Ölschiefer beträgt in der Sowjetunion mehr als 100, mit einem Gehalt von etwa 55 Mrd. t. Es wird aber angenommen, daß die tatsächlichen Reserven weit höher sind. Wie der Hauptingenieur der Hauptverwaltung der Schieferindustrie „Glawslanez“ schreibt, sind die bedeutenden Vorkommen in der Provinz Leningrad und in den an der Wolga gelegenen Bezirken noch lange nicht endgültig erforscht. Es könne jedoch bereits jetzt mit Sicherheit gesagt werden, daß bei einer entsprechenden Entwicklung der Produktion der Bedarf Leningrads und des Wolgagebietes an Steinkohle auf ein Minimum verringert werden kann.

Wie aus den Angaben der russischen Presse hervorgeht, sind zurzeit folgende Schieferbergwerke in Betrieb: 1. Edow in der Provinz Leningrad mit einer Förderkapazität von 300 000 t; 2. Kaschpir bei Kuibyschew im Mittelwolgagebiet mit einer Kapazität von 1 Mill. t; 3. Ssaweljewka bei Ssaratow im Unteren Wolgagebiet mit einer Kapazität von 500 000 t. Außerdem wurde Ende vorigen Jahres noch die Inbetriebnahme eines Brennschieferbergwerkes in der Tschuwaschen-Republik mit einer Jahreskapazität von 150 000 t gemeldet.

Die Leistungsfähigkeit dieser Bergwerke wird aber bei weitem nicht ausgenutzt. Im Jahre 1937 soll die Gewinnung von

Brennschiefer in der Sowjetunion 515 000 t betragen haben, im darauffolgenden Jahr 620 000 t (davon Edow 230 000 t, Kaschpir 231 000 t, Ssaweljewka 90 000 t), während sich für 1938 nach den bekanntgewordenen Angaben eine Erzeugung von rd. 580 000 t errechnet. Damit sei der Produktionsplan um zu 66% erfüllt worden. Dies Zurückbleiben hinter dem Vorausschlag wird vor allem durch den geringen Grad der Mechanisierung der Bergwerke erklärt. Auf diesem Gebiet sollen im laufenden Jahr Verbesserungen durchgeführt werden. Bis zum Ende des 3. Planjahrhunderts, d. h. also bis 1942, soll die Gewinnung von Brennschiefer auf 1 Mill. t gesteigert werden. Es soll auch eine ganze Reihe von neuen Bergwerken errichtet werden. Zurzeit arbeitet man u. a. am Bau einer zweiten Grube im Bergwerk von Edow, deren Leistungsfähigkeit 1,2 Mill. t betragen soll, und am Bau einer Grube im Unteren Wolgagebiet, deren Leistungsfähigkeit auf 1,2 Mill. t jährlich berechnet worden ist.

Noch vor einigen Jahren fand der Brennschiefer nur schwer Abnehmer. Heute hat sich die Lage verändert, da eine große Anzahl von Unternehmen, im besonderen örtliche Elektrizitätswerke, den Schiefer als Brennstoff benutzen. Verschiedene Erfolge wurden auf dem Gebiete der Schieferverarbeitung erreicht. Eine in der Nähe von Leningrad errichtete Destillationsanlage hat ihren Betrieb aufgenommen, ebenso eine Destillationsanlage in Kaschpir. Dies sollen aber nur die ersten Anfänge sein, so daß der als chemischer Rohstoff wertvolle Brennschiefer noch zum überwiegenden Teil als Brennmaterial verwertet wird.

Die Aussichten der Brennschieferindustrie an der Wolga, im besonderen der Lagerstätten von Kaschpir, werden sich im Zusammenhang mit dem Ausbau des „Zweiten Baku-Gebietes“ bedeutend verbessern. Das Wärmekraftwerk von Ssyrjanj, welches die dort zu errichtende Crackanlage bedienen wird, soll auf Grundlage von Schiefer arbeiten. Nach Lösung des Problems der Vergasung von Brennschiefer aus dem Wolgagebiet wird es möglich sein, Brennschiefergas für die Zwecke der Arbeitersiedlungen und größere Städte (Ssaratow, Kuibyschew) sowie für energetische Zwecke zu verwerten. Der Trust „Podsemgas“ hat auf Veranlassung der Hauptverwaltung der Schieferindustrie das Projekt für ein Modell zur versuchsweisen Vergasung ausgearbeitet. In diesem Jahr soll ein derartiges Modell gebaut werden, um mit den Versuchen beginnen zu können. Im Laufe der nächsten zwei Jahre soll dann eine Station zur unterirdischen Vergasung der Brennschiefervorkommen des Wolgagebietes für Versuchszwecke errichtet werden.

DIE ERDÖLFELDER DER UDSSR.

Von I. K. Turyn

Kaum jemand denkt bei dem Begriff „Russisches Erdöl“ daran, daß diese Riesenmengen jährlichen Rohölanfaltes — 1941 sollen es den Planziffern zufolge mehr als 40 Millionen Tonnen sein — nur zum allergeringsten Teil auf wirklich russischem Boden gewonnen werden. Keines von den großen und nur ganz wenige von den kleinen und kleinsten Ölfeldern der UdSSR liegen auf dem Siedlungsgebiet der Russen. Die auch heute noch wichtigsten Felder, jene auf der Halbinsel Apšeron, gehören zum Bereich der Räterepublik Azerbajdžan des Transkaukasischen Rätebundes. Sie liegen also, ebenso wie die Hauptstadt Baku, im Siedlungsbereich der azerbajdžanischen Türken. Die um die Stadt Grozny gruppierten Felder dieses immer noch zweitwichtigsten Produktionszentrums gehören vorwiegend zum Bereich des Tschetschenzenlandes, zum Teil aber wohnen hier noch Osseten, Inguschetier und Turk-Völker der Republik Daghestan. Der Arbeitsbereich des sogenannten „zweiten Baku“, erstreckt sich vorwiegend auf das Gebiet der Baschkirensteppe, dann noch auf das der Tatarenrepublik. Die sich südlich an sie anschließenden Felder des Kazachstan (Emba) fallen in den Siedlungsbereich kirgisischer Stämme. Im Revier von Majkop und der Schwarzmeerzone bilden die Großrussen, wo sie überhaupt geschlossen siedeln, nur Minderheiten gegenüber den Ukrainern bzw. Kubankosaken auf der einen, den Krimtataren auf der anderen Seite. Die Erdölgruben der Westukraine ebenso wie die erst kürzlich erschlossenen von Romny in der Ostukraine gehören natürlich zum ethnographisch ukrainischen Gebiet. Die sogenannten mittelasiatischen Ölfelder sind in jene des usbekischen, tadzikischen und die des turkmenischen Bereiches aufgliedert. Westlich von Baku finden sich dann noch im Lande der Georgier Ölvorkommen, und selbst die noch jungen Grubenbetriebe in Nordrußland an der Uchta und Pečora gehören dem Territorium der autonomen Komi-Republik an, das von finnischen Stämmen bewohnt wird. Im Grunde genommen sind also höchstens Zugunislan und die Schurffelder am Bajkal-See überwiegend russisches Kolonisationsgebiet, während die natürlich allüberall auch sonst anzutreffenden Großrussen bloß eine dünne Ober- und Zuwandererschicht darstellen, die die eigentliche Urbewölkerung und damit auch die natürlichen Eigentümer der Erdölschätze auf ihrem Grund und Boden politisch und wirtschaftlich bevormunden. Was in den Statistiken also als „Russisches Erdöl“ erscheint, ist in Wirklichkeit das Öl aller möglichen anderen Völker, auf das die Sowjets ihre staatskapitalistische Hand gelegt und das sie zum eigenen Nutzen enteignet haben. Aus dieser Feststellung heraus ist es auch leichter erklärlich, warum die Sowjetregierung dauernde Veränderungen in der Verwaltung ihrer Erdölbetriebe vornimmt. Veränderungen, die sich nicht allein auf die Moskauer Zentralstellen beschränken, sondern auch auf den Feldern selbst in fortwährenden Kompetenzänderungen, neuen Bezeichnungen und Trustabgrenzungen zum Ausdruck kommen. Es ist für den Außenstehenden daher nicht immer leicht, sich ein wünschenswert klares Bild von der geographischen Lage der einzelnen Felder, ihrer Leistungsfähigkeit und Bedeutung zu machen. Immer wieder tauchen Ortsnamen, Felderbezeichnungen, Trusts oder „Kombinate“ auf, deren Beziehung zur gesamten Erdölwirtschaft der UdSSR nicht

ohne weiteres erkannt werden kann. Es mag daher im folgenden der Versuch unternommen werden, eine kurze Übersicht der Erdölfelder der UdSSR nach verwaltungstechnischen, geo- und topographischen Gesichtspunkten zu geben.

Mittelpunkt der Erdölindustrie der UdSSR ist nach wie vor das Volkskommissariat für die Erdölindustrie in Moskau. Diesem unterstehen einerseits als eigentliche Industriebetriebe die „Kombinate“ und einzelne selbständige Trusts und Verwaltungen, andererseits als Kontrollinstanzen, die Gebietsinspektionen. Als „Kombinate“, d. h. als solche Betriebe, die mehrere Zweige der Erdölwirtschaft betreuen und meist in eigene Unterabteilungen für Schürfung (razvėdka), Gewinnung (dobyča), die Fabrikbetriebe (zavody) und Materialausrüstung (sbyt) bzw. Bauarbeiten (stroj) untergegliedert sind, treten uns entgegen: „Azneftekombinat“ (Sitz Baku), „Grozneftekombinat“ (Sitz Groznyj), „Bašneftekombinat“ (Sitz Ufa), „Kazachstanneftekombinat“ (Sitz Gurėv), „Majkopneftekombinat“ (Sitz Krasnodar), „Ukrneftekombinat“ (Sitz Lemberg), „Dalneftekombinat“ (Sitz Chabarovsk) und die einem Kombinat gleichzustellende Verwaltung der mittelasiatischen Erdölgebiete (upravlenie-upolnomočenogo-po-nefte v Srednej Azii) in Krasnovodsk. Als selbständige, dem Volkskommissariat in Moskau unmittelbar verantwortliche Trusts gelten: „Gruzneft“ (für Georgien), „Krymgazneft“ (für die Krim) und die Schurfbetriebe von Romny (Romnenskaja neftepromrazvėdka). Gebietsinspektionen, die neben den Kombinat und Trusts stehen und hauptsächlich Überwachungsfunktionen haben, gibt es vier, und zwar: 1. Baku für die südöstlichen Gebiete von Groznyj, Azerbajdžan, Majkop, und Kazachstan und die Trusts „Gruzneft“, Turkmenneft, „Kaspienneft“ und „Vorošilovneft“; 2. Ufa für die Kombinate „Bašneft“ und „Dalneft“ und die an der Wolga liegenden Betriebe der Moskauer „Glavneft“; 3. Moskau für die zentralen Gebiete und die Ukraine; 4. Leningrad für die nordwestlichen Gebiete, besonders Uchta-Pečora. Diese Aufgliederung krankt vor allem daran, daß sie Ölzentren von ganz verschiedener Leistung und Bedeutung gleichstellt, so daß das eine „Kombinat“ oder der eine „Trust“ eine um das Mehrfache größere Förderung oder Wichtigkeit haben kann als ein ihm gleichgeschalteter anderer. Es ist dies mit aller Deutlichkeit aus der nachstehenden Aufzählung der einzelnen Erdölfelder innerhalb der Kombinate und Trusts zu erkennen:

1. Das „Azneftekombinat“

In dem seit 1863 in industrieller Ausbeute stehenden Gebiet der Azerbajdžanischen Sowjetrepublik gibt es etwa 12 000 ha ölführender Fläche, auf der heute fast 8000 Sonden stehen, von denen — bezeichnend für die Rückständigkeit des Gewinnungsbetriebes — rund 2500 außer Betrieb sind. Hier arbeiten 11 dem „Azneftekombinat“ unterstellte Trusts, und zwar:

1. „Kirovneft“

Er umfaßt das alte Feld von Binagady (seit 1897 in Ausbeute), zu dem in neuerer Zeit noch die Bohrbetriebe von

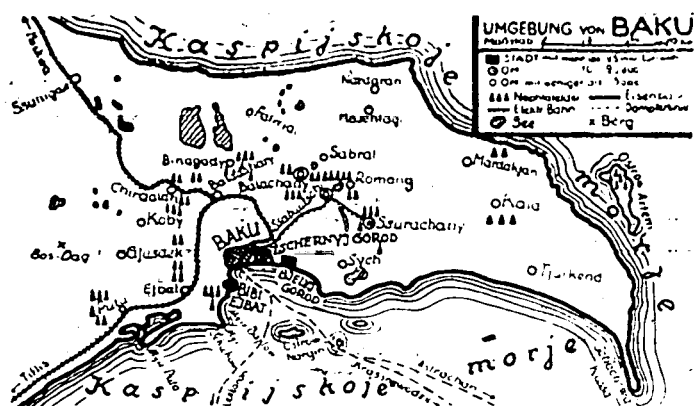


Abb. 1. Das Erdölgebiet von Baku

Churdalany, Gekmaly und Sulu Tepe, noch später das besonders ertragreiche Feld von Čachnagljär mit der granzaja gora, dann das von Zigel-Pirin sowie 1937 Badžary und 1939 Čadži Čassan als ölführende Regionen getreten sind. Das noch unaufgeschlossene Hoffungsgebiet von Čalaëri (westlich der Station Churdalany) erweitert die von diesem Trust betreute produktive Fläche auf über 1500-ha. Binagady und seine Nebenfelder gelten als der aussichtsreichste Olrayon auf Apšeron.

2. „Molotovneft“

Er betreut das erst 1932/33 erschlossene, seither aber im raschen Aufstieg befindliche Feld „Mikojan“ (Lok Batan), das ursprünglich dem „Stalinneft“ unterstellt, erst seit wenigen Jahren selbstständiger Trust ist. Seiner Bedeutung nach soll es dem Feld von Bibi-Eibat nahekommen (etwa 1½ Mill. t Jahresförderung). Außerdem sind die Felder von Puta, Šubany und als Betrieb Nr. 5 das 1931 erschlossene Jasamal-Tal diesem Trust angegliedert.

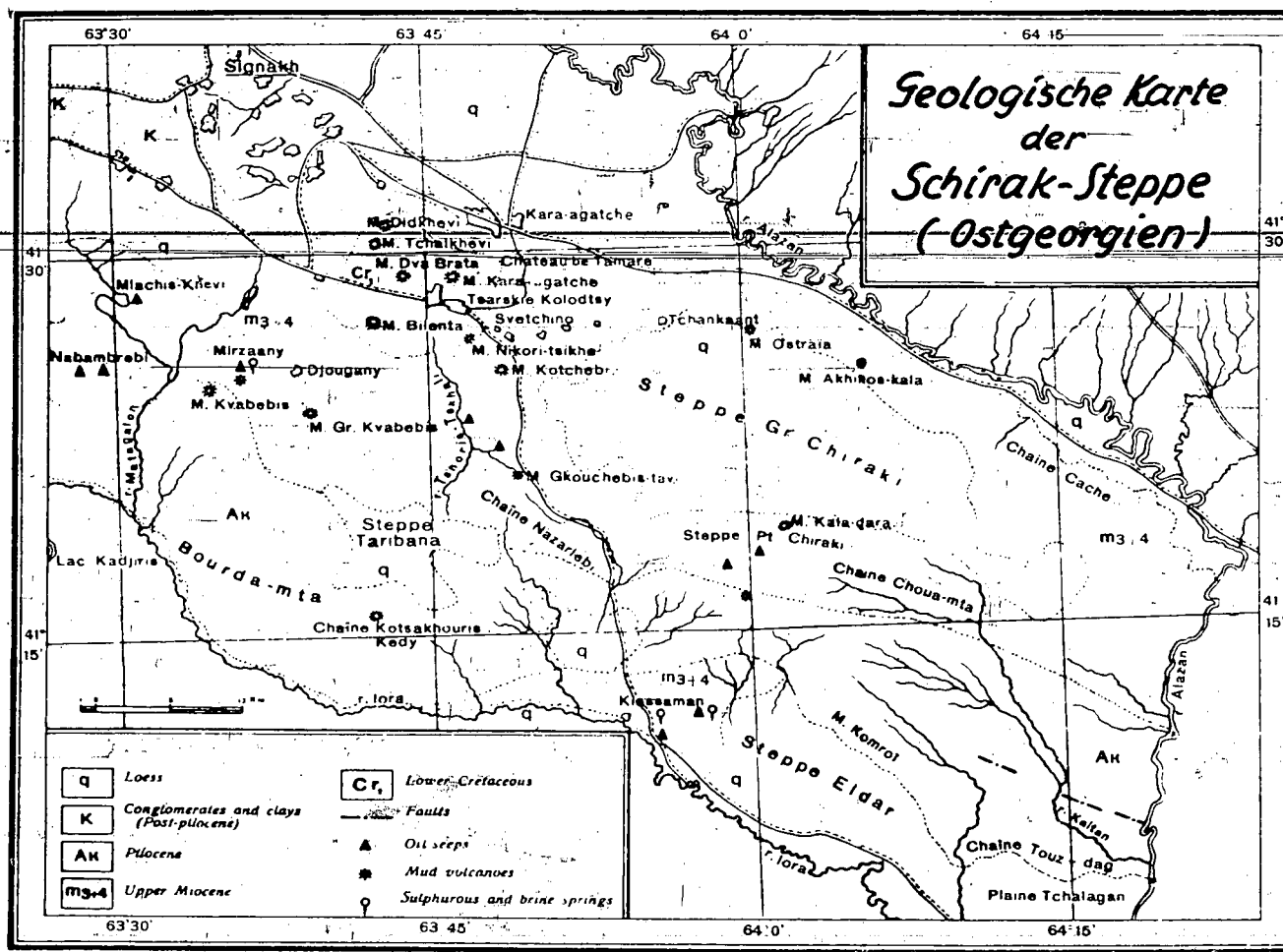
3. „Stalinneft“

Es ist dies der Trust für Bibi-Eibat. Durch Erschließung immer neuer ölführender Horizonte (derzeit 17) und Ausdehnung der Bohrtätigkeit auf das Seichtwassergebiet des Kaspisees in der jetzt als „Ilič-Bucht“ bezeichneten Küstenregion (etwa 200 ha) hat sich die ölführende Fläche dieses Rayons auf etwa 1500 ha erweitert. Sie gehört zu den besten Feldern des „Azneftekombinates“ mit über 4 Mill. t Jahresleistung.

4. „Ordžonikidzeneft“

Sein Arbeitsgebiet ist das seit 1901 ausgebeutete Feld von Surachany. Es umfaßt über 1000 ha ölführenden Bodens und erbringt im Jahresdurchschnitt die Spitzenproduktion von Apšeron in der Höhe von 4 bis 4½ Mill. t Rohöl. Das hier gewonnene „weiße“ Öl gilt als das beste der Baku-Region und war schon den Feueranbetern im 10. Jahrhundert bekannt. Auch die Gasführung der hier angetroffenen Horizonte ist erheblich.

Abb. 2. Geologische Karte der Schirak-Steppe (Ostgeorgien)



5. „Lenin-neft“

Er stützt sich auf die alten, seit 1872 produktiven Felder von Romany-Sabunči und Balachany mit etwa 2500 ha ölführender Fläche. Trotz gewisser Produktionsrückschläge werden auch hier an die 4 Mill. t Rohöl im Jahr gewonnen.

6. „Kaganovič-neft“

Dieser Trust wurde erst angesichts des raschen Anstiegs des 1927 erschlossenen Feldes von Kara-Čuchur bei Surachany vom „Ordžonikidze-neft“ abgezweigt. In neuester Zeit ist dieser Rayon noch um die Bohrbetriebe von Berja, Zych und auf der Peščanyj-Insel (in beiden letzteren zum Teil über dem Seespiegel) erweitert worden. Seine Jahresleistung kann mit über 2 Mill. t angenommen werden.

7. „Azizbekov-neft“

Sein Arbeitsbereich ist das junge seit 1932/33 bestehende Feld von Kala. Es schließt an Kara-Čuchur an. Es hat sich als äußerst ergiebig erwiesen (über 3 Mill. t Jahresertrag) und wird seiner Bedeutung nach dem Surachany-Feld gleichgestellt. Über das Feld von Mardakjan hinaus setzen sich hier unter dem Wasser des Kaspisees die ölführenden Schichten weiter fort bis zum Arbeitsbereich des Trustes

8. „Artem-neft“

der 7900 ha großen Insel Artem (früher Svjatoj). Hier stehen etwa 70 Sonden, die annähernd 1 Mill. t im Jahr liefern. Vor kurzem ist ein 12 m breiter asphaltierter Damm fertiggestellt worden, der die Insel mit dem Festland verbindet und das Öl ihrer Gruben mittels einer schon jetzt funktionierenden Röhrenleitung in die Tanks auf Apšeron gelangen läßt.

9. „Siazan-neft“

Zu diesem noch jungen Trust gehören die in der kaspischen Niederung gelegenen Felder von Siazanj und Saadan. Sie stehen noch am Anfang ihrer Entwicklung.

10. „Kergez-neft“

In Fortsetzung der Antiklinale Ataškaja-Soban dag — Lok Batan-Putal liegt das erst 1932 in Ausbeutung genommene Feld von Kergez, südwestlich Baku, das zusammen mit dem 1925 erschlossenen Putal und dem 1921 erbohrten Subany eine vorerst 1/2 Mill. Jahrestonnen kaum übersteigende Förderung liefert. Dieser Rayon erfuhr im Vorjahr durch die Auffindung der 7 km langen und 3 km breiten Lagerstätte am Kara dag südöstlich der gleichfalls dem „Kergez-neft“ unterstellten Felder Kyzyl Tepe bzw. Songar eine beachtliche Erweiterung. Das hier angetroffene Öl ist allerdings schwerer als die gewöhnlichen Apšeron-Sorten. Ähnliches gilt für das 1936 entdeckte, 80 km südlich von Baku und 10 km von der Station Aliaty liegende Pirsagat.

11. Der Trust „Neftečala“

Er wurde für das 1931 entdeckte, auch „Feld der 26 Kommisäre“ genannte, etwa 10 km lange Ölgebiet des Dorfes Neftečala in der Prikurinschen Niederung geschaffen. Es ist als südlichstes Stück der Ölregion von Apšeron anzusehen. Neftečala selbst liegt 12 km südlich der Kuramündung und 4 km vom Seeufer entfernt. Zu ihm gehören noch die Sonden am Duzdag, in Baba-Zanan und in Kičik bjul-bjul. Auch hier wurden einzelne Sonden über dem Seespiegel angesetzt. Die Förderung dieses Trusts ist im Vergleich zu der der Kerngebiete von Baku noch wenig bedeutend.

Zur Bildung eines neuen Trusts dürfte es vielleicht in naher Zukunft im Bereich des 80 km westlich von Baku gelegenen Bohrfeldes von Sasasanj-Nardaran kommen, wo auf Grund der durch die bisherigen Schurfarbeiten erbrachten

Ergebnisse die Anlage von 250 Sonden geplant sein soll. Weitere Untersuchungsgebiete des „Azneftekombinates“ liegen bei Sichi-Kaja Naftalan und Bjandovan.

Nicht mehr der Sowjetrepublik Azerbajdžan zugehörig, sondern im östlichen Teil von Georgien, liegen die Ölfelder des Trusts „Gruzneft“. Er untersteht deshalb auch nicht dem „Azneftekombinat“, sondern dem Moskauer Erdölkommissariat unmittelbar. Es betreut ihn aber das Gebietsinspektorat in Baku. Die von 1872 bis 1920 mäßig produktiv gewesenen Ölfelder Ostgeorgiens werden seit 1931 wieder ausgebeutet. Von fünf seither abgegrenzten Ölfeldern ist das von Myrsaan das wichtigste. Der Jahresertrag des Trusts an Rohöl ist geringfügig (etwa 10 000 t). Die anderen Felder: Patara-Siraki, Supsa-Ompareti und Noros-Martkobi (bei Tiflis) werden weiter aufgeschlossen. Von den Schurfgebieten in Kapatara und Kačreti aus soll eine 68 km lange Pipeline zur Bahn gebaut werden.

II. Das „Grozneftekombinat“

In den Verwaltungsbereich dieses Kombinates fallen die meisten der im Nordkaukasus ausgebeuteten Erdölvorkommen. Sie liegen nicht nur im Tschetschenzengebiet, sondern auch noch in jenem von Kabardino-Balkarien und dem der Republik Dagestan. Lange Jahre hindurch war die Rohölgewinnung von Groznyj vorwiegend auf die Tätigkeit von Erdölspringern abgestimmt, bedeutete also krassen Raubbau an den Lagerstätten. Die Folge war ein unaufhaltsamer Abstieg der Förderziffern, der erst wieder seit etwa einem Jahr abgebrems werden konnte. Immerhin ist Groznyj heute das Ölgebiet mit den meisten stillliegenden Sonden. Im einzelnen handelt es sich um folgende Felder bzw. Trusts:

1. „Starogrozneft“

Das Feld von Alt-Groznyj liegt 6 km nordwestlich der Stadt und erstreckt sich über rund 14 km. 1914 lieferte es allein fast 1 1/2 Mill. t Rohöl, wozu die Springer aus dem Feldesteil Solenaja Balka (heute Boris Bekovič) das meiste beitrugen. Der Anteil der Ölspringer an der Produktion dieses Rayons geht von Jahr zu Jahr zurück, obgleich die ölführende Fläche letzthin nach Westen gegen die Dörfer Gunjuški und Tas Kala zu eine wichtige Erweiterung fand.

2. „Oktjab-neft“

Der 3 km südöstlich der Stadt gelegene Rayon von Neu-Groznyj hat etwa 1000 ha produktiven Bodens. Ebenfalls stark vom Ölzufuß aus Springern abhängig, kulminierte seine Förderung 1931 mit rund 7 1/2 Mill. t. Neu- wie Alt-Groznyj waren in den letzten 10 Jahren wegen ihres dauernden Zurückbleibens hinter den Planziffern ein Sorgenkind der Sowjet-Ölwirtschaft. Seit einiger Zeit produzieren jedoch auch sie planmäßig.

3. „Malgobek-neft“

Nördlich von Groznyj stößt man auf das derzeit hochproduktive Feld von Malgobek (etwa 1 Mill. t Jahresertrag). Es gilt nicht nur als das beste und ergiebigste, sondern auch als das modernste, weil voll elektrifizierte Ölfeld des „Grozneftekombinates“.

4a. „Dagneft“

Sehr aussichtsreich und lange noch nicht gründlich durchforscht ist das Erdölfeld von Dagestan. Es zieht sich von Machač Kala bis Derbent entlang der Westküste des Kaspisees hin. Produktiv sind hier vorläufig die Felder von Izberbaš-Festland, Izberbaš-Küste, Ačisu und Kaja Kent. Ihr Jahresertrag ist 1/4 Mill. t, soll aber 1942 auf 1 1/2 Mill. t gesteigert werden. Die Grubenbetriebe sind an die von Machač

Juli 1941

Kala kommende 200 000-Volt-Leitung angeschlossen. Aussichtsreiche Schürfungen erfolgten in Ujtaš, in den Gärten von Machač Kala, in Bolchas Chumuk, bei Dylm-Miatly am Flusse Sulak, am Kukurt-Tau bei Machač Kala, am Narat-Tjubinsker Höhenzug sowie im Süden bei Duzlak und Berekej.

4b. „Daggaz“

Als reiner Erdgastrust untersteht er nicht dem „Grozneftekombinat“, sondern dem Trust „Glavgaz“ in Moskau. Er beutet das 12 km nördlich von Derbent gelegene kleine Erdgasfeld von Dagestanskije Ogni (Dagestanische Feuer) aus. Er gehört zu den wenigen nur Gas liefernden Feldern der UdSSR. Bei einer Jodwasserbohrung ist man Ende 1939 allerdings auch hier auf Erdöl gestoßen. Der Trust betreibt ferner seit Anfang 1941 zwei Gassonden in unmittelbarer Nähe von Machač Kala.

5. „Gorskneft“

Dieser Trust betreut die an sich wenig bedeutenden Felder und Schürfe im Gebiet der Gora Gorskaja im Terek-Gebirge. Eine mäßige Produktion liefert hier Beno j und das Kačkalikovsker Revier. Zu ihm gehören Gudermes mit Osjungur, Isti su, Noj Berdy u. a. Einzelne Such- und Gewinnungs sonden im Gebiet nördlich von Groznyj stehen noch bei Bragun y (20 km), Voznesensk (90 km von Groznyj), Ady-Jurt (Čečeno-Ingušetien), Arkdalatarek (Kabardino-Balkarien), Fe d'essija, Datach u. a. Insgesamt gab es im Groznyjgebiet Mitte 1940 etwa 2400 Son-

den, von denen bloß etliche 1300 tatsächlich Öl gaben. Trotzdem muß man diesen Umstand ausschließlich der Verwahrlosung und technischen Rückständigkeit der Gewinnungsbetriebe unter den Sowjets, nicht aber mangelndem Ölreichtum zuschreiben. Denn Öl gibt es in Groznyj genug. Von den 20 und mehr bekannten Erdölhorizonten beutet man ja bisher nur die ergiebigsten aus. Nicht ohne Grund erklärte seinerzeit der verstorbene Erdölkönig Deterding, Groznyj sei weit aussichtsvoller als Baku. Bei verhältnismäßig geringen Anstrengungen könnte Groznyj in der Tat einen wesentlich größeren Beitrag zur Erdölwirtschaft der UdSSR. liefern, ja vielleicht selbst die Rolle eines „zweiten Baku“ wieder übernehmen.

III. Das „Bašneftekombinat“

Zum Mittelpunkt eines großangelegten Projektes zum Ausbau eines „zweiten Baku“ wurde jedoch nicht Groznyj, sondern die ölführende Zone westlich des Ural gemacht. Hier gibt es auf 500 km Erstreckung und in einem Gebiet von rund 600 000 km² Erdöllagerstätten, die an Umfang und Mächtigkeit denen im „ersten Baku“ nicht nachstehen sollen. Heute sind hier nach kaum zehnjähriger Schurftätigkeit über 100 ölhöfliche Strukturen bekannt und einige recht ergiebige Ölfelder in Ausbeute. Sie werden von der in Ufa sitzenden zweiten Gebietsinspektion beaufsichtigt. Dem „Bašneftekombinat“ selbst unterstehen fünf Trusts, und zwar:

Abb. 3. Das Ölgebiet von Dagestan

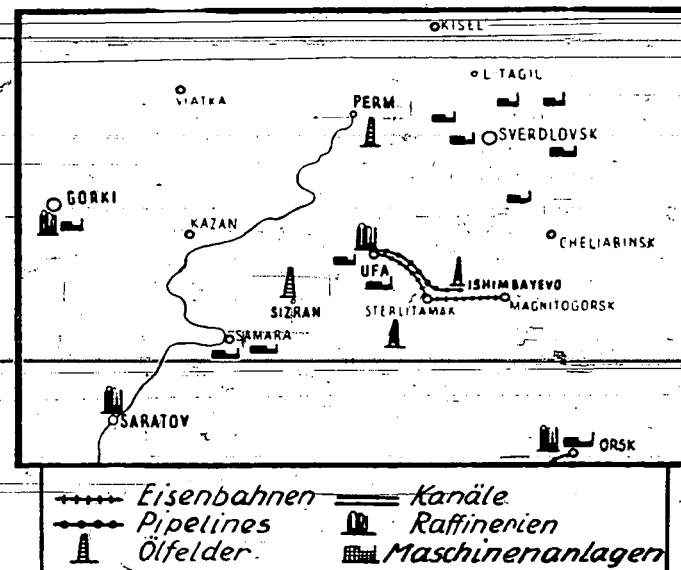
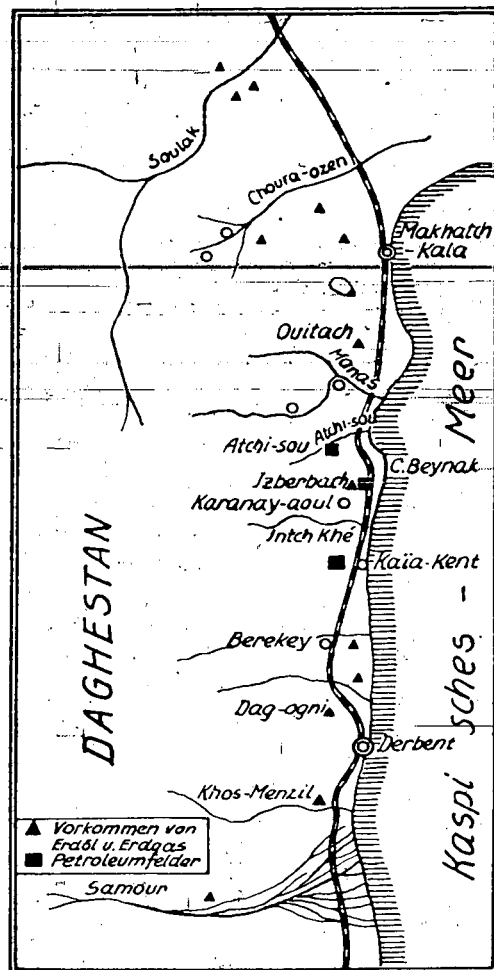


Abb. 4. Das „zweite Baku“

1. „Bašneft“

Da das Hauptfeld dieses Trusts in Išimbaëvo im Bereich der zur RSFSR. gehörenden autonomen Baschkirenrepublik gelegen ist, trägt er die entsprechende Bezeichnung. Die Öllagerstätten von Išimbaëvo liegen im Bezirk Sterlitamak, etwa 140 km südlich der Stadt Ufa. Von den bis zu 2 km² großen sechs bekannten Vorkommen sind fünf in Ausbeute, die eigentlich erst 1932 in Angriff genommen wurde. Die etwa 150 m mächtige ölführende Schicht wird bei nur 3 bis 900 m Teufe angetroffen. Weitere Vorkommen dieses Rayons befinden sich bei Alagutovo (6,5 km westlich), Kusjapkulovo (nordöstlich), Buranšino (südlich), Smakeëvo (östlich Išimbaëvo) und am Fluß Termenj-Jelga. 1940 fand man auch 214 km nördlich von Išimbaëvo beim Dorfe Šichany in größerer Tiefe (1636 m) und 1941 bei Karly, 50 km nördlich von Išimbaëvo aus 255 m

abbauwürdiges Öl. Als höffig wurden ferner Strukturen beim Dorfe Rjazanovka erkannt. Der Trust „Bašneft“ weist bereits Jahresförderziffern von rund 1½ Mill. t auf, die sich auf über 200 Sonden (davon ein Drittel schon wieder stillgelegt) verteilen.

2. „Tujmazneft“

Der Hauptort dieses Trusts, Tujmazy, hat seine Bahnstation 150 km westlich Ufa an der Linie Uljanovsk—Ufa. Seit Mitte 1936 wird beim Dorfe Naryševs unweit Tujmazy, seit 1937 bei Japryk geschürft und seit 1938 regelmäßig produziert. Es handelt sich um ein aus über 1000 m kommendes, stark schwefelhaltiges Schweröl. Als ölhöffig gelten noch die Gemarkungen von Ardatovka, Serafimovka, Boltaevka u. a.

3. „Prikanneft“

Dieser aus rund 70 Sonden und 70 km² Fläche produzierende Trust betreut den nördlichen Teil des „zweiten Baku“, bestehend aus den Ölfeldern von Krasnokamsk (40 km westlich Perm), das 1936 mit zwei Horizonten erschlossen wurde und etwa 75 000 t im Jahr liefert. Das zweite Feld ist jenes bei den Čusovskije Gorodki, 70 km nordöstlich Perm an der Čusovaja gelegen. Es ist seit 1929 bekannt und hat derzeit etwa 30 Sonden in Betrieb, doch geht die Förderung zurück (etwa 3000 t im Jahr). Zwei weitere Vorkommen in dieser Gegend wurden 1939 bei Severo-Kamsk und bei Polazna entdeckt und gelten als aussichtsreich. Olanzeichen fand man ferner bei Šilovo, Veršagin, Solikamsk, Čerdyn, Kizel u. a. Zusammen mit den Feldern von Syzranj soll dieser Trust, der einzige im Osten, der seine Planziffern erfüllt, 1942 nicht weniger als 2½ Mill. t Rohöl erbringen.

4. „Syzranjneft“

Er baut Öllagerstätten ab, die im Bereich der sogenannten Samarskaja Luka, dem 200 km langen Wolgaknie zwischen Stavropol, Samara (jetzt Kujbyšev) und Syzranj liegen. Seit 1931 wurde hier geschürft, seit 1935 Öl gewonnen. Das wichtigste Feld ist das von Syzranj, 7 km nordwestlich dieser Stadt am Flusse Kryzma gelegen. Es erstreckt sich über eine Fläche von etwa 20 km² und liefert aus zwei Horizonten (650 bzw. 1000 m) ein stark schwefelhaltiges Rohöl. Die Jahresförderung erreicht etwa 50 000 t. Zum gleichen Abschnitt gehören noch die Felder von Stavropol. Sie befinden sich im Jablonovj Ovrage, 60 km nordöstlich von Syzranj. Durch 1941 erzielte Bohrerfolge erfuhren sie eine Ausdehnung gegen das Dorf Otvažnoe. Im Stavropolfeld bohrt man seit 1931, hatte 1937 den ersten Erfolg und produziert seither aus 1 bis 1200 m einige 10 000 t Rohöl im Jahr. Außer Öl findet man bei den Dörfern Sumarka und Semenovka Erdgas. 1940 neu in Betrieb genommen wurde das Ölfeld von Troëkurovka-Zaburovo. Noch nicht erschlossene ölhöffige Strukturen bei Solnyj Ovrage und am Sok-Fluß lassen auf eine größere Mächtigkeit des Ölgebietes an der Samarskaja Luka schließen.

5. „Buguruslanneft“

Die im Stadtgebiet von Buguruslan und Umgebung seit 1937/38 durchgeführten Bohrungen haben aus kaum 300 m Tiefe eine erst mäßige, seit 1939 aber rasch steigende Rohölausbeute ergeben. Die hier angefahrenen Horizonte haben sich ferner als so gasreich erwiesen (etwa 7 Mill. m³ erhoffte Jahresleistung), daß man eine Fernleitung bis Kujbyšev legen will. Noch mehr trifft dies für einige Sonden zu, die bei Novostepanovka am Kinel-Fluß, wenige Kilometer vor Buguruslan abgeteuft und ab 1939 ausgebeutet werden. Im Herbst des gleichen Jahres wurden ferner bei Žuravlevka, Kalinovka und der Station Počvistnevo mehrere Ölbohrungen gut fundig. Insgesamt betreut

der Trust „Buguruslanneft“ etwa 500 teils fertige, teils in Anlage begriffene Sonden auf rund 500 ha Fläche.

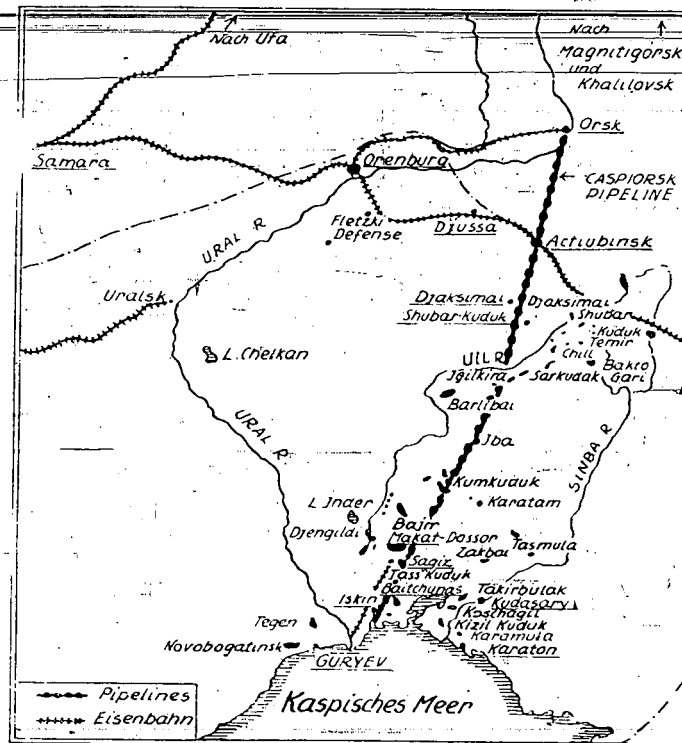
Noch nicht in geregelter Ausbeute und deshalb zum Teil unter unmittelbarer Verwaltung des Haupttrusts für die sowjetische Erdölindustrie, des „Glavneft“ in Moskau stehend, befinden sich einige weitere Ölvorkommen des „zweiten Baku“. Dazu gehören die Schurfterrains von Čistopol in der Tatarenrepublik, wo im April 1941 eine Suchsonde aus geringer Tiefe fundig wurde, dann das Revier Sukkovo-Ulema. Ferner sind Untersuchungen zwischen Saratov und Volsk (insbesondere beim Dorfe Teplovka) im Gange. Sie führten 1941 zur Erbohrung eines größeren Ölzuflusses beim Dorfe Irinovka. Nördlich der Stadt Kirov u. a. bei der Station Prosnica, wird ebenfalls seit einiger Zeit gebohrt.

Wie das dauernde Zurückbleiben der Förderleistungen des „zweiten Baku“ hinter den Sollziffern zeigt, sind die Aussichten, hier zu einer dem Inlandmarkt der UdSSR stärker fühlbaren Entlastung zu kommen, nicht so leicht zu erfüllen. Im wesentlichen stecken die Felder zwischen Ural und Wolga doch noch am Anfang ihrer Entwicklung, die man nur durch den Einsatz moderner Technik und großer Mittel beschleunigen könnte. Immerhin sind sie ihrer günstigen Verkehrslage nach dazu vorausbestimmt, in der künftigen Erdölwirtschaft Osteuropas eine beachtliche Rolle zu spielen.

IV. Das „Kazachstanneftekombinat“

Das ganze gewaltige Gebiet zwischen der Nordküste des Kaspischen, dem Ust-Urt-Plateau, den Ausläufern des Ural, der Bahn Orenburg—Taschkent und dem Unterlauf der Wolga stellt den Arbeitsbereich des „Kazachstanneftekombinates“ mit dem Sitz in Guryev dar. Auf rund 500 000 km² ölhöffigen Terrains rechnet man hier mit fast 1¼ Milliarden t noch ungehobenen Öls. Die augenblickliche Förderung erreicht 1¼ Mill. t, die Sollziffern für 1942 etwa 2 Mill. t. Zwei Trusts sind hier an den Gewinnungsarbeiten beteiligt.

Abb. 5. Das Erdölgebiet des „Kazachstan“



1. „Embaneft“

Der Trust beutet folgende acht Felder aus: 1. Dossor. Hier wurde die Gewinnung 1911 begonnen. Es ist mit etwa 100 km² Fläche heute noch das qualitativ und quantitativ beste Feld im Kazachstan; 2. Makat. Ebenso groß, seit 1915 in Betrieb, 1916/25 stillgelegt, jetzt aber mit 60 000 Jahrestonnen produktiv, liefert gleichfalls ausgezeichnetes Leichtöl; 3. Bajčūn's. Es ist der erste nach der Nationalisierung (1928) neu in Betrieb genommene Erdölbezirk. Heute entfällt mehr als ein Drittel der Gesamtförderung des „Embaneft“ auf ihn; 4. Iskin, in seinem südlichsten Teil 1933 aufgeschlossen, liefert ein vorzügliches Ausgangsmaterial für Schmieröle; 5. Koščagil, 1935 erbohrt, hat fast 100 ha ölführende Fläche und ist wegen seines benzinreichen Rohöls mit der in der ganzen UdSSR. sonst nicht erreichten Oktanzahl 76 berühmt. Es liefert an die 100 000 t im Jahr; 6. Novo Bogatinsk ist, westlich der Uralmündung gelegen, zugleich auch das am weitesten nach Westen vorgeschobene Feld des Embabezirkes; 7. Sagiz. Dieses Feld kam erst 1939 in Produktion. Es verfügt über eine Anzahl hochproduktiver Springersonden; 8. Kudasary (auch Kulasary genannt), ein ebenfalls noch junges Feld (1938), auf dem jedoch derzeit schon über 100 Sonden stehen, liegt etwa 20 km östlich Koščagil. Schürfungen wurden und werden außerdem noch in Bek-Beke, Tegen (Tjulegen), Bazir, Karačungul, Dzengildi, Kizyl Kurduk, Bis Buljuk, Imankarinsk, der Geaxabucht (Karaton) u. a. Orten vorgenommen.

2. „Aktjubneft“

Der im nördlichen Teil des Kazachstan arbeitende Trust mit dem Sitz in Aktjubinsk, verfügt nur aus den jungen Feldern von Šubar Kuduk (seit 1935), Džaksimaj und Temir über unbedeutende Produktionen. In Sar Kudak, der Džamanagačsteppe, in Barlibaj usw. wird geschürft.

V. Das „Majkopneftkombinat“

Das Gebiet an den nordwestlichen Ausläufern des Kaukasus bis hinein in die Kubaniedrungen und nach Westen über die Halbinseln Taman und Krim gehört zu den ältesten Erdölzonen im Bereich der heutigen UdSSR. Namentlich das sogenannte Kuban-Schwarzmeerfeld hat gegen Ende des 19. Jahrhunderts an die 30 000 t jährlich, das eigentliche Majkopfeld knapp vor dem Weltkrieg sogar 150 000 t geliefert. Heute ist eigentlich nur das letztere mit nennenswerten Produktionen vertreten. Insgesamt erstreckt sich das Arbeitsgebiet des „Majneftkombinates“ auf rund 3000 ha ölführenden Terrains bei etwa 10 000 ha höffigen Geländes. Dem in Krasnodar sitzenden Kombinat sind zwei Trusts unterstellt, „Majneft“ und „Kubčerneft“, während der auf der Krim arbeitende Trust „Krymgazneft“ Moskau unmittelbar verantwortlich ist. Über diese Trusts läßt sich im einzelnen sagen:

1. „Majneft“

Das um die Stadt Majkop gruppierte Erdölgebiet wurde 1909/19 einigermaßen aufgeschlossen, blieb dann aber bis 1929 stark zurück und hatte namentlich unter der stark fortschreitenden Verwässerung zu leiden. Heute ist der wichtigste Rayon jener der Stanica Apšeroňskaja, der allein fast 1 Mill. Jahrestonnen erbringt. 70 000 bis 100 000 t im Jahr liefert noch das Feld von Chadyžy, während das Feld von Kutais (Stanica Kutaiskaja) auf etwa 30 km Ausdehnung seit 1935 im Aufschluß ist. Weitere wichtige Fördergebiete sind hier die Gora Asfaltovaja (Asphaltberg), die Balka Širokaja (breite Rinne) und seit 1940 Abuzy.

2. „Kubčerneft“

Die Produktionen der Felder dieses Trusts sind klein. Der Černomorskij- (Schwarzmeer-) Rayon erbringt etwa 5000, Jil'sk ebensoviel und Kaługa an 10 000 Jahrestonnen. Die Abschnitte Kesler und Adagum des Schwarzmeerbereiches wurden als verwässert aufgegeben. Die langjährigen, aber immer wieder unterbrochenen Schürfungen auf der Halbinsel Tamanj erbrachten bisher kein befriedigendes Ergebnis.

3. „Krymgazneft“

Dieser unabhängige Trust erzielt nur kleine Erdölproduktionen, dafür aber steigt seine Erdgasförderung. Man hofft sie auf nicht weniger als 7 Millionen m³ im Tag (!) steigern zu können. Zu größeren Hoffnungen scheint das Schurfgebiet von Kerleut auf der Halbinsel Kertsch zu berechtigen. Von drei 1939 niedergebrachten Sonden sind zwei mit je 8 bis 10 t Tagesleistung eruptiv fündig geworden.

VI. Das „Ukrneftekombinat“

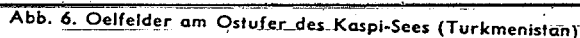
Zur Verwaltung der aus dem Zusammenbruch Polens im Herbst 1939 übernommenen Erdölgebiete der Westukraine wurde dieses in Lemberg beheimatete Kombinat geschaffen. Die 1940 angeblich um nicht weniger als 60 Prozent gegen 1939 gesteigerte Rohölgewinnung wird aus den Feldern der früheren Revieramtsbezirke Drohobyč und Stanislaw erzielt. Es sind dies Felder, die bekanntlich schon zu polnischer Zeit dauernd rückläufig waren. Dies traf namentlich für die Felder von Boryslav mit Ščidnyčja-Uryč und Mrznychja zu. Aber auch die Gruben des Stanislawer Reviers, also Bytkiv, Šlobodan-Rungurska, Majdan-Kosmač, Rypne, Perehinsko, usw. lieferten wenig befriedigende Erträge. Es ist nicht anzunehmen, daß sich diese auf die natürliche Erschöpfung dieser alten Felder zurückzuführende Erscheinung, ausgerechnet den Sowjets zuliebe in ihr Gegenteil verkehrt haben soll. Daß das Boryslaver Hauptfeld in „Dzeržinski-Feld“ umgetauft wurde, dürfte ebenfalls ohne Einfluß auf die tatsächliche Produktion, die im ganzen Revier wohl an die 300 000 t im Jahr betrug, gewesen sein. Die von den Sowjets angekündigten ausgedehnten Schürfarbeiten auf westukrainischem Gebiet, die sich bis in die Gemarkungen der Nordbukowina erstrecken sollten, dürften meist auf dem Papier geblieben sein.

1. „Ukrgaz“

Dieser für die Erdgasgewinnung in der Westukraine eingerichtete, dem „Glavgaz“ in Moskau direkt unterstellte Trust stützt sich auf die Erdgasfelder in Dašava bei Stryj. Sie sind schon in der polnischen Zeit als sehr aussichtsvoll und entwicklungsfähig erkannt worden. Die Sowjets hatten sie nur weiterzuführen und die Gasverwertung, die bisher nach dem mittelpolnischen Industriegebiet ausgerichtet war, auf neue Abnehmer umzustellen. Als solche kamen innerukrainische Industriebetriebe, sogar solche im bessarabischen Kišinev, wohin Gastankautos liefen, in Frage.

2. „Romnenskaja neftepromrazvodka“ (Öl-betrieb-Schurftrust von Romny)

Diese unmittelbar Moskau verantwortliche Stelle hatte die Ölschürfungen in der Nähe der ukrainischen Stadt Rimny (russ. Romny) durchzuführen. Sie erzielte im Dezember 1940 den ersten, im Januar 1941 den zweiten Erfolg und verfügt seither über zwei produktive Sonden mit 7 bis 10 t Tagesleistung. Das hier angetroffene Rohöl ist jedoch nicht besonders gut. Schürfungen gehen weiter im Bereich eines 5000-km²-Gebietes, die namentlich bei Izačy im Bezirk Półtava erfolgversprechend sein sollen. Auch ein weiteres Erdgasvorkommen ist kürzlich nahe der südukrainischen Stadt Melitopol festgestellt worden.



Für die im Fernen Osten, also in Sibirien und auf der Insel Sachalin gelegenen Erdölbetriebe ist das in Chabarowsk untergebrachte „Dalnefte kombinat“ zuständig. Es stützt sich in erster Linie auf den Trust „Sachalinneft“. Er beutet seit 1928 vor allem die Felder von Echaji und Ocha an der Ostküste von Russisch-Sachalin aus und erzielt etwa 400 000 t im Jahr. Ob bis 1942 die Rohölgewinnung den Planziffern ent-

Abb. 7. Karte der Oelfelder von Fergana (Uzbekistan)

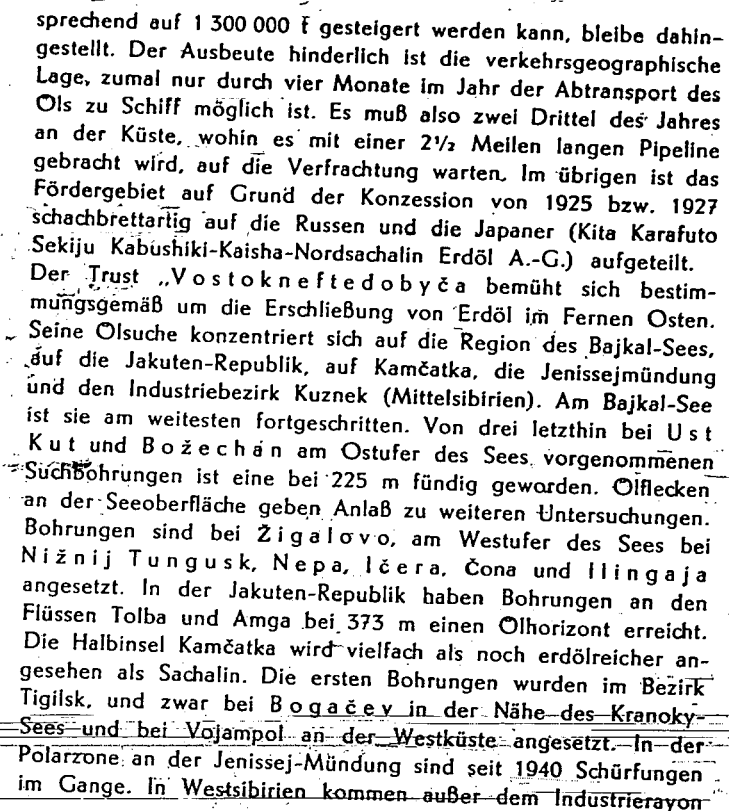
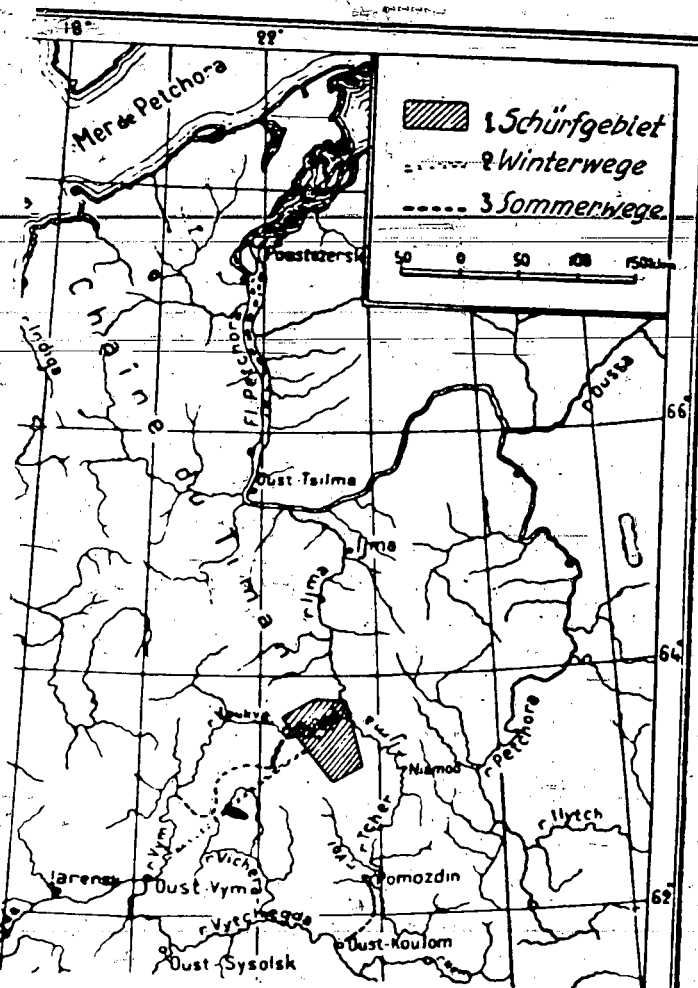


Abb. 8. Lageskizze des Uchta-Feldes



von Kuřzek noch Strukturen bei Ganjkino, Tokušl, Asanovo und im Bezirk Petropavlovsk als ölhöflich in Frage.

VIII. Upravlenie upolnomočenogo po nefte v Srednej Azii (Die Verwaltung des Bevollmächtigten für Erdöl in Mittelasien)

Auch Mittelasien ist ein altbekanntes Erdölgebiet. Turkmenistan hat schon seit 1873, das eigentliche Mittelasien seit 1885 zur russischen Rohölgewinnung beigetragen. Heute liefern diese Felder etwa 1 Million t Rohöl im Jahr, 1942 soll der Stand der Förderung sogar 1,7 Mill. t betragen. Der im Range eines „Kombinates“ stehenden Verwaltung in Krasnovodsk unterstehen drei mit der Rohölgewinnung beschäftigte Trusts, und zwar:

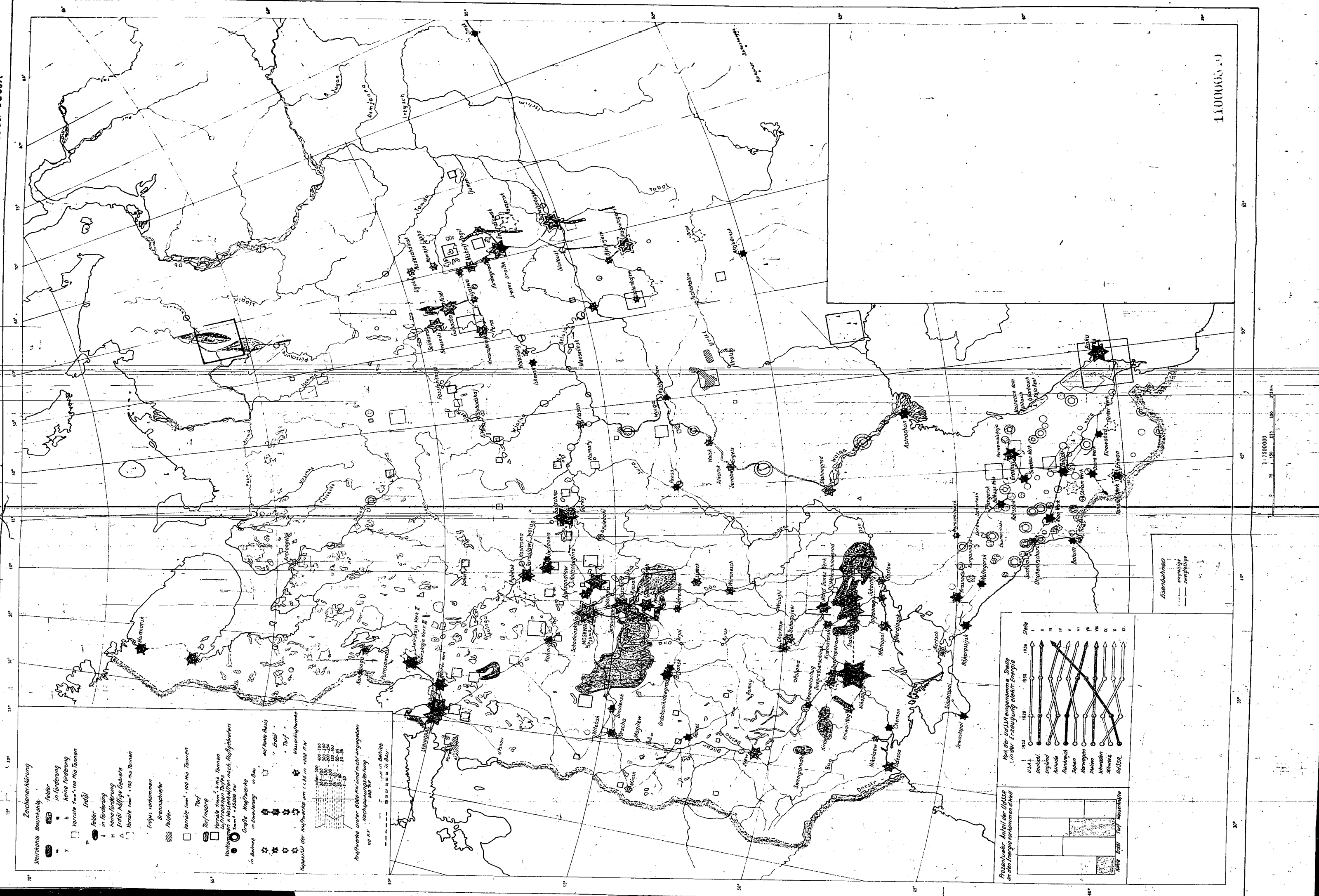
1. „Turkmenneft“ für die Ölfelder in Turkmenistan. Sie konzentrieren sich auf die Insel Čeleken im Kaspisee, südlich von Krasnovodsk, auf das Feld von Nefte dag (Ölberg) am gegenüberliegenden Festland und auf die Schurfgebiete von Bola dag (auch Baha dag genannt), Kejmar und Čikišlar.
2. „Kalininneft“ für die Ölfelder in Uzbekistan, also vor allem Čimion und Santo (Sel Roko) mit Schurfgebieten in Taš-Ravāt, Šur-su, Kamys-baši und Ristan im südlichen sowie Maili-Sai, Piteu-Sai, Enkumin-Sai, Sing-Sai und Kulmen im nördlichen bzw. Čangyr-Taš und Tekebel im östlichen Teil von Fergana. Insgesamt soll es hier 50 Öl- und einige Erdwachsorkommen geben.
3. „Vorošilovneft“ für die Erdölbetriebe in Tadžikistan bzw. in der weiteren Umgebung von Dišambe. Die beiden letzt-

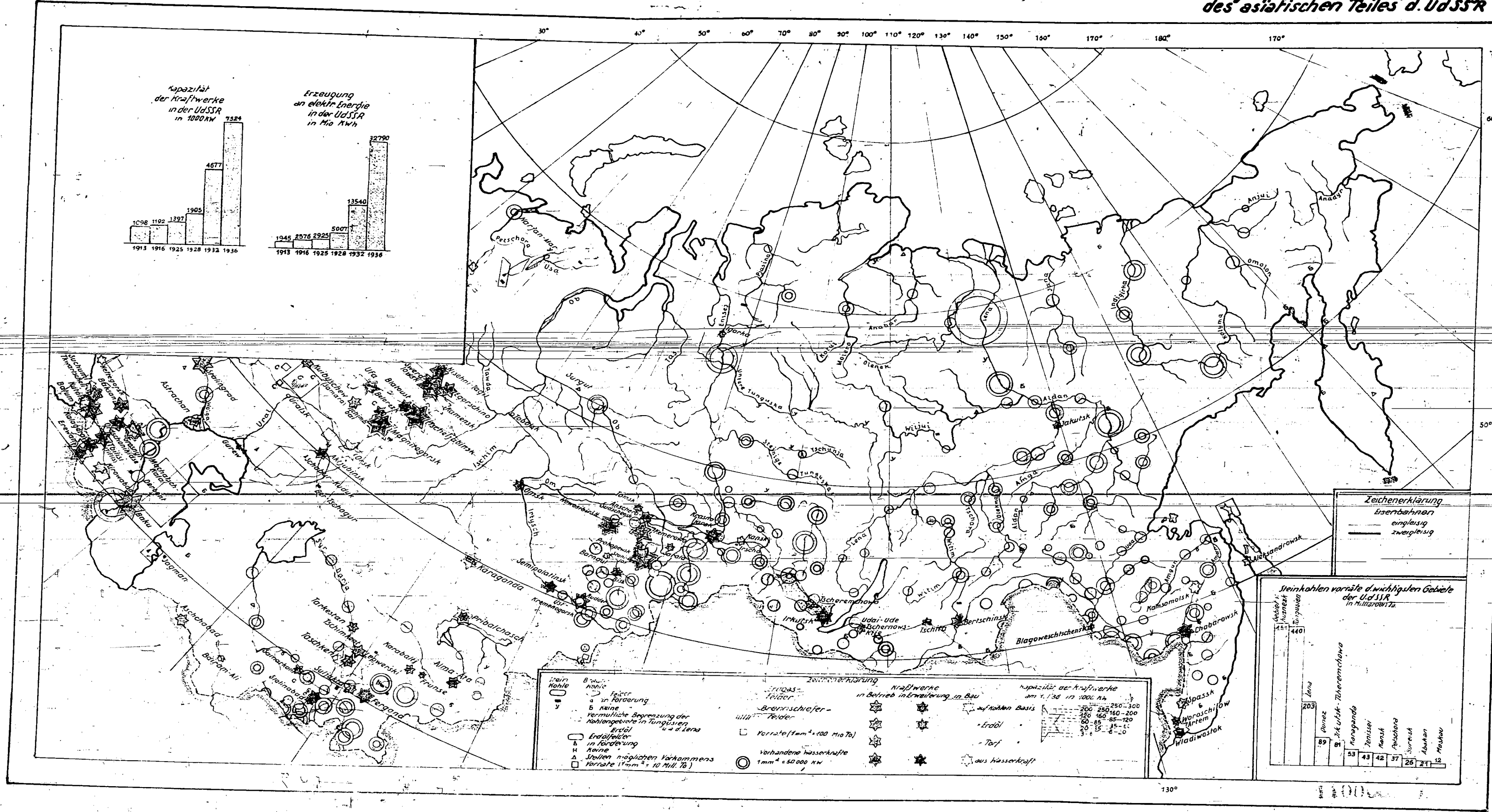
genannten Trusts sind mit ihren Förderleistungen dauernd im Rückstand.

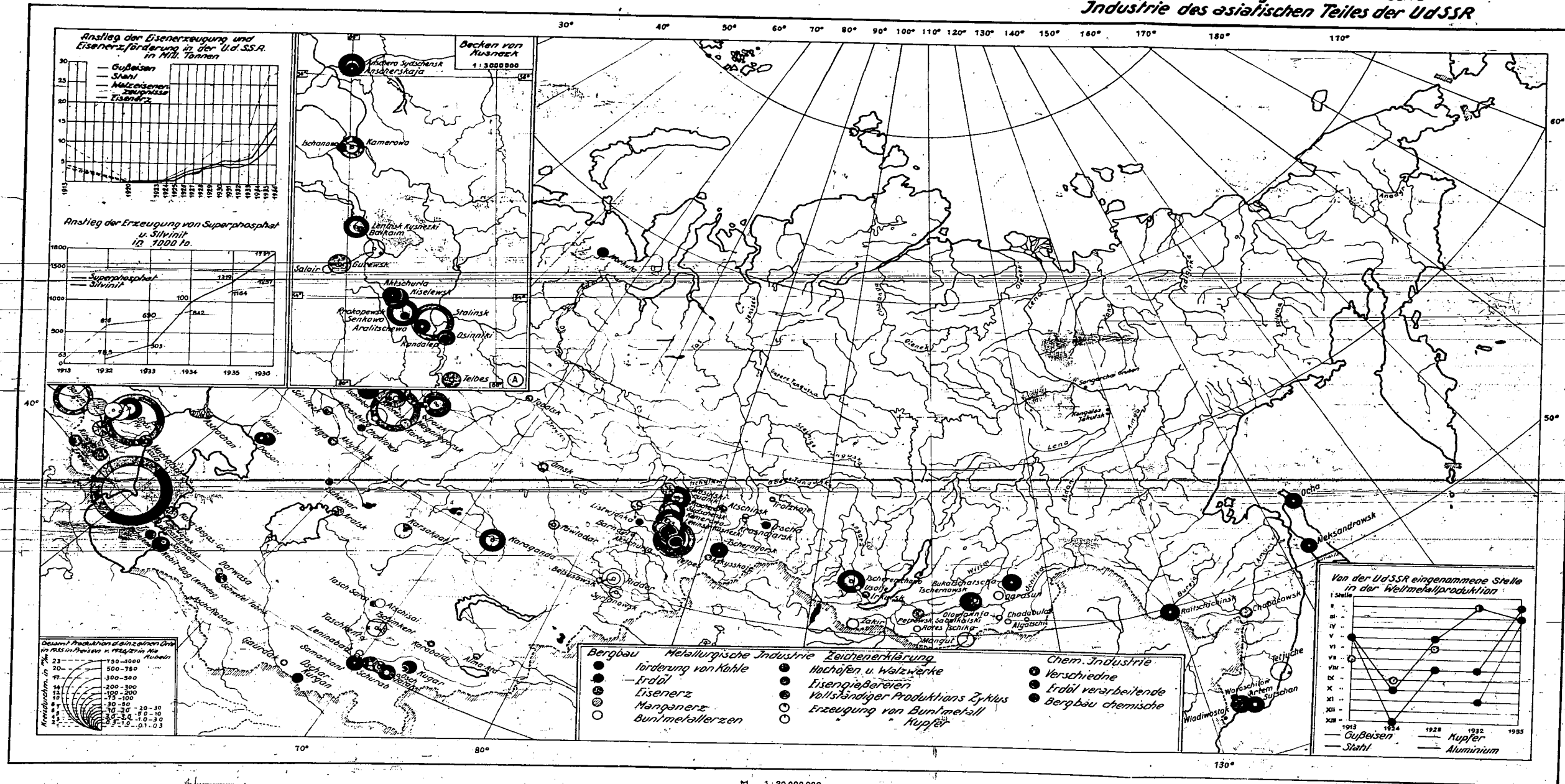
IX. Die Erdölbetriebe der Komi-Republik

Seit 1939 sind auch die Ölfelder an der Uchta und Pečora in der autonomen Komi-Republik (Nordrußland) wieder in Betrieb. Seit 1909 sind hier Schürfungen im Gange. Sie haben das Gebiet der Flüsse Uchta, Jarega, Chut und Sed-Ju, alles Nebenflüsse der Išma bzw. Pečora als Mittelpunkt. In Ust-Uchta fällt eine kleine Produktion an. In Čibiju, bis wohin eine Bahn von Archangelsk gebaut werden soll, Chut, Jarega, Lya-Jol und Domanik wurde geschürft. Noch hoffnungsvoller als die Rohölvorkommen dieser Gegend sollen ihre Reichtümer an Erdgas sein. Man schätzt die Mächtigkeit der Erdgaslagerstätten an der Išma auf 20 bis 30 Milliarden m³, so daß bereits das Projekt einer über 900 km langen Gasleitung von dort über Molotov nach Izersk bzw. Sotkamsk erwogen wird. Vom Komi-Gebiet abgesehen sind auch noch in anderen Teilen Nordrußlands Schürfungen im Gange oder vorgesehen, so in Popovka, Kutilov, Buregul, im Bezirk Krivka und zwischen den Stationen Staraja Ruša und Pola des Leningrader Rayons. Klima und Verkehrsarmut sind jedoch gewaltige Hindernisse bei der Durchführung all dieser hochgesteckten Pläne, wie überhaupt die ganze Art der Durchführung erdölgeologischer Bodenuntersuchungen in der UdSSR. wenig planvoll und zweckbedacht vorgenommen wird.

*Energie vorkommen u. Elektrifizierung
des europäischen Teiles der UdSSR*

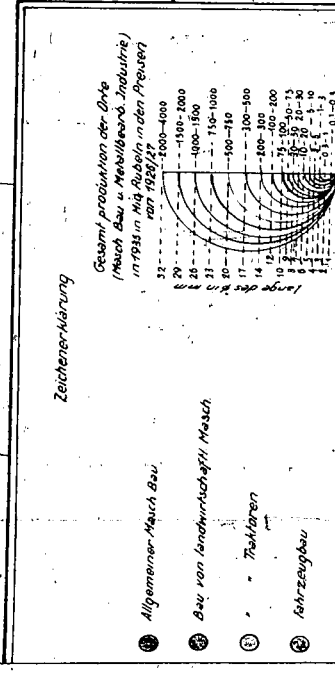
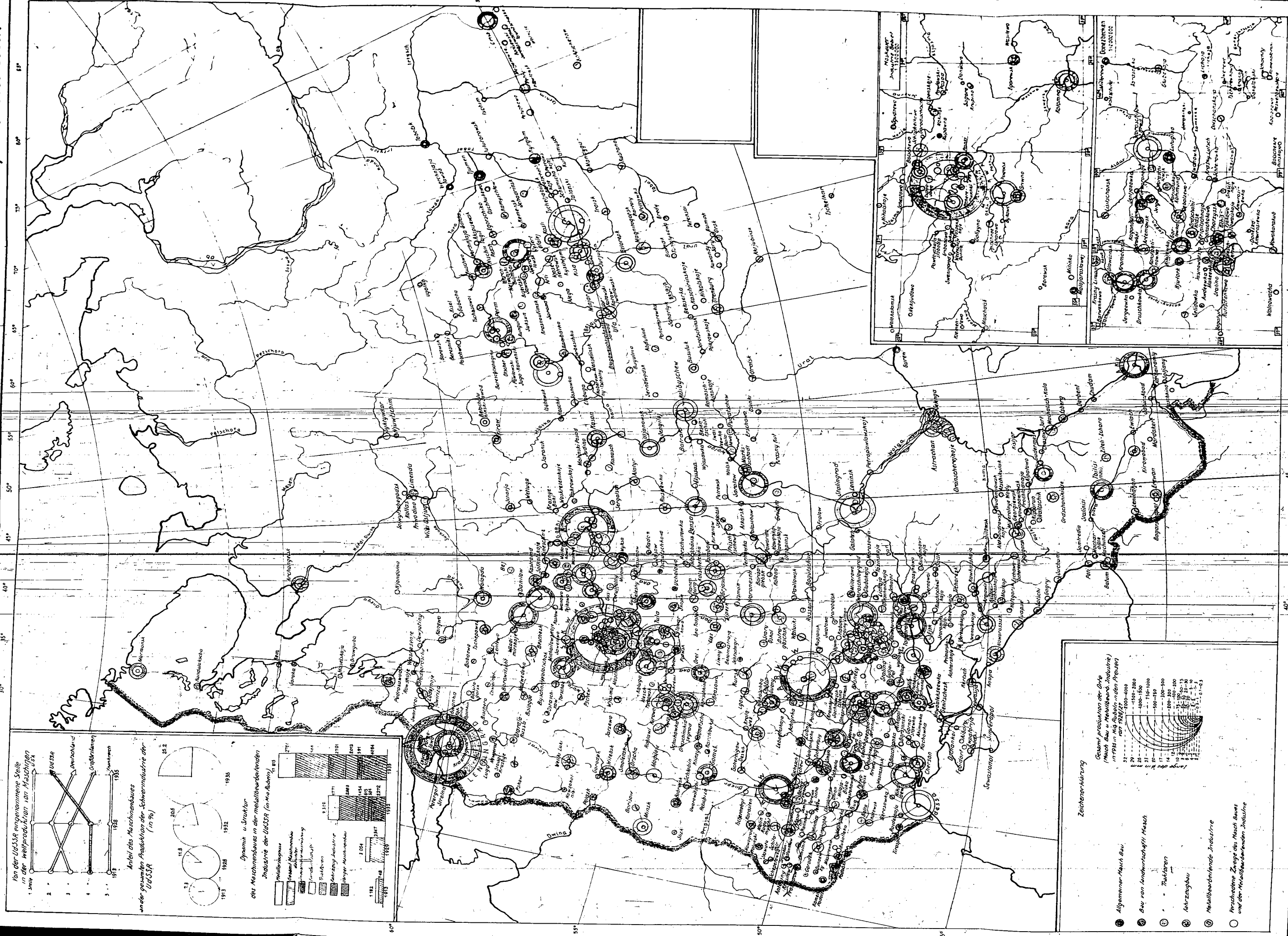
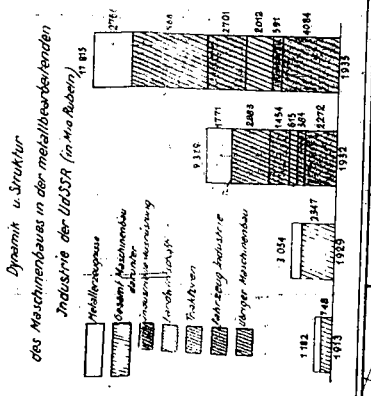
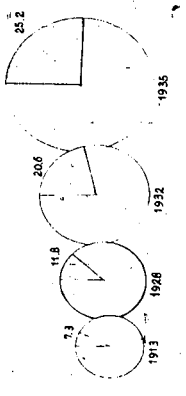
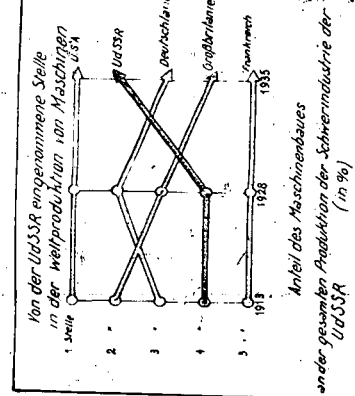






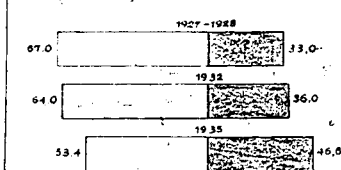
1100005-3

Maschinenbau und metallbearbeitende Industrie im europäischen Teil der UdSSR

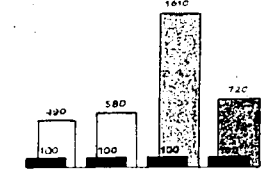


Örtliche Verlagerung des Maschinenbaues und der metallbearbeitenden Industrie

Standorte der wesentl. Betriebe
in % der in der UdSSR insgesamt
investierten Summe



Wachstum der Arbeiterzahl
1935 in % der Zahl v. 1913



Alle Gebiete
Hinterland Moskau,
Mittel- u. Südrussland

Neue Gebiete
(alle übrigen)

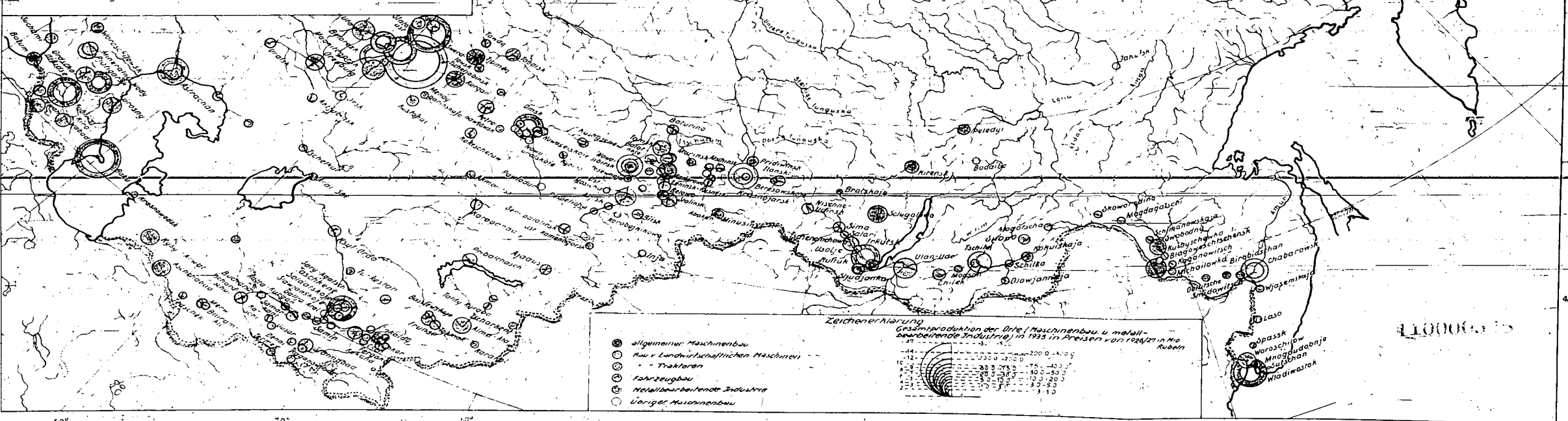
Alle Gebiete Osternussien, Kasachien, Kirgisien, Ukraine

Umsiedlungsgebiete (Kaukasus, Ural, Kasachien)

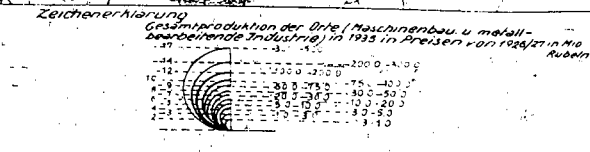
Kaukasus, Ural, Kasachien, Kirgisien, Ukraine

Umsiedlungsgebiete (Kaukasus, Ural, Kasachien)

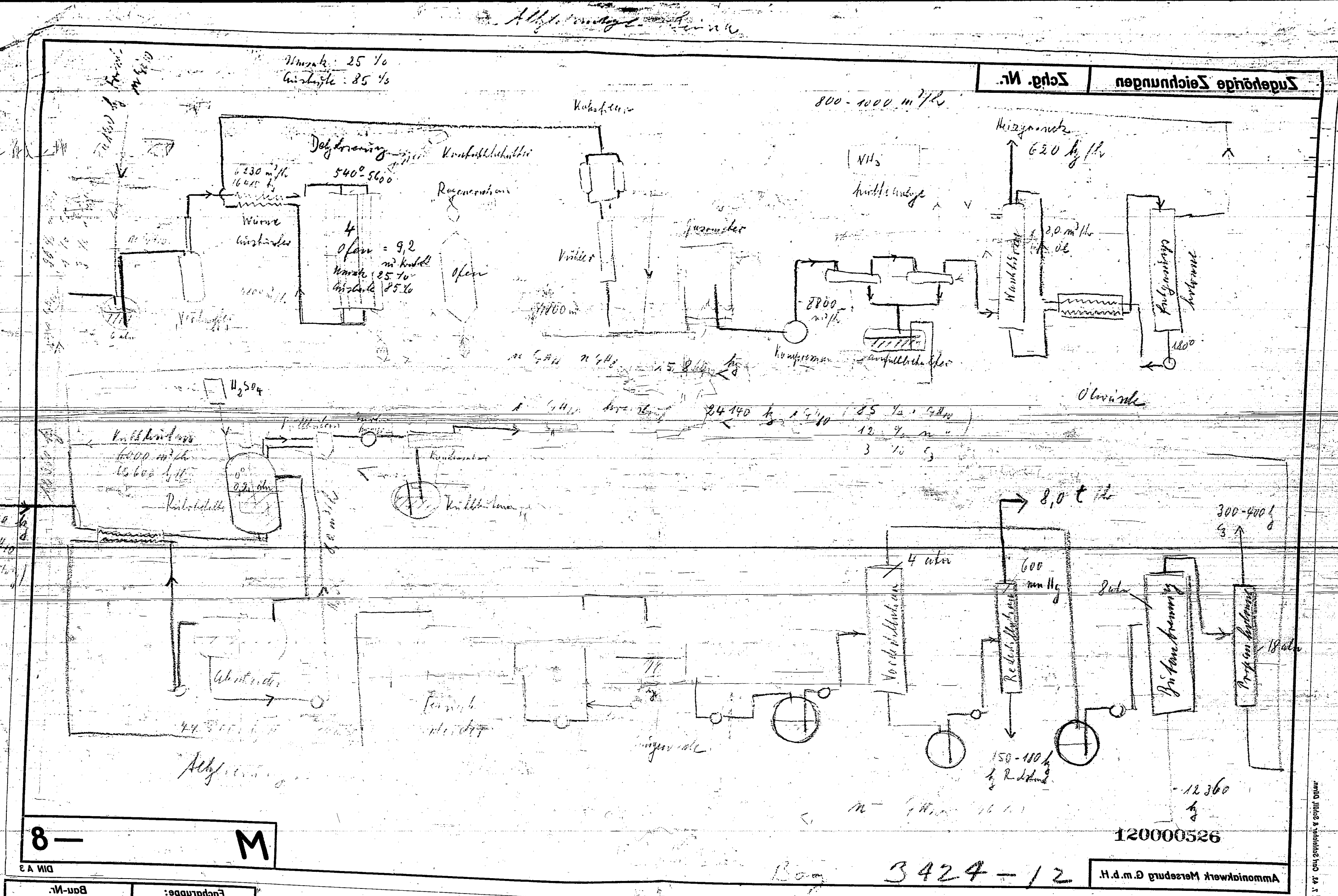
Kaukasus, Ural, Kasachien, Kirgisien, Ukraine



- Allgemeiner Maschinenbau
- Bau- u. landwirtschaftliche Maschinen
- Traktoren
- Fahrzeugbau
- Metallbearbeitende Industrie
- Übriger Maschinenbau



M. 1:20.000.000



8 — M

Fachgruppe: Baugruppe

3424-12

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

30/4.02

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H. 12. 1. 1965

Zugehörige Zeichnungen

Zchg. Nr.

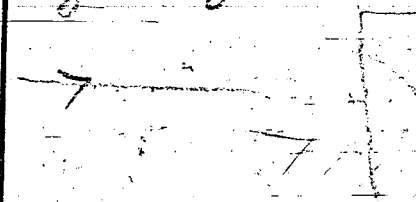
Polymerisation v. A.G.H.

Polymerisationsofen

(40 Ofen hintereinander
gebläht)

180 2,0 m³ Kessel (Phosphorsäure
Gasdruck) Produkt

Belüftung



Wärme
übertrager

Wärme
übertrager

4,0 m³/h (flaming)

1. 4. 10. 1. 4. 10.

1. 5. 10. 1. 5. 10.

1. 9. 4. 1. 9. 4.

1. 5. 10. 1. 5. 10.

1. 9. 4. 1. 9. 4.

Kübler

4,0 m³/h

Belüftung

belüftet mit

22. 4. mit Polymerisat

78. 1. 13 G. Kellernusschiffen

1300006327

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

30724-13 M

-8

DIN A 3

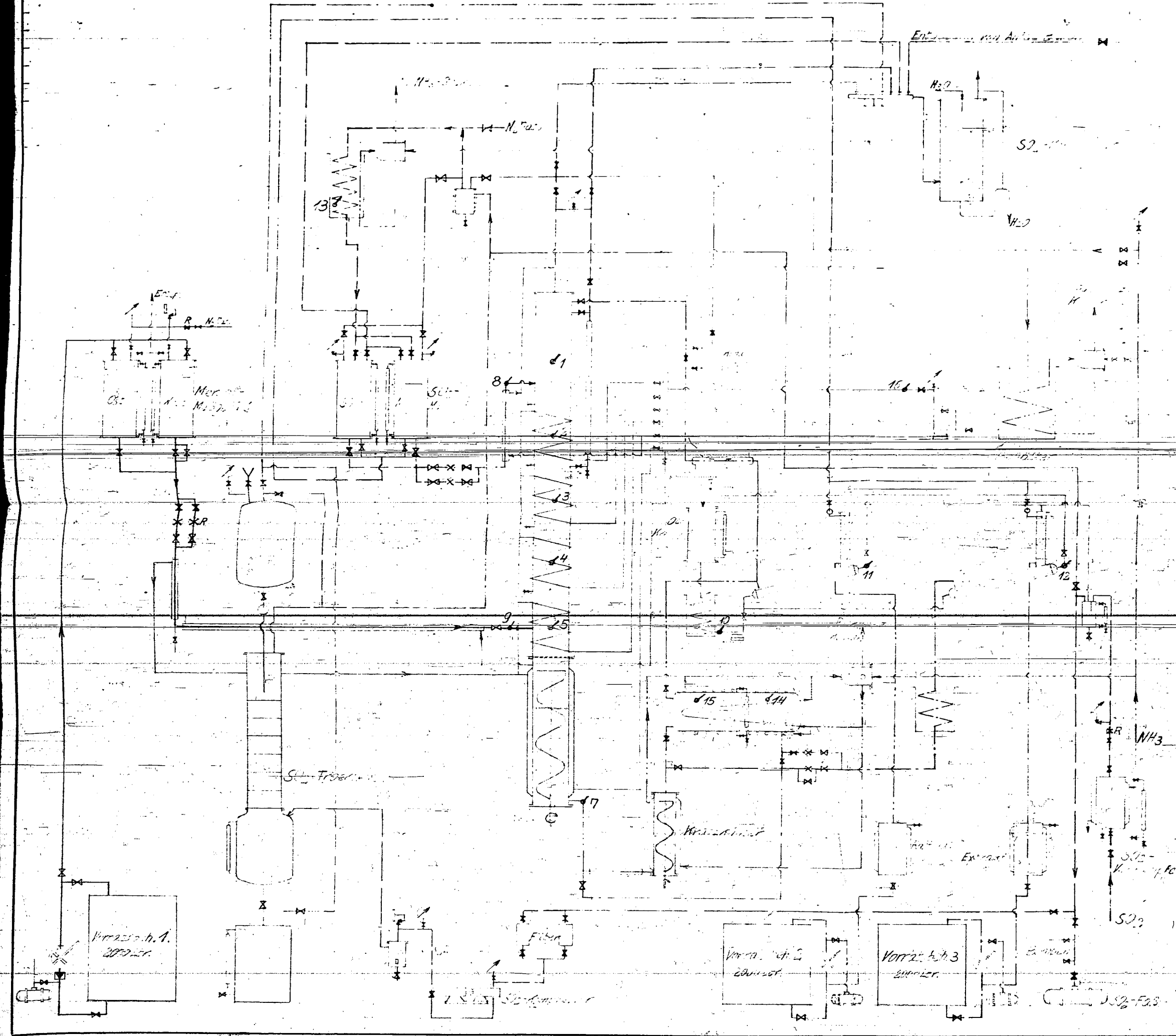
Betrieb:

30/9.02

Fachgruppe:

Bau-Nr.

2000. 7. 43. Carl Schleicher & Schüll, Düren.



— NH₃
 — SO₂
 — H₂O
 — H₂
 — N₂
 — H₂SO₄
 — H₂SO₃
 — H₂SO₂
 — H₂SO₁

140000528

3424-14

30/4.02

Techn. Büro
 Me 22 Ruf 8561
 27. Sept 1942

Teil	Stück	Benennung	Abmessungen	Werkstoff	Mod. od. Lager-Nr.	Gewicht	Bemerkung
Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.							
Maschinen-technische Abteilung							
M 8470 — 4							
Maßstab:		Betriebsdruck:		at			
		Probedruck:		at			
Datum:	Konstr.:	Kontr.:	Normgeprüft:	Genehmigt:			
10.9.42	Schmidt						
Ersatz für: M. 3362-2			Ersetzt durch:				
Das Urheberrecht an dieser Zeichnung verbleibt uns. Sie ist dem Empfänger nur zum persönlichen Gebrauch anvertraut. Ohne unsere Genehmigung darf sie nicht kopiert oder vervielfältigt, auch nicht dritten Personen, insbesondere Wettbewerbern, mitgeteilt oder zugänglich gemacht werden. Widersprüchliche Benutzung durch den Empfänger oder Dritte hat zivil- und strafrechtliche Folgen. Die Zeichnung ist uns im Falle der Nichtbestellung sofort zurückzugeben.							

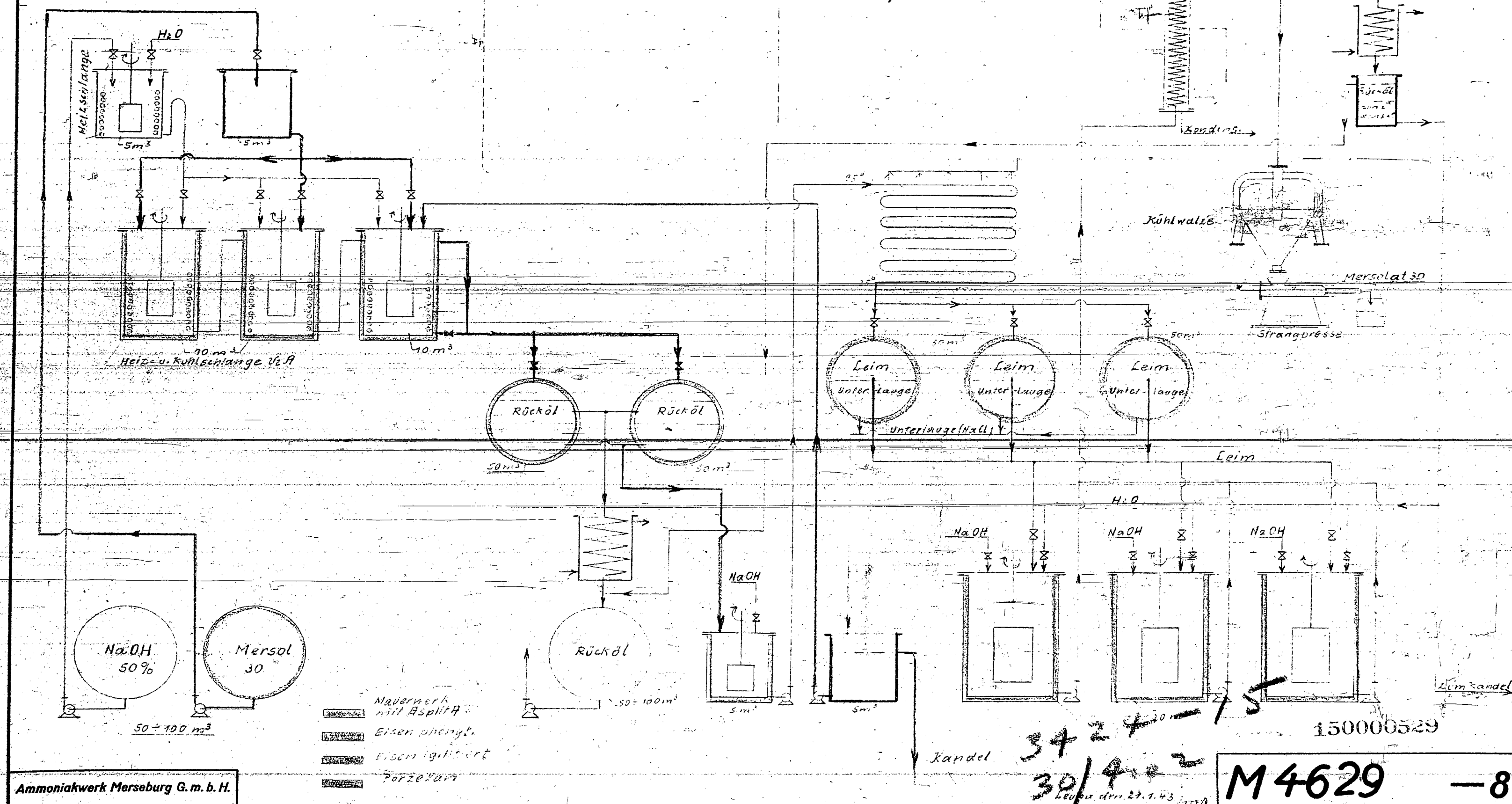
Mersolat 30

1. Verseifung

2. Ölabtrennung

3. Abtrennung der Unterlage

4. Eindarrigung



Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

И10186 2000. 5. 41.

22 Jan. 1943

16

Schema für Mersolat 30 für 10 000 jato

22 Jan. 1943

Techn. Büro
Me 972 Ruf 8172

Fachgruppe:

Bau-Nr.

DIN A

Verteiler

Herrn **Dr. Dr. Herold**

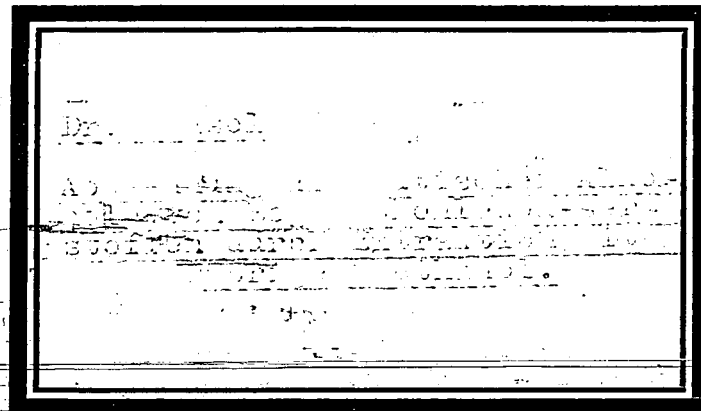
150000530

- **Dr. Sackmann**
- **Dr. Smeykal**
- **Dr. Brechsel**
- **Dr. Bach**
- **Dr. Elbel**
- **Dr. Stauffer, Ende-Elro**
- **Dr. Minch, AWP.**
- **Dr. Slowak**
- **Dr. Spohn**
- **Dr. Korn 2x**

3424-16

30/402

160000531



HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
Ber. Nr. 486/44 ~~48~~ 9

Leuna Werke, 22. 11. 1944

160000532

Dr. Meusel

Abtrennung aliphatischer Alkohole von Begleitkohlenwasserstoffen
durch Extraktion mit wäßrigem Methanol

Sch.

160000533

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	3
II. Experimentelle Grundlagen	3
1. Löslichkeit der Alkohole und Kohlenwasserstoffe in wäßrigem Methanol	3
2. Löslichkeitskurve von Synolprodukten	4
3. Extraktion im Gegenstrom	6
4. Bestimmung der Mindestlösungsmittelmenge für die Gegenstromextraktion	6
5. Extraktion der Oxoalkohole	8
6. Die Aufarbeitung der Extrakte	9
III. Praktische Durchführung der Extraktion	9
1. Dreistufenapparatur	9
2. Füllkörperkolonne	10
3. Zusammenstellung der Ergebnisse	10
IV. Zusammenfassung	12

I. Einleitung

Die ne
Oxover
kohole
fahren
genüge
setzt
mit gl
verfah
stehen

1. Ch
me
sä
2. Ph
Ki
de
Me

Nachd
daß w
die A
fähig
Grund

II. Exper

1. Lö
Me

Di
V
ch
de
2
w
s
z
n
l
o
s
h
u
s
b
s
M
a
t
H

I. Einleitung

Die neueren
Oxoverfahren
kohlenswasser-
stoffe
Seite
genügend
setzt
mit ge-
verfah-
stehen

3

3

1. Chemische
Bindung
der Alkohole
Seite
3

2. Physikalische
Trennverfahren
Seite
4

3. Nachbehandlung
der Alkohole
Seite
6

4. Nachbehandlung
der Alkohole
Seite
6

5. Nachbehandlung
der Alkohole
Seite
8

6. Nachbehandlung
der Alkohole
Seite
9

II. Experimentelle Grundlagen

1. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
9

2. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
9

3. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
9

4. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
10

5. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
10

6. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
10

7. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
12

8. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
12

9. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
12

10. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
12

11. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
12

12. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
12

13. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
12

14. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
12

15. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
12

16. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
12

17. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
12

18. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
12

19. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
12

20. Löslichkeit
der Alkohole
Seite
12

I. Einleitung

Die neueren Alkoholsynthesen, wie z.B. die Synolsynthese und das Oxoverfahren liefern als Primärprodukte stets ein Gemisch von Alkoholen und Begleithohlenwasserstoffen. Während sich beim Oxoverfahren die Alkohole durch Destillation abtrennen lassen, sofern genügend scharfe und schmale Siedebänder als Rohprodukte eingesetzt waren, fallen beim Synolverfahren die Alkohole im Gemisch mit gleich hoch siedenden Nichtalkoholanteilen an. Beim Synolverfahren ist die Abtrennung der Alkohole daher nur durch nachstehende Wege möglich:

1. Chemische Bindung der Alkohole durch Veresterung mit meist mehrbasischen Säuren, wie z.B. Borsäure, Arsensäure, Adipinsäure, Phthalsäure u.a., die hochsiedende Ester ergeben.

2. Physikalische Trennverfahren, wie z.B. durch Adsorption an Kieselgel, oder durch Ausnutzung der leichteren Löslichkeit der Alkohole in wäßrigen organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Methanol, Äthanol, Aceton u. ä.

Nachdem durch Vorversuche von Dr. Reisinger gezeigt worden war, daß wäßriges Methanol gute Aussichten als Extraktionsmittel für die Alkohole bietet, wurde die Aufgabe gestellt, die Leistungsfähigkeit der Methanolextraktion eingehend zu studieren und die Grundlagen für ein technisch ausführbares Verfahren zu liefern.

II. Experimentelle Grundlagen

1. Löslichkeit der Alkohole und Kohlenwasserstoffe in wäßrigem Methanol

Die Alkohole sind in niedriger oder mittlerer Siedelage im Vergleich mit den Kohlenwasserstoffen des gleichen Siedebereiches wesentlich besser in wäßrigem Methanol löslich. Es wurden insbesondere die Synolfractionen 120 - 170°, 170 - 220°, 220 - 270° und 270 - 320° untersucht. Die einzelnen Fraktionen wurden über den Borsäureester in Alkohole und Kohlenwasserstoffe getrennt und ihre Löslichkeit in wäßrigem Methanol einzeln bestimmt. Abb. I gibt an, wieviele Volumenteile (methanolhaltige) Kohlenwasserstoffe bzw. Alkohole der Fraktion 120 - 170° bei abnehmender Methanolkonzentration ungelöst als obere Schicht übrigbleiben. Man sieht, daß die Kohlenwasserstoffe (Kurve 1) bei Methanolverdünnungen, bei denen die Alkohole (Kurve 2) noch völlig gelöst bleiben, bereits praktisch unlöslich sind. Sowohl die Alkohole als auch die Kohlenwasserstoffe fallen innerhalb eines ziemlich engen Konzentrationsbereiches nahezu vollständig aus. Die Alkoholkurve übersteigt zunächst die 100 % Grenze, weil die Alkohole ziemliche Mengen Methanol gelöst enthalten. Eine je höhere Fraktion man nun für diese Untersuchung benutzt, bei umso höherer Methanolkonzentration sind Alkohole wie Kohlenwasserstoffe bereits nicht mehr löslich. (Die Versuchseinzelheiten sind leider durch Feindein-

160000535

wirkung vernichtet worden.) Je breiter die Fraktion also ist, umso flacher ist dementsprechend der Anstieg der Kurven.

Eine gute Trennung der Alkohole von den Kohlenwasserstoffen ist nur dann zu erwarten, wenn die Alkohole erst bei einer Verdünnung auszufallen beginnen, bei der die zugehörigen Kohlenwasserstoffe bereits praktisch unlöslich sind, d. h. also, daß man nicht beliebig breite Siedebänder einsetzen kann, um zu einwandfreien Ergebnissen zu gelangen. Aus diesem Grunde wurden Fraktionen von je 50° eingesetzt. Ferner wird der Anstieg der Kurven umso steiler, eine je größere Menge Lösungsmittel man verwendet (siehe unten). Die Kurven der Abb. I wurden mit der 5-fachen Menge Lösungsmittel bestimmt.

2. Löslichkeitskurve von Synolprodukten

Behandelt man nun eine Mischung von 1 Teil Alkohol und 1 Teil Kohlenwasserstoffe zum Zwecke der Abtrennung der Kohlenwasserstoffe von den Alkoholen mit wäßrigem Methanol fallender Kon-

Löslichkeit der Alkohole in Kohlenwasserstoffen
der Synolfraktionen 120-140°C

Techn

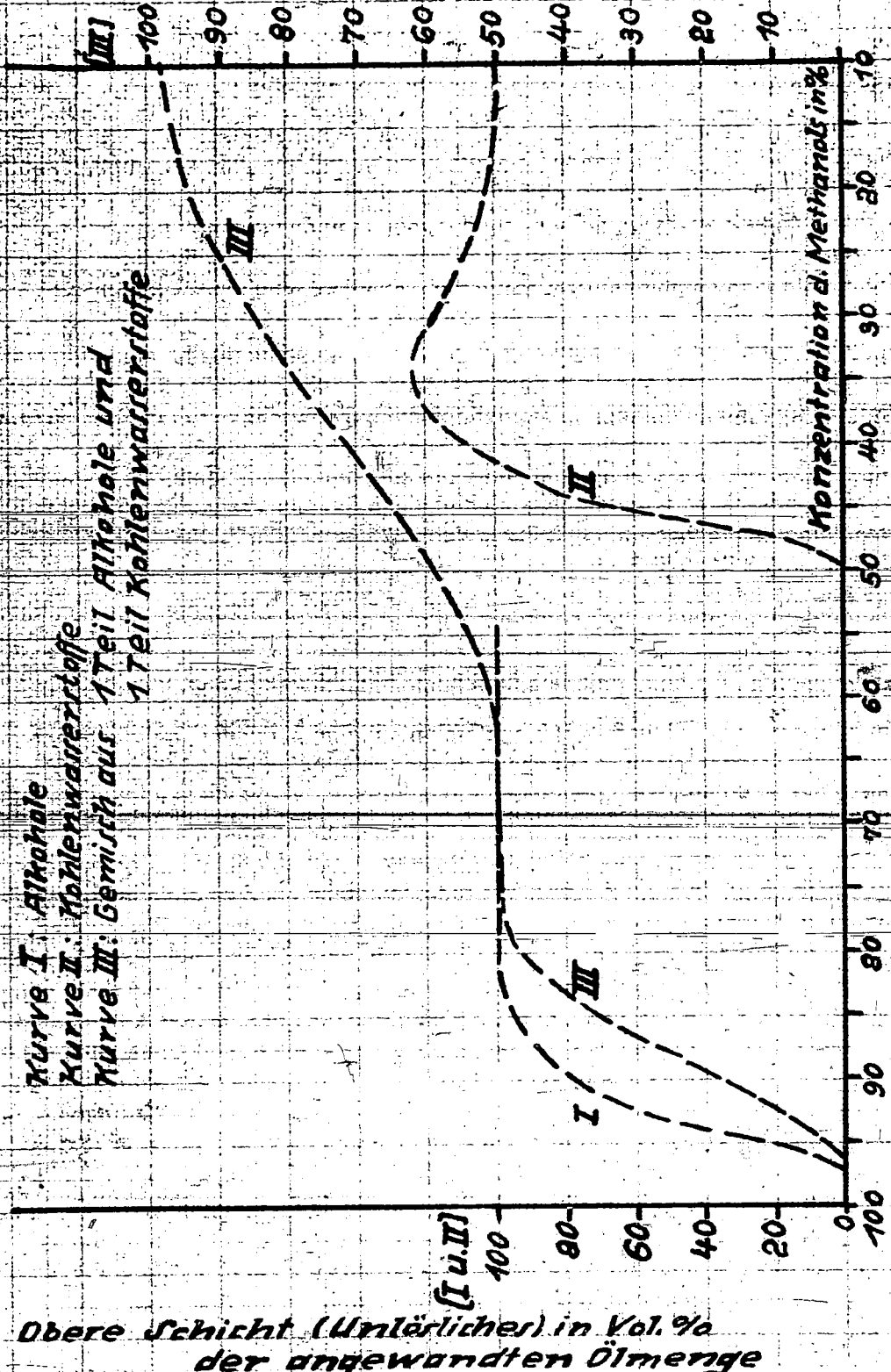
Löslichkeit der Alkohole u. Kohlenwasserstoffe der Synolfraction 120-170° in wässrigem Methanol

Löslichkeit der Alkohole u. Kohlenwasserstoffe der Synolfraction 120-170° in wässrigem Methanol

Abb. 1

[5fache Menge Methanol]

Kurve I: Alkohole
 Kurve II: Kohlenwasserstoffe
 Kurve III: Gemisch aus 1 Teil Alkohole und 1 Teil Kohlenwasserstoffe



160000536

Teil
 sser-
 Kon-

Techn Vers.

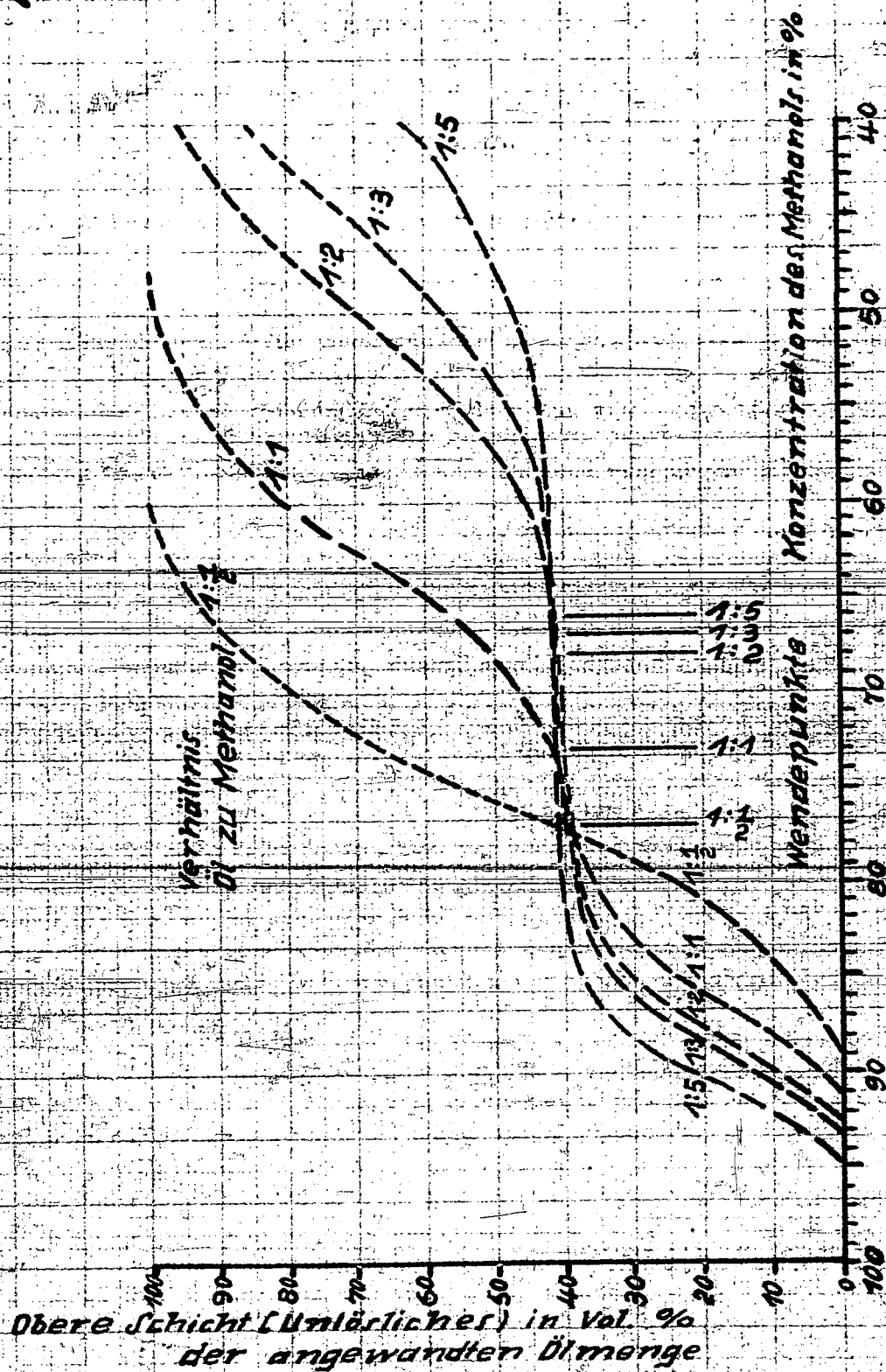
Bericht Dr. Meusel

0147611

23.11.44 Drm

Löslichkeit der Synolfraction 120 - 170° in wässrigem Methanol in Abhängigkeit von der Methanalmenge u. Konzentration.

Abb. 2



0/1471/2

zentration, so findet nicht eine einfache Addition der beiden Kurven (Abb. I, I und II) zu einer zweistufigen Kurve statt, sondern die Kurve wird wesentlich flacher infolge gegenseitiger Löslichkeitsvermittlung (Abb. I, III). Es sind also im abgeschiedenen Kohlenwasserstoffol noch immer Alkohole enthalten und im Extrakt noch Kohlenwasserstoffe.

Der Verlauf der Ausfällung bei der Synolfraktion 120 - 170°, die 56 % Alkohole, 2 % Ester, Aldehyde und Ketone und 42 % Kohlenwasserstoffe enthält, mit verschiedenen Lösungsmittelmengen ist in Abb. II dargestellt.

Man sieht, daß bei Anwendung kleiner Lösungsmittelmengen noch kaum eine fraktionierte Fällung auftritt. Die Kurve zeigt bei 42 % nur einen mehr oder weniger deutlich ausgeprägten Wendepunkt, während sich bei größeren Lösungsmittelmengen immer

160000539

deutlicher werdende Stufen ausbilden. Gleichzeitig wandert der Wendepunkt zu immer weniger konzentriertem Methanol. Mit anderen Worten: Je mehr Methanol man anwendet, umso stärker (prozentual) muß man es verdünnen und umso selektiver wird die Extraktion, umso weniger macht sich also die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung bemerkbar. An der Stelle, an der 42 % Öl ausgefallen sind (Wendepunkt), wurden die Alkoholgehalte des Öles bestimmt. Es ergab sich folgendes Bild:

Verhältnis Lösungsmittelmenge zu Synolmenge	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 Methanolmenge auszukommen und die Trennschärfe durch Anwendung des Gegenstromprinzips zu erhöhen.

Die theoretisch kleinstmögliche Lösungsmittelmenge für eine ideale Extraktion im idealen Gegenstrom steht in reziprokem Verhältnis des Verteilungskoeffizienten zur Stoffmenge, die aufgenommen werden soll. Bestimmt man mit der 5-fachen Menge 66 % igem Methanol den Verteilungskoeffizienten für die Alkohole, so findet man, daß man für die Synolfraction 120 - 170° mit 1/8 der Synolmenge an Lösungsmittel bereits auskommen mußte. Dies trifft 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 konzentrationsabhängigen Verteilung zu sprechen. Das liegt daran, daß sich etwas Methanol in der Kohlenwasserstoffschicht löst, während Wasser in viel geringerem Maße aufgenommen wird. 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. So bleibt ein großer Teil der Alkohole in der Ölschicht. Dadurch wird das Lösevermögen der Ölschicht für Methanol weiter erhöht, und so kann es vorkommen, daß eine "Öl"-Schicht anfällt, die größer ist, als die anfangs eingesetzte Synolölmenge. Es ist dann auch bei idealem Gegenstrom nicht möglich, eine vollständige Trennung zu erzielen.

4. Bestimmung der Mindestlösungsmittelmenge für die Gegenstromextraktion

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

Es ger
ren is
den S

Scheidetrichter II

Scheidetrichter I

ert
. M.
rkei
wil
eit
an
Alko-
Bild

aus-
öl
nt)

die
vita
en S
hano

klei
nwen

ein
roke

, di
Men
e Al
- 1

en m
zien

der
nur

spr
Kohl

gerem
Kon

zwar
ge de

Alkoh
chich

hol w
chich

Synol
t mög

astro

ngsmi
ch is

Es gen
ren is
den S

wert
Mit
rker
wird
eiti-
an
alko-
Bild:

aus-
ol
nt)

die
vitat
en Sei-
hanol

kleinen
nwen-

eine
rokem

die
Menge
e Alko-
- 1700
en müß-
zient
der

nur
spre-
Kohlen-
gerem
Kon-

war umso
ge des
alkoho-
chicht.
hol wei-
chicht
Synol-
t mög-

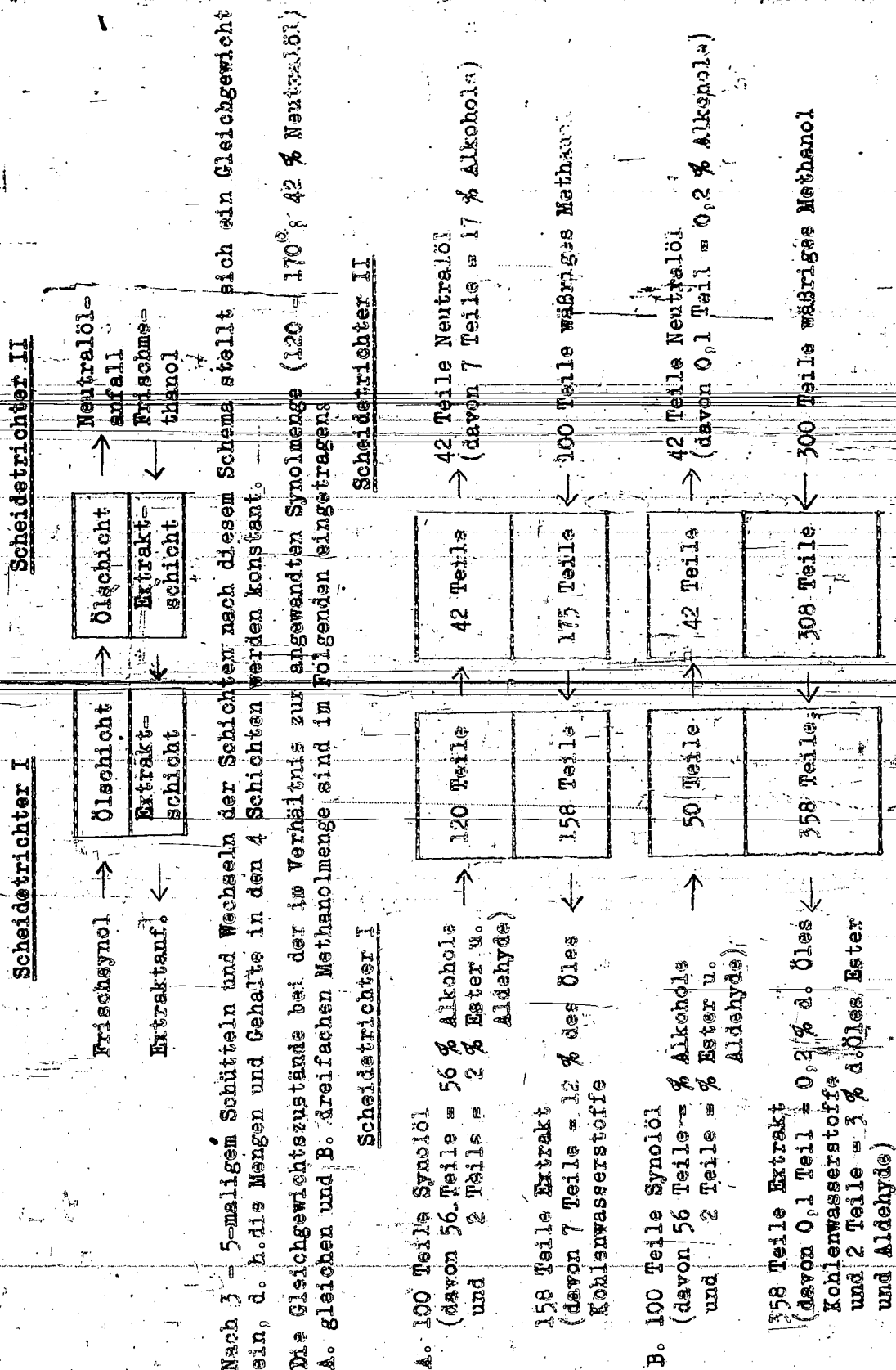
strom-

ngsmi-
h ist.

Scheidetrichter II

Scheidetrichter I

Es genügt dazu, wenn man ein zweistufiges intermittierendes Gegenstromverfah-
ren in 2 graduierten Scheidetrichtern anstellt, wie es schematisch im folgen-
den Schema dargestellt ist:



160000540

160000541

Das Methanol besitzt Wendepunktskonzentration (siehe Abb. II), sodaß in beiden Fällen 42 % "Neutralöl" anfallen: Während im Fall A. die Ölschicht im ersten Scheidetrichter größer als 100 ist, sinkt im Fall B. die Ölschicht sofort. Entsprechend ist der Effekt im Fall A. kaum besser als im Gleichstrom, während im Fall B. die Extraktion so selektiv geworden ist, daß sie allen Anforderungen Genüge leisten kann.

Wendet man im Fall A. statt 2 mehrere Stufen im Gegenstrom an, so sinkt zwar der Alkoholgehalt im Neutralöl noch ein wenig, doch kommt man über einen Grenzwert nicht hinweg, während man bei Anwendung der dreifachen Methanoldmenge und mehreren Stufen praktisch überhaupt keinen Alkohol im Neutralöl mehr findet. Solche Versuche ergaben nun, daß man bei der Fraktion 120 - 170° mit der zweifachen Menge Methanol gerade noch auskommt.

Da für die höheren Synolfractionen die Ausfallkonzentrationen für die Alkohole und Kohlenwasserstoffe immer dichter beieinander (und bei höheren Methanolkonzentrationen) liegen, braucht man bei diesem eine noch größere Menge Lösungsmittel, um zu gleich guten Ergebnissen zu gelangen. Die ungefähr erforderlichen Mengen und Konzentrationen an wäßrigem Methanol zur Gewinnung 97 %-iger Alkohole sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Nr.	Synolfraction	Optimale Methanolkonz. in Vol. %	Erforderl. Anz. Vol. Teile wäßr. Methanol zur Extraktion v. 1 Teil Synöl
1.	120 - 170°	68	2
2.	170 - 220°	76	3
3.	220 - 270°	81	6
4.	270 - 320°	85	10

Zur Herstellung von Alkoholen mit einem Gehalt von 5 - 8 % Kohlenwasserstoffen genügt bei der 3. Fraktion die 3-fache und bei der 4. Fraktion die 5-fache Extraktionsmittelmengen.

Wenn es sich nicht um extrem hohen oder niedrigen Alkoholgehalt (über 30 oder unter 10 % Alkohole) im Synolprodukt handelt, so sind Methanoldmenge und -konzentration so viel weniger vom Alkoholgehalt im Synöl abhängig als vom Siedebereich, daß man den Alkoholgehalt praktisch vernachlässigen kann. Für die 4. Fraktion der oben stehenden Tabelle dürfte die Methanolextraktion praktisch keine Bedeutung mehr haben, da eine zu große Methanoldmenge destilliert werden muß, bzw. die Trennschärfe zu gering ist. Als technisches Verfahren kommt die Extraktion nur bis etwa 250° hinauf (bis zum C12-Alkohol) in Betracht.

5. Extraktion der Oxoalkohole

Auch bei dem Oxoverfahren fallen die Alkohole im Gemisch mit Kohlenwasserstoffen an. Während jedoch bei Synolprodukten die Alkohole um mehrere C-Atome kürzerkettig sind, als die Kohlenwasserstoffe, von denen sie zu trennen sind, sind die Oxoalkohole um ein C-Atom längerkettig als die Kohlenwasserstoffe, mit denen sie gemischt anfallen. Die Löslichkeitsunterschiede sind also geringer, d.h. man braucht wesentlich mehr Lösungsmittel für eine gute Trennung. (Für die niederen Frak-

Extrakt

Synol

Misch

Abfr

Luft

Ammoniak

Extrakt

Synol
Dosierung

Misch-
gefäß

Absatz

Luft

Ammoniak

hüh-
grö-
Ent-
gleich-
vor-
n.
rom
in we-
wah-
meh-
ral-
i der
era-
tionen
eiein-
braucht
m zu
order-
zur Ge-
e zu-

e wär
on v

3 Koh-
und

olgehalt
Belt, so
vom Al-
daß man
die 4.
lextrak-
große
ärfe zu
tion
acht.

ch mit
ten
die Koh-
ie Oxo-
erstof-
nter-
h mehr
n Reak-

Extraktion v. Rohsynolfractionen m.wässrigem Methanol im Gegenstrom

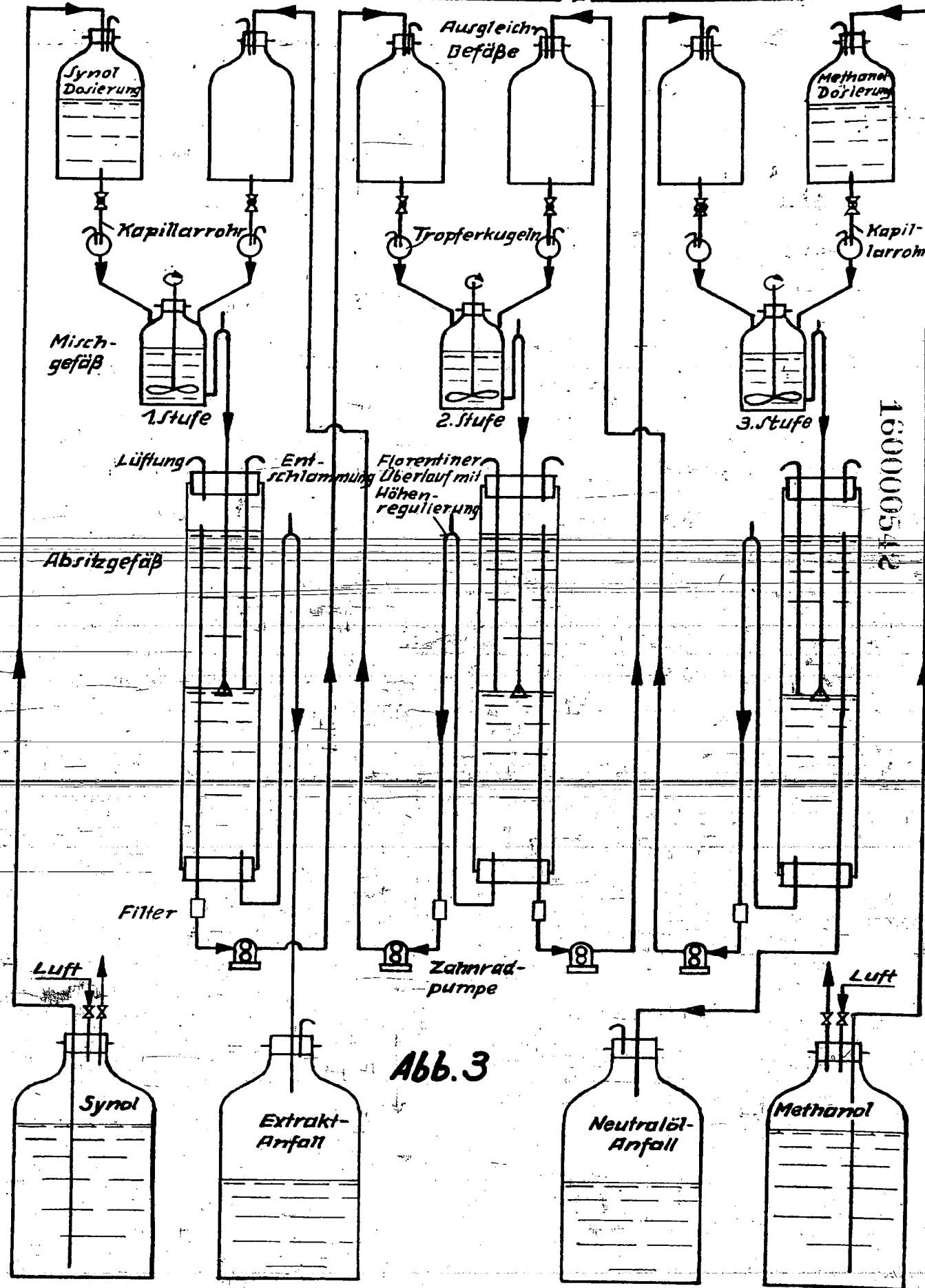


Abb. 3

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H

Bericht Dr. Meusel

D/1476/3

24.11.44/Meusel

160000543

tionen etwa das Doppelte.) Da sich die Oxoalkohole, wenn man von schmalen Olefinfraktionen ausgeht, durch Destillation bequem von den Kohlenwasserstoffen trennen lassen, ist die Extraktion bei diesen Produkten im allgemeinen jedoch nicht erforderlich.

6. Die Aufarbeitung der Extrakte

Die Aufarbeitung der Extrakte geschieht durch Abdestillieren des Methanols durch eine Kolonne. Wenn das Methanol abdestilliert ist, zerfällt der Sumpf in zwei Schichten aus Alkoholen und Wasser, die mechanisch getrennt werden. Wenn das Methanol mit dem Wasser vereinigt erneut zur Extraktion eingesetzt wird, wird man die Kolonne mit einem verhältnismäßig kleinen Rücklauf beaufschlagen, so daß zwar etwas Wasser und Alkohole mit übergehen, daß aber die Energiekosten möglichst niedrig werden. Praktisch kommt man je nach Siedebereich der Alkohole mit einem Rücklaufverhältnis von $\frac{1}{2}$ bis 3 aus.

III. Praktische Durchführung der Extraktion

1. Dreistufenapparat

Zum kontinuierlichen Extrahieren wurde zunächst eine 3-stufige Glasapparatur benutzt, die in Abb. III dargestellt ist. Das Funktionieren geht ohne weiteres aus der Zeichnung hervor. Die Dosierung der einzuspeisenden Synol- und Methanolumengen kann entweder durch verschieden weite Kapillarrohre oder durch gekuppelte Speisepumpen erfolgen. Die Dosierung in den übrigen Stufen steuert die Apparatur selbsttätig auf folgende Weise: Auf die Mischgefäße folgen Absitzgefäße, die als Florentiner Flaschen ausgebildet sind. Die aus den Absitzbehältern abfließenden Flüssigkeitsmengen müssen also in die nächste Stufe eingespeist werden. Die Zahnradschöpfen, die dies besorgen, laufen so rasch, daß sie mehr Produkt zu fördern vermögen, als ihnen zuläuft. Da bei der Extraktion immer geringe Mengen Eisenhydroxyd (von rostigen Fässern usw.) ausfallen, die im Synolöl kolloidal gelöst waren, wird den Pumpen ein Filter vorgeschaltet. Die 4 Gefäße ganz oben dienen dazu, ein gleichmäßiges Zulaufen zu den Mixern zu erzielen. Die Hähne an diesen Gefäßen bleiben ganz geöffnet und dienen nur zum Schließen bei Störungen. Die kleine Apparatur mit Mischgefäßen von je 1 Liter Inhalt vermochte bereits über 1 000 l Produkte insgesamt in 24 Std. durchzusetzen. (Die pro Zeiteinheit extrahierbare Alkoholmenge nimmt also mit steigender Kettenlänge ab, weil 1. der Durchsatz zu einem größeren Teil aus Methanol besteht und weil 2. das Synolprodukt weniger Alkohole enthält.)

Der Vorteil der Stufenapparatur ist die gute Durchmischung und der äußerst geringe Produkteinsatz, besonders bei Anwendung von Zentrifugen statt Absitzbehältern. Ihr Nachteil ist, daß sie viele mechanisch bewegte Teile wie Pumpen, Mischer und Zentrifugen besitzt.

Mit dieser Apparatur wurden etwa 3 t Synolprodukte verschiedener Kettenlänge extrahiert. Die Neutralöle der Fraktion 120 - 170° hatten weniger als 0,1 % Alkoholgehalt. Bei der Fraktion 170 - 220° befanden sich etwa 0,3 % Alkohole im Neutralöl. Die Alkohole waren 97 %-ig. Die restlichen 3 % bestanden in der Hauptsache aus Estern, Ketonen und Aldehyden und konnten durch Nachhydrieren mittels Kontakt Nr. 1930 ($\frac{1}{2}$ Cr₂O₃; 1 ZnO; 1 CuO)

160000544

weitgehend entfernt werden. Wieviel Kohlenwasserstoffe in den Alkoholen enthalten waren, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Für die Fraktion 120 - 170° kommt man bereits mit zwei Gegenstromstufen aus. Für die Fraktionen über 220° müssen zweckmäßig 4 - 5 Stufen angewandt werden.

2. Füllkörperkolonne

Der Vorteil einer mit Raschigringen gefüllten Gegenstromkolonne gegenüber der Stufenapparatur besteht darin, daß sie keine mechanisch bewegten Teile besitzt, die Anlagekosten daher niedrig sind und der Betrieb weniger Störungen erleidet. Dagegen ist die Durchmischung wesentlich ungünstiger als in Rührgefäßen. Durch Versuche wurde festgestellt, daß eine 1,5 m lange Kolonne einen gleich guten Extraktionseffekt erzielt, wie eine einfache Gleichstromextraktion etwa in einem Schütteltrichter. Mit einer 4,5 m langen, 6,2 cm weiten mit 0,7 cm großen Raschigringen gefüllten Kolonne konnten etwa die gleichen Ergebnisse erzielt werden, wie mit der Dreistufenapparatur. Ohne besonderen Aufwand kann man aber auch ein 10 m langes Rohr aufstellen und somit leicht die Selektivität noch weiter steigern. Belastungsversuche ergaben, daß man eine Kolonne von 30 cm² Querschnitt maximal mit einem Gesamtflüssigkeitsdurchsatz (Synol und Extraktionsmittel) von fast 1 000 l in 24 Std. (= 1,4 l/cm²/h) belasten kann. Ferner wurde untersucht, ob es günstiger ist, den Trennspiegel in der Kolonne oben oder unten zu halten. Für die Reinheit der Alkohole scheint es günstiger zu sein, den Trennspiegel im oberen Teil der Kolonne zu halten. Die Öltröpfchen im Methanol sind nämlich kleiner, als die Methanoltröpfchen im Öl. Der Unterschied in der Reinheit der erhaltenen Alkohole war allerdings derart gering, daß man die Schichtgrenze ebensogut in die Mitte verlegen kann, wo sie am bequemsten zu halten ist.

Wichtig ist dagegen eine andere Maßnahme zur Erhöhung der Reinheit der Alkohole. Der Extrakt sieht nämlich leicht trüb aus, enthält also noch feinverteiltes Neutralöl. Es wurde deshalb unten an die Kolonne eine Beruhigungszone mit dem 10-fachen Querschnitt angeschlossen (siehe Abb. IV) in der die emulgierten feinsten Öltröpfchen Zeit haben, zurückzusteigen.

In Abb. IV ist zugleich aufgezeigt, wie man die Extraktion voll kontinuierlich gestalten kann. Der Extrakt tritt in eine kontinuierlich arbeitende Destillierkolonne ein. Oben wird das Methanol, unten das Wasser und die Alkohole abgenommen. Letztere werden in einer Florentiner Flasche getrennt. Das Wasser und das Methanol werden wieder vereinigt. Evtl. Verluste und Änderungen der Konzentration werden durch Zugabe von Methanol bzw. Wasser ausgeglichen. Die Konzentration wird durch Dichtemessungen überwacht. Das Wasser-Methanolgemisch geht nun erneut in den Kreislauf. In Abb. V ist dieser Kreislauf als Fließschema dargestellt.

3. Zusammenstellung der Ergebnisse

Zum Schluß seien Angaben über die Leistungsfähigkeit des Extraktionsverfahrens in einer Tabelle zahlenmäßig zusammengefaßt. Die Werte wurden mit einer 6 m langen Kolonne von 30 cm² Querschnitt, die mit Raschigringen von 0,7 cm Durchmesser gefüllt war, gewonnen.

Synol
Vorrat
behälter

Neut

Ammo

Synolöl
Vorrat
behälter

in den
festge-
reits
2200
mkolon-
keine
er nie-
agegen
ergefä-
ange
ie
stel-
cm gro-
gleichen
tur. Oh-
s Rohr
er stei-
von
sdurch-
24 Std.
ob es
er un-
s gün-
lonne
einer,
r Rein-
ing,
gen kann,

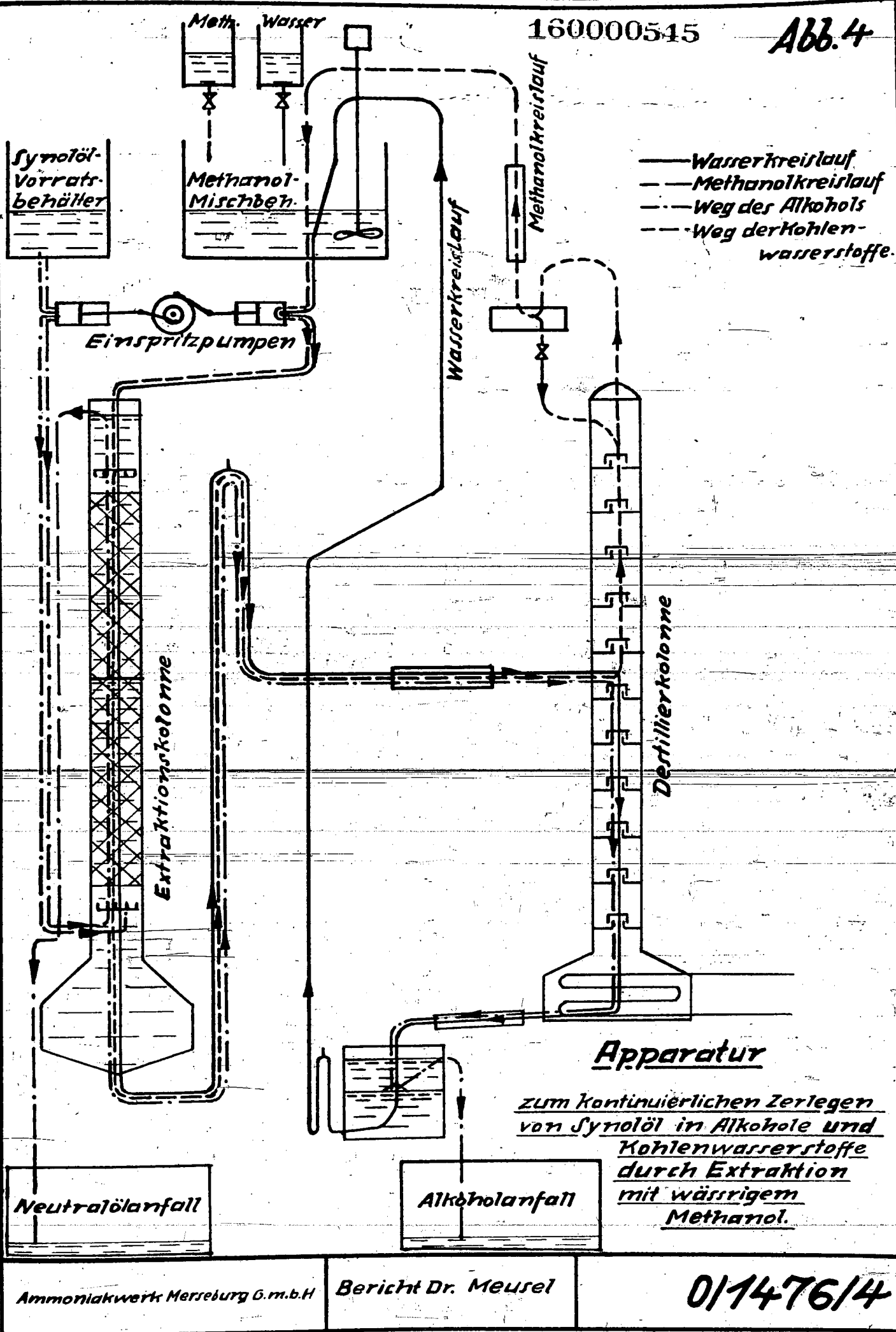
der Rein-
ib aus,
eshalb
achen
mulgier-

ation voll
ine konti-
das Me-
Letztere
ser und
und An-
thanol
n Dichte-
nun er-
als

des Ex-
mmenge-
on 30 cm²
sser ge-

Neutr

Ammon



Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H

Bericht Dr. Meusel

01476/4

24. 11. 44 Brönn

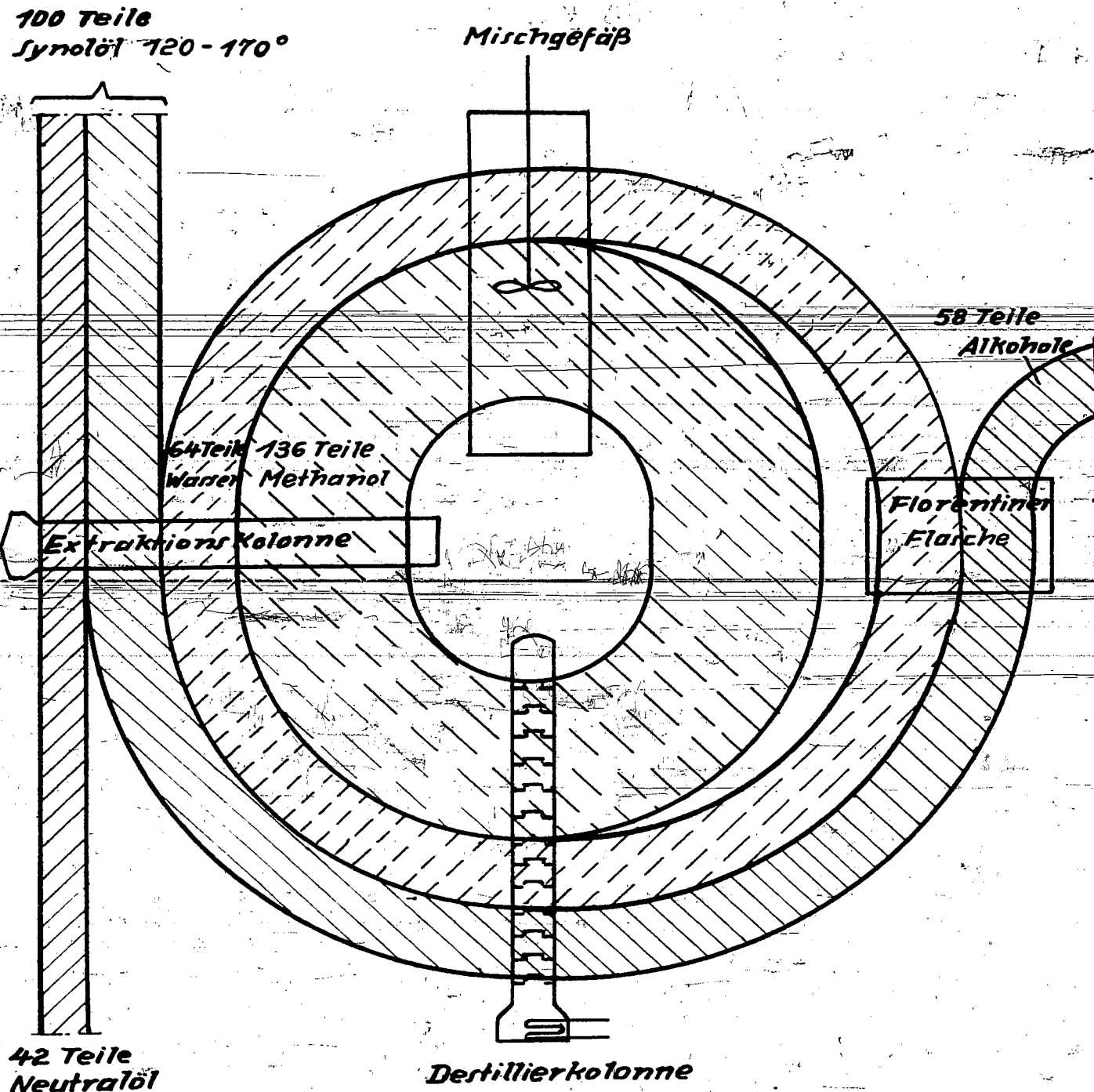
160000546

Abb. 5

Extraktion der Alkohole aus Synolölen mit wässrigem Methanol

[Fließschema zu Abbildung 4]

[Verluste usw. sind nicht berücksichtigt.]



Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

Bericht Dr. Meusel

011476/5

24.11.44 Braunschweig

Fraktion	Kettenlänge d. enthaltenen Alkohole	ungefähre Menge Alkohole im ro- hen Synolöl in Gew. %	Optimale Methanol- konzentration in %	Für 1 Teil Synolöl erforderl. Mengen Extraktionsmittel in Teilen	pro 100 kg Synolöl Gewinnbare Menge Reinalkohole in cm ³	Zu destillierende Mengen Methanol z. Gew. v. l. kg Reinalkohol in Litern x)	Alkoholmenge im gewonnenen Neutralöl in % xx)	Geh. an Nicht- alkohol-Be- standteilen (Ester, Al- dehyde, KW- Stoffe) im gewonnenen Al- kohol in %
120-170	5 - 7	56	68	2	265	2,4	0,1	3
170-220	7 - 10	48	76	3	170	4,7	0,3	3
220-270	10 - 13	40	81	6	80	12,2	0,6	3,5
270-320	13 - 16	29	85	10	38	29,5	1	3,5

x) Ohne Berücksichtigung des erforderlichen Rücklaufes, der bei den niedrigeren Fraktionen größer sein muß, als bei den höheren.

xx) Nach dem Entfernen einer Spur Methanol durch Erhitzen bis fast zur Siedepunkt des Neutralöls.

160000547

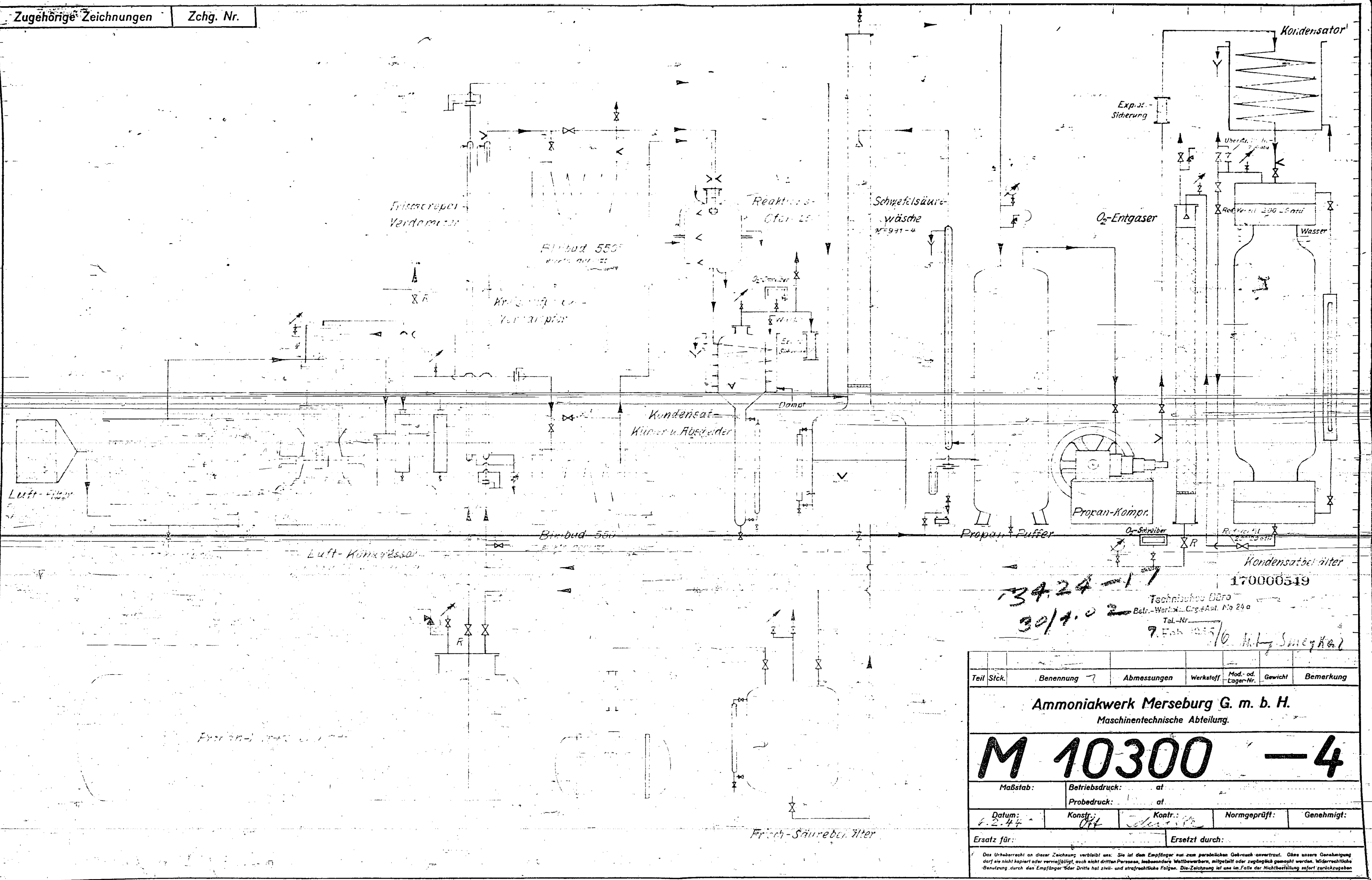
IV. Zusammenfassung

An Hand bestimmter Fraktionen des Synolalkoholprozesses wird die gute Trennbarkeit von Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemischen durch Extraktion mittels wäßrigen Methanols wechselnder Konzentration geschildert. Auch Gemische aus dem Oxoverfahren werden berücksichtigt. Wege zu einer praktischen Arbeitsweise für dieses Verfahren wurde ausprobiert und beschrieben.

lu.

gez. Dr. Meusel

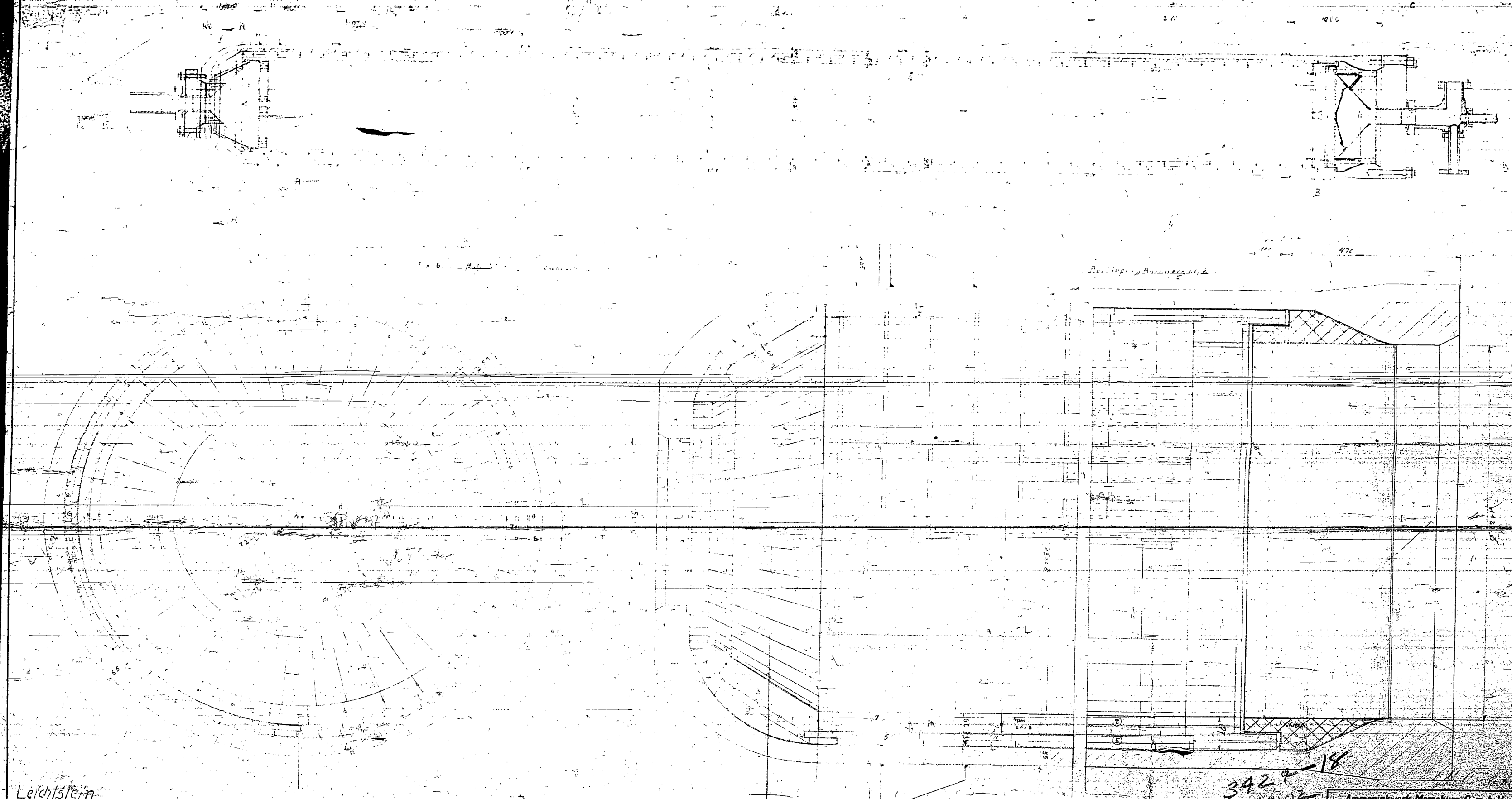
Ø Herrn Dir. Dr. Bütetisch
Herren Dir. Dr. Giesen/Dr. Hanisch
Herrn Dir. Dr. Herold
Hauptbücherei 3 x
" Dr. Wenzel
" Dr. Meusel
Reserve 3 x



34.24-1
30/1.02
Technisches Büro
Betr.-Werkst. G.m.b.H. No 24 a
Tel.-Nr.
7. Feb. 1935/6. Hitz-Smeyer

Teil	Stück	Benennung	Abmessungen	Werkstoff	Mod. od. Lager-Nr.	Gewicht	Bemerkung
Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H. Maschinentechnische Abteilung.							
M 10300 - 4							
Maßstab:		Betriebsdruck:		at			
		Probedruck:		at			
Datum:		Konstr.:	Kontrolliert:	Normgeprüft:		Genehmigt:	
6.2.44							
Ersatz für:				Ersetzt durch:			
Das Urheberrecht an dieser Zeichnung verbleibt uns. Sie ist dem Empfänger nur zum persönlichen Gebrauch anvertraut. Ohne unsere Genehmigung darf sie nicht kopiert oder vervielfältigt, auch nicht dritten Personen, insbesondere Wettbewerbern, mitgeteilt oder zugänglich gemacht werden. Widerrechtliche Benutzung durch den Empfänger oder Dritte hat zivil- und strafrechtliche Folgen. Die Zeichnung ist uns im Falle der Nichtbefüllung sofort zurückzugeben.							

Zugehörige Zeichnungen Zehg. Nr.
 Formst. Leibel FZA 57
 Stücklisten FZA 58



Leichtstein
 Amwerk 26/2
 Kesselgur
 Asbest

Schnitt A-A

Ansicht A

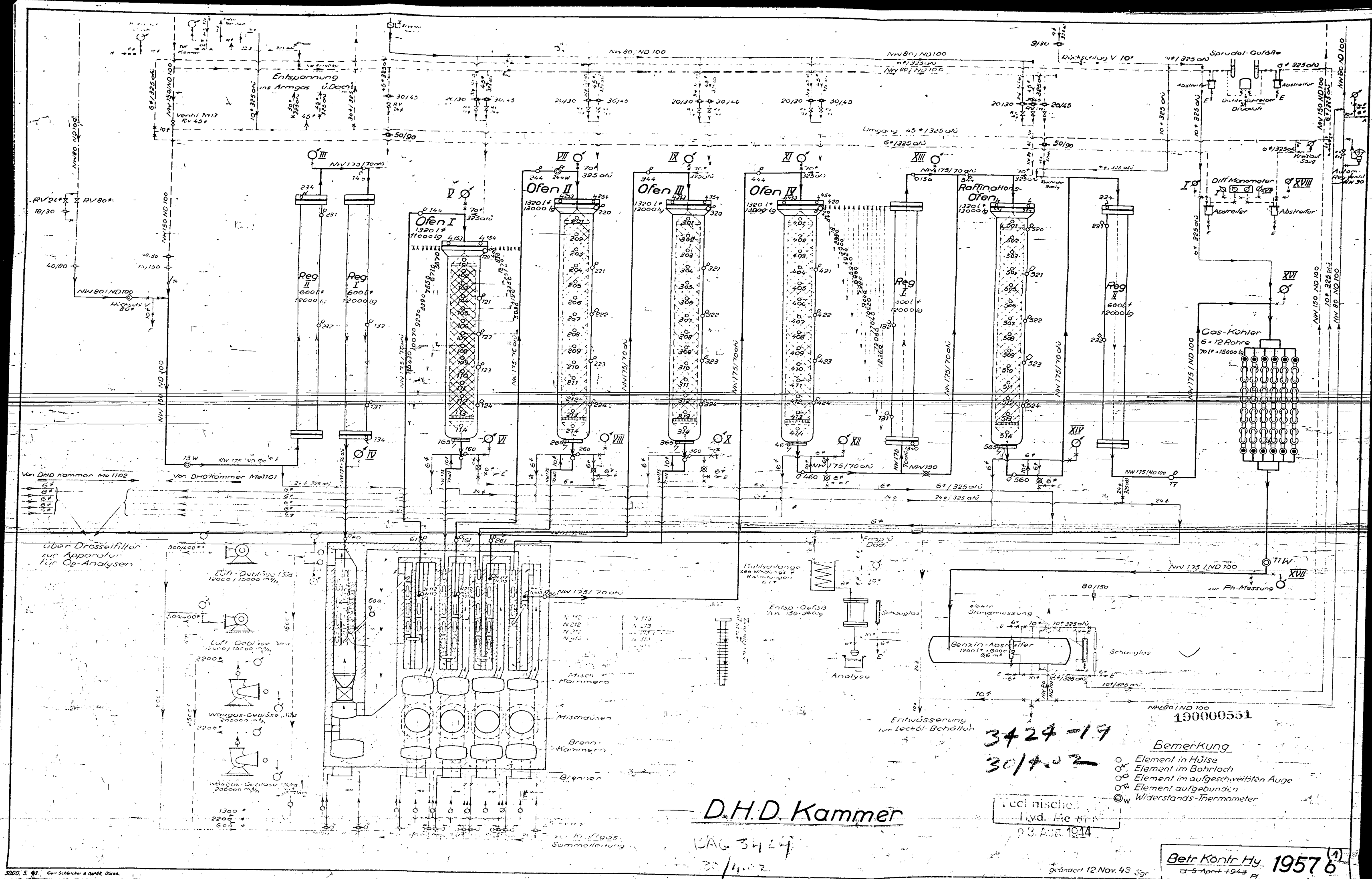
342-18
 30/7-02
 180000550

Eigentum des Ammoniakwerks Merseburg.
 Die Zeichnung ist unaufgefordert mit
 Erledigung der Anfrage bzw. des Auftrages
 zurückzugeben.
 Als Auftrag Zeichnung genehmigt
 Best.-
 Datum: 6. VII. 42 Unterschrift: *[Signature]*

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.	
Leuna Werke 16. April 1942	
Bau technische Abteilung - Feuerungsabteilung	
Maßstab 1:20	Me. 1401
Datum: 5.9.42	FZA 56a
gezeichnet von: F. G. 110.84	
Arch. Nr.	

Die Unterzeichneten in dieser Zeichnung bestätigen, daß sie die Zeichnung für den angegebenen Zweck genehmigt haben. Eine weitere Genehmigung darf nicht erteilt werden, wenn nicht die Unterzeichneten schriftlich zustimmen. Die Zeichnung ist von der Fertigung des Bauelementes an zu erhalten und ist bei der Abnahme des Bauelementes zurückzugeben.

Bauzeichnung - Kesselkrofen D.H.D. Anlauf



D.H.D. Kammer

3424-17
30/4-2

130000551

Bemerkung

- Element in Hülse
- Element im Bohrloch
- Element im aufgeschweißten Auge
- Element aufgebunden
- ⊗ Widerstands-Thermometer

technische
Hyd. Me 87
23. Aug. 1944

Betr. Kontr. Hy. 1957 6
5 April 1943 R

geändert 12 Nov. 43 Sgr

DHD-Anlage Leuna

Betrieb: X

3000, 5. Carl Schenker & Söhne, Düren.

200000552

3424-20

30/4.02

Butan-Lieferungsvertrag

zwischen

der Braunkohle-Benzin Aktiengesellschaft, Berlin,
- im folgenden kurz "Brabag" genannt -

und

der Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H., Leuna Werke,
- im folgenden kurz "Ammoniakwerk" genannt -.

§ 1

Liefermenge

- (1) Brabag verpflichtet sich zur Lieferung und Ammoniakwerk zur Abnahme folgender Mengen Butan:

- a) solange die T-52-Anlage Leuna betrieben wird,
7.000 jato i-Butan aus Werk Böhlen und
5.000 jato i-Butan aus Werk Magdeburg

für die T-52-Anlage Leuna,

- b) nach Inbetriebnahme der AT-244-Anlage Leuna
15.000 jato i- und n-Butan
im jeweiligen Anfallverhältnis von i- zu n-Butan
- voraussichtlich 7.500 jato i-Butan und
7.500 jato n-Butan aus Werk Magdeburg-

für die AT-244-Anlage Leuna.

Die Liefer- bzw. Abnahmeverpflichtung aus a) erlischt mit der Inbetriebnahme der AT-244-Anlage Leuna. An ihre Stelle tritt alsdann die unter b) vorgesehene Liefer- bzw. Abnahmeverpflichtung auf die übrige Dauer des Vertrages. Ammoniakwerk wird Brabag spätestens einen Monat vor Inbetriebnahme der AT-244-Anlage unterrichten.

Die Lieferung kann bis zur Inbetriebnahme der AT-Anlage Böhlen auch aus Werk Böhlen oder aus beiden Werken erfolgen.

Die Lieferpflicht gilt beim Werk Böhlen für die Fahrweise auf Autobenzin und Fliegerbenzin und beim Werk Magdeburg für die Fahrweise auf Autobenzin mit einem Siedepunkt von 175° C. Die Lieferpflicht verringert sich in dem Maße, wie durch Änderung der Fahrweise für die Werke Böhlen und Magdeburg eine Änderung im Anfall von i- oder n-Butan eintritt.

- (2) Ammoniakwerk verpflichtet sich zur Abnahme und Brabag zur Lieferung einer Mehrmenge von 3.000 jato C₄-Fraktion, sofern die Erzeugung des Werkes Magdeburg diese Lieferung gestattet. Darüber hinaus erklärt sich Ammoniakwerk bereit zur Abnahme und Brabag zur Lieferung einer weiteren Menge von 2.000 jato C₄-Fraktion, sofern die Erzeugung des Werkes Magdeburg auch diese Lieferung gestattet. Brabag hat jedoch das Recht, diese 2.000 jato in der AT-Anlage Böhlen einzusetzen, sofern die Menge des auf dem Werk Zeitz gewon-

nenen Butans für die vollständige Versorgung der AT-Anlage Böhlen nicht ausreicht.

- (3) Lieferungen und Abnahmen sollen in tunlichst gleichmäßiger Verteilung innerhalb des Kalenderjahres vorgenommen werden. Die täglichen Auslieferungen können nur innerhalb der Grenzen erfolgen, die Brabag in der technischen und personalmäßigen Leistungsfähigkeit der Lieferwerke gezogen sind.

§ 2 Qualität

- (1) Sofern entsprechend § 1 (1a) nur 7.000 tato i-Butan ab Werk Böhlen und/oder 5.000 tato i-Butan ab Werk Magdeburg geliefert werden, muß das technische i-Butan mindestens 93 % i-C₄ enthalten. Brabag wird sich jedoch bemühen, ein i-Butan von folgender Zusammensetzung zu liefern:

mindestens	95 %	i-C ₄
höchstens	1 %	C ₃ - ⁴ und niedere Kohlenwasserstoffe
"	2 %	n-Butylen
Rest		n-Butan

- (2) Werden jedoch entsprechend § 1 (1b) ab Werk Magdeburg 15.000 tato bzw. -einschließlich der Mehrmengen- 20.000 tato Butan, und zwar etwa je zur Hälfte i-Butan und n-Butan, geliefert, so werden die Produkte n- und i-Butan in einer derartigen Reinheit geliefert, wie es die in Böhlen und Magdeburg vorhandenen Trennanlagen gestatten. Es wird angestrebt, folgende Reinheitsgrade zu erreichen:

<u>für das technische i-Butan:</u>		
mindestens	96 %	i-C ₄
höchstens	1 %	C ₃ - ⁴ und niedere Kohlenwasserstoffe
Rest		n-Butan

<u>für das technische n-Butan:</u>		
mindestens	96 %	n-C ₄
höchstens	2 %	i-C ₄
"	1 %	C ₅ - ⁴

Die endgültigen Qualitäten sowohl für n-Butan als auch für i-Butan werden nach Inbetriebnahme der AT-Anlage Leuna im Einvernehmen zwischen Ammoniakwerk und Brabag festgestellt werden.

- (3) Die Feststellung der Qualitäten der gelieferten Erzeugnisse erfolgt gemäß den in der Anlage dieses Vertrages niedergelegten Bestimmungen.

§ 3 Preis und Frachtrundlage

- (1) Die Preise für das i- und n-Butan, welche sich für Lieferung in Packungen frei Reichsbahnstation Groß-Korbetha, für Lieferung in Straßentankwagen frei Leuna-Werke vorstellen, setzen sich aus dem jeweiligen Treibgas-Erlös, den Trennkosten für

das i- und n-Butan aus dem Butan-Gemisch und den Frachten zusammen.

- (2) Als Treibgas-Erlös gilt der jeweilige, von der Zentralbüro für Mineralöl G.m.b.H. an die Erzeugergemeinschaft ausgeschüttete Erlös (RM 30,08 % kg am 1. 7. 1942). Die Ausschüttungen für Abfüllkosten, Flaschenmieten, Flaschenreparaturen u.s.w. bleiben unberücksichtigt.

Sollte das Zentralbüro für Mineralöl G.m.b.H. während der Laufzeit des Vertrages zur Auflösung kommen, so tritt anstelle des bisherigen Erzeugererlöses für Treibgas ein den dann vorliegenden Marktverhältnissen entsprechender Erlös, über dessen Höhe zur gegebenen Zeit nähere Vereinbarungen getroffen werden müssen.

- (3) Die Trennkosten betragen RM 4,04 % kg Butangemisch. Solange nach § 1 (1a) nur i-Butan geliefert wird, gehen sie ausschließlich zu Lasten des i-Butans. Bei gleichzeitiger Lieferung von i- und n-Butan aus Magdeburg (§ 1 1b) verteilen sich die Trennkosten auf beide Produkte; sie betragen in diesem Falle RM 2,15 % kg.

Im Falle einer Veränderung der Berechnungsgrundlage (anteilige Erhöhung der Trennungskosten bei Verringerung der Verarbeitungsmenge) ist über die Auswirkung auf den Preis der Endprodukte eine Verständigung herbeizuführen.

- (4) Die Frachtkosten für das nach § 1 (1a) gelieferte i-Butan betragen im gewogenen Mittel RM 1,38 % kg.

- (5) ~~Die Frachtkosten für das von Magdeburg nach Leuna gelieferte i- und n-Butan (§ 1, Ziffer 1b) belaufen sich auf~~
RM 1,77 % kg.

- (6) Ausgehend von dem derzeitigen Treibgas-Erlös von RM 30,08 % kg ergibt sich danach der Preis für das nach § 1 (1a) gelieferte i-Butan in Höhe von

RM 35,50 % kg.

- (7) Der entsprechende Preis für das nach § 1 (1b) gleichzeitig miteinander gelieferte i- und n-Butan aus Magdeburg beträgt

RM 34,-- % kg.

§ 4

Transportmittel

Die Kesselwagen bzw. Straßentankwagen werden von Brabag gestellt, wobei der Umfang der Transportmittel auf normale Verkehrsverhältnisse abgestellt wird.

§ 5

Gewichtsermittlung und Transportgefahr

- (1) Die auf den Brabag-Werken bei der Auslieferung mittels bahnamtlich abgenommener Waage von vereidigten Wiegern ermittelten Gewichte sind für die Berechnung maßgebend.

- (2) Die Ware reist bei Kesselwagen-Transporten ab Reichsbahnsta-

- 4 -

tion des Lieferwerkes auf Gefahr von Ammoniakwerk, bei Benutzung von brabageigenen Straßentankwagen auf Gefahr von Brabag.

Auch im letzteren Falle kommt bei einem eventuellen Untergang der Ware auf dem Transport eine Nachlieferpflicht für die verloren gegangenen Mengen nicht in Betracht.

§ 6

Abrechnung und Zahlung

- (1) Die Abrechnung wird von Brabag am Ende des jeweiligen Liefermonats vorgenommen.
- (2) Die Zahlung der monatlich abgerechneten Mengen erfolgt am 25. des der Lieferung folgenden Monats in bar ohne Abzug.

§ 7

Geheimhaltung

Die Verarbeitung des i-Butans und n-Butans im Ammoniakwerk ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 des RStGB.

Die Brabag verpflichtet sich daher, alle zur Geheimhaltung notwendigen Maßnahmen zu treffen, soweit es in ihrem Machtbereich liegt.

§ 8

Gewährleistung

- (1) Die gesetzliche Untersuchungs- und Rügefrist beginnt in allen Fällen erst mit dem Eingang der Ware im Leuna-Werk und beträgt von da an 14 Tage.
- (2) Feuerschäden, Explosionen, Betriebsstörungen, Verkehrsstörungen, Verfügungen von hoher Hand und sonstige Fälle höherer Gewalt befreien für die Dauer der Behinderung den Betroffenen im Umfang der jeweiligen Behinderung von der Verpflichtung zur Lieferung bzw. Abnahme.

§ 9

Erfüllungsort und Gericht

- (1) Erfüllungsort für Zahlungen ist Berlin.
- (2) Gerichtsstand ist Berlin.

§ 10

Vertragsdauer

Der Vertrag tritt am 1. Juli 1942 in Kraft und endet mit Ablauf des 5. Betriebsjahres nach Inbetriebnahme der AT-244-Anlage Leuna, spätestens jedoch am 31. Dezember 1948.

Leuna Werke, den 23. Februar 1943. Berlin, den 5. Februar 1943.....
 AMMONIAKWERK MERSEBURG BRAUNKOHLE-BENZIN AKTIENGESellschaft
 Gesellschaft mit beschränkter Haftung

H. Lange *H. Lange*

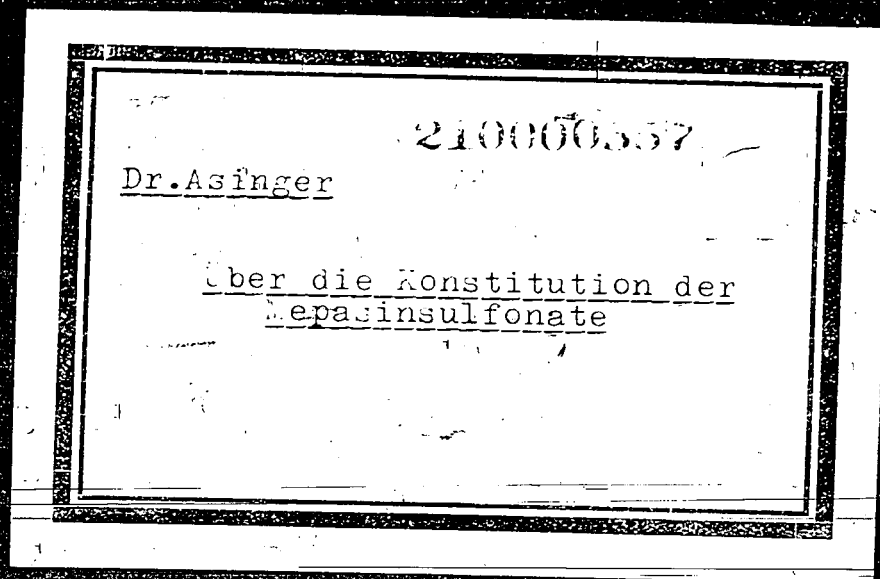
200000556

Qualitätsbestimmung.

- I. Die Feststellung der Qualität erfolgt durch eine ungekürzte Stockanalyse und durch Trennung der einzelnen Olefine mittels selektiver Absorption in H_2SO_4 . Die Kontrolle dieser Olefinbestimmung erfolgt durch die übliche Bromierungsmethoden.
- II. Die Fehlergrenzen der gefundenen Werte werden für die einzelnen Kohlenwasserstoffe mit $\pm 0,5\%$ festgesetzt.
- III. Von den täglich eingehenden Tankwagen werden getrennte Proben abgezogen. Durch Vermischen eines Teiles dieser Proben wird die Tagesdurchschnittsprobe hergestellt. Die Analyse dieses Durchschnitts ist für die Berechnung maßgebend. Sollte die Tagesdurchschnittsprobe den in § 3 unter Absatz 1 und 2 gestellten Bedingungen nicht entsprechen, so sind die zurückgestellten Proben der einzelnen Tankwagen getrennt zu untersuchen.

3424-21

30/4.02



Versuchslaboratorium

B. 141 *h*

Leuna Werke, den 29.10.1941

210000558

Dr. Asinger

Über die Konstitution der Mepasinsulfonate

Wa.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>I. Allgemeiner Teil</u>	
Einleitung	2
Die Haßsche Regel	3
Übertragung der Haßschen Regel auf die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe	3
Verteilung des Substituenten bei der Chlorierung und Sulfochlorierung auf die einzelnen C-Atome	3 u. 4
Die Durchführung der Konstitutionsaufklärung	4
1. Die Produkte der Sulfochlorierung	4
2. die Produkte der direkten Chlorierung	6
<u>II. Praktischer Teil</u>	6
<u>n-Dodekan</u>	
A.) <u>Sulfochlorierungsprodukte von n-Dodekan</u>	6
1. Desulfierung der Monosulfochloride und Dechlorierung der Monochloride	6 u. 7
2. Kalischmelze des Dodekansulfonates	8
B.) <u>Chlorierungsprodukte von n-Dodekan</u>	9
<u>n-Hexadekan</u>	
A.) <u>Sulfochlorierungsprodukte von n-Hexadekan</u>	10
Alkalischmelze des Cetansulfonates	11
B.) <u>Chlorierungsprodukte von n-Hexadekan</u>	12
<u>III. Zusammenfassung</u>	12

Nachdem die Verhältnisse bei der Sulfochlorierung der unter normalen Bedingungen gasförmigen Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Äthan, Propan, n- und i-Butan untersucht, und die Konstitution der Mono- bzw. Disulfochlorierungsprodukte, sowie das Verhältnis in dem die einzelnen Isomeren zueinander gebildet werden, exakt festgestellt worden war¹⁾, richteten wir unser Augenmerk auf die Konstitution der Sulfochlorierungsprodukte der im kapillarwirksamen Bereich liegenden, höhermolekularen Kohlenwasserstoffe.

In erster Linie sollten 2 Typen von geradkettigen Kohlenwasserstoffen herangezogen werden, nämlich das Dodekan und das Hexadekan.

Dabei sollte festgestellt werden, wie die Verteilung der Sulfochloridfunktion bei den Monosulfochloriden über die einzelnen Kohlenstoffatome vor sich geht, d.h. in welchem prozentualen Verhältnis z.B. die einzelnen möglichen sechs isomeren Monosulfochloride des Dodekans zueinander gebildet werden.

Besonders vom kapillarchemischen Standpunkt aus, im Hinblick auf die Mepasinsulfonate, war es wichtig zu erfahren, ob sich der größte Teil der Sulfochloridgruppen gegen das Ende des Moleküls orientiert, oder ob nicht doch eine gleichmäßige Verteilung über den ganzen Molekülbereich stattfindet, also was die Methylgruppen anbelangt, weder Substitutionsbegünstigungen noch Substitutionshemmungen an irgend einer Stelle der Molekel auftreten.

Da die bei der Sulfochlorierung von Paraffinkohlenwasserstoffen, z.B. Mepasin, entstehenden aliphatischen Sulfonsäurechloride beim Verseifen mit Alkalien Sulfonate liefern, die nicht nur ausgezeichnete kapillarchemische Eigenschaften aufweisen, sondern auch in der Weißwäsche (Baumwollwäsche) sehr beachtliche Wirkung zeigen²⁾, bestand zu Beginn der Arbeiten auf dem Sulfochlorierungsgebiet (1937) die Ansicht, daß während des Sulfochlorierungsprozesses die Sulfonsäurechloridgruppen vorzugsweise gegen das Ende des Moleküls hin eintreten.

Die bis dahin auf dem Gebiet der Alkylsulfate (Alkoholsulfate) herrschenden Vorstellungen gingen ja dahin, demjenigen Alkylsulfat die besten Wascheigenschaften zuzuerkennen, welches seine lyophile Gruppe am Ende des Moleküls trägt (Sulfate der normalen, primären Alkohole).

Bei der vergleichenden kapillarchemischen und waschtechnischen Prüfung eines durch Sulfochlorierung von Cetan erhaltenen Sulfonates mit eindeutigen endständigen Cetansulfonat (1), welches auf synthetischem Wege hergestellt wurde, konnte aber die überraschende Feststellung gemacht werden³⁾, daß das Sulfonat mit endständiger lyophiler Gruppe, dem durch Sulfochlorierung von Cetan erhaltenen Sulfonatgemisch, in der Netz-, Schaum- und Weißwaschwirkung offensichtlich, in der Wollwaschwirkung ganz beträchtlich unterlegen war.

¹⁾ Vergl. die Laborberichte Nr. 125, 134 u. 140, Versuchslabor. Mai 1940, Januar 1941 und September 1941.

²⁾ Vergl. Laborbericht Nr. 133, Versuchslabor. Januar 1941, Dr. Asinger, Dr. Eckhardt, Dr. Ebeneder.

³⁾ Vergl. Laborbericht Nr. 133, Versuchslabor v. Januar 1941, Dr. Asinger, Dr. Eckhardt, Dr. Ebeneder. Kapillarchemische Untersuchungen von 8 vom Hexadekan sich ableitenden Sulfonaten bzw. Alkylsulfaten.

Dadurch war erstmals festgestellt worden, daß es gar nicht erstrebenswert ist, bei der Sulfochlorierung die Sulfochloridgruppe, wenn die Möglichkeit dazu bestünde, in das Ende der Kohlenwasserstoffkette einzufügen.

Durch die zum Abschluß gebrachten Arbeiten zur Konstitutionsermittlung der bei der Sulfochlorierung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen entstehenden Mono- und Disulfochloride konnte festgestellt werden, daß die Substitutionsverhältnisse bei der Monosulfochlorierung mit denen der direkten Chlorierung völlig identisch sind. Die Haßsche Regel⁴⁾, welche besagt, daß, wenn das primäre Wasserstoffatom mit der Geschwindigkeit 1 reagiert, dann das sekundäre 3,25 und das tertiäre 4,43 mal häufiger substituiert werden, wurde also auf anderem Wege, von der Seite der Sulfochlorierung her, bestätigt.

Eine Ausnahme macht lediglich das tertiäre Wasserstoffatom, welches bei der Sulfochlorierung aus sterischen Gründen überhaupt nicht reagiert, obwohl es bei der Chlorierung glatt substituiert wird.

Während beim Propan noch 50 % Propan-¹-sulfochlorid gebildet werden, entsteht beim n-Butan nur mehr 33 % und beim n-Pentan 23,5 % endständige Sulfochloride. Je länger die Kohlenwasserstoffkette also ist, je mehr Methylengruppen vorhanden sind, umso geringer wird der Prozentsatz der endständigen Sulfochloride im Gegensatz zu den innenständigen, sekundär substituierten, werden.

Unter Zugrundelegung der Annahme, daß die Haßsche Regel auch auf die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe anwendbar ist, (sie wurde exakt nur bis zum n- bzw. i-Pentan geprüft, da die verschiedenen isomeren Hexylchloride nicht mehr durch rektifizierende Destillation von einander getrennt werden können⁴⁾) wären beim n-Dodekan bei der Sulfochlorierung oder Chlorierung nur mehr 8,5 Mol%, beim n-Hexadekan nur mehr 6,2 Mol% endständige Sulfochloride bzw. Chloride vorhanden.

Was nun die Verteilung der restlichen Mol% an Sulfogruppen anlangt, so müßte diese gleichmäßig über den ganzen Molekülbereich statthaben, da immer je 2 Methylengruppen einander gleichwertig sind.

Während beim Dodekan 8,5 Mol% der Sulfogruppen am Ende des Moleküls ihren Sitz haben, müßten je 18,3 Mol% am Kohlenstoffatom 2, 3, 4, 5 und 6 gebunden sein.

Beim Cetan würden dann 6,2 Mol% der Sulfochloridgruppen endständig sein und je 13,4 Mol% am Kohlenstoffatom 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 ihren Sitz haben.

Diese Substitutionsregelmäßigkeiten müßten bei der Chlorierung und Sulfochlorierung die gleichen sein.

Beide Verhältnisse konnten in vorliegender Arbeit geklärt und damit ein weiterer Beitrag zum Substitutionsproblem der höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffe gegeben werden.

Die Resultate beziehen sich nur auf die Monosubstitution.

⁴⁾ Eingehende Erläuterungen hierzu finden sich im Laborbericht Nr. 134, Versuchslabor vom Januar 1941, Dr. Asinger, Dr. Ebeneder, Dr. Böck

Sowohl bei der direkten Chlorierung, als auch bei der Sulfochlorierung entstehen äquimolare Gemische aus allen theoretisch möglichen isomeren Monochloriden bzw. Monosulfochloriden, das heißt, der Substituent verteilt sich gleichmäßig über sämtliche Methylengruppen, wie es die Haßsche Regel bei der Übertragung auf die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe verlangt.

Die Substitution in der endständigen Methylgruppe ist prozentual geringer als in der Methylengruppe, also die Reaktionshäufigkeit des primären Wasserstoffatoms herabgesetzt. Ob das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von primärem zu sekundärem Wasserstoffatom wieder 1:3,25 beträgt, läßt sich nicht genau angeben und ist auch für das Gesamtergebnis ohne Belang⁵⁾. Andererseits darf man wohl annehmen, daß dieses Verhältnis auch bei den höhermolekularen Kohlenwasserstoffen dasselbe ist, da ja alle anderen Bedingungen gleich sind. Diese Befunde wurden sowohl am Beispiel des Dodekans, als auch des Hexadekans experimentell erarbeitet.

Die dabei eingeschlagenen Wege sind im folgenden schematisch aufgezeigt.

I. Die Produkte der Sulfochlorierung

- a.) Halbsulfochlorierung = $2RH + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + RH + HCl$
- b.) Entfernung des Neutralöls durch Extraktion mit flüssigem SO_2 od. mit Wasserdampf im Vakuum.
- c.) Entfernung des Disulfochloridanteiles mit Hilfe von flüssigem SO_2 , oder Pentan bei -35° .
- d.) Desulfierung des Monosulfochloridgemisches zum Gemisch der Alkylchloride $RSO_2Cl \longrightarrow RCl + SO_2$ ⁶⁾.
- e.) Dechlorierung des Alkylchloridgemisches, ohne daß Wanderung der Doppelbindung eintritt mit Hilfe der Silberstearatmethode.
- f.) Ozonisierung des Olefingemisches und quantitative oxydative Aufspaltung der Ozonide zu Säuren.
- g.) Trennung des Säuregemisches durch rektifizierende Destillation im Vakuum.
- h.) Zusammenfassung der Säurebruchstücke.

Eine zweite Möglichkeit besteht bei den Sulfochlorierungsprodukten darin, daß man das Monosulfochloridgemisch aus c.) verseift und die Sulfonate durch eine Ätzalkalischmelze in das Olefingemisch überführt, da, wie erst kürzlich festgestellt werden konnte, dabei keine merkbare Verschiebung der Doppelbindung eintritt. Das Olefingemisch wird wie unter f.) weiterbehandelt.

⁵⁾ Der Grund hierfür wird später ausführlicher erwähnt und besteht darin, daß es durch Destillation nicht möglich ist, die für diese Feststellung notwendige Bestimmung der höchstmolekularen Fettsäure durchzuführen.

Ganz exakte Aufklärung könnte eine Reihe von Ameisensäurebestimmungen nach der oxydativen Zersetzung der Ozonide bringen, die aus den durch Dechlorierung nach der Silberstearatmethode erhaltenen Olefine gewonnen wurden. Aus Mangel an Arbeitskräften wurde zur Zeit auf solche Bestimmungen jedoch verzichtet.

⁶⁾ Vergl. THK-Referat Merseburg Nr. 2, v. Februar 1941, Dr. Asinger, Dr. Schmidt Dr. Striegler

- Zu I c.) Die Entfernung des Disulfochloridanteils kann außer durch die Pentanmethode⁷⁾ auch so durchgeführt werden, daß man das Halbsulfochlorid mit viel Pentan verdünnt und hernach mit flüssigem SO₂ behandelt, wobei die Disulfochloride, die sich bevorzugt im flüssigen SO₂ lösen, abgetrennt werden. Diese Maßnahme wird wiederholt, bis der SO₂-Auszug die Analyse des reinen Monosulfochlorides zeigt. Eine Selektivität des Schwefeldioxyds gegenüber den verschiedenen isomeren Monosulfochloriden besteht nicht.
- Zu I e.) Für die Dechlorierung der Alkylchloride, ohne Wanderung der Doppelbindung, mußte erst eine Methode ausgearbeitet werden⁸⁾. Diese besteht in der Umsetzung der Chloride mit Silberstearat in einem Lösungsmittel bei 200°, wobei der Stearinsäureester des dem Alkylchlorid zugehörigen Alkohols entsteht, der bei der Destillation unter schwach vermindertem Druck in Stearinsäure und Olefin zerfällt. Hierbei tritt keine Verschiebung der Doppelbindung ein.
- Zu I f.) Die Ozonisierung der Olefine verläuft glatt. Hingegen bestand bis jetzt keine Methode der quantitativen oxydativen Aufspaltung der Ozonide zu Carbonsäuren. Es mußte erst ein Verfahren hierzu entwickelt werden. Dieses besteht darin, daß man das Ozonid in eine alkalische Suspension von Silberoxyd bei 90° eintropfen läßt, wobei quantitative Bildung von Säuren eintritt⁹⁾.
- Zu I g.) Die Destillation des Säuregemisches kann nicht so durchgeführt werden, daß einheitliche Individuen erhalten werden, vielmehr finden sich bei Abnahme von 10° Fraktionen fast immer Gemische zweier Säuren vor, deren Mischungsverhältnis durch die Mischungsregel errechnet wurde. Da bei jeder Destillation ein Rückstand hinterbleibt, dieser aber im vorliegenden Falle der jeweils möglichen höchstmolekularen Carbonsäure (beim Dodekan Undekansäure, beim Cetan Pentadekansäure) entspricht, so läßt sich das letzte Bruchstück nicht mehr exakt bestimmen, da der Rückstand ja nicht aus den reinen Säuren, sondern auch aus gewissen Mengen verharzter Körper besteht⁵⁾. Dieser Rückstand wurde, wenn nicht näher angegeben, einheitlich als reine Säure gerechnet.
- Zu I h.) Die nach der Mischungsregel errechneten Säuremengen wurden nach C-Zahlen zusammengefaßt und die jeweils erhaltene Menge in g durch das Molegewicht der betreffenden Säure dividiert. Dabei ergab sich praktisch immer der gleiche Quotient, was beweist, daß die Säuren in äquimolarem Verhältnis bei der Aufspaltung der Olefine gebildet wurden. Daraus geht hervor, daß auch die Olefine und letzten Endes die Chloride oder Sulfochloride in äquimolarem Verhältnis vorhanden waren.

7) Vergl. Laborbericht Nr. 138, Versuchslabor. September 1941, Dr. Asinger, Dr. Naggatz

8) Vergl. Laborbericht Nr. 142, Versuchslabor. November 1941, Dr. Asinger

9) Vergl. Laborbericht Nr. 139, Versuchslabor. Oktober 1941, Dr. Asinger

II. Die Produkte der direkten Chlorierung

- a.) Halbchlorierung (50 %iger Umsatz)
- b.) Rektifizierende Destillation zur Reinherstellung des Monosulfochlorides.
- c.) Dechlorierung des Monochlorides, ohne daß Wanderung der Doppelbindung eintritt.
- d.) Aufarbeitung des Olefingemisches wie vorher.

Praktischer Teil

n-Dodekan

A.) Sulfochlorierungsprodukte von n-Dodekan

1.) Desulfierung der Monosulfochloride und Dechlorierung der Dodecylchloride

8 l reines Dodekan¹⁰⁾ wurden während etwa 2 Stunden mit je 200 g Chlor und 200 g Schwefeldioxyd pro Stunde unter Bestrahlung mit ultravioletem Licht begast. (Drittelsulfochlorierung)

Das Dodekandrittelsulfochlorid wurde unter Rühren bei -20° mit der doppelten Menge Pentan und der gleichen Menge flüssigem Schwefeldioxyd versetzt⁺)

Nach erfolgter Schichtentrennung (die untere Schicht enthielt praktisch die ganzen bei der Drittelsulfochlorierung entstandenen Disulfochloride) wurde die obere Pentanlösung der Monosulfochloride nochmals mit dem gleichen Volumen Schwefeldioxyd versetzt als vorher. Die zweite untere Schicht war disulfochloridfrei. Die obere Schicht wurde vom Schwefeldioxyd und Pentan befreit und das Dodekan durch Destillation mit Wasserdampf im Vakuum entfernt.

Als Rückstand verblieb reines Dodekanmonosulfochloridgemisch mit folgenden Analysenzahlen.

gef. hydr. Chlor	= 13,4 % berechnet 13,6 %
" Gesamtchlor	= 14,2 %
Kettenchlor daher	= 0,8 %
Neutralöl nach Fahrion	= 2,2 %

Eine Probe dieses Produktes wurde mit der zehnfachen Menge Pentan versetzt und auf -35° abgekühlt. Es wurde keine Fällung von Disulfochloriden beobachtet.

1000 g des Dodekanmonosulfochloridgemisches wurden mit 2000 ccm^{Xylol} versetzt und 16 h unter Rückfluß gekocht. Die Temperatur betrug 144°.

¹⁰⁾ Über die Herstellung reinen Dodekans. Vergl. Laborbericht 138, Versuchslabor, September 1941, Dr. Asinger, Dr. Naggatz.

⁺) Die SO₂-Extraktion, die Trennung der Mono- von den Disulfochloriden und die Desulfierungsreaktion wurden von Herrn Dr. Schmidt bearbeitet.

Nach dem Abdestillieren des Xylols hinterblieben 610 g Substanz, d.s. 71% der Theorie. Das Xylol wurde daher über eine Kolonne destilliert. Man erhält noch 183 g Produkt. Zusammen wurden daher 793 g Alkylchloridgemisch erhalten, das sind 94 % der Theorie.

Analyse: Gesamtchlor gef.	= 16,2 %	Theorie	17,2 %
hydr. Chlor "	= 0,87 %	"	0,00 %
Jodzahl "	= 7,5	"	0,00 %
spez. Gew. / 20°	= 0,8841		

Das rohe Desulfierungsprodukt wurde einer rektifizierenden Destillation mit einer 3 teiligen Widmerkolonne unterworfen.

Bei 15 mm wurden erhalten

bei 34-80°	1,6 %	des Einsatzproduktes
" 80-110°	10,0 %	des Einsatzproduktes
" 110-128°	87 %	" "

Die von 110-128° siedende Fraktion wurde für sich nochmals rektifiziert und bei 15 mm 85 % einer von 125-128° siedenden Fraktion erhalten, die nach der Reinigung von geringen Mengen ungesättigten Verbindungen mit Phosphorpent-oxyl-Schwefelsäure folgende Analysenzahlen aufwies.

Jodzahl	= 0,9
d _{20°}	= 0,860
Chlor	= 17,35 %

200 g des Dodecylchloridgemisches wurden mit 200 ccm Oktadekan versetzt und bei 120° wurden in dieses Gemisch unter Rühren 400 g Silberstearat eingetragen. Nachdem 15 h bei 200° gerührt worden war, wurde das Reaktionsgemisch mit Benzol verdünnt und 50 ccm Schwefelsäure 1:2 zugefügt. Die klare Benzollösung wurde abgegossen und der Rückstand mehreremale mit Benzol ausgewaschen bis dieses keinen Rückstand beim Verdampfen hinterließ. Das Benzol wurde über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Luftbad erhitzt, bis das Oktadekan zu destillieren begann. Bei dieser Temperatur zersetzt sich bereits der größte Teil des Stearinsäuredodecylestergemisches. Zum Schluß wurde bei 600 mm Druck solange destilliert, bis Stearinsäure überging, welche gleich im Kühler erstarrt.

Das Destillat wurde mit einer 3 teiligen Widmerkolonne rektifiziert. Bei 15 mm wurden bei 95-98° 142 g Dodecylengemisch erhalten, d.s. 85 % der Theorie. Jodzahl = 150.

100 g des obigen Dodecyls wurden in 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0° ozonisiert (Ozongehalt 7 g/l). Nach etwa 4 Stunden war die Ozonisation beendet. Nach dem Abgasen von Tetrachlorkohlenstoff wurden 130 g Ozonid erhalten. Theorie 129 g.

Das Ozonid wurde innerhalb einer Stunde in eine Suspension von 280 g Silberoxyd in 500 ccm 10 %iger Natronlauge bei 90° unter Rühren eintropfen gelassen und hernach noch 3 Stunden gerührt. Hierauf wurden 400 ccm konz. Salpetersäure hinzugefügt und dadurch alles Silber, bezw. noch vorhandenes Silberoxyd in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen wurde die Fettsäureschicht abgetrennt, das Sauerwasser mit Pentan mehreremale ausgeschüttelt und die Pentanlösungen vereinigt. Die Fettsäureschicht wurde ebenfalls mit den Pentanlösungen vereinigt und die gesamte Lösung mit alkoholischer Natronlauge

neutralisiert (Phenolphthalein). Nach Zusatz von soviel Wasser, daß der Alkohol etwa 50 %ig wurde, trat Schichtentrennung ein. In der Pentanschicht, wo sich die nichtsauren Bestandteile befinden, waren 2,8 g enthalten. Aus der alkoholischen Seifenlösung wurden nach dem Abdampfen des Alkohols und Ansäuern mit Pentan die wasserunlöslichen Fettsäuren ausgezogen. Es wurden 87 g Fettsäuren mit der Säurezahl 370 erhalten.

290 g dieser Säuren wurden bei 13 mm mit einer 35 cm langen Raschigkolonne destilliert. Siedebeginn 67°.

Fraktion	Gewicht	Säurezahl	nach der Mischungsregel berechnet	insgesamt	Ausbeute in g Molekulargew. der Säure
67- 80°	10,6 g	519	5,15 g C5+5,45 g C6	38,15 g C6	33,0
80- 90°	20,5 g	500	5,20 g C5+15,3 g C6	43,9 g C7	33,8
90-110°	22,0	472	17,4 g C6+4,6 g C7	49,7 g C8	34,4
110-120°	30,5	430	30,5 g C7	51,5 g C9	32,6
120-130°	33,5	400	8,8 g C7+24,7 g C8	55,3 g C10	32,2
130-140	54,3	370	25,0 g C8+29,3 g C9	30,0 g C11	16,1
140-150°	36,5	343	22,2 g C9+14,3 g C10		
150-160°	54,1	320	41,0 g C10+13,1 g C11		
Rückstand	25,0	203	davon nach Säurezahl 16,9 g als C11 gerechnet, der Rest als Harz ohne S.Z.		

Das Ergebnis der Destillation zeigt eindeutig, daß es sich bei dem vorliegenden Säuregemisch um ein äquimolares Gemenge von Fettsäuren handelt, daß also auch die Olefine, bzw. die Chloride und letzten Endes die Sulfochloride das gleiche äquivalente Gemisch gebildet haben.

2.) Kalischmelze von Dodekansulfonat

300 g Dodekanmonosulfochlorid von oben wurden verseift und das Sulfonat nach dem Trocknen in einem Kupferkolben mit 400 g Ätznatron und 400 g Ätzkali im Luftbad bei 15 mm Druck verschmolzen. Das Destillat wurde einer rektifizierenden Destillation unterworfen. Es wurden 170 g Dodecylen vom Siedepunkt 96-99° bei 15 mm erhalten. $d_{20} = 0,762$. Jodzahl 147.

100 g dieses Olefingemisches wurden ozonisiert und wie üblich mit Silberoxyd oxydativ zu Säuren aufgespalten.

Es wurden 79,6 g Fettsäuren mit der Säurezahl 388 erhalten.

64 g dieses Säuregemisches wurden einer rektifizierenden Destillation bei 6 mm mit einer 35 cm langen Raschigkolonne unterworfen. Siedebeginn 67°.

Fraktion	Gewicht	Säurezahl	nach der Mischungsregel berechnet	Ausbeute g. insgesamt Molekular- gew. d. Säure
67-85°	3,7 g	515	1,8 g C ₅ +1,9 g C ₆	7,98 g C ₆ 69,0
85-100°	6,8 g	488	0,72 g C ₅ +6,08 g C ₆	9,00 g C ₇ 69,0
100-110°	8,4 g	427	7,6 g C ₇ +0,8 g C ₈	10,1 g C ₈ 70,0
110-120°	4,9 g	401	1,4 g C ₇ +3,5 g C ₈	11,45 g C ₉ 72,0
120-130°	12,7 g	370	5,8 g C ₈ +6,9 g C ₉	12,30 g C ₁₀ 71,5
130-140°	12,7 g	336	4,55 g C ₉ +8,15 g C ₁₀	6,25 g C ₁₁ 34,0
140-150°	10,4	311	4,15 g C ₁₀ +6,25 g C ₁₁	
Rückstand	2,0			

Auch durch die Alkalischmelze der Sulfonate und Überführung der Olefine in Säuren kommt man zu dem gleichen Ergebnis wie früher, nämlich, daß ein äquimolares Gemisch von Sulfonaten vorgelegen hat, bei denen die am Ende des Moleküls sitzende Gruppe in einem geringeren Ausmaße vertreten ist, als die am sekundären Kohlenstoff gebundene.

B.) Chlorierungsprodukt von n-Dodekan

n-Dodekan wurde unter Bestrahlung mit ultravioletem Licht einer Halbchlorierung unterworfen und das Reaktionsprodukt im Vakuum mit einer 75 cm langen Raschigkolonne bei 15 mm rektifizierend destilliert.

Kp 15 mm - 128 - 130° Chlorgehalt 16,95 % Theorie 17,2 %

Das Gemisch der isomeren Monochlordodekane wurde nach Raffination mit Phosphor-pentoxydschwefelsäure mit Hilfe der Silberstearatmethode dechloriert und die isomeren Dodecylene wie früher in die Carbonsäuren aufgespalten.

56,7 g Säuregemisch mit der Säurezahl 390 kamen zur Destillation. Durchführung wie üblich. Druck 5 mm Siedebeginn 75°.

Fraktion	Gewicht	Säurezahl	nach der Mischungsregel berechnet	insgesamt	Ausbeute g. Molekular- gew. d. Säure
75-85°	1,7	564			
85-95°	3,75	520	2,1 g C ₅ +1,65 g C ₆	7,41 g C ₆	63,5
95-105°	5,80	466	3,9 g C ₆ +1,90 g C ₇	8,05 g C ₇	62,0
105-115°	6,90	445	1,86 g C ₆ +5,04 g C ₇	9,06 g C ₈	63,0
115-125°	6,65	396	1,11 g C ₇ +5,54 g C ₈	10,14 g C ₉	63,0
125-135°	8,20	369	3,52 g C ₈ +4,68 g C ₉	10,47 g C ₁₀	61,0
135-145°	13,90	337	5,46 g C ₉ +8,44 g C ₁₀	4,37 g C ₁₁	23,0
145-147°	3,90	314	2,03 g C ₁₀ +1,87 g C ₁₁		
Rückstand	2,5		als C ₁₁ gerechnet		

Aus diesem Destillationsergebnis geht eindeutig hervor, daß auch bei der direkten Chlorierung von Dodekan ein äquimolares Gemisch aller theoretisch möglichen Isomeren entsteht unter denen das primäre Chlorid, infolge der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit des primären Wasserstoffatoms, den geringsten Prozentsatz ausmacht.

n-Hexadekan

A.) Sulfochlorierungsprodukte von n-Hexadekan

Das Cetan wurde durch katalytische Reduktion von n-Cetylalkohol mit Wasserstoff über Kontakt 118 bei 200 Atm u 320° gewonnen und durch rektifizierende Destillation mit Hilfe einer Widmerkolonne gereinigt.

Die Hauptfraktion sott bei 3 mm bei 125-126°. Eine kleine Probe davon sott bei 765 mm 289-290°, $d_{20} = 0,7718$.

10 l dieses Hexadekans wurden, genau so wie beim Dodekan beschrieben wurde, der Drittelsulfochlorierung unterworfen und dieses Produkt durch 8 malige Extraktion mit flüssigem Schwefeldioxyd praktisch erschöpfend extrahiert. Dabei wurden die ersten 2 Extrakte, da diese sämtliche Disulfochloride enthielten, abgetrennt. Der kleine im Raffinat noch immer anwesende Teil von Monosulfochloriden wurde dann der Verseifung unterworfen und das Sulfonat der Ätzalkalischmelze unterworfen. Der Hauptteil der Monosulfochloride wurde, wie beim Dodekan beschrieben wurde, der Desulfierung unterworfen. Das Desulfierungsprodukt wurde durch rektifizierende Destillation und anschließende Behandlung mit Phosphorpentoxyd - Schwefelsäure gereinigt. Es sott bei 2,5 mm bei 145-150° und enthielt 13,7 % Gesamtchlor. Theorie 13,65 %.

Die Dechlorierung wurde nach der Silberstearatmethode durchgeführt, mit Undekan als Lösungsmittel¹¹⁾. Das Gemisch der Cetylene sott bei 15 mm bei 154-157°, $d_{20} = 0,772$. Jodzahl 110 statt 113.

100 g dieses Cetyलगemisches wurden wie üblich ozonisiert und zu Säuren aufgespalten.

76 g des Säuregemisches von der Säurezahl 324 wurden bei 2 mm mit Hilfe einer kleinen Raschigkolonne rektifizierend destilliert. Siedebeginn 70°.

Fraktion	Gewicht	Säurezahl	nach der Mischungsregel berechnet	insgesamt	Ausbeute in g Molekulargew. der Säure
70-80°	2,5 g	515	1,22 g C5 + 1,28 g C6	4,66 g C6	40,2
80-90°	4,0 g	475	3,38 g C6 + 0,62 g C7	5,81 g C7	44,0
90-100°	4,65 g	427	4,20 g C7 + 0,45 g C8	6,40 g C8	44,5
100-110°	3,30 g	403	0,99 g C7 + 2,30 g C8	6,98 g C9	44,0
110-120°	4,25 g	384	3,64 g C8 + 0,61 g C9	7,35 g C10	42,5
120-130°	7,20 g	350	6,17 g C9 + 1,03 g C10	7,62 g C11	41,0
130-140°	5,60 g	327	0,20 g C9 + 5,40 g C10	8,94 g C12	44,5
140-150°	7,70 g	304	0,92 g C10 + 6,78 g C11	9,69 g C13	45,0
150-160°	8,80 g	282	0,84 g C11 + 7,96 g C12	10,13 g C14	44,5
160-170°	8,80 g	264	0,98 g C12 + 7,82 g C13	4,5 g C15	18,5
170-178°	12,00 g	248,5	1,87 g C13 + 10,13 g C14		
Rückstand	4,5 g		als C15 gerechnet		

¹¹⁾ Vergl. die ausführlichen Angaben im Laborbericht Nr. 142 Versuchslabor Dr. Asinger

Auch beim Hexadekan entstehen also bei der Sulfochlorierung die verschiedenen theoretisch möglichen Sulfochloride in äquimolarem Verhältnis.

Alkalischmelze des Cetansulfonates

Wie bereits erwähnt, wurde das bei der Extraktion des Cetandrittsulfochlorides mit flüssigem Schwefeldioxyd im Raffinat verbleibende Sulfochlorid mit Natronlauge verseift, die Sulfonatlösung eindampft und getrocknet. 300 g dieses Cetansulfonates wurden mit Hilfe der Ätzalkalischmelze, wie bereits vorher beim Dodekan beschrieben wurde, in Olefine übergeführt. Die Ausbeute hierbei ist nahezu quantitativ. 100 g des so erhaltenen und durch Destillation gereinigten Cetylgemisches wurden durch Ozonisieren und oxydative Aufspaltung der Ozonide in Säuren übergeführt. 66,2 g dieses so erhaltenen Säuregemisches wurden bei 2,5 mm rektifizierend destilliert. Siedebeginn 60°.

Fraktion	Gewicht	Säure- zahl	nach der Mischungsregel berechnet	insgesamt	Ausbeute in g Molekulargew. der Säure
60- 70°	0,6 g	514	0,281 g C5 + 0,319 g C6	3,85 g C6	33
70- 80°	1,7 g	504	0,54 g C5 + 1,16 g C6	4,30 g C7	33
80- 90°	2,87 g	472	2,26 g C6 + 0,61 g C7	5,06 g C8	35
90-100°	2,98 g	433	0,11 g C6 + 2,87 g C7	5,28 g C9	33,5
100-110°	4,90 g	396	0,82 g C7 + 4,08 g C8	5,47 g C10	32
110-120°	4,90 g	361	0,98 g C8 + 3,92 g C9	6,16 g C11	33
120-130°	4,77 g	334	1,36 g C9 + 3,41 g C10	6,65 g C12	33
130-140°	5,74 g	310	2,06 g C10 + 3,68 g C11	7,00 g C13	33
140-150°	5,80 g	289	2,48 g C11 + 3,32 g C12	7,63 g C14	33
150-160°	6,00 g	272	3,33 g C12 + 2,67 g C13	6,60 g C15	27
160-170°	8,67 g	254	4,33 g C13 + 4,33 g C14		
170-180°	9,90 g	236	3,33 g C14 + 6,6 g C15		
Rückstand	4,18		Rückst. war verharzt u. wurde nicht in Rechnung gezogen		

Es ergibt sich das gleiche Bild wie bei allen bisherigen Destillationen.

B.) Chlorierungsprodukt von n-Hexadekan

Hexadekan wurde der direkten Chlorierung unterworfen und die Monochloride wurden durch rektifizierende Destillation mit einer 75 cm langen Raschigkolonne bei 5 mm gewonnen. Die bei 156-158° siedende Fraktion enthielt 12,8 % Chlor.

Sie wurde nach Raffination mit Phosphorpentoxydschwefelsäure nach der Silberstearatmethode dechloriert. Das Cetylgemisch sott bei 15 mm bei 155-157°. $d_{20} = 0,773$. Jodzahl 108.

100 g des Dechlorierungsproduktes wurden, wie üblich, in Carbonsäuren übergeführt. 80 g Säuren wurden bei 2 mm über eine kleine Raschigkolonne rektifizierend destilliert.

Fraktion	Gewicht	Säure- zahl	nach der Mischungsregel berechnet	insgesamt	Ausbeute in g Molekulargew. der Säure
63-73°	1 g	540			
73-83°	5 g	482	5,0 g C6	5 g C6	43
83-95°	4,8 g	430	4,8 g C7	5,47 g C7	42
95-105°	4,7 g	395	0,67 g C7 + 4,03 g C8	5,70 g C8	40
105-115°	4,5 g	367	1,67 g C8 + 2,83 g C9	6,69 g C9	42
115-125°	4,5 g	350	3,86 g C9 + 0,64 g C10	6,94 g C10	40
125-135°	6,5 g	326	4,95 g C10	7,60 g C11	41
135-145°	8,4 g	305	1,35 g C10 + 7,05 g C11	8,45 g C12	42
145-155°	5,8 g	282	0,55 g C11 + 5,25 g C12	8,77 g C13	41
155-165°	11,5 g	267	3,20 g C12 + 7,30 g C13	10,23 g C14	45
165-175°	11,7 g	248	1,47 g C13 + 10,23 g C14	5,2 g C15	23
Rückstand	10,4 g		die Hälfte als C15 gerechnet		

Auch bei der direkten Chlorierung von Cetan bilden sich alle theoretisch möglichen isomeren Monochloride in Äquimolarem Verhältnis.

Zusammenfassung

- 1.) Die bei der Sulfochlorierung von höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffen sich bildenden Monosulfochloride enthalten die Sulfochloridgruppe über die Kohlenwasserstoffkette gleichmäßig verteilt, das heißt, es bilden sich alle theoretisch möglichen isomeren Monosulfochloride in etwa Äquimolarem Verhältnis. Nur das endständige Sulfochlorid, welches durch Substitution eines Wasserstoffatoms in der CH₃-Gruppe entstanden ist, bildet sich in geringerer Ausbeute.

- 2.) Die gleichen Verhältnisse liegen auch bei der direkten Chlorierung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen vor.
- 3.) Die Regel von Hass und Weber, die, wie wir früher fanden, auf die Bildung der isomeren Monosulfochloride bei der Sulfochlorierung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe anwendbar ist, besteht auch bei den höhermolekularen Kohlenwasserstoffen zu recht.
- 4.) Die durch alkalische Verseifung der Sulfochloride entstehenden Mono-sulfonate vom Typus des Mesapon N sind also Gemische aller theoretisch möglichen Isomeren in äquimolarem Verhältnis.

H. Müller

lu.

Ø Herrn Dir. Dr. v. Staden
Organ. Abt.
AWP
HBS 3 x
Versuchslabor. *H. Müller*

3424-22

30/4.02

220000572

Dr. Asinger, Dr. Ebeneder

Sulfochlorierung von Isobutan

Abschlussbericht.

220000573

Versuchslaboratorium
B. 140 *h*

Leuna Werke, den 10.10.1941

Dr. Asinger, Dr. Ebeneder

Sulfochlorierung von Isobutan

Abschlußbericht über die Arbeiten zur Sulfochlorierung
gasförmiger Kohlenwasserstoffe

Wa.

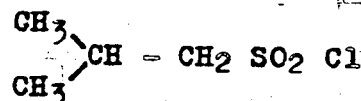
Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>I. Allgemeiner Teil</u>	
Einleitung	2
Die Monosulfochlorierungsprodukte des Isobutans	2
Die Disulfochlorierungsprodukte des Isobutans	3
Die Chlorsulfochloride des Isobutans	4
Zusammenfassende Darstellung der Einzelbeobachtungen bei der Sulfochlorierung von gasförmigen Kohlenwasser- stoffen	7
Tabelle mit physikalischen Eigenschaften und Schmelz- punkten charakteristischer Derivate, der bei der Sul- fochlorierung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen un- ter den verschiedenen Bedingungen erhältlichen Mono- bezw. Disulfochloride	9 u. 10
<u>II. Praktischer Teil</u>	
Synthetische Herstellung des primären Isobutansulfo- chlorides	11
a.) Primäres Isobutylbromid	11
b.) Primäres Isobutylrhodanid	11
Synthetische Herstellung des tertiären Butansulfo- chlorides	12
Isobutylisothioharnstoffhydrobromid - tertiäres Butyl- mercaptan	12
Weitersulfochlorierung des Propan-1-sulfochlorides zum Trimethyldisulfochlorid	13
Versuch der Weitersulfochlorierung des primären Iso- butansulfochlorides zum Disulfochlorid	13
<u>III. Zusammenfassung</u>	14

Über die Konstitution und die prozentuale Verteilung der bei der Sulfochlorierung von Isobutan entstehenden Produkte

Zum Abschluß unserer Arbeiten über die Konstitution der bei der Sulfochlorierung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe wie Methan, Äthan, Propan, n- und i-Butan entstehenden Produkte untersuchten wir das Isobutan. Dieses wurde in der gleichen Weise der Sulfochlorierungsreaktion unterworfen und die Sulfochlorierungsprodukte wurden in der gleichen Weise aufgearbeitet, wie bereits bei den anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffen ausführlich beschrieben wurde¹⁾.

Unter allen diesen Kohlenwasserstoffen nimmt das Isobutan bei der Sulfochlorierung insofern eine Sonderstellung ein, als es nur ein einziges Monosulfochlorid, nämlich das primäre Isobutansulfochlorid bildet.



Das tertiäre Butansulfochlorid, welches sich nach der Regel von Hass im Gemisch mit dem primären Isobutansulfochlorid im Verhältnis primär zu tertiär wie 67 % zu 33 % bilden sollte, konnte nicht aufgefunden werden.

Da sich die Chlorierungsregel von Hass, wie wir früher fanden, streng auf die Sulfochlorierung von Propan und n-Butan anwenden läßt²⁾, liegt hier ein typischer Fall von sterischer Hinderung vor. Während die Chlorierung noch glatt am tertiären Wasserstoffatom verläuft, ist die Sulfochlorierung durch das verhältnismäßig sehr viel größere Radikolvolumen der Sulfochloridgruppe, im Gegensatz zum kleinen Atomvolumen des Chlors, räumlich behindert.

Wie bei allen derartigen Fällen läßt sich auch das tertiäre Butansulfochlorid auf Umwegen gewinnen. Seine Eigenschaften konnten studiert und Derivate desselben hergestellt werden.

Bei der rektifizierenden Destillation des nach dem Abdestillieren des Tetras hinterbleibenden Reaktionsproduktes von der Sulfochlorierung des Isobutans unter den Bedingungen der Monosulfochloridbildung, geht die Hauptfraktion bei 60-64° bei 3,5 mm über.

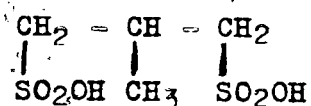
Sie wird in einer Ausbeute von 75 % d.Th., berechnet auf die gebildeten schwefelhaltigen Verbindungen, erhalten und stellt ein i-Butanmonosulfochlorid dar.

¹⁾ Vergl. Laborbericht Nr. 125, Versuchslabor Mai 1940. Dr. Asinger, Dr. Schmidt, Dr. Ebeneder
Vergl. Laborbericht Nr. 134, Versuchslabor Januar 1941. Dr. Asinger, Dr. Ebeneder, Dr. Böck
Vergl. Laborbericht Nr. 127, Versuchslabor August 1940. Dr. Smeykal, Dr. Wolf, Dr. Böck

²⁾ Eine ausführliche Darstellung findet sich im Laborbericht Nr. 134 vom Januar 1941. Versuchslabor. Dr. Asinger, Dr. Ebeneder, Dr. Böck

Der Rückstand bei der Vakuumdestillation besteht in der Hauptsache aus einem Gemisch von Chlorbutansulfochloriden. Dieser hohe Prozentsatz (25 %) an Chlorsulfochloriden, der bei der Sulfochlorierung von Isobutan gebildet wird, ist bemerkenswert, da er beim Propan, bzw. n-Butan nur etwa 10 % beträgt¹⁾.

Ein Disulfochlorid wurde unter den Sulfochlorierungsprodukten des Isobutans bisher nicht aufgefunden. Hingegen scheiden sich beim langsamen Abkühlen des obigen Rückstandes auf 0°, durch mehrere Stunden unter Rühren, etwa 6 Gewichtsprozent eines festen Körpers ab, der bei 176° unter Zersetzung schmilzt, sich aus viel Benzol kristallisieren läßt und der Analyse nach eine noch unreine Butandisulfosäure von bisher unbekannter Stellung der Sulfogruppen darstellt. Wahrscheinlich handelt es sich um die 2 Methyl-Propandisulfosäure 1,3.



Analyse: Säurezahl berechnet 515 gefunden 550

C	"	22,0 %	23,1 %
H	"	4,59%	4,2 %
S	"	29,40%	31,5 %
O	"	44,0 %	42,0 %
Cl	"	0,00%	0,00%

Die Tatsache der Chlorfreiheit des Produktes ist bemerkenswert. Die Bildungsweise der freien Disulfosäure konnte bis jetzt noch nicht aufgeklärt werden!

Da ein Disulfochlorid nicht aufgefunden wurde, versuchten wir durch weitere Sulfochlorierung des primären Isobutansulfochlorides in Tetralösung die Disulfochloridbildung zu erzwingen. Zuerst studierten wir am Beispiel des Propan-1-sulfochlorides die Sulfochlorierung zum Trimethylenendisulfochlorid, welche in 33 %iger Ausbeute das gewünschte Produkt liefert, während etwa 67 % Chlorpropansulfochloride entstehen.

Primäres Isobutansulfochlorid ergab dagegen nur ein Chlorsulfochloridgemisch, ohne daß daraus auch nur geringe Mengen eines Disulfochlorides hätten isoliert werden können.

Daneben entstanden 15 % hochchlorierte schwefelfreie Produkte, die ihre Entstehung wahrscheinlich einer Verdrängung der Sulfochloridgruppe durch das Chlor und Weiterchlorierung verdanken.

Die technische Monosulfochloridfraction wurde nochmals einer rektifizierenden Destillation unterworfen und in 90 %iger Ausbeute ein Produkt vom Kp 10 mm 81-82° erhalten.

Das N-Cyclohexylsulfamid schmilzt ohne Kristallisation bei 45°. Durch Molekulardestillation konnten in 99 %iger Ausbeute farblose Kristalle vom Fp 45° erhalten werden. Da der Schmelzpunkt in beiden Fällen sehr scharf war, lag die Vermutung nahe, daß es sich um ein einheitliches reines Präparat handelte.

Tatsächlich schmilzt das N-Cyclohexylsulfamid des auf synthetischem Wege hergestellten primären Isobutansulfochlorides ebenfalls bei 45° (Kristallisation aus Petroläther bei -10 bis -20°) und ein Mischschmelzpunkt bei der Substanzen gab keine Depression. Andererseits trat beim Zusammenmischen des bei 45° schmelzenden N-Cyclohexylsulfamids mit dem bei 61,5° schmelzenden N-Cyclohexylsulfamid des ebenfalls auf synthetischem Wege hergestellten tertiären Butylsulfochlorides sofort Verflüssigung ein.

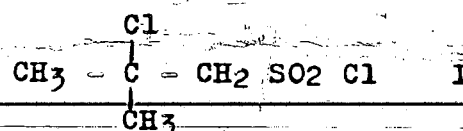
Demnach ist das bei der Sulfochlorierung von Isobutan erhältliche Mono-sulfochlorid ein einheitliches reines Produkt und zwar primäres Isobutansulfochlorid frei von dem isomeren tertiären Butansulfochlorid.

Das Gemisch der Monochlorbutansulfochloride, welches, wie bereits erwähnt, in einer beträchtlich besseren Ausbeute als bei der Sulfochlorierung des Propans oder n-Butans entsteht, wurde nach Abtrennung der 2 Methyl-Propandisulfosäure 1,3 einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei der Destillation tritt, trotz Anwendung niederen Druckes, Abspaltung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd und teilweise Verharzung ein. Bei 1,6 mm lassen sich bei 85° nur etwa 50 % des Monochlorsulfochloridgemisches destillieren. Die fehlenden 50 % gingen durch Zersetzung und Verharzung verloren (Bildung eines asphaltartigen Rückstandes).

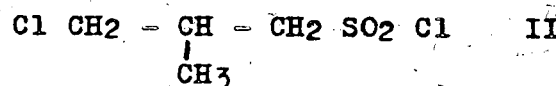
Das Destillat zeigte folgende Analyse:

hydr. Chlor gef.	17,6 %	berechnet für Chlorbutansulfochlorid	18,6 %
Gesamtchlor	35,2 %	"	37,2 %

Vermutlich besteht das bei der Sulfochlorierung von Isobutan entstehende Monochlorsulfochlorid aus einem Gemisch von 2 Methyl, 2 Chlorpropansulfochlorid 1



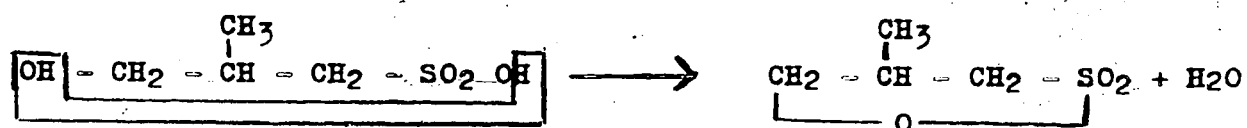
und 3 Chlor, 2 Methylpropansulfochlorid 1,



Produkte, die in der Hauptsache durch nachträgliche Chlorierung des ja allein entstehenden primären Isobutansulfochlorides gebildet worden sind. Nimmt man an, daß bei der Chlorierung des primären Isobutansulfochlorides wieder die Hasssche Regel gültig ist, so müßten 57,5 % der Verbindung II und 42,5 % der Verbindung I entstehen.

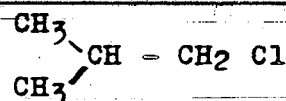
Die Verbindung I ist wahrscheinlich thermisch sehr unbeständig und zerfällt unter Chlorwasserstoffabspaltung in Isobutylensulfochlorid, welches der Polymerisation unterliegt und verharzt³⁾.

³⁾ Tert. Butyljodid zerfällt bekanntlich beim Auftropfen auf kochendes Wasser glatt in Jodwasserstoff und reinstes Isobutylene. Durch die benachbarte Sulfochloridgruppe ist das tertiäre Chloratom sehr stark negativiert und reagiert dann ebenso leicht wie Jod unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Die Temperatur im Destillationskolben beträgt immerhin über 100°.

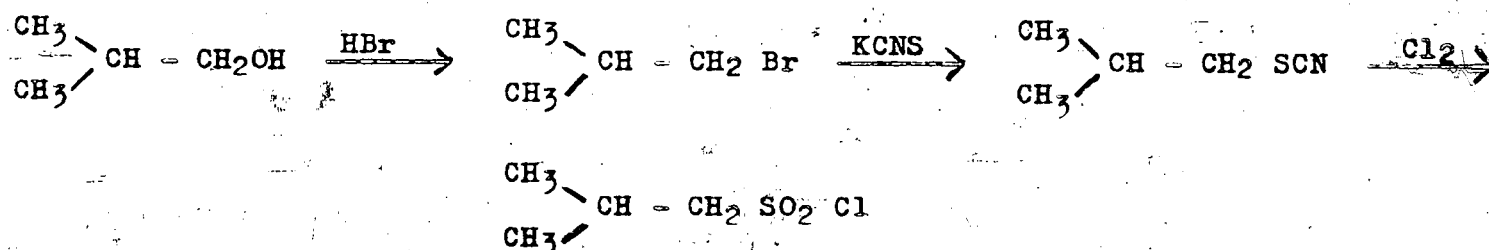
$$\text{Cl-CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl} \xrightarrow{2 \text{ H}_2\text{O}} \text{OH-CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OH} + 2 \text{ HCl}$$


Analyse: Schwefel gefunden 22,9 % berechnet 23,5 %
 Verseifungszahl gefunden 425 berechnet 412

Beim primären Isobutylchlorid



Die rein präparative Herstellung des primären Isobutansulfochlorides wurde auf folgendem bisher noch nicht beschriftetem Wege durchgeführt

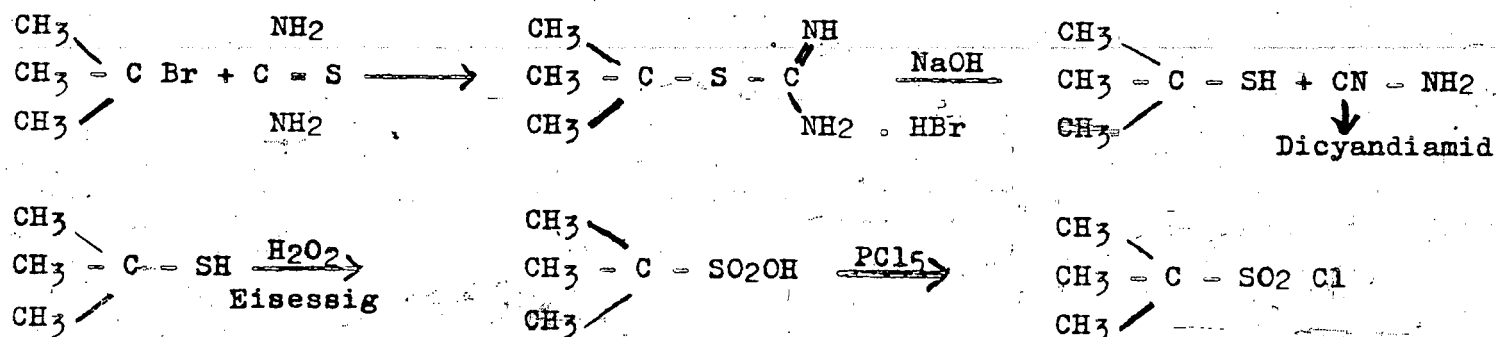


Das tertiäre Butansulfochlorid konnte aber weder nach der Rhodanidmethode, noch nach der Thioharnstoffmethode hergestellt werden⁵⁾.

Wir versuchten, das gewünschte tertiäre Butylsulfochlorid nach der Rhodanidmethode darzustellen. Auch hier erhält man bei der Behandlung des Rhodanides mit Chlor Schwefelsäure neben unbekannten Reaktionsprodukten.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{Br} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{K CNS} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{N} = \text{C} = \text{S} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

~~Der von uns eingeschlagene Weg zur Herstellung des tertiären Butylsulfochlorides ist durch folgendes Formelbild gekennzeichnet~~



8) J. Amer. chem. Soc. 24, 683 (1902)

Das tertiäre Butylmerkaptan wurde von Backer und Dijkstra⁹⁾ nach einem von Arndt¹⁰⁾ angegebenen und von den Autoren verbesserten Verfahren aus dem Umsetzungsprodukt von tert. Butylbromid mit Thioharnstoff durch Einwirkung von Lauge gewonnen. Durch Oxydation mit Perhydrol in Eisessiglösung gewannen daraus Backer und Stedefouden¹¹⁾ die tert. Butylsulfosäure. Diese, bezw. ihr Natriumsalz wurden von uns durch Umsetzung mit Phosphor-pentachlorid in das bisher unbekannte tert. Butylsulfochlorid umgewandelt.

Die Untersuchung der Sulfochlorierungsprodukte der unter Normalbedingungen gasförmigen Kohlenwasserstoffe ist hiermit abgeschlossen.

Aus all den Einzelbeobachtungen lassen sich nun folgende Regeln bezw. Gesetzmäßigkeiten ableiten.

Die Sulfochlorierung liefert je nach dem Volumenverhältnis, in dem die reagierenden Gase (K.W. : SO₂ : Cl₂) zueinander stehen, entweder weitgehend Monosulfochlorierungsprodukte oder Disulfochlorierungsprodukte. Eine Ausnahme bilden dabei Methan, Äthan und zum Teil auch Isobutan. Methan läßt sich unter den üblichen Arbeitsbedingungen in Tetralösung kaum zur Reaktion bringen, da seine Löslichkeit sehr gering ist. Erst bei etwa 8 Atm. ist seine Löslichkeit in Tetra gleich der von Äthan bei Normalverhältnissen. Mit steigender C Zahl nimmt die Löslichkeit der gasförmigen Kohlenwasserstoffe in Tetra bei Zimmertemperatur zu.

1 Liter Tetrachlorkohlenstoff löst bei 30° und 760 mm¹²⁾:

Methan	600 ccm bei 8 Atm. etwa 5400 ccm
Äthan	4 400 "
Propan	16 000 "
Butane	90 000 "

Dementsprechend gehen auch von dem eingeleiteten Chlor immer steigendere Mengen in schwefelhaltige Verbindungen über.

% vom eingeleiteten Chlor gehen in schwefelhaltige Verbindungen über

bei Methan unter Atmosphärendruck	etwa 5 %
" Methan unter 8 Atü	" 30 %
" Äthan	" 80 %
" Propan	" 88 %
" Butane	" 93 %

Der Rest geht in Alkylchloride über oder verloren.

9) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51, 282-93 (1932)

10) B. 54, 2236 (1921)

11) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 52, 437-53 (1933)

12) Die Werte verdanken wir Herrn Dr. Böck

Methan bildet kein Disulfochlorierungsprodukt. Beim Äthan ist die Ausbeute an Disulfochlorid, auch unter den Bedingungen der Disulfochloridbildung nicht höher als etwa 0,5-1 % der gebildeten schwefelhaltigen Verbindungen. Dies ist überhaupt der einzige Fall, bei dem bei der Sulfochlorierung 2 Sulfochloridgruppen in 1,2-Stellung treten. Sonst tritt bei allen anderen höheren Kohlenwasserstoffen keine 1,2-Disubstitution ein. Beim Isobutan ist aus sterischen Gründen die Bildung eines tertiären Sulfochlorides quantitativ behindert, so daß nur ein einziges Sulfochlorid gebildet wird. Man hat es also dadurch in der Hand, ein völlig einheitliches primäres Sulfochlorid mit 4 C-Atomen leicht und in guten Ausbeuten zu erhalten. Dieses Ergebnis ist auch im Hinblick auf die Sulfochlorierung von verzweigten, höhermolekularen Kohlenwasserstoffen von Interesse, da dadurch die früher vorherrschende Meinung, daß die Sulfochlorierung bevorzugt am tertiären Kohlenstoffatom angreifen würde, widerlegt ist. Hingegen dürfte dieses bevorzugt der Kettenchlorierung unterliegen.

Für das Verhältnis der isomeren Monosulfochlorierungsprodukte beim Propan und n-Butan ist die Regel von Hass, die für die Produkte der direkten Chlorierung aufgestellt wurde, voll gültig.

Durch das Nichtauftreten von geminalen und 1,2 Disubstitutionsprodukten gestaltet sich die Zusammensetzung der Disulfochlorierungsprodukte außerordentlich viel einfacher als die der Produkte der direkten Chlorierung derselben Kohlenwasserstoffe.

In der nachstehenden Tabelle sind in übersichtlicher Weise die physikalischen Eigenschaften und die Schmelzpunkte charakteristischer Derivate, der bei der Sulfochlorierung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe unter den verschiedenen Bedingungen erhältlichen Mono- bzw. Disulfochloride aufgeführt.

Tabelle siehe nächste Seite.

Praktischer Teil

1810 g des technischen Butanmonosulfochlorides¹³⁾ wurden nochmals einer rektifizierenden Destillation mit einer 75 cm langen 3 teiligen Widmerkolonne unterworfen.

Die bei 15 mm bei 87° übergehende Fraktion (90 % des Ausgangsproduktes) war analysenreines Butanmonosulfochlorid.

Analyse: Chlor gef. 22,6 % berechnet 22,7 %

Schwefel gef. 19,9 % " 20,4 %

Das N-Cyclohexylsulfamid, welches wie üblich hergestellt wurde²⁾, schmolz nach der Molekulardestillation bei 45° scharf.

Analyse: Stickstoff gef. 6,25 % berechnet 6,4 %

Schwefel " 14,85 % " 14,6 %

¹³⁾ Über die Aufarbeitung der Sulfochlorierungsprodukte der gasförmigen Kohlenwasserstoffe, siehe Laborbericht Nr. 125. Versuchslabor. Mai 1940. Dr. Asinger, Dr. Schmidt, Dr. Ebeneder.

Monosulfochlorierung KW:SO ₂ :Cl ₂ =2,5:1,1:1	Methan	Äthan	Propan	n-Butan	i-Butan
% Chlor v. eingeleiteten Chlor, die in schwefel- haltige Verbindungen übergehen	5 % 30 % bei 8 Atm.	80 %	88 %	93 %	95 %
Verhältnis der isomeren Monosulfochloride zuein- ander	100 % reines Produkt	100 % reines Produkt	Propan-1-Sulfochlorid : Propan-2-Sulfochlorid = 50 : 50	Butan-1-Sulfochlorid : Butan-2-Sulfochlorid = 33 : 67	100% reines primäres Isobutansulfochlorid
Ausbeute an Monosulfo- chlorid ber. auf die ge- bildeten schwefelhalti- gen Verbindungen	100 %	88 %	80 %	80 %	75 %
Schmelzpunkt des Sulfamides	90°	60°	Propan-1-Sulfamid 53° Propan-2-Sulfamid 65°	Butan-1-Sulfamid 45° Butan-2-Sulfamid flüssig	2-Methylpropansulf- amid 1 16°
Schmelzpunkt des N-Cyclohexylsulfamides	Sulfanilid Fp 99°	58°	-	N-Cyclohexylbutan-1- sulfamid 71,5°, N-Cy- clohexylbutan-2-sulf- amid 58°	N-Cyclohexyl-2-Methyl- propansulfamid 1 45° N-Cyclohexyltrimethyl- methansulfamid 61,5°
Kp/15 mm	730 mm 161-162	62°	Propan-1-sulfochlorid 78-79° Propan-2-sulfochlorid 74,5°	Butan-1-sulfochlorid 93,5, Butan-2-sulfo- chlorid 85°	2-Methylpropansulfo- chlorid 1 82-83° tert. Butylsulfochlo- rid 80°
d ₂₀	1,480	1,360	Propan-1-sulfochlorid 1,267, Propan-2-sulfo- chlorid 1,270	Butan-1-sulfochlorid 1,226, Butan-2-sulfo- chlorid 1,202	primäres Isobutylsul- fochlorid 1,216
Disulfochloridausbeute unter den Bedingungen d. Monosulfochloridbildung	0 %	0,5-1 %	10 %	13 %	0,0 %
Chlorsulfochloridausbeute unter den Bedingungen der Monosulfochloridbildung	0 %	10 %	10 %	7-10 %	25 %
Davon Monosulfochlorid	0 %	65 %	60 %	55 %	50% 3-Chlor-2-Methyl- propansulfochlorid 1

Disulfochloridbildung KW: $\text{SO}_2:\text{Cl}_2=1:3,5:1,75$	Methan	Äthan	Propan	n-Butan	i-Butan
Ausbeute an Disulfochlorid ber. auf die gebildeten schwefelhaltigen Verbindungen	0 %	1 %	80 %	85-90 %	?
Verhältnis der isomeren Disulfochloride zueinander	-	reines Äthan-1,2-Disulfochlorid	reines Propan 1-3-disulfochlorid	Butan-1-3-disulfochlorid = Butan-1,4-disulfochlorid = 80 : 20	-
Fp der reinen Isomeren	-	90°	48°	Butan 1,3-Disulfochlorid 41°, Butan-1,4-disulfochlorid 83,5°	-
Fp der Disulfamide	-	nicht existenzfähig spaltet SO_2 ab u. bildet Äthensulfamid Fp 87°	173°	Butan-1,4-disulfamid 182°	-
Fp der Disulfanilide	-	nicht existenzfähig spaltet SO_2 ab unter Bildg.v. Äthensulfanilid Fp 69°	130°	Butan-1,3-disulfanilid 169,5°, Butan-1-4-disulfanilid 188,5°	-
Ausbeute an Monosulfochlorid unter den Bedingungen der Disulfochloridbildung	-	-	15 %	8 %	-
Verhältnis der isomeren Monosulfochloride zueinander	-	reines Äthan-monosulfochlorid	Propan-1-sulfochlorid: Propan-2-sulfochlorid = 33 : 67	Butan-1-sulfochlorid: Butan-2-sulfochlorid = 30 : 70	-
Ausbeute an Chlorsulfchloriden unter den Bedingungen der Disulfochloridbildung	-	-	15 %	5 %	-

Der scharfe Schmelzpunkt deutet darauf hin, daß ein sehr reines Präparat vorliegen mußte. Es konnte sich um ein reines primäres i-Butansulfochlorid oder ein reines tertiäres Butansulfochlorid handeln. Schließlich wäre noch die allerdings überraschende Möglichkeit vorhanden gewesen, daß die N-Cyclohexylsulfamide beider Isomeren bei der gleichen Temperatur schmelzen und keine gegenseitige Schmelzpunktniedrigung geben.

Es wurden daher synthetisch beide Sulfochloride und N-Cyclohexylsulfamide dargestellt.

Primäres Isobutansulfochlorid

Primäres Isobutylbromid¹⁴⁾

^{Isobutylalkohol}
Gleiche Volumteile und konz. Bromwasserstoffsäure ($d_{20} = 1,78$) wurden in einem Druckrohr bei 0° mit gasförmigem Bromwasserstoff gesättigt, wobei eine Volumzunahme von etwa 50 % eintrat, und nach dem Zuschmelzen 5 h in einem Wasserbad auf 85° erhitzt. Es bildet sich sehr rasch das Bromid, welches sich als Öl abscheidet. Nach dem Waschen mit $\frac{n}{20}$ Natronlauge wird das Bromid 3 mal mit der 4 fachen Volumenmenge Wassers je 5 h lang geschüttelt, um das durch Umlagerung aus dem primären Bromid entstandene tertiäre Bromid zu hydrolysieren. Das Öl wurde mit Natriumsulfat getrocknet und ohne Destillation weiter verarbeitet, um auch eine spurenweise Umlagerung zu vermeiden. Ausbeute 50 % des eingesetzten Isobutanols.

Primäres Isobutylrhodanid

350 g Bromid (1 Mol), 400 ccm Methanol und 385 g Kaliumrhodanid (1,5 Mole) wurden 12 h unter Rückfluß und Rühren gekocht. Hierauf wurde mit 5 l Wasser verdünnt, mit Kochsalz gesättigt und das ausfallende Öl mit Natriumsulfat getrocknet. Kp 7,4 mm 56°. Ausbeute 60 % der Theorie.

Analyse: Schwefel gefunden 27,65 % berechnet 27,8 %

Stickstoff " 12,5 % " 12,18 %

Brom " 0,0 % " 0,0 %

Primäres Isobutansulfochlorid

80 g Rhodanid wurden in 700 ccm Wasser suspendiert und unter Kühlung mit einem kräftigen Chlorstrom behandelt. Dauer 5 h. Die Temperatur wurde zum Schluß auf 25° gesteigert. Das Öl wurde in Pentan aufgenommen, mit Bisulfitlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Kp 3,4 mm 62,5°. Ausbeute 100 % das sind 91 % der Theorie.

Analyse: Chlor gefunden 22,50 % berechnet 22,70 %

Schwefel " 20,67 % " 20,40 %

¹⁴⁾ Vergl. Michael u. Zeidler A. 393, 104 (1912)
Brunel B. 44, 1003 (1911)

Das primäre N-Cyclohexylisobutansulfamid wurde aus Petroläther bei -10 bis -20° kristallisiert. Es schmolz bei 45°.

Analyse: Stickstoff gefunden 6,20 % berechnet 6,44 %
 Schwefel " 15,0 % " 14,70 %

Ein Mischschmelzpunkt mit dem aus der Sulfochlorierung von Isobutan erhältlichen N-Cyclohexylsulfamid vom Schmelzpunkt 45° gab keine Depression.

Demnach ist das durch Sulfochlorierung von Isobutan erhältliche Mono-sulfochlorid kein Gemisch, sondern reines isomerenfreies primäres Isobutansulfochlorid.

Um den Beweis endgültig und exakt zu gestalten wurden auch das im Sulfochlorierungsprodukt von Isobutan in Tetralösung nicht nachweisbare tertiäre Butansulfochlorid und sein N-Cyclohexylsulfamid dargestellt.

Tertiäres Butansulfochlorid

Isobutylisothioharnstoffhydrobromid - tertiäres Butylmerkaptan

200 g tertiäres Butylbromid, 112 g Thioharnstoff und 500 ccm Äthanol wurden 6 h unter Rückfluß gekocht. Hierauf wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert, das Isobutylisothioharnstoffhydrobromid (263 g) in der zum freimachen der Base nötigen Menge 10 %iger Natronlauge (59 g NaOH + 530 ccm Wasser) gelöst und das beim Kochen entweichende tertiäre Butylmerkaptan in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen. Zum Schluß wurde 2 n-Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion zugesetzt. Ausbeute an Isobutylmerkaptan 57 g, das sind 50 % der Theorie. Kp 760 mm = 63,3°

Tertiäre Butylsulfosäure

25 g Merkaptan wurden in 130 ccm Eisessig gelöst und 125 g Perhydrol (35 g H₂O₂ 100 %ig) langsam zugetropft. Die Reaktion ist exotherm, die Temperatur wurde auf 25° gehalten. Zum Schluß wurde noch 3 Stunden am Wasserbad erhitzt.

Nach Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum hinterbleibt die Sulfosäure als dickes Öl, welches allmählich kristallisiert. Sie wurde in ihr Natriumsalz übergeführt und dieses scharf getrocknet.

Tertiäres Butansulfochlorid

47 g Natriumsalz der Sulfosäure wurden mit 120 g Phosphorpentachlorid versetzt. Es tritt unter Erwärmung Verflüssigung ein. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde auf Eis gegossen und das durch Wasser nicht zersetzte Öl mit Pentan extrahiert.

Ausbeute 20 g tertiäres Butylsulfochlorid vom Kp 15 mm 80°

Analyse: Chlor gefunden 22,46 % berechnet 22,7 %
 Schwefel " 20,70 % " 20,40 %

Das tertiäre N-Cyclohexylbutansulfamid schmilzt nach Kristallisation aus Petroläther bei 61°. Beim Zusammenmischen der N-Cyclohexylsulfamide aus dem primären Isobutansulfochlorid vom Fp 45° bzw. aus dem tertiären Butansulfochlorid vom Fp 61° tritt sofort Verflüssigung ein.

Dadurch ist der Beweis, daß bei der Sulfochlorierung von Isobutan kein tertiäres Butansulfochlorid entsteht, eindeutig erbracht.

Trimethylendisulfochlorid aus synthetischem Propan-1-sulfochlorid

200 g Propan-1-sulfochlorid wurden in 800 ccm Tetra gelöst und in einer Quarzröhre bei Zimmertemperatur unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht mit der für die Aufnahme einer zweiten Sulfonsäurechloridgruppe nötigen Menge Schwefeldioxyd und Chlor begast. (22 g Chlor und 26 g SO₂ pro Stunde.) Nach 4 stündiger Reaktionsdauer (90 %iger Umsatz) wird kein Chlor mehr aufgenommen. Während der Sulfochlorierung trübt sich die Tetralösung und nach dem Abstellen des Gasstromes scheidet sich eine ölige Schicht am Boden des Gefäßes ab.

Diese Schicht wurde abgetrennt, im zweifachen Volumen Chloroform gelöst. Beim Abkühlen auf -15° schieden sich nach Impfung mit Propan-1,3-disulfochlorid Kristalle desselben reichlich aus. Aus der Mutterlauge wurden nach dem Abkühlen auf -30° nochmals Kristalle erhalten.

Die obere Schicht (Tetralösung aus dem Reaktionsrohr) wurde ohne Chloroformzugabe, auf -15° und dann auf -30° abgekühlt und die anfallenden Kristalle zusammen mit den obigen im Vakuumexsikkator vom Lösungsmittel befreit.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels der aus den beiden Schichten erhaltenen Mutterlaugen erfolgte eine Vakuumdestillation des Rückstandes. Kp 2,1 mm 36-130°. Ausbeute 145 g.

Das Destillat stellt ein Gemisch aus Propanmonosulfochlorid, Chlorpropanmonosulfochlorid und höherchloriertem Sulfochlorid dar.

Analyse: Gesamtchlor 53,3 %, hydrolysierbares Chlor 20,0 %.

Die Gesamtausbeute an Trimethylendisulfochlorid beträgt 115 g, das sind 33 % der Theorie. Schmelzpunkt des Rohproduktes 45°. Ein Mischschmelzpunkt mit reinem Trimethylendisulfochlorid vom Fp 48° gab keine Depression und lag bei 47°.

Weitersulfochlorierung des primären Isobutansulfochlorides

200 g reines primäres Isobutansulfochlorid wurden in der gleichen Weise in Tetralösung einer Sulfochlorierung unterworfen, wie beim Propan-1-sulfochlorid beschrieben wurde. Nachdem etwa 50 % des Chlors eingeleitet waren, wurde dieses nicht mehr aufgenommen. Schichtentrennung trat nicht ein.

Nach dem Abdestillieren des Tetras (Abkühlen der Tetralösung hatte keine Ausscheidung von Kristallen zur Folge) wurde als Rückstand ein viskoses Öl erhalten, welches folgende Analysen zeigte:

14,8 % hydrolysierbares Chlor

53,0 % Gesamtchlor

Nach dem Abgasen bei 1 mm Druck (heißes Wasserbad) während 3 Stunden wurden folgende Analysenzahlen erhalten:

15,1 % hydrolysierbares Chlor

52,8 % Gesamtchlor

Es war also kein Tetra mehr vorhanden. Die Analyse zeigt, daß nur Chlor und kein Schwefel bei der Sulfochlorierung aufgenommen wurde.

Zum Vergleich sind die theoretischen Analysenwerte vom Ausgangsprodukt bzw. der Produkte abgegeben, die sich hätten bilden können.

Isobutan	Gesamtchlor	Äthylchlor (hydr. Chlor)
Monosulfochlorid	22,7	22,7
Chlormonosulfochlorid	37,2	18,6
Dichlormonosulfochlorid	47,3	15,8
Disulfochlorid	27,8	27,8

Die oben gefundenen Analysenwerte stimmen einigermaßen auf ein Dichlormonosulfochlorid. Der hohe Chlorwert läßt den Schluß zu, daß sich noch höherchlorierte Verbindungen des Isobutans im Reaktionsprodukt befinden, da die Abwesenheit von Tetra nachgewiesen wurde. Eine milde Verseifung des Reaktionsproduktes bei Zimmertemperatur mit 10 % Bikarbonatlösung bzw. ein anderes Mal mit 10 % Natronlauge ergab etwa 15 % eines alkalunlöslichen schwefelfreien Rückstandes mit 71-73 % Chlor, welcher stark nach Kampfer roch; $d_{20} = 1,478 - 1,540$. Es handelt sich hier wahrscheinlich um ein hochchloriertes Isobutan mit hohem Siedepunkt, welches seine Entstehung einer Polychlorierung des Isobutansulfochlorides unter schließlicher Verdrängung der Sulfochloridgruppe verdankt.

Zusammenfassung

- 1.) Bei der Sulfochlorierung von Isobutan in Tetrachlorkohlenstofflösung kommt es, gleich unter welchen Bedingungen man arbeitet, ausschließlich zur Bildung nur eines Monosulfochlorides, nämlich des primären Isobutanmonosulfochlorides.
- 2.) Ein Disulfochlorid konnte unter den Sulfochlorierungsprodukten von Isobutan bis jetzt nicht aufgefunden werden.
- 3.) Eine nachträgliche Sulfochlorierung des primären Isobutanmonosulfochlorides in Tetralösung ergab nur ein Chlorsulfochloridgemisch aus dem kein Disulfochlorid isoliert werden konnte.

Ø Herrn Dir. Dr. v. Staden
Organ. Abt.
AWP
H. B. S.

Versuchslabor. Dr. M. M. K. Ral

3424-23

30/4.02

230000588

Dr. Asinier

über eine neue Methode der oxydati-
ven Aufarbeitung von Ozoniden

Versuchslaboratorium
B. 139 *A*

Leuna Werke, den 25.9.1941

230000589

Dr. Asinger

Über eine neue Methode der oxydativen Aufspaltung von Ozoniden

Wa.

Versuchslaboratorium
B. 139 h

Leuna Werke, den 25.9.1941

230000589

Dr. Asinger

Über eine neue Methode der oxydativen Aufspaltung von Ozoniden

Wa.

InhaltsverzeichnisI. Allgemeiner Teil

Seite

Einleitung

2

Möglichkeiten der Gewinnung von Säuren aus Olefinen durch Oxydation

- 1.) Oxydation mit Permanganat in wäßrigem Medium
- 2.) Oxydation mit Permanganat im homogenen System (Acetonlösung)
- 3.) Spaltung der Glykole nach Oriegee
- 4.) Methode von Prevost
- 5.) Die Beckmannsche Umlagerung
- 6.) Die Methode von Jegorow

2

3

3

4

4

4

5

Die Ozonisierung der Olefine

5

- 1.) Die Konstitution der ~~Oxozone~~ Ozonide
- 2.) Die Möglichkeit der Umlagerung während der Ozonisierung

5

5

Die Aufspaltung der Ozonide

- 1.) Verkohung mit Wasser
- 2.) Die oxydative Aufspaltung
- 3.) Die reduktive Aufspaltung
- 4.) Die Bestimmung des Formaldehydes bzw. der Ameisensäure

6

6

7 u. 8

7

9

II. Versuchsteil

9

- 1.) Oxydation eines höhermolekularen Aldehydes zur Säure
- 2.) Spaltung eines Ozonides nach der gebräuchlichen Methode der Nachoxydation mit Wasserstoffsuperoxyd
- 3.) Oxydative Aufspaltung des gleichen Ozonids mit einer alkalischen Silberoxydsuspension
- 4.) Oxydative Aufspaltung des Ozonides eines eindeutigen Dodecylens Δ 1
- 5.) Ozonisierung und oxydative Aufspaltung eines Krackolefines der Ruhrchemie
- 6.) Spaltung des Ölsäureozonides in Pelargonsäure und Azelainsäure

9

10

10

11

11

12

III. Zusammenfassung

12

230000591

I. Allgemeiner Teil

Einleitung

Im Verlauf der Konstitutionsaufklärung der Mepasinsulfochloride¹⁾ standen wir vor der Notwendigkeit, ein Gemisch isomerer Olefine quantitativ in Carbonsäuren überzuführen. Beim Studium der Literatur ergab sich jedoch, daß keine der bisher gebräuchlichen Methoden (Permanganatoxydation, Ozonidspaltung u.s.f.) eindeutig oder quantitativ verläuft, wie dies für die Konstitutionsermittlung von Olefingemischen gefordert werden muß.

Da die Ozonisierung der Olefine unter gewissen Bedingungen quantitativ erfolgt, bis jetzt aber trotz verschiedener Bemühungen, noch keine quantitativ verlaufende Methode zur oxydativen Aufspaltung der Ozonide vorlag, mußte eine solche als Voraussetzung für die obige Konstitutionsarbeit erst ausgearbeitet werden. Die vorliegende Abhandlung gibt eine kurze Literaturübersicht über die bisherigen Methoden zur oxydativen Aufspaltung von Olefinen zu Säuren und beschäftigt sich im einzelnen mit der Aufspaltung von Ozoniden zu Carbonsäuren.

Die nähere Beleuchtung anderer Möglichkeiten zur Gewinnung von Säuren aus Olefinen, z.B. durch die Permanganatoxydation, geschieht auch deshalb, weil in neuester Zeit Leithe und Eder²⁾ die Methode der Ozonisierung als unständig und gefährlich und als eine viel Zeit und Übung erfordernde Maßnahme bezeichnet haben. Später wird jedoch gezeigt werden, daß die von Leithe und Eder durchgeführte Permanganatoxydation abgesehen davon, daß sie keineswegs quantitativ verläuft und daher für unsere Zwecke ausscheidet, etwa das Vierfache an Zeit erfordert.

Zur Festlegung des Ortes der Doppelbindung in einem einheitlichen Olefin z.B. einem Dodecylen $\Delta_{4,5}$ genügt es, einen Teil desselben durch irgendeine Maßnahme zu zwei Säuren zu oxydieren und die beiden Säuren in ihrer Kettenlänge zu identifizieren.

Bei der Dechlorierung der z.B. durch Desulfierung aus den Dodekansulfochloriden erhältlichen Dodecylchloride³⁾, entsteht bei Anwesenheit von allen sechs Isomeren ein Gemisch aus sechs Olefinen. Um die Prozentsätze dieser Olefine genau feststellen zu können, müssen dieselben quantitativ in die Säuren übergeführt werden, was bisher nur mit der neuen Arbeitsweise möglich ist.

1) Vergl. Laborbericht Nr. 141, Versuchslabor., Sept. 1941, Dr. Asinger

2) Laborbericht Nr. 1626 vom 22.10.1940, Ammoniaklabor.-Oppau

3) Vergl. Laborbericht Nr. 141, Versuchslabor. Sept. 1941

Zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung in aliphatischen Verbindungen, die eine Lückenbindung aufweisen, wurden bisher verschiedene Methoden entwickelt. Sie wurden meistens anfänglich zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung in der Ölsäure ausprobiert und später auch zur Konstitutionsaufklärung von Olefinen und Naturstoffen benützt.

Es handelt sich dabei fast ausschließlich um oxydative Vorgänge, die darauf beruhen, daß sich in dem Olefin durch Hinzufügen von Sauerstoff die Doppelbindung an der Äthylenlücke löst, wobei zwei Carbonsäuren entstehen, deren Kombination die Feststellung der ursprünglichen Lage der Doppelbindung gestattet.

Der Chemismus der oxydativen Sprengung einer olefinischen Doppelbindung ist wohl der, daß sich, wie Wagner⁴⁾ gezeigt hat, aus dem Olefin zuerst ein α,β -Glykol bildet, welches hernach einer weiteren Oxydation unter Lösung der C-C-Bindung unterliegt, wobei es zur Bildung von niedermolekularen Carbonsäuren kommt⁵⁾.

Die oxydative Aufspaltung von Olefinen wird gewöhnlich mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumpermanganat (Bayersches Reagens) vorgenommen und geht im Gegensatz zu der von Varentrap⁶⁾ zur Festlegung der Doppelbindung in der Ölsäure zuerst angewendeten Methode der Kalischmelze ohne Verschiebung der Doppelbindung vor sich.

Sie liefert jedoch die Säurebruchstücke nicht in quantitativer Ausbeute, und es treten dabei auch Produkte auf, die durch weitergehenden Angriff des Kaliumpermanganats entstanden sind⁷⁾.

Auf diese Weise konnte z.B. ein Hexen aus Mannit in Essigsäure und Buttersäure übergeführt und so als Hexen $\Delta^{2,3}$ festgelegt werden⁸⁾.

4-Heptylen liefert Capronsäure⁹⁾, 3-Heptylen Valeriansäure¹⁰⁾.

In neuester Zeit wurde diese Oxydationsmethode wieder von Scharschmidt und Thiele zur Gewinnung von Fettsäuren aus höhermolekularen Olefinen angewendet¹¹⁾.

Grün, Ulbrich und Krcil¹²⁾ führten die Permanganatoxydation der Olefine im homogenen System, nämlich in Acetonlösung durch. Diese Methode wurde wieder in allerletzter Zeit von Leithe u. Eder zur Bestimmung des Ortes der Doppelbindung im Krackolefin angewendet²⁾.

4) B. 21, 1230, 3359 (1888); vergl. auch Edmed. Jour. chem. Soc. London 73, 627 (1898). Der Autor konnte Dioxystearinsäure bei der Oxydation von Ölsäure mit Kaliumpermanganat fassen.

5) Zeidler A 197, 243 (1878)

6) A. 35, 195 (1840) vergl. ferner Fittig B. 27, 2676

7) Przewalski J. pr. Chemie 88, 495 (1911) C 1911. II. 1914 gibt an, daß beim Kochen von z.B. Önanthsäure mit 1%iger Permanganatlösung, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure entstehen.

8) Hecht, B. 11, 1152 (1878)

9) C 1909. II. 794

10) Schorlemmer u. Thomsen, A. 217, 151 (1882)

11) B. 53, 2128 (1920)

12) Z. angew. Chem. 39, 421 (1926) siehe besonders Seite 425.

Leithe und Eder verfahren dabei folgendermaßen: 10 g Olefin werden in 500 cm gereinigtem reinstem kaliumpermanganatbeständigem Azeton gelöst und in diese Lösung bei 20-30° unter Rühren 40 g Kaliumpermanganat in kleinen Portionen im Verlauf von 8 Stunden eingetragen. Das verdampfte Azeton wird von Zeit zu Zeit ergänzt. Wenn alles Permanganat eingetragen ist, wird noch weitere 12 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Hierauf wird die Hauptmenge des Azetons verdampft, der Rückstand mit wäßriger Bisulfitlösung und Schwefelsäure versetzt und das ausgeschiedene Öl mit Äther ausgeschüttelt. Man erhält die Summe aus unverändertem Ausgangsmaterial und Säuren. Hierauf wird mit überschüssiger Kalilauge neutralisiert, mit Äther ausgeschüttelt, die Seifenlösung angesäuert und nochmals ausgeschüttelt. Abgesehen davon, daß dieses Verfahren nicht quantitativ arbeitet, ist es durch Dauer und Manipulationen sowie durch das Herstellen eines reinsten Azetons umständlich und erlaubt nur die Verarbeitung von verhältnismäßig kleinen Mengen Olefins. Die Anwendung desselben dürfte sich wohl nur dort empfehlen, wo kein Ozonisationsapparat vorhanden ist.

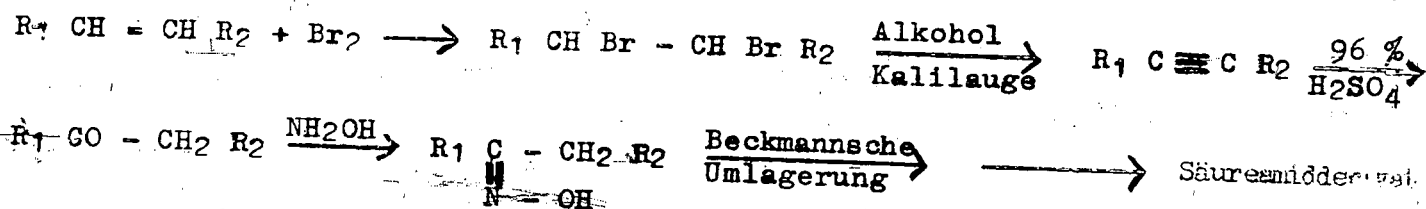
Auch von der Möglichkeit der Hydroxylierung von Olefinen durch Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und Aufspaltung des α,β -Glykols mit Bleitetraacetat nach Criegee wurde Gebrauch gemacht¹³⁾.

In neuester Zeit gestattet die interessante Methode von Prevost¹⁴⁾ die Oxydation von Äthylenbindungen zu α,β -Glykolen, die in Form ihrer Benzoesäureester anfallen, eine weitere Bereicherung dieser Arbeitsrichtung. Sie besteht in der Behandlung des Olefins mit einem Jod-Silberbenzoatkomplex, während der sich ein eigenartiger Reaktionsvorgang vollzieht¹⁵⁾. Nach der Verseifung des Dibenzoats können die α,β -Glykole einer Spaltung unterworfen werden.

Die Aufspaltung der α,β -Glykole nach Criegee kann nach neueren Arbeiten einfacher dadurch bewerkstelligt werden, daß man das dazu nötige Bleitetraacetat nicht für sich herstellt, sondern im Reaktionsgemisch durch Zufügen von Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Mennige direkt herstellt¹⁶⁾.

Schließlich bleiben der Vollständigkeit halber noch zwei Methoden zu erwähnen, die auch zur Festlegung des Ortes der olefinischen Doppelbindung herangezogen wurden.

a.) Die Beckmannsche Umlagerung¹⁷⁾ verläuft nach folgendem Schema



13) Scarlan u. Swern. Journ. Amer. chem. Soc. 62, 2305, 2309 (1940) King spaltet m. Perjodsäure 9,10 Dioxystearinsäure fast quantitativ zu Nonylaldehyd u. Aldehydoctylsäure auf. J. Amer. chem. Soc. 60, 1826-28 (1938), vergl. ferner J. Amer. chem. Soc. 61, 3589 (1939), J. Amer. chem. Soc. 62, 450 (1940)

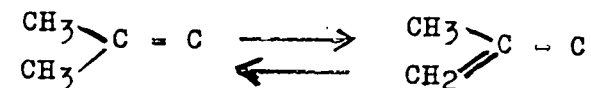
14) C. r. 196, 1129-30 (1933) C. 1937 I. 568

15) Über d. Reaktionsmechanismus. Vergl. C. 1940 II. 1412

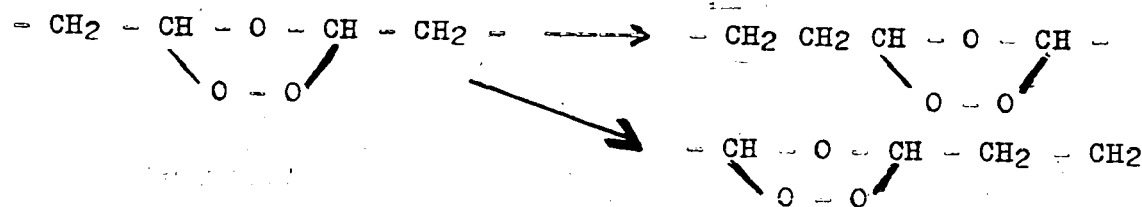
16) Scarlan u. Swern. J. Amer. chem. Soc. 62, 2305, 2309 (1940)

17) Beckmann B. 22, 431; B. 27, 300. Vergl. Farnson u. Werner B. 23, 11, ferner B. 24, 4018; B. 31, 1371; B. 42, 781; B. 44, 1201.

Es handelt sich um die Konfiguration

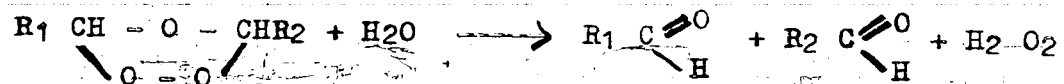


Hingegen steht A. Verley auf dem Standpunkt, daß bei jeder Ozonisierung, allerdings in sehr geringem Maße, eine Verschiebung der Doppelbindung nach beiden Seiten in äquimolarem Verhältnis eintritt²³⁾, was der Autor an Hand der Ölsäureozonisierung festgestellt haben will.



Die Aufspaltung der Ozonide kann auf drei verschiedene Arten durchgeführt werden.

1.) Die Verkochung mit Wasser geht so vor sich, daß sich 2 Mole Aldehyd und 1 Mol Wasserstoffsuperoxyd bilden.



Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt nun auf die Aldehybruchstücke teilweise oxydierend ein, so daß nach dem Verschwinden desselben ein Gemisch von Säuren und Aldehyden vorliegt²⁴⁾.

Um die restlichen Mengen aldehydischer Bestandteile (theoretisch 50% der Bruchstücke) ebenfalls in Säuren überzuführen, müssen Oxydationsmittel angewendet werden.

Sowohl die Zersetzung, als auch die Nachoxydation verlaufen oft unbefriedigend. So sind z.B. die Ozonide höherer Olefine verhältnismäßig stabil und verlangen zur Verkochung oft lange Zeit (Ausbleiben der Wasserstoffsuperoxydreaktion) andererseits verläuft die Nachoxydation der Aldehyde niemals quantitativ. Besonders die höheren Aldehyde der Fettreihe werden selbst von starken Oxydationsmitteln nur schwer oxydiert. Daneben scheint, besonders bei der häufig angewendeten Nachoxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, ein weitergehender Abbau einzutreten. So werden bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf niedermolekulare Aldehyde z.B. Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd u.s.f. beachtliche Mengen Ameisensäure neben Kohlensäure und Oxalsäure gebildet²⁵⁾, und finden sich dann im Verkochungswasser wieder. Da Ameisensäure aber nach der

²³⁾ Verley, Bull. Soc. chem. France 43, 854-57, C. 1928. II. 2001.

²⁴⁾ Der Endpunkt der Ozonidzersetzung durch Kochen mit Wasser ist dann erreicht, wenn keine Reaktion mit Kaliumjodid-Stärkekleister-Papier mehr eintritt.

²⁵⁾ Vergl. Evans u. Adkins. J. Amer. chem. Soc. 41, 1385 (1919); Bio-Zeitschr. 29, 55 (1910) Payne u. Lemon. J. Amer. chem. Soc. 1941, 226-28.

Zersetzungsgleichung der Ozonide nur bei Olefinen $\Delta 1,2$ auftreten kann, führt deren Bestimmung zu falschen Vorstellungen über das Vorhandensein von endständigen Olefinen. H. Scheller²⁶⁾ teilt z.B. in neuester Zeit mit, daß man durch Chlorierung von Triakontan $C_{30}H_{62}$ nach dem Abspalten von Chlor⁺) zu Olefinen gelangen kann, die nach der Ozonisation und Verkokung mit Wasserstoffsuperoxydlösung, bis die Wasserstoffsuperoxydreaktion bestehen bleibt, im Verkokungswasser 23 % Ameisensäure enthalten. Der Autor schließt daraus, daß also 23 % des vorhandenen Chlors endständig gewesen sein müßten und gibt außerdem an, daß Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure im Verkokungswasser nicht nachgewiesen werden konnten. Da einerseits nicht anzunehmen ist, daß das Chlor bei Anwesenheit von 28 Methylgruppen zu 23 % in die beiden Methylgruppen eintritt²⁷⁾, andererseits die Kohlenstoffatome 2,3,4 und 5 überhaupt nicht substituiert werden, darf man wohl annehmen, daß der entstandene Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd zum Teil in Ameisensäure übergeführt worden sind und so zu einer Täuschung Anlaß gegeben haben.

H.D. Dakin²⁸⁾ hat ferner gezeigt, daß auch Fettsäuren durch 3 %iges Wasserstoffsuperoxyd angegriffen werden und zwar wird durch ihn, wie im Organismus, stets die β -Stellung angegriffen, wobei es zur Bildung von β oxy- und später zur Bildung von β Ketosäuren kommt, die die Destillationsanalyse empfindlich stören können.

2.) Die oxydative Aufspaltung der Ozonide führt zu Säuren und beruht darauf, daß man das Ozonid bei Gegenwart überschüssigen Oxydationsmittels verkocht, oder daß man, im speziellen Falle, das Olefin gleich bei Gegenwart eines Oxydationsmittels ozonisiert. Beide Fälle wurden bereits von Harries beschrieben²⁹⁾.

Sie ist in neuester Zeit von H. Düll unter Zuhilfenahme der verschiedenartigsten Oxydationsmittel nochmals eingehend studiert worden³⁰⁾.

Angewandt wurden Chromsäure, Permanganat in saurer und alkalischer Lösung, rote rauchende, konzentrierte und verdünnte Salpetersäure, Carosche Säure, Jod in alkalischer Lösung und Wasserstoffsuperoxyd. Auch die katalytische Oxydation mit Hilfe von Manganhydroxyd, Manganiacetat u.s.f. nach DRP 369 636 oder Palladium auf Bariumsulfat wurde untersucht. Unter allen Methoden waren die Spaltung mit alkalischer Permanganat- oder Hydroperoxydlösung die besten. Beide lieferten jedoch nur etwa 70-80 % der theoretischen Säuremengen.

3.) Die Reduktion der Ozonide, bei der das auftretende Wasserstoffsuperoxyd sozusagen in statu nascendi unschädlich gemacht wird und bei der sich nur Aldehyde bilden sollen, verläuft ebenfalls sehr unbefriedigend. Sie eignet sich mehr zur präparativen Herstellung sonst schwierig zugänglicher

²⁶⁾ B. 72, 1917 (1939)

⁺) Diese Abspaltung erfolgte durch Erhitzen auf 300°.

²⁷⁾ Dabei ist die Tatsache, daß das sekundäre Wasserstoffatom 3,25 mal rascher substituiert wird, als das primäre gar nicht berücksichtigt.

²⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 44, 46 (C 1908 I. 1160, 1259)

²⁹⁾ Vergl. D.R.P. 332 594 (1921)

³⁰⁾ H. Düll. Dissertation Freiburg Breisgau 1933.

Aldehyde z.B. Adipinaldehyd aus Cyclohexenozonid, ist aber für die Zwecke der Konstitutionsermittlung wenig geeignet³¹⁾).

Es blieb also für die Aufspaltung der Ozonide nur Methode 1 oder 2 übrig. Für beide Arbeitsweisen mußte ein Oxydationsmittel gefunden werden, welches es gestattet, die Aldehyde quantitativ in Säuren überzuführen, ohne daß dabei die vorhin genannten Nebenreaktionen auftreten können. Ein solches milde wirkendes, nur die Formylgruppe oxydierendes Oxydationsmittel wurde für den speziellen Zweck im Silberoxyd gefunden. Silberoxyd ist so wohl im Stande, die nach Methode 1 durch Verkochung der Ozonide mit Wasser entstandenen höhermolekularen Aldehyde quantitativ zu Säuren zu oxydieren, als auch das Ozonid oxydativ aufzuspalten. Bei dieser Versuchsdurchführung zeigte es sich, daß das Silberoxyd anscheinend einen katalytischen Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozonides ausübt.

Silberoxyd wurde bereits 1931 von Ponndorf für die argentometrische Bestimmung der Aldehyde, insbesondere von Formaldehyd herangezogen³²⁾ und wurde auch von anderen Forschern für verschiedene milde Oxydationen verwendet.

In vorliegender Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich auch höhermolekulare aliphatische Aldehyde, die nicht wasserlöslich sind, glatt und quantitativ mit Silberoxyd in alkalischem Medium oxydieren lassen. So konnten Undecylaldehyd und Tetradecylaldehyd in quantitativer Ausbeute in die entsprechenden Säuren übergeführt werden. Es konnte aber auch weiter gezeigt werden, daß ein oxydativer Angriff auf die gebildeten Säuren durch das Silberoxyd in alkalischem Medium, selbst bei stundenlangem Kochen, nicht erfolgt. Undecylsäure, bzw. Stearinsäure wurden nach 12 stündigem Kochen mit überschüssigem Silberoxyd unter Rühren in alkalischer Lösung nicht verändert. Ebenso wurden Natriumformiat, Azetat, Propionat und Butyrat nicht angegriffen³³⁾.

Die oxydative Aufspaltung des Ozonides gestaltet sich dann so, daß man diese bei etwa 90° in eine alkalische Suspension von Silberoxyd unter Rühren eintröpfen läßt und hernach nach 2-3 Stunden bei der gleichen Temperatur rührt. Hierauf wird die Seifenlösung mit Salpetersäure angesäuert, wobei das Silber bzw. das noch vorhandene Silberoxyd in Lösung geht. Man erhält auf diese Weise eine klare wäßrige, schwach salpetersaure Silbernitratlösung und darüber eine schwach gelb gefärbte Schicht von wasserunlöslichen Fettsäuren.

Eine Ameisensäurebestimmung im Sauerwasser ist dann nicht mehr möglich, da das Nitration stört.

31) Dies auch aus dem Grunde, weil die Aldehyde einerseits sehr sauerstoffempfindlich sind und andererseits nach der Destillationsanalyse jede einzelne Fraktion für sich durch Derivate identifiziert werden muß, was bei den Säurebruchstücken, die durch oxydative Aufspaltung der Ozonide erhalten werden, leicht durch die Bestimmung der Säurezahl durchgeführt werden kann.

32) B 64, 1913 (1931)

33) Vergl. auch Tollens u. Weber B. 15, 1637 (1882); Behrend u. Dreyer A 416, 215 (1917)

Die wäßrige Silbernitratlösung kann mit Lauge sogleich wieder in Silberoxyd übergeführt werden, welches dann für einen neuen Versuch bereitsteht.

Zweckmäßig wendet man sowohl einen Überschuß an Silberoxyd, als auch an Lauge an. Die auftretenden Silberverluste sind gering.

Auf diese Weise wurden z.B. Dodecylen Δ 1,2 quantitativ in Undecylsäure, Ölsäure quantitativ in Pelargonsäure und Azelainsäure (Heptamethylendikarbonsäure) und noch eine Reihe von Olefinen und Olefingemischen quantitativ in Säuren gespalten. Selbst Cyclohexenozonid, welches bekanntlich ein Gemisch aus Ozonid und Moloxyl (peroxyl) darstellt, konnte mit etwa 70 %iger Ausbeute in Adipinsäure übergeführt werden.

Zur Bestimmung des Formaldehydes bzw. der Ameisensäure geht man folgendermaßen vor.

Eine kleine Substanzmenge, deren Einwaage man nach der zu erwartenden Menge Ameisensäure bemisst³⁴⁾, wird in der 10 fachen Menge Pentan (mit konz. Schwefelsäure gereinigt) gelöst und bei etwa -20° mit Ozon behandelt, bis das austretende Gas aus einer essigsäuren Kaliumjodidlösung Jod freimacht. (Dauer bei einer einigermaßen gut wirkenden Ozonisierungsapparatur 10 Minuten). Nach beendeter Reaktion wird die Pentanlösung unter Rühren bei $40-50^{\circ}$ in eine Aufschlammung von Silberoxyd in 5 %iger Natronlauge so zugetropft, daß das Pentan langsam über einen Luftkühler in einem nach abwärts gerichteten Liebigkühler verdampft, wo es kondensiert wird. Wenn alles Pentan verdampft ist, wird auf den Kolben ein Rückflußkühler aufgesetzt und der Kolben auf $80-90^{\circ}$ erhitzt. Nach 2-3 Stunden wird der Kolbeninhalt in einen Meßkolben umgefüllt und nach dem Absitzen ein aliquoter Teil herauspipettiert. Diesen säuert man mit verdünnter Salzsäure an, filtriert von etwa ausgeschiedenem Chlorsilber ab, neutralisiert wieder und bestimmt die Ameisensäure wie üblich.

II. Versuchsteil

1.) Oxydation eines höhermolekularen Aldehydes zur Säure

17 g ($\frac{1}{10}$ Mol) eines, uns von der Riechstoffabteilung Wo zur Verfügung gestellten, Undecylaldehydes wurden in eine Suspension von 30 g (1,3 Mole) Silberoxyd in 100 ccm 10 %iger Natronlauge langsam unter Rühren eintropfen gelassen. Die Temperatur war vom Beginn bis Ende des Versuches $90-95^{\circ}$. Dauer 3 Stunden. Hierauf wurden tropfenweise 50 g Salpetersäure konz. ($d_{20} = 1,530$) zugefügt. Das Silber und das Silberoxyd gehen in Lösung, und es scheidet sich eine schwach gelb gefärbte, ölige Schicht ab, die nach dem Erkalten in Pentan aufgenommen wird. Die salpetersaure Lösung wird noch 3 mal mit Pentan ausgeschüttelt. Die Pentanlösungen werden vereinigt und 2 mal mit wenig destilliertem Wasser geschüttelt und getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Pentans hinterbleiben 18 g schwach gelb gefärbte Undecylsäure, die fest sind und ohne Kristallisation bei 26° schmelzen (Literaturschmelzpunkt 28°).

³⁴⁾ Zur Bestimmung der Ameisensäure nach Franzen u. Egger (J. prakt. Chemie 83, 323 (1911)) benötigt man für 2 Parallelbestimmungen etwa insgesamt 1 g Ameisensäure.

Ausbeute 97 % d. Theorie, also quantitativ. Säurezahl 297 gefunden; berechnet für Undecylsäure 300. Ein in gleicher Weise durchgeführter Versuch mit Dodecylaldehyd derselben Herkunft hatte dasselbe Ergebnis.

2.) Spaltung eines Olefingemisches durch Ozonisation und Aufarbeitung nach der gebräuchlichen Methode durch Nachoxydation mit Wasserstoffsperoxyd

100 g Dodecylen Kp 15 mm 96-98°; $d_{20} = 0,762$; Jodzahl 150, werden in 600 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 7,5 g Ozon/Stunde behandelt. Dauer 3 Stunden 30 Minuten; berechnet 3 Stunden 50 Minuten.

Nach dem Abgasen des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum bei Zimmertemperatur, bis der sich mit Eis beschlagende Glaskolben wieder normale Temperatur angenommen hat, erhält man 128 g Ozonid. Berechnet 129 g.

Dieses Ozonid wird nun langsam in 1000 ccm heißes Wasser unter Rühren eintropfen gelassen. Nach dem alles eingetragen ist, läßt man 60 ccm Perhydrol einfließen und rührt zur Nachoxydation noch 15 Stunden bei 90-95°. Die Wasserstoffsperoxydreaktion ist dann noch deutlich nachweisbar. Nach dem Erkalten wird das Öl in Pentan aufgenommen; die sauren Anteile werden mit alkoholischer Natronlauge ausgezogen und der Pentanrückstand gewogen. Im Pentan befinden sich 35,8 g nicht saure Bestandteile die der Carbonylzahl und der Dichte nach Aldehyde sind.

Durch abermalige Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd können diese aber nur zu einem geringen Teil wieder in Säuren übergeführt werden.

Die alkoholische Lauge die die Fettsäuren enthält, wird durch Verdampfen des Alkohols von diesem befreit, angesäuert (H_2SO_4 1 : 1) und nach dem Erkalten mit Pentan ausgeschüttelt.

Nach dem Vertreiben des Pentans hinterbleiben 40,5 g Fettsäuren von der Säurezahl 383, berechnet für C_{18} 389.

3.) Oxydative Spaltung desselben Ozonides mit einer alkalischen Silberoxydsuspension

Ein zweiter Ozonisierungsversuch mit dem gleichen Dodecylengemisch unter den gleichen Bedingungen lieferte wieder 127 g Ozonid.

Dieses Ozonid wurde nun innerhalb von einer Stunde in eine Suspension von 280 g Silberoxyd in 500 ccm 10 %iger Natronlauge bei 90-95° unter Rühren eintropfen gelassen. Die Temperatur muß bereits zu Beginn der oxydativen Aufspaltung 90° betragen, da erst bei dieser Temperatur eine rasche Zersetzung des Ozonides eintritt, während sonst eine Anreicherung desselben stattfindet, wodurch es bei Erreichung von 80-90° zu einer plötzlichen Reaktion kommt, die zwar nicht explosionsartig, aber zum Übersäumen der bereits gebildeten Seifenlösung Anlaß gibt. Der Ablauf der Reaktion wurde zeitlich durch Prüfung auf Wasserstoffsperoxyd mit Kaliumjodidstärkepapier bzw. auf freie Aldehyde mit fuchsin-schwefliger Säure verfolgt.

Bereits 5 Minuten nach beendetem Eintragen des Ozonides war keine Wasserstoffsperoxydreaktion mehr wahrzunehmen. Dies deutet darauf hin, daß das Ozonid bereits zersetzt war. Wasserstoffsperoxyd würde ja laufend bei der Ozonidspaltung durch das Wasser entstehen.

Die Aldehydreaktion hingegen war erst 2 Stunden nach dem Eintragen des Ozonids negativ. Dies kommt davon, daß die höhermolekularen Aldehyde im inhomogenen System vom Silberoxyd nicht so rasch oxydiert werden, als wasserlösliche Aldehyde, wie Formaldehyd oder Acetaldehyd, die in 5 Minuten in Säuren übergehen. Hierauf setzt man 400 ccm Salpetersäure langsam unter Rühren

zu, wobei sich das Silberoxyd und das Silber auflösen. Es entsteht eine klare wäßrige salpetersaure Silbernitratlösung auf der oben eine hellgelbe Fettsäureschicht schwimmt. Am Boden des Kolbens befindet sich eine kleine Menge Chlorsilbers, die dadurch gebildet wurde, daß Spuren von Tetrachlorkohlenstoff noch im Ozonid vorhanden waren. Chlorsilber etwa 0,5-1 g. Nach dem Ausschütteln mit Pentan und Ausziehen der Fettsäuren mit alkoholischer Lauge erhält man nach Aufarbeitung der Lauge (Seifenlösung) durch Ansäuern, Ausschütteln mit Pentan und Abdestillieren des Pentans 88,9 g Fettsäuren von der Säurezahl 368 = C₈-C₉. Der Rückstand von der Destillation, der mit alkoholischer Lauge ausgezogenen Pentanlösung, wog 3,5 g, hatte eine Jodzahl von 0,5 und eine Dichte von 0,820/20° d.s. 3,5 % des Ausgangsdodecylengemisches, welches durch Überleiten von Chlordodekan (1) über Aluminiumoxyd bei 250° erhalten wurde. Da dabei, wie später in einem eigenen Bericht gezeigt werden wird, ein etwa äquimolares Gemisch aller 6 möglichen Dodecylene entsteht, läßt sich leicht errechnen, wieviel wasserunlösliche Säuren (von C₆, also Capronsäure an, gerechnet) entstehen werden, und welche mittlere Säurezahl diese aufweisen müssen. Eine äquimolare Mischung der 6 möglichen Dodecylene, die man sich so hergestellt denkt, daß je 1 Mol (168 g) Dodecylen Δ 1,2, Δ 2,3, Δ 3,4 u.s.f. zusammengossen werden, wiegt 6 x 168 g = 1008 g. Aus dem Dodecylen Δ 1,2 wird 1 Mol Undekansäure (186 g) gebildet. Die Ameisensäure wird als wasserlösliche Säure nicht erfaßt. Aus dem Dodecylen Δ 2,3 entsteht Dekansäure (Caprinsäure = 172 g) und Essigsäure, die aber wasserlöslich ist u.s.f. Es werden also aus 1008 g Dodecylengemisch 906 g wasserunlösliche Säuren gebildet. Dabei ist die Valeriansäure als wasserlösliche Säure betrachtet worden, da diese erfahrungsgemäß, wie die Destillation des Säuregemisches erkennen läßt, nur in sehr geringem Prozentsatz bei den wasserunlöslichen Fettsäuren sich vorfindet und hauptsächlich im Sauerwasser bei der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure gefunden wird.

Aus 100 g Dodecylengemisch sollten dann etwa 90 g wasserunlösliche Fettsäuren erhalten werden. Tatsächlich wurden 88,9 g gefunden. Der Wert ist, wenn man die 3,5 g Neutralöl (nicht olefinische Bestandteile) des Ausgangsolefingemisches in Rechnung zieht, dadurch etwas zu hoch, daß geringe Mengen Valeriansäure doch mitbestimmt werden. Aus den obigen Überlegungen errechnet sich die Säurezahl des Fettsäuregemisches zu 364, während 368 gefunden wurde.

4.) Oxydative Aufspaltung eines Ozonides eines eindeutigen Dodecylens Δ 1,2

64 g Dodecylen Δ 1,2 wurden in 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0° ozonisiert. Ausbeute 81 g Ozonid; berechnet 82 g, d.s. 99 % der Theorie.

Das Ozonid wurde bei 90-95° in eine Aufschlammung von 190 g Silberoxyd in 400 ccm 10 %iger Natronlauge eintropfen gelassen. Nach 3 stündigem Nachrühren wurde mit 320 ccm konz. Salpetersäure versetzt und nach Stehen über Nacht von der fest gewordenen Undekansäure (Fp 24°; Lit 28°) abgetrennt. Nach der Aufarbeitung, wie üblich, wurde ein Petrolätherrückstand von 68 g statt 71 g erhalten, d.s. 96 % d. Theorie. Säurezahl 304 statt 301 für Undecylsäure.

5.) Ozonisierung und oxydative Spaltung eines Krackolefins der Ruhrchemie

200 g eines Krackolefins der Ruhrchemie, Fraktion 260-280°, $d_{20} = 0,779$. Molgewicht 212, C Zahl C₁₄-C₁₅, 50 % Olefingehalt, wurde mit 200 ccm Tetra verdünnt und bei 0° ozonisiert.

Das Ozonid 223 g wurde allmählich in 280 g Silberoxyd und 600 ccm 10 %ige Natronlauge gegeben. Temperatur 90° Rühren. Nach der üblichen Aufarbeitung (Aufnehmen des gesamten Oles, nach dem Ansäuern mit 350 g konz. Salpetersäure, in Pentan, Ausziehen der sauren Anteile mit alkoholischer Natronlauge u.s.f.) wurden erhalten:

102 g Fettsäuren mit der Säurezahl 238 C14-C15;
104 g Kohlenwasserstoff $d_{20} = 0,775$.

6.) Spaltung des Ölsäureozonides in Pelargonsäure und Azelainsäure

141 g Ölsäure ($\frac{1}{2}$ Mol) wurden in 800 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0° ozonisiert.

Da das Ölsäureozonid ein dunkles, sehr viskoses Öl ist, läßt es sich nicht gänzlich vom Tetra befreien. Ausbeute daher 195 g statt 165 g.

Das Ozonid wird in eine Suspension von 460 g Silberoxyd in 1000 ccm 10 %iger Natronlauge innerhalb von 2 Stunden eingetropft und hernach noch weitere 4 Stunden bei 95° gerührt. Der Tetrachlorkohlenstoff wird dabei durch Verwendung eines ansteigenden Kühlers zu Beginn des Versuches rasch abdestilliert. In die 90° heiße Lösung der Fettsäuren werden innerhalb einer Stunde 400 ccm konz. Salpetersäure eintropfen gelassen. Nach dem Erkalten wird mit Äther (nicht Petroläther, da die Azelainsäure darin unlöslich ist) ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 169 g Gemisch aus Azelainsäure (Heptamethyldicarbonsäure) und Pelargonsäure (Nonansäure) statt 173 g, d.s. 97 % der Theorie. Säurezahl 470 statt 480. Durch Destillation bei 2 mm erhält man 75 g Pelargonsäure, d.s. 95 % der Theorie. Der Rückstand besteht aus Azelainsäure; Ausbeute 91 g, d.s. 97 % der Theorie.

Vorversuche haben ergeben, daß es unter Umständen möglich ist, die beiden Säuren ohne Vakuumdestillation durch selektive Lösungsmittel, z.B. Pentan bei tieferen Temperaturen, zu trennen.

Die Brauchbarkeit der "Silberoxydmethode" wurde bei der praktischen Anwendung an Beispielen der verschiedensten Olefine und Olefingemische immer wieder unter Beweis gestellt. Die Überführung eines Olefins (etwa 100 g) auf dem beschriebenen Weg in Säuren kann in insgesamt 8 Stunden durchgeführt werden, wenn die Ozonisierungsapparatur 6-7 g Ozon/h liefert.

III. Zusammenfassung

Die bisher gebräuchlichen und in der Literatur beschriebenen Methoden zur Überführung von Olefinen in Carbonsäuren durch oxydative Aufspaltung der Ozonide, verlaufen keineswegs quantitativ und sind zur Bestimmung des Ortes der einzelnen Doppelbindungen in Olefingemischen nicht brauchbar.

Es konnte gezeigt werden, daß eine quantitative oxydative Aufspaltung von Ozoniden ohne Verlauf von Nebenreaktionen möglich ist, wenn man das Ozonid mit einer alkalischen Suspension von Silberoxyd behandelt.

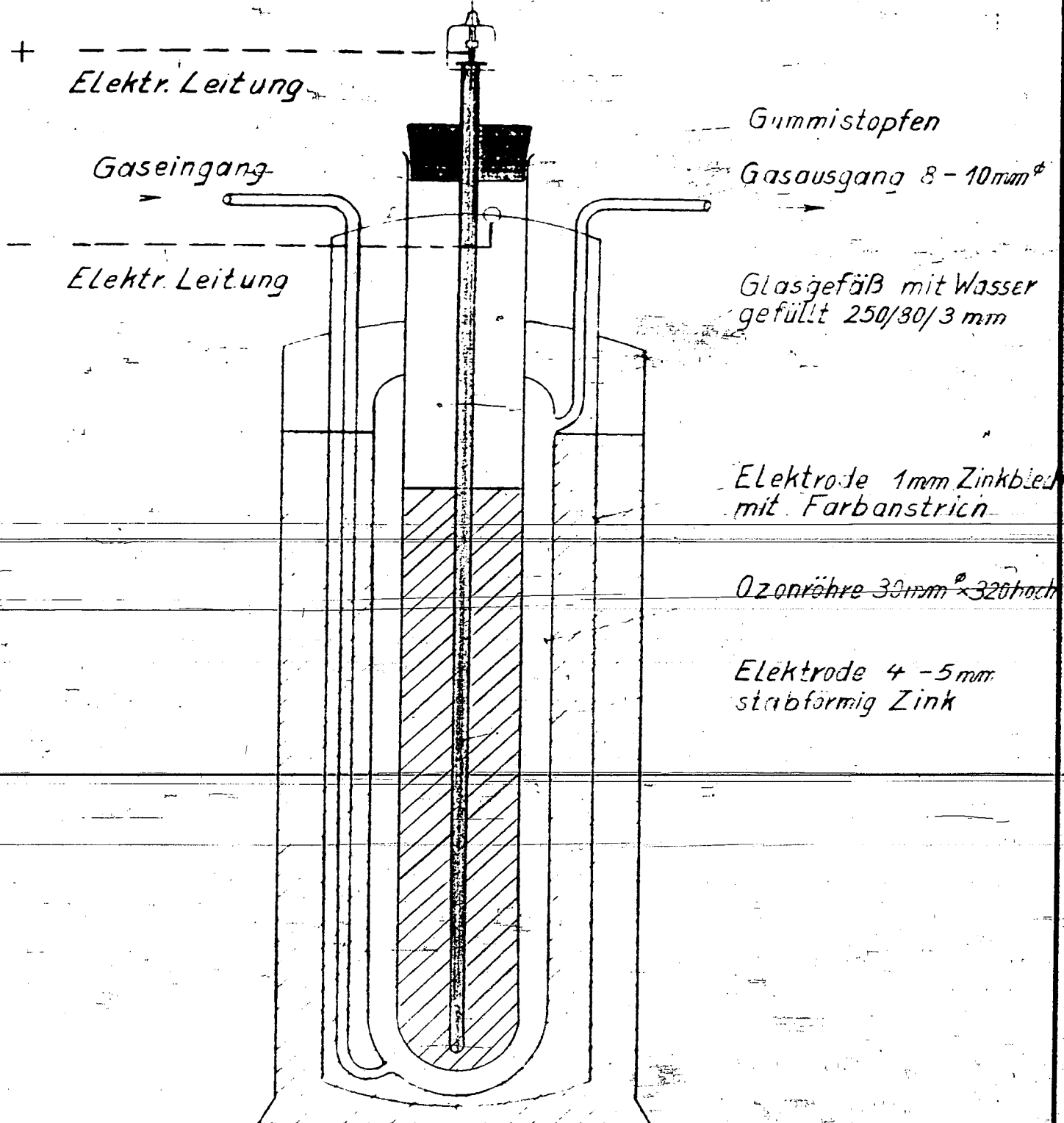
Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet. (O.Z.-Nr. 12 980, I.-Nr. 70 434)

Ø Herrn Dir. Dr. v. Staden
Organ. Abt.
AWP
H. B. S.
Versuchslabor. *J. Jungnickel*

Früger

lin.

230000602

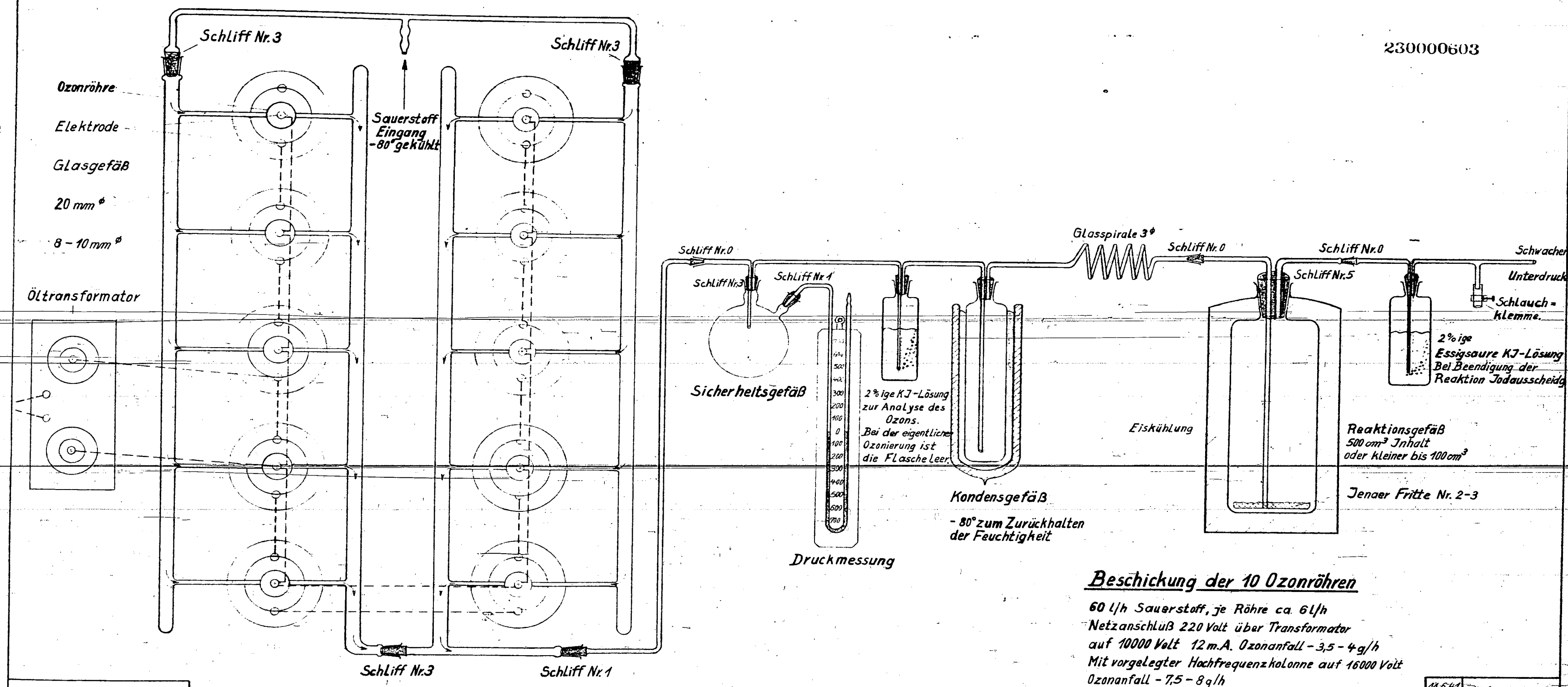


Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

Ozonröhre im Schnitt.

0 / 11 00 / 2

230000603



Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

Ozonapparatur von oben gesehen

Beschickung der 10 Ozonröhren

60 l/h Sauerstoff, je Röhre ca. 6 l/h
 Netzanschluß 220 Volt über Transformator
 auf 10000 Volt 12 m.A. Ozonanfall - 3,5 - 4 g/h
 Mit vorgelegter Hochfrequenzkolonne auf 16000 Volt
 Ozonanfall - 7,5 - 8 g/h

11.6.41
 0/1100/1

240000605

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B.142 i

Leuna Werke, den 12.3.1942

Dr. Asinger

Methode zur Abspaltung von Chlor aus höhermolekularen aliphatischen
Alkylchloriden ohne Verschiebung der Doppelbindung

Verteiler:

Herrn Dir. Dr. v. Staden

Organ. Abtlg.

AWP 2 x

HBS 3 x

Versuchslabor. 3 x Herrn Dr. Smeykal

Ei.

InhaltsverzeichnisI. Allgemeiner Teil

	Seite
<u>Einleitung</u>	1
Bisherige Methoden zur Dechlorierung	1
1. Dechlorierung mittels alkoholischer Kalilauge	1
2. Dechlorierung mittels tertiärer Basen	1
3. Katalytische Dechlorierung	2
4. Erschöpfende Methylierung nach Hoffmann	4
Dechlorierung mittels Silberstearat	5
Durchführung der Dechlorierung	5
Verlauf der Alkalischemelze der Sulfonate	6
Verlauf der Dechlorierung mittels Silberstearat	7

II. Praktischer Teil

<u>n-Dodecylchlorid</u>	9
Dechlorierung über Aluminiumoxyd bei 250°	9
Ozonisierung und Aufspaltung zu Säuren mittels Silberoxyd	9
Rektifizierende Destillation der Säurebruchstücke	10
Dehydratisierung von Dodecylalkohol über Aluminiumoxyd	10
Ozonisierung und Aufspaltung des Ozonids	10
Kalischmelze des n-Dodekansulfonates	11
Bromdodekan	11
Dodekansulfonat	11
Dodecylen Δ 1,2	12
Ozonisierung und oxydative Aufspaltung	12
Die Silberstearatmethode	12
Herstellung von Silberstearat	12
n-Cetylchlorid	12
Esterbildung	12
Ozonisation	13
Debromierung von Dodecylbromid	13
Herstellung von 7-Chlor-Pentadekan	14
Dechlorierung von 7-Chlor-Pentadekan	15
Herstellung von 2-Chlordodekan	16
Dechlorierung von 2-Chlordodekan	16
Zusammenfassung	17

240000607

I. Allgemeiner Teil

Einleitung

Im Verlaufe der Versuche zur Aufklärung der Konstitution der Mepasinsulfochloride, bzw. deren Verseifungsprodukte, der Mepasinsulfonate, standen wir vor der Aufgabe, aus aliphatischen höhermolekularen Alkylchloriden das Chlor unter Bildung der olefinischen Doppelbindung so abzuspalten, daß eine Verschiebung derselben dabei nicht stattfindet.¹⁾

Bisherige Methoden zur Dechlorierung

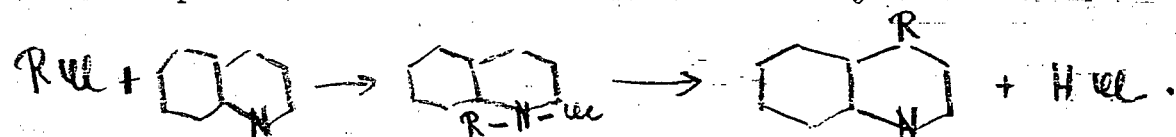
In der Literatur sind verschiedene Methoden angegeben, um aus Alkylchloriden das Chlor praktisch quantitativ abzuspalten. Dabei findet jedoch stets eine Wanderung der neu gebildeten olefinischen Doppelbindung mehr oder weniger weitgehend statt.

1. Dechlorierung mittels alkoholischer Kalilauge

Die klassische Methode der Behandlung von Alkylchloriden mit alkoholischer Kalilauge scheitert, besonders bei den höhermolekularen Alkylchloriden, schon daran, daß es hierbei leicht zur Bildung von Äthern kommt, die ihre Entstehung der Einwirkung von Alkoholat auf das Chloralkyl verdanken. Bei den primären, höhermolekularen Alkylchloriden verläuft diese Umsetzung nahezu quantitativ, wie die Reaktion von n-Dodecylchlorid mit alkoholischem Kali zeigte.

2. Dechlorierung mittels tertiärer Basen

Die Behandlung der höhermolekularen Alkylchloride mit Pyridin, Dimethylanilin, Chinolin oder anderen tertiären Basen, eine Methode, die bei Chlornaphthenen, in der Perhydrophenantrenreihe und bei Terpenen gute Dienste leistet, versagt hier, da die gebildeten quaternären Verbindungen sehr stabil sind und bei höherer Temperatur sich zum Teil in kernalkylierte Produkte umlagern.



Die wissenschaftlichen Arbeiten, die sich mit der Geschwindigkeit der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus niedermolekularen Halogenalkylen, z.B. mit Hilfe tertiärer Basen befassen, bestimmen nur den in der Zeiteinheit frei gewordenen Halogenwasserstoff und kümmern sich nicht um das Schicksal des Alkylrestes.

Es wird übereinstimmend die Feststellung gemacht, daß die Haftfestigkeit z.B. des Chlors von der Art seiner Bindung abhängt und in der Reihenfolge primär, sekundär, tertiär abnimmt.

¹⁾ Vergl. hierzu Laborbericht Nr. 141, Versuchslabor v. 29.10.41, Dr. Asinger

240000608

3. Katalytische Dechlorierung

Die hauptsächlich in der Patentliteratur angegebenen Methoden zur Dechlorierung bestehen im Überleiten des Chloralkyls über Dechlorierungskatalysatoren bei höherer Temperatur. Bei dieser Arbeitsweise, die zwar zu praktisch chlorfreien Produkten führt, tritt jedoch Verschiebung der Doppelbindung über das ganze Molekül derart ein, daß eine etwa äquimolare Verteilung derselben statthat. Diese bisher unbekannte Tatsache konnte am Beispiel des n-Dodecylchlorids gezeigt werden.

Leitet man nämlich n-Dodecyl-1-chlorid bei 250° über Aluminiumoxyd, so erhält man nicht Dodecylen $\Delta^{1,2}$, sondern ein Gemisch aller sechs möglichen Dodecylene in etwa gleichen Verhältnissen. Dies hat seinen Grund wohl darin, daß durch den bei der Dechlorierung freiwerdenden Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumoxyd eine Isomerisierung eingeleitet wird. Das gleiche Gemisch aller 6 isomeren Dodecylene erhält man aber auch, wenn man ein durch direkte Chlorierung von Dodekan erhaltenes Dodekanmonochloridgemisch unter den gleichen Bedingungen wie oben behandelt.

Da aber, wie in einer anderen Arbeit noch näher ausgeführt ist,²⁾ ein solches Produkt bereits ein äquimolares Gemisch aller 6 möglichen Dodecylchloride darstellt, so scheint es, daß beim Überleiten irgend eines der isomeren Dodecylchloride über Aluminiumoxyd bei 250° sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, bei dem dann alle möglichen isomeren Dodecylene in etwa gleichen Verhältnissen vorhanden sind.

Die endgültige Bestätigung dieser Annahme könnte aber erst ein Versuch liefern, bei dem 6-Chlordodekan der obigen Behandlung unterworfen wird.

Eine ganz ähnliche Verschiebung der Doppelbindung tritt ein beim Überleiten von höhermolekularen Alkoholen über das gleiche Aluminiumoxyd. Hier muß zur Erreichung der Dehydratisierung eine beträchtlich höhere Temperatur (400°) angewendet werden, und es entsteht wieder ein etwa äquimolares Gemisch aller 6 möglichen Dodecylene.

Das Gleiche gilt für Hexadecylchlorid⁽¹⁾, Hexadecylchlorid, wie es durch Chlorierung von Hexadekan erhalten wird und Hexadekanol⁽¹⁾.

Die bisher vorherrschende Ansicht, daß man bei der Dehydratisierung von normalen primären höhermolekularen Alkoholen über Aluminiumoxyd zu den endständigen Olefinen gelangt, ist damit als irrtümlich nachgewiesen und richtiggestellt worden, dahingehend, daß ein Gemisch von Olefinen entsteht aus gleichen Anteilen, die sich durch die Lage ihrer Doppelbindung unterscheiden.

Die Tendenz zur Verschiebung der Doppelbindung von endständigen Olefinen, bei Einwirkung von Wärme, in Gegenwart von Katalysatoren, gegebenenfalls bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff, gegen die Mitte des Moleküls, ist also, wenigstens bei den höhermolekularen aliphatischen Olefinen, nicht so zu verstehen, daß im krassen Falle eine quantitative Verschiebung der Lückenbindung ausschließlich gegen die Molekülmitte stattfindet, sondern

²⁾ siehe Laborbericht Nr. 141, Versuchslabor 29.10.1941, Dr. Asinger

240000609

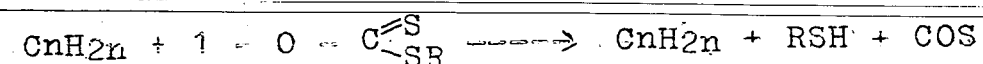
es tritt eine weitgehend äquimolare Verteilung derselben über den ganzen Molekülbereich ein.

In der gleichen Weise scheint es nach den bisherigen Versuchsergebnissen möglich zu sein, dieselbe äquimolare Verteilung der Doppelbindung zu erreichen, wenn man von Olefinen mit innenständiger Lückenbindung, Alkylchloriden mit innenständigem Chlor oder Alkoholen ausgeht, die die OH-Gruppe in der Molekülmitte tragen. Der endgültige experimentelle Beweis steht aber noch aus.

Es scheint eben die Bildung eines bestimmten Olefins, bei Gegenwart von Katalysatoren bzw. Grenzflächen nicht bevorzugt zu sein.

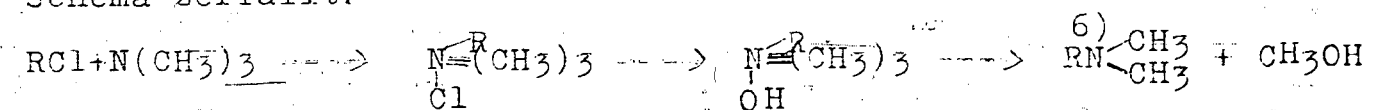
Da auch die Alkohole sich durch die gebräuchliche Dehydratisierungsmethode über Aluminiumoxyd nicht in die dazugehörigen Olefine umwandeln lassen, hätte es keinen Zweck zu versuchen, die Alkylchloride in solche überzuführen.

Tschugaeff 3) hat zwar eine Methode gefunden, um besonders Terpenalkohole ohne Wanderung der Doppelbindung in Olefin überzuführen, was durch trockene Destillation der betreffenden Xanthogensäureester, die sich dabei in Olefine, Thioalkohol und Kohlenoxysulfid zersetzen, durchgeführt werden kann. Die Überführung der höhermolekularen Alkylchloride, besonders der sekundären, in Alkohole, ist jedoch ein noch ungelöstes Problem.



4. Erschöpfende Methylierung nach Hoffmann

Ein Versuch, die Alkylchloride nach der klassischen Methode der erschöpfenden Methylierung von Ammoniak nach Hoffmann, in Olefine überzuführen, eine Methode, die bei niedermolekularen Alkylchloriden und besonders bei naphthenisch 4) gebauten Produkten gute Resultate liefert, scheiterte bei den höhermolekularen Chloralkylen. Diese lassen sich zwar leicht in das quaternäre Ammoniumhydroxyd überführen, welches aber beim Erhitzen nicht Trimethylamin und Wasser abspaltet, sondern, wie bereits v. Braun 5) gefunden hat, in Methanol und N Dimethylalkylamin nach folgendem Schema zerfällt:



3) B. 32. 3332 (1899).

4) Nach dieser Methode synthetisierten seinerzeit Willstätter und Waser aus dem N-Methylgranatonin das Cyclooctatetraen B. 44. 3442 (1911) B. 43. 1180 (1910) A. 377, 221 (1910)

5) v. Braun A. 382. 1 (1911) besonders Seite 9.

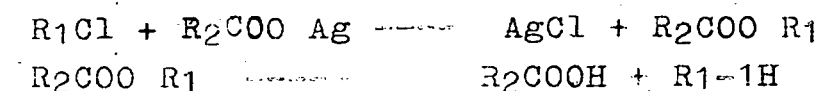
6) Wobei R in unserem Falle den Dodecyl- oder Cetylrest bedeutet.

240000610

Dechlorierung mittels Silberstearat

Zur Erreichung des gesteckten Zieles mußte also eine neue Methode ausgearbeitet werden, die im folgenden kurz beschrieben ist und darin besteht, daß man das Alkylchlorid mit Silberstearat oder Palmitat zum betreffenden Stearinsäure- bzw. Palmitinsäureester, des dem Alkylchlorid zugeordneten Alkohols überführt und den Ester einer Spalt-Destillation unterwirft, wobei Zerfall in Stearin- oder Palmitinsäure und Olefin eintritt. Das Olefin enthält die Doppelbindung an dem Kohlenstoffatom, an dem das Chlor seinen Sitz hatte.

Formelmäßig stellt sich der Reaktionsverlauf wie folgt dar.



Das Verfahren ist bis jetzt nur für jene Alkylchloride erprobt worden, deren Kettenlänge im kapillarchemischen Bereich, also von 12 - 18 C-Atomen liegt. Ob es sich auch für solche unter C₁₂ eignet, ist noch nicht geprüft, und es besteht für unsere Arbeiten auch derzeit kein Interesse dafür.

Durchführung der Dechlorierung

Die Durchführung der "Silberstearatmethode" ist sehr einfach. Man löst das zu dechlorierende Alkylchlorid in einer sehr schmalen, gesättigten, am besten durch Schütteln mit Monohydrat gereinigten Kohlenwasserstofffraktion, deren Siedepunkt entweder beträchtlich oberhalb oder beträchtlich unterhalb des zu erwartenden Olefins liegt, auf. Hierauf trägt man bei 100 - 120° etwas mehr als die berechnete Menge gepulvertes Silberstearat ein, 7) steigert die Temperatur unter Rühren allmählich auf 200° und beläßt bei dieser Temperatur mehrere Stunden. Nach dem Erkalten wird vom Chlorsilber befreit, das Verdünnungsmittel abdestilliert und der Ester so hoch erhitzt, bis Spaltung in Olefin und Säure eintritt.

Bei der Dechlorierung von Cetylchloriden wendet man als Lösungsmittel z.B. eine Undekanfraktion an, während man bei der Dechlorierung von Dodecylchlorid zweckmäßig eine Cetan- oder Oktadekanfraktion verwendet.

Im ersten Fall wird vor der Aufspaltung des Esters das Undekan praktisch vollständig im Vakuum entfernt, während beim Dodecylchlorid das Lösungsmittel bei normalem Druck abdestilliert wird, wobei der hohen Destillationstemperatur bereits teilweise Zersetzung des Esters eintritt.

Es hat sich im Verlauf der weiteren Arbeiten herausgestellt, daß man noch einfacher so arbeitet, daß man das zu dechlorierende Alkylchloridgemisch in benzolischer Lösung mit Silberstearat in einem verbleiten oder versilberten Rührautoklaven auf 200 - 250° erhitzt, hernach das ausgeschiedene Chlorsilber gegebenenfalls unter Zusatz von Bleicherde (Verhinderung des Durchlaufens des kolloidalen Chlorsilbers durch das Filter) filtriert und das Benzol abdestilliert.

7) Das Eintragen des Silberstearats geschieht zweckmäßig i.d. Hitze, weil es sich dabei rasch und leicht im Kohlenwasserstoff-Alkylchloridgemisch löst, während es bei Zimmertemperatur darin zu einer Art Leim aufquillt, der sich allerdings beim Erhitzen löst, bis dahin aber sehr unangenehme Eigenschaften zeigt.

Die Spalt-Destillation wird vorzugsweise unter schwach vermindertem Druck durchgeführt und zwar geht die Aufspaltung umso leichter vor sich, je höhermolekular die Alkoholkomponente ist.

Z.B. Cetylpalmitat = Spalt-Destillation unter 250 - 300 mm Druck
 Tetradecylpalmitat " " 500 " "
 Dodecylpalmitat " " 600 " "

Bei den sekundären Alkylchloriden (das sind im überwiegenden Ausmaße die Produkte der direkten Chlorierung der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe), geht die Aufspaltungsreaktion bedeutend leichter vor sich, so daß man schon nach dem Erhitzen solcher Chloride mit Silberstearat auf 200° teilweise Olefin und Stearinsäure erhält.

Im allgemeinen wird solange destilliert, bis Stearinsäure oder Palmitinsäure mit übergeht. Das gesamte Destillat wird hierauf für sich einer exakten rektifizierenden Destillation unterworfen, was leicht bewerkstelligt werden kann, da der Unterschied im Siedepunkt des Olefins und des Lösungsmittels verhältnismäßig groß gewählt wurde.

Das bei der Spalt-Destillation solcher Ester praktisch keine Verschiebung der Doppelbindung eintritt, konnte experimentell am Beispiel des n-Cetylchlorids und n-Dodecylchlorids bewiesen werden.

Außerdem wurde in letzter Zeit das von Krafft ⁸⁾ durch trockene Destillation von Walrat (Cetylpalmitat) erhaltene Cetylen einwandfrei als reines Hexadecylen $\Delta^{1,2}$ erkannt. ⁹⁾

In gleicher Weise wie auf Alkylchloride kann das Verfahren auf höhermolekulare primäre und sekundäre Alkohole der Fettreihe angewendet werden.

In diesem Falle wird die Stearinsäure mit dem Alkohol erhitzt bis die Veresterung beendet ist und dann der Ester destilliert.

Verlauf der Alkalischmelze von Sulfonaten

Bei der näheren Untersuchung der Produkte der Alkalischmelze von Alkylmonosulfonaten wurde gefunden, daß dabei keine Verschiebung der Doppelbindung eintritt, so daß im speziellen Fall der Sulfonate also auch die Alkalischmelze zur Herstellung der Olefine für die Konstitutionsermittlung herangezogen werden kann.

Die Vorgänge bei der Alkalischmelze der Sulfonate sind nicht zu vergleichen mit denjenigen bei der Alkalischmelze der Ölsäure, bei der bekanntlich eine Verschiebung der Doppelbindung gegen das "saure Ende" des Moleküls unter Ausbildung eines konjugierten Systems stattfindet, da nach Abwurf der Sulfosäuregruppe keine polare Gruppe mehr vorhanden ist, gegen die sich dann die neu entstandene Lückenbindung orientieren könnte.

Anders ist dies wahrscheinlich bei der Alkalischmelze der Disulfonate, bei denen es durch Abspaltung einer Sulfogruppe zuerst zu einem ungesättigten Sulfonat kommt, bei dem dann die Doppelbindung gegen die noch vorhandene Sulfosäuregruppe verschoben wird, so daß

⁸⁾ B. 25 2243 (1892)

⁹⁾ Schoorl, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 57, 719-26 (1938) C38. II. 1935
 Watermann u. van't Spijker u. van Westen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 48, 1103-11 (1929), C1930. I. 503
 Langedijk u. Stedehouder, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 56, 526-28 (1937) C1937. II. 1556

es dann nach Abwurf auch der zweiten Gruppe höchstwahrscheinlich zur Bildung von Dienen kommt, deren beide Lückenbindungen zueinander in Konjugation stehen.

Bei der Alkalischmelze von synthetisch hergestelltem Dodekansulfonat ⁽¹⁾ erhält man Dodecylen 1,2, welches in 98 %iger Ausbeute in Undecylsäure übergeführt werden kann.

Die Methode der Alkalischmelze ist aber nur einseitig auf Sulfonate anwendbar, während die Silberstearatmethode allgemein zur Dechlorierung bzw. Dehalogenierung von höhermolekularen Alkylchloriden geeignet ist.

Verlauf der Dechlorierung mit Silberstearat

Bei der Abspaltung von Chlor nach der Silberstearatmethode oder bei der Alkalischmelze der Monosulfonate entstehen, falls kein endständiges Chlorid bzw. Sulfonat verwendet wurde, immer 2 isomere Olefine und zwar deshalb, weil sich bei der Reaktion das benachbarte Wasserstoffatom sowohl von der einen als von der anderen Seite beteiligen kann.

Bei solchen sekundären Halogeniden, bei denen das das Halogenatom tragende Kohlenstoffatom von 2 Methylgruppen benachbart ist, könnte je nach dem, ob diese wiederum mit einer kleineren oder größeren Alkylgruppe verbunden sind, die Abspaltung von Halogenwasserstoff leichter mit dem einen oder anderen Wasserstoffatom vor sich gehen, zumal bei der umgekehrten Reaktion, nämlich der Addition von Halogenwasserstoff an Olefine, nach der Regel von Wagner-Saytzeff die Anlagerung so vor sich gehen soll, daß das Halogenatom vorzugsweise an jenes C-Atom herantritt, welches mit der kleinsten Alkylgruppe verbunden ist. ¹⁰⁾

In neuerer Zeit haben Lucas u. Moyse bei der Addition von Bromwasserstoff an Penten 2 gefunden, daß im Gegensatz zur Regel von Saytzeff-Wagner und in Übereinstimmung mit der Theorie der Elektronenverschiebung von Lewis, etwa 78 % 3 Brompentan und 22 % 2 Brompentan entstehen. ¹¹⁾

Später stellten jedoch andererseits Scherill und Mitarbeiter ¹²⁾ fest, daß bei der gleichen Addition von HBr an Penten 2 je nach Herkunft desselben (entweder aus 3 Brompentan oder 2 Brompentan mit alkoholischer Kalilauge gewonnen) hauptsächlich 3 Brompentan oder 2 Brompentan gebildet werden, was wiederum mit den von Kharasch und Marker ¹³⁾ gemachten Angaben über die Existenz zweier elektroneniso-merer 2 Pentene im Einklang steht.

Während das Verhältnis der bei der Addition von Bromwasserstoff an Penten 2 erhaltenen Brompentane durch Bestimmung des Brechungsindex ermittelt wurde, stellten Lauer und Stodola ¹⁴⁾ in neuester Zeit auf rein präparativem Wege fest, daß bei der Addition von Bromwasserstoff an Penten 2, gleich welcher Herkunft und gleich unter welchen Bedingungen, immer ein Gemisch aus 2 Brompentan und 3 Brompentan

¹⁰⁾ A. 179, 296, 316 (1875)

¹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1459 (1925) C1925. II. 1266

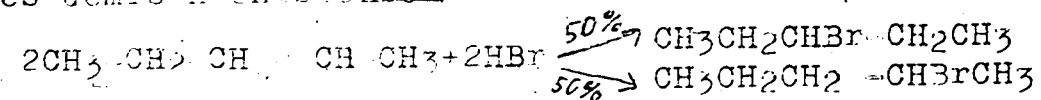
¹²⁾ " " " " 51, 3023 (1929) C1930. I. 192

¹³⁾ " " " " 48, 3130 (1926) C1927. I. 1153

¹⁴⁾ " " " " 56, 1215 (1934)

im Verhältnis 50 : 50 entsteht und daß damit die Regel von Wagner Saytzeff bezw. die Vorstellungen von Lewis und Kharasch und Marker nicht zu Recht bestehen.

Kharasch, Wallnig und Mayo¹⁵⁾ konnten die Ergebnisse von Lauer u. Stodola bestätigen und zeigen, daß auch Peroxyde und andere organische Stoffe bezw. die Reaktionstemperatur, sowie das Lösungsmittel und die Art des Halogenwasserstoffes keinen Einfluß auf die Bildung der isomeren Brompentane ausüben und daß immer ein äquimolares Gemisch entsteht.



Bei der umgekehrten Reaktion, nämlich der Abspaltung von Halogenwasserstoff, treten genau die gleichen Verhältnisse auf.

Hier kommt es, wenn das das Halogenatom tragende Kohlenstoffatom von 2 Methylengruppen benachbart ist, zur Bildung zweier isomerer Olefine, die im Verhältnis 50 : 50, also äquimolar entstehen.

Dies konnte experimentell durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Pentadecylchlorid⁷⁾ bewiesen werden. Hierbei entstehen 2 isomere Pentadecylene, welche bei der oxydativen Aufspaltung nach der Ozonisation Capronsäure, Onanthensäure, Caprylsäure und Pelargonsäure in etwa äquimolarem Verhältnis liefern.

Anders müssen sich hingegen jene Alkylhalogenide verhalten, bei denen das Halogenatom an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, welches auf der einen Seite von einer Methylengruppe auf der anderen Seite von einer Methylgruppe benachbart ist. Hier wird zur Abspaltung bevorzugt das an der Methylgruppe gebundene Wasserstoffatom herangezogen werden.

Es wäre nun möglich, daß bei diesem Vorgang das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten des primären Wasserstoffatoms der Methylgruppe zum sekundären Wasserstoffatom der Methylengruppe ähnlich oder gleich ist, dem z. B. bei der direkten Chlorierung oder Sulfochlorierung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe festgestellt¹⁶⁾.

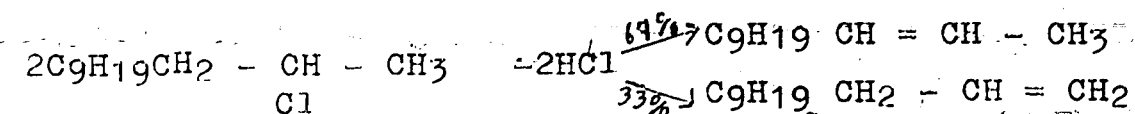
Bei dieser Reaktion wird bekanntlich ein sekundäres Wasserstoffatom einer Methylengruppe 3,25 mal häufiger substituiert als ein primäres Wasserstoffatom einer Methylgruppe.

Wenn nun umgekehrt das gleiche relative Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten bestünde, so müßte bei der Chlorwasserstoffabspaltung das endständige Olefin zu etwa 33 %, das innenständige zu etwa 67 % gebildet werden.

In der Tat konnte bei der Dechlorierung von 2 Chlordodekan mit Hilfe von Silberstearat ein Dodecylengemisch erhalten werden, welches bei der Ozonisation und oxydativen Aufspaltung des Ozonides mit Hilfe von Silberoxyd einmal ein Gemisch aus 31 Mol% Undecylsäure und 69 Mol% Decylsäure und in einem zweiten Versuch ein Gemisch aus 34 Mol% Undecylsäure und 66 Mol% Decylsäure ergab.

15) Journ. Amer. Chem. Soc. 61, 1559 (1939) C1939, II, 2041

16) Vergl. Laborberichte Dr. Asieger, Dr. Ebeneder, Dr. Böck, Nr. 134, Januar 1941



II. Praktischer Teil

n-Dodecylchlorid

750 g Dodecylalkohol wurden in 1200 g Thionylchlorid am Wasserbad unter Rückfluß eintropfen gelassen. Als Katalysator wurden 10 g wasserfreies Chlorzink zugegeben. Nach 40-stündigem Erhitzen wurde das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und das n-Dodecylchlorid bei 25 mm rektifiziert.

Kp 25 mm 150° d/20° = 0,867 Analyse=Chlor gefunden 16,95%
berechnet 17,10 %

Ausbeute an reinem Destillat 650 g d.s. 80 % d. Theorie.

Dechlorierung über Aluminiumoxyd bei 2500¹⁷⁾

635 g n-Dodecylchlorid wurden bei 250° über Aluminiumoxyd (Kontakt Nr. 2707) geleitet. Das Aluminiumoxyd war eine Hoesch-Tonerde, die mit Salpetersäure peptisiert war und auf 600° erhitzt wurde. Das Reaktionsrohr war aus Glas. Kontaktvolumen 180 cc, Kontaktbelastung 1/6. In der Stunde wurden 25 l Stickstoff durch das Reaktionsrohr geleitet und am Ende der Apparatur war eine Tieftkühlung angebracht. Gesamtanfall 532 g d.s. 94 % d. Theorie. Chlorgehalt 0,3 %.

Nach der rektifizierenden Destillation im Vakuum mit einer 75 cm langen Widmerkolonne wurden 500 g Dodecylen vom Kp 15 mm 96 - 98° d/20° = 0,7615 und der Jodzahl 148 (151 Theorie) erhalten. Der Chlorgehalt des Destillates betrug 0,03 %.

Ozonisierung und Aufspaltung zu Säuren mittels Silberoxyd

100 g des obigen Dodecylens wurden in 400 cc trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 7,5 g Ozon pro Stunde begast. Dauer 3 Stunden 30 Minuten.

Der Tetrachlorkohlenstoff wurde im Vakuum abgegast. Wenn das Eis, mit der sich der Kolben beschlägt, zum Schmelzen kommt, bringt man denselben in Wassereis und gast noch 1/2 Stunde ab.

Ausbeute 128 g statt 129 g.

Dieses Ozonid wurde innerhalb einer Stunde in eine Suspension von 280 g Silberoxyd in 500 ccm 10 %iger Natronlauge bei 90° unter Rühren eintropfen gelassen. Hernach wurde noch 3 Stunden gerührt. Die Reaktion ist beendet, wenn Fuchsin-schweiflige Säure nicht mehr rot gefärbt wird.

Hierauf läßt man bei der gleichen Temperatur 400 ccm konz. Salpetersäure langsam zufließen bis alles Silber und Silberoxyd gelöst ist. Nach dem Abkühlen wird die Fettsäureschicht abgetrennt.

17) Dieser Versuch wurde von Herrn Dr. Remhak durchgeführt.

und das Sauerwasser mit Pentan ausgeschüttelt. Die Fettsäuren und die Pentanolösung werden vereinigt und mit alkoholischer Natronlauge von den Säuren befreit. In der Pentanschicht finden sich die nicht sauren Bestandteile. 3,5 g $d/20^\circ = 0,820$ Jodzahl 0,5. (Peroxydreaktion).

Aus der alkoholischen Seifenlösung wird der Alkohol am Wasserbad quantitativ abdestilliert, die wäßrige Lösung angesäuert und mit Pentan ausgeschüttelt. 88,9 g Fettsäuren hinterbleiben nach dem Abdestillieren des mit Natriumsulfat getrockneten Pentans. Säurezahl 368 C8 - C9. 18)

Es wurden insgesamt 108 g Säuren bei 10 mm einer rektifizierenden Destillation mit einer 35 cm langen Raschigkolonne unterworfen. Siedebeginn 67° .

Fraktion	Gewicht	Säurezahl	Nach der Mischungsregel berechnet	Insgesamt	Ausbeute in g Mol.Gew.d.Säure
75-85°	3,8 g	549	3,8 g C5	11,3 g C5	11,1
85-95°	11,5	526	7,5 g C5+4 g C6	14,4 g C6	12,4
95-105°	13,5	471	10,4 g C6+3,1 g C7	16,0 g C7	12,3
105-115°	15,0	425	12,9 g C7+3,1 g C8	18,6 g C8	12,9
115-125°	21,0	380	15,5 g C8+5,5 g C9	19,5 g C9	12,3
125-134°	28,0	340	14,0 g C9+14,0 g C10	19,0 g C10	11,0
134-138°	5,0	325	5 g C10	5 g C11	2,5
Rückstand	5,0	als C11 gerechnet	als C11 gerechnet	-	-

Man sieht aus dem Ergebnis der Destillation, daß beim Überleiten von 1 Chlordodekan über Aluminiumoxyd bei 250° eine Verschiebung der Doppelbindung so eintritt, daß alle 6 möglichen Dodecylene in etwa gleichen Verhältnissen entstehen.

Dasselbe Ergebnis erhält man auch beim Überleiten von n-Cetylchlorid bei 250° über das gleiche Aluminiumoxyd. Auch hier entsteht ein Olefingemisch, welches die acht Cetylene in etwa gleichen Verhältnissen enthält.

Dehydratisierung von Dodecylalkohol bei 400° über Aluminiumoxyd

500 g Dodecylalkohol wurden bei 19 mm über das gleiche Aluminiumoxyd dehydratisiert, welches vorher auch zur Dechlorierung verwendet wurde. Das Anfallsprodukt wurde rektifiziert und sott bei 15 mm bei $95-97^\circ$. Die Jodzahl betrug 153. $d/20^\circ = 0,760$.

Ozonisierung und Aufspaltung des Ozonids mit Silberoxyd

100 g Dodecylene wurden in 400 ccm Tetra gelöst und bei 0° mit 7 g Ozon pro Stunde begast. Das Ozonid wurde in quantitativer Ausbeute

78) Vergl. die Betrachtungen im Laborbericht Nr.139, Versuchslabor 28.9.1941, Seite 11, Dr.Asinger.

erhalten. Die Aufarbeitung geschah wie vorher. Ausbeute an wasserunlöslichen Säuren 87 g. C9 - C10.

150 g Säuregemisch wurden bei 10 mm wie vorher rektifiziert. Siedebeginn 78° .

Fraktion	Gewicht	Säurezahl	Nach der Mischungsregel berechnet	Insgesamt	Ausbeute in g Mol.Gew.d.Säure
78-95°	11,7 g	515	5,65 g C5+6,05 g C6	8,06 g C5	-
95-105°	17,7 g	492	2,41 g C5+15,29 g C6	21,34 g C6	18,30
105-115°	21,3 g	432	21,3 g C7	21,30 g C7	16,50
115-125°	16,4 g	390	16,4 g C8	24,10 g C8	16,70
125-135°	15,1 g	372	7,7 g C8+7,4 g C9	26,60 g C9	16,80
135-145°	34,7 g	342	19,2 g C9+15,5 g C10	28,10 g C10	16,40
145-155°	12,6 g	327	12,6 g C10	19,00 g C11	10,20
Rückstand	19,0 g	-	als C11 gerechnet	-	-

Kalischmelze des Dodekansulfonat(1)

Bromdodekan(1)

In 920 g Dodecylalkohol (5 Mole), die sich in einem Kolben mit Rückflußkühler und Rührer befinden, wird durch ein bis an den Boden des Gefäßes reichendes Einleitungsrohr bei 160° Bromwasserstoffgas (800 g Brom + 1,5 l Benzol + 10 g Eisenfeile), welches durch eine Waschflasche mit aufgeschlämtem roten Phosphor gegangen ist, solange eingeleitet, bis dieses nicht mehr aufgenommen wird. Solange der Umsatz nicht praktisch 100 %ig ist, entweicht kein Bromwasserstoffgas; die Veresterung geht also außerordentlich leicht vor sich.

Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser säurefrei gewaschen, getrocknet und destilliert. Kp_{11} mm 140° $d/20^\circ = 1,0307$ Ausbeute 1180 g d.o. 95 % d.Theorie.

Analyse: Brom gefunden 31,7 % berechnet 32,0 %

Dodekansulfonat(1)

250 g Bromdodekan(1), 150 g Natriumsulfit wasserfrei und 500 ccm Wasser wurden in einem Rührautoklaven 9 Stunden auf $180-190^\circ$ erhitzt. Der Autoklaveninhalt wurde mit soviel Methanol versetzt bis alles gelöst war (ausfallende anorganische Salze wurden abfiltriert) und diese Lösung mit Pentan mehrere Male ausgeschüttelt, um vom Dodecylalkohol, (durch Hydrolyse aus Dodecylbromid entstanden) bzw. von noch nicht völlig umgesetztem Bromdodekan zu befreien. Die alkoholisch wäßrige Lösung wird eingedampft und der Rückstand, bestehend aus Dodekansulfonat(1) und noch gewissen Mengen anorganischer Salze (Bromid und Sulfit) getrocknet und der Alkalischemelze unterworfen.

Dodecylen Δ 1,2

450 g Dodekansulfonat(1) wurden mit 400 g Ätzalkali und 400 g Ätznatrium in einem Kupferkolben im Luftbad im Vakuum bei 15 mm erhitzt bis Dodecylen übergang. Zwischen Apparatur und Vakuumpumpe war eine Tiefkühlung eingeschaltet, in welcher sich beträchtliche Mengen des Destillates befanden. Ausbeute 250 g Dodecylen. Durch rektifizierende Destillation mit einer 3-teiligen Widmerkolonne erhält man bei 15 mm bei 97 - 98° 220 g an reinem Dodecylen Δ 1,2. $d/20^\circ = 0,759$, Jodzahl 154.

Ozonisierung und oxydative Aufspaltung des Ozonides

64,5 g Dodecylen wurden in 200 ccm Tetra gelöst und wie üblich ozonisiert. Das Ozonid (81 g) wurde bei 95° langsam in eine alkalische Suspension von 190 g Silberoxyd in 500 ccm 10 %iger Natronlauge eintropfen gelassen. Hierauf wurde nach 3 Stunden bei derselben Temperatur gerührt und nachher 350 g konz. Salpetersäure langsam zufließen gelassen. Es entsteht eine klare wäßrige salpetersaure Silbernitratlösung und eine schwach gelb gefärbte Säure, die beim Stehen über Nacht als obere Schicht erstarrt. Fp 24° statt 28° der reinen Undekansäure. Ausbeute 64,5 g. Durch Ausschütteln des Kolbeninhaltes mit Pentan erhält man nochmals 5 g. Insgesamt 69,5 g, d.s. 98 % der Theorie. Säurezahl 305; Undecylsäure 301.

Die SilberstearatmethodeHerstellung von Silberstearat 19)

284 g Stearinsäure (1 Mol) werden in 2 l Methanol gelöst. Gleichzeitig bereit man eine Lösung von 170 g Silbernitrat (1 Mol) in 500 ccm Methanol unter Zusatz von soviel Wasser bis eben Lösung eingetreten ist. Die gelöste Stearinsäure wird mit 10 %iger alkoholischer Kalilauge neutralisiert und dann die Silbernitratlösung unter Rühren zugegeben. Der sich bildende dicke Brei wird, da die Umsetzung bereits vollzogen ist, unter heftigem Rühren mehrere Male auf dem Wasserbade mit heißem Wasser ausgewaschen (Silberstearat ist schwerer löslich als Chlorsilber) bis die Reaktion auf Nitration negativ ist. Hernach wird im Vakuum bei 100° getrocknet. Ausbeute 384 g d.s. 98 % d.Theorie. Das trockene Silberstearat stellt ein gelbes Pulver dar.

n-Cetylchlorid

484 g (2 Mole) n-Cetylalkohol wurden in 1000 ccm Thionylchlorid eingetropft und hernach unter Zusatz von etwas wasserfreiem Chlorzink 50 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wurde das n-Cetylchlorid in Vakuum rektifiziert. Kp 15 mm 185° $d/20^\circ = 0,866$.

Analyse: Chlor gefunden 13,22 % berechnet 13,65 %.

Esterbildung

260 g n-Cetylchlorid, 400 g Silberstearat und 500 ccm Undekan (Kp 185 - 190°) wurden 10 Stunden unter Rühren zu Kochen erhitzt. Die Umsetzung ist hierbei praktisch vollständig. Das Chlorsilber

19) Vergl. G.St. Whitby. J.Chem.Soc.London 1926, 1458-65.

scheidet sich in feinsten Form aus und läßt sich in vielen Fällen nicht filtrieren. In diesem Falle geht man so vor, daß man das Reaktionsgemisch mit Benzol verdünnt und durch Zentrifugieren das Chlorsilber abtrennt oder durch Dekantieren zum Teil entfernt. Den Rest von Silberchlorid ballt man durch Zusatz von etwas Schwefelsäure 1 : 2 zusammen. Die breiige Masse wird nun solange mit Benzol behandelt, bis dieses beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterläßt. Die Chlorsilber-Schwefelsäure-Masse wird durch Methanol von Schwefelsäure befreit, das Chlorsilber geht dann nicht mehr durch das Filter und kann getrocknet und gewogen werden.

Die Benzollösung wird abgedampft, das Undekan zum Großteil im Vakuum über eine Kolonne abdestilliert und der zurückbleibende Stearinsäureacetyläster im Luftbad bei 300 - 400 mm mit einer kleinen Kolonne zersetzend destilliert. Das Destillat, welches noch Undekan und Stearinsäure enthält, wird einer nochmaligen rektifizierenden Destillation bei 15 mm unterworfen, wobei das Undekan sich im Vorlauf befindet. Die Hauptfraktion siedet bei 15 mm bei 155 - 157° $d/20^\circ = 0,7731$. Jodzahl 109. Ausbeute 180 g, d.s. 80 % der Theorie.

Ozonisation

100 g Cetylen Δ 1,2 wurden in 400 g Tetra gelöst und bei 0° wie üblich ozonisiert. Das Ozonid wurde hierauf bei 95° in eine alkalische Suspension von 280 g Silberoxyd in 600 ccm 10 %iger Natronlauge eintropfen gelassen. Die Aufarbeitung geschah wie früher.

Ausbeute an Pentadecylsäure 102 g, d.s. 94,5 % d. Theorie
Säurezahl 238 Pentadecylsäure 231.

Schmelzpunkt der rohen Säure 45°. Schmelzpunkt der reinen Pentadecylsäure 52,1°.

Auf die gleiche Weise, nur mit Oktadekan als Lösungsmittel wurde aus n-Dodecylchlorid Dodecylen Δ 1,2 erhalten, welches bei der Ozonisierung Undekansäure lieferte.

Abspaltung von Bromwasserstoff aus Dodecylbromid mit Hilfe von Silberstearat

Das Silberstearat wurde hergestellt durch Zugabe einer Lösung von 750 g Silbernitrat in 5 l 90 %igem Methanol in eine kochende Lösung von 1200 g Stearinsäure in 5 l Methanol, die mit 10 %iger methanolischer Kalilauge neutralisiert war. Nach einigen Stunden Rühren wurde der Methylalkohol abgedampft und solange mit heißem Wasser gewaschen, bis die Nitratreaktion negativ war. Ausbeute 1560 g eines gelben Pulvers. Silbergehalt 28,1 %.²⁰⁾

200 g n-Dodecylbromid vom Siedepunkt 1,5 97°, 340 g Silberstearat und 1 l Benzol wurden unter Rühren in einem verbleiten Autoklaven 24 Stunden auf 200° erhitzt. Hernach wurde vom Silberbromid abfiltriert und das Benzol über eine 3fache Widmerkolonne abdestilliert. Sollte das Halogensilber kolloidal ansfallen, so setzt man etwas Bleicherde zu und filtriert. Die Bleicherde ist aber peinlichst zu entfernen, da sie sonst bei der weiteren Verarbeitung zu einer Isomerisierung des Olefins führen kann.²¹⁾

20) vergl. G.St. Whitby. Journ.chem.Soc.London 1926, 1458 (1926)

21) Darüber wird später noch näher berichtet werden.

Der Benzolrückstand wurde bei 0,8 mm ohne Kolonne überdestilliert und das Destillat bei etwa 600 mm nochmals destilliert. Kolbentemperatur gegen Ende der Destillation 320 - 340°. Sobald Stearinsäure übergeht, wird die Destillation unterbrochen. Das Destillat wird nach längerem Stehen über Natrium nochmals rektifiziert. Sdp. 62 - 64°. Ausbeute 112 g, d.s. 83 % d.Theorie. Jodzahl 148/149. Theorie 151. d/20° 0,759.

Aufspaltung des Dodecylens durch Ozonisierung

100 g Dodecylen wurden in 200 ccm Pentan gelöst und bei -15° ozonisiert. Dauer 5 Stunden. Ozonid 126,5 g. Theorie 128. Das Ozonid wurde in eine Suspension von 300 g Silberoxyd in 600 ccm 10 %iger Natronlauge bei 95° zugegeben. Nach 5-stündigem Rühren wird auf 60° abgekühlt und 600 g konz. Salpetersäure (65 %ig) zufließen gelassen und noch 2 Stunden gerührt. Die Säure wurde in Pentan aufgenommen und vom Unverseifbaren getrennt. Unverseifbares 7 g. Säure 96 g, d.s. berechnet auf verbrauchtes Dodecylen 93 % d.Th. Säurezahl 304 statt 301. 90 g Säure wurden mit Hilfe einer kleinen Jantzenkolonne bei 3,1 mm rektifizierend destilliert.

90 - 130°	1,4 g	Säurezahl	350 ber. für Nonylsäure 354.
130 - 140°	6,9 g	"	318 nach Mischungsregel 4,7 g C10 + 2,2 g C11
140 - 142°	78,5 g	"	301/301 berechnet für Undecylsäure 301.
Rückstand	2,8 g	"	295, d.s. 2,7 g C11

Die Destillationsanalyse zeigt, daß auch eine geringe Menge, etwa 1,5 % Nonylsäure und etwa 5 % Decylsäure, gebildet worden sind. Ausbeute an Undecylsäure insgesamt 83,5 g, d.s. 94 % d.Th.

Dechlorierung von 7 Chlorpentadekan mit Hilfe von Silberstearat

Pentadekanol 7

n-Oktylchlorid wurde durch Einfließenlassen von 780 g Äthylalkohol in 1400 g Thionylchlorid und 12-stündigem Kochen hergestellt. Sdp. 64 - 66°. Ausbeute 745 g, d.s. 85 % d.Th. Chlorgehalt 23,5 %. Theorie 23,8 %. 22)

Grignard-Reaktion

In einem 6 l Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden 63 g Magnesiumspäne mit 50 ccm Äther befeuchtet und mit 0,3 g Jod versetzt. Nach einigem Rühren wurden 351 g Oktylchlorid, die in 1 l Äther gelöst waren, so zugesetzt, daß der Äther durch die Reaktionswärme im Kochen erhalten wurde. Hierauf wurden 270 g Önanthol in 400 ccm Äther gelöst und so zufließen gelassen, daß der Äther wieder im Sieden erhalten wurde. Dauer 1 1/2 Stunde.

Anschließend wurde 2 Stunden gekocht und mit verdünnter Salzsäure zersetzt.

Die Aufarbeitung geschah wie üblich. Ausbeute an Rohprodukt 520 g.

Bei der Destillation in einer Jantzen-Kolonne wurden als Hauptfraktion bei 2,5 mm 273 g vom Sdp. 132 - 133° erhalten. Aus einem zweiten Ansatz erhielt man 288 g vom Sdp. 132°.

Beide Hauptfraktionen wurden vereinigt, mit Essigsäureanhydrid in das Acetat übergeführt und dieses nochmals rektifiziert. Hauptfraktion 2 mm 142 - 146°. Verseifungszahl 207. Theorie 207.

22) Vergl. R.H. Clark u. H.R.L. Streight. Trans. Roy. Soc. Canada. 23. Sekt. III. 77 (1929) C1930-I.1759.

Das Acetat wurde mit alkoholischer Natronlauge verseift. Man erhält 340 g Pentadekanol 7. Nochmalige Rektifikation ergab 325 g vom Sdp. 148°. Das bisher unbekannte Pentadekanol 7 schmilzt bei 40°.

C₁₅H₂₂O (228) Ber. C 79,0%, H 14,02 O 7,0% Gef. C 78,87%
H 14,48 % O 6,65 %.

Pentadecylchlorid 7

200 g Pentadekanol 7 wurden in 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in diese Lösung bei 15° 183 g pulverförmiges Phosphor-pentachlorid eingetragen. Nach Erwärmen auf 50° wurden der Tetrachlorkohlenstoff und das Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand nach Aufnehmen in Äther längere Zeit mit 5 %iger Sodälösung geschüttelt. Ausbeute 208 g 7 Chlorpentadekan, d.s. 98 % d.Th.

C₁₅H₃₁Cl (246,5) Ber. Cl 14,39 % Gef. Cl 14,22 %.

Dechlorierung des Pentadecylchlorids mit Silberstearat

200 g Pentadecylchlorid, 300 g Silberstearat und 500 ccm Benzol wurden 24 Stunden bei 200° im Autoklaven gerührt. Die Aufarbeitung geschah wie vorher. Das Umsetzungsprodukt enthielt schon einen Teil Olefin, das bei der Destillation des Benzolrückstandes gleich abgenommen wurde.

Das Gemisch der Pentadecylene siedet bei 3 mm bei 115 - 116°. Ausbeute 148 g, d.s. 87 % d.Th. Jodzahl 120. Theorie 120,6. d/20° 0,779.

100 g Pentadecylen wurden in 200 ccm Pentan gelöst und wie vorher ozonisiert. Ozonid 124 g.

Ozonid in 285 g Silberoxyd und 500 ccm 10 %ige Natronlauge bei 95° eintragen. 5 Stunden rühren. Hernach 500 g konz. Salpetersäure bei 60° eintragen. Das Säuregemisch wurde viermal mit Pentan und zweimal mit Äther ausgeschüttelt.

9 g Unverseifbares 106 g Säuregemisch, d.s. 89 % d.Th. berechnet auf verbrauchtes Pentadecylen. Säurezahl 410.

Ozonisation

100 g Säure wurden mit Hilfe einer kleinen Jantzenkolonne rektifizierend destilliert. Da dabei keine einheitlichen Individuen erhalten wurden, wurde aus den einzelnen Fraktionen, die praktisch nur aus einem Gemisch zweier Säuren bestehen könnten, das Mischungsverhältnis mit Hilfe der Mischungsregel errechnet. Die nach der Mischungsregel erhaltenen Säuremengen wurden nach C-Zahlen zusammengefaßt und die jeweils erhaltene Menge in Gramm durch das Molgewicht der betreffenden Säure dividiert. Dabei ergibt sich praktisch immer der gleiche Quotient, was beweist, daß die Säuren im äquimolaren Verhältnis bei der Ozonidspaltung gebildet wurden, und daß daher auch die Olefine im Verhältnis 1 : 1 vorlagen.

Fraktion	Ge- wicht	Säure- zahl	Nach der Mischungs- regel berechnet	Insgesamt	Ausbeute in % Molekulargew. d. Säure x 100
76- 80	6,6 g	480	6,6 g C ₆	19,2 g C ₆	16,5
80- 85	11,6 g	468	8,3 g C ₆ + 3,3 g C ₇		
85- 95	13,2 g	448	4,3 g C ₆ + 8,9 g C ₇		
95-100	14,2 g	414	8,4 g C ₇ + 5,8 g C ₈	22,3 g C ₇	17,1
100-105	10,2 g	396	1,7 g C ₇ + 8,5 g C ₈		
105-110	17,0 g	372	8,7 g C ₈ + 8,3 g C ₉		
110-115	11,0 g	362	2,5 g C ₈ + 8,5 g C ₉	25,5 g C ₈	17,7
115-117	8,0 g	353	8,0 g C ₉		
Kolonnen- inh. + Rückst.	5,0 g	180	2,5 g C ₉	27,3 g C ₉	17,3
Verlust	1,2	-			

Abspaltung von Chlorwasserstoff aus 2 Chlordodekan

Dodekanol 2

38,5 g Mg-Späne mit 500 ccm Äther versetzen und bei 0° 170 g Methylbromid eingasen. Die Temperatur steigt dabei auf 25°. Hernach 1/2 Stunde unter Rückfluß kochen. Hernach 270 g Undecylaldehyd in 500 ccm Äther gelöst einfließen lassen, so daß Äther im Sieden bleibt. Dauer 3 Stunden. Aufarbeitung wie üblich. Roh-Ausbeute 279 g Hauptfraktion. Sdp. 114 - 119° 210 g. Der Alkohol wurde nochmals rektifiziert. Sdp. 102 - 103°. Schmp. 13 - 14°. 23)

Ausbeute 190 g d.s. 65 % d.Th.

Das Chlorid wurde aus dem Alkohol mit Hilfe von Phosphorpentachlorid genommen. Es wurde nicht destilliert.

Chlorgehalt 16,60 % Theorie 17,3 %.

80 g Dodecylchlorid wurden mit 200 g Silberstearat und 300 ccm Benzol unter Rühren 24 Stunden auf 200° erhitzt. Aufarbeitung wie vorher. Ausbeute an Dodecylengemisch 53 g d.s. 80 % d.Th. Sdp. 2 67 - 68°. Jodzahl 150. Theorie 151.

40 g Dodecylen wurden in 150 ccm Pentan bei -15° ozonisiert. Ausbeute 50 g Ozonid.

Dieses wurde mit 150 g Silberoxyd und 250 ccm 10 %iger Natronlauge gespalten und wie vorher aufgearbeitet. Ausbeute 2 g Öl d.s. 5 % d.Th. und 37,5 g Säure d.s., berechnet auf umgesetztes Dodecylengemisch unter der Annahme der Bildung eines Gemisches aus 67 % Dodecylen 2 und 33 % Dodecylen 1, 94,5 % d.Th. Säurezahl 319/320.

23) Vergl. Padgett und Degering. Ind. Eng. Chem. 32, 204 (1940).

31 g Säure wurden mit Hilfe einer kleinen Jantzenkolonne bei 2,5 mm rektifizierend destilliert.

122-127° 1,1 g S.Z. 342 ... 0,63 g C₉ + 0,47 g C₁₀
 127-130 2,90" " " 328 ... 0,20 g C₉ + 2,70 g C₁₀
 130-133 5,09" " " 326 ... 5,09 g C₁₀
 133-134 18,93" " " 315/315 ... 10,60 g C₁₀ + 8,33 g C₁₁
 134-135 2,33" " " 301/302 ... 2,33 g C₁₁

Es ergaben sich also insgesamt 0,83 g C₉, d.s. 2,7 % des Gemisches und 18,86 g C₁₀ und 10,66 g C₁₁ Säure. Daraus errechnet sich ein Verhältnis von 66 Mol. % Decylsäure zu 34 Mol. % Undecylsäure. Das Dodecylengemisch bestand also aus etwa 66 % Dodecylen 2 und 34 % Dodecylen 1.

In einem zweiten Versuch wurden aus 28 g Dodecylengemisch 1,9 g Öl erhalten, d.s. 6,8 % und 25,1 g Säure, d.s. berechnet auf verbrauchtes Dodecylen 91 % d.Th. Säurezahl 319.

Bei der rektifizierenden Destillation von 21 g dieses Säuregemisches wurden erhalten: 0,4 g C₉ Säure, d.s. 2 % des Säuregemisches und 14,40 g Decylsäure und 6,27 g Undecylsäure, dies entspricht einem Mischungsverhältnis von Dodecylen 1 zu Dodecylen 2 wie etwa 31 : 69.

Zusammenfassung

1. In vorliegender Arbeit wird eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe man aus Halogenalkylen Halogenwasserstoff abspalten kann, ohne daß eine merkbare Verschiebung der Doppelbindung eintritt.
2. Es wird ferner gezeigt, daß die Halogenwasserstoffabspaltung bei jenen sekundären Halogeniden, bei denen das Halogenatom tragende Kohlenstoffatom von 2 Methylengruppen benachbart ist, unbeeinflusst von der Größe der Alkylgruppen, mit denen diese Methylengruppen ihrerseits wieder verbunden sind, so vor sich geht, daß der Austritt des Halogens zu 50 % mit dem Wasserstoffatom des rechten Kohlenstoffatoms und zu 50 % mit dem Wasserstoffatom des linken Kohlenstoffatoms erfolgt, daß also das zu erwartende Olefingemisch äquimolar anfällt.
3. Die Regel von Saytzeff-Wagner, nach der bei der umgekehrten Reaktion, nämlich bei der Addition von Halogenwasserstoff an Olefin, das Halogenatom sich an jenes Kohlenstoffatom bevorzugt zuwendet, welches mit der kleinsten Alkylgruppe verbunden ist, besteht nicht zu recht. Auch hier erfolgt eine äquimolare Verteilung des Halogens nach links und rechts.
4. Bei jenen sekundären Halogeniden, bei denen das Halogenatom tragende Kohlenstoffatom einerseits von einer Methylengruppe, andererseits von einer Methylgruppe benachbart ist, findet eine Abspaltung von Halogenwasserstoff so statt, daß das Halogenatom zu etwa 67 % mit dem Wasserstoffatom der Methylengruppe und zu etwa 33 % mit dem Wasserstoffatom der Methylgruppe reagiert.

Dies steht in Übereinstimmung mit der verschiedenen Reaktionsfähigkeit vom primären und sekundären Wasserstoffatom bei der Chlorierung und Sulfochlorierung.

Stinger

Fraktion	Ge- wicht	Säure- zahl	Nach der Mischungs- regel berechnet	Insgesamt	Ausbeute in g Molekulargew. d. Säure x 100
76- 80	6,6 g	480	6,6 g C ₆	19,2 g C ₆	16,5
80- 85	11,6 g	468	8,3 g C ₆ + 3,3 g C ₇		
85- 95	13,2 g	448	4,3 g C ₆ + 8,9 g C ₇		
95-100	14,2 g	414	8,4 g C ₇ + 5,8 g C ₈	22,3 g C ₇	17,1
100-105	10,2 g	396	1,7 g C ₇ + 8,5 g C ₈		
105-110	17,0 g	372	8,7 g C ₈ + 8,3 g C ₉		
110-115	11,0 g	362	2,5 g C ₈ + 8,5 g C ₉	25,5 g C ₈	17,7
115-117	8,0 g	353	8,0 g C ₉		
Kolonnen- inh.+Rückst.	5,0 g	180	2,5 g C ₉	27,3 g C ₉	17,3
Verlust	1,2	-			

Abspaltung von Chlorwasserstoff aus 2 Chlordodekan

Dodekanol 2

38,5 g Mg-Späne mit 500 ccm Äther versetzen und bei 0° 170 g Methylbromid eingasen. Die Temperatur steigt dabei auf 25°. Hernach 1/2 Stunde unter Rückfluß kochen. Hernach 270 g Undecylaldehyd in 500 ccm Äther gelöst einfließen lassen, so daß Äther im Sieden bleibt. Dauer 3 Stunden, Aufarbeitung wie üblich. Roh-Ausbeute 279 g Hauptfraktion. Sdp. 114 - 119° 210 g. Der Alkohol wurde nochmals rektifiziert. Sdp. 102 - 103°. Schmp. 13 - 14°. 23)

Ausbeute 190 g d.s. 65 % d.Th.

Das Chlorid wurde aus dem Alkohol mit Hilfe von Phosphorpentachlorid genommen. Es wurde nicht destilliert.

Chlorgehalt 16,60 % Theorie 17,3 %.

80 g Dodecylchlorid wurden mit 200 g Silberstearat und 300 ccm Benzol unter Rühren 24 Stunden auf 200° erhitzt. Aufarbeitung wie vorher. Ausbeute an Dodecylengemisch 53 g, d.s. 80 % d.Th. Sdp. 2 67 - 68°. Jodzahl 150. Theorie 151.

40 g Dodecylen wurden in 150 ccm Pentan bei -15° ozonisiert. Ausbeute 50 g Ozonid.

Dieses wurde mit 150 g Silberoxyd und 250 ccm 10 %iger Natronlauge gespalten und wie vorher aufgearbeitet. Ausbeute 2 g Öl, d.s. 5 % d.Th. und 37,5 g Säure, d.s., berechnet auf umgesetztes Dodecylengemisch unter der Annahme der Bildung eines Gemisches aus 67 % Dodecylen 2 und 33 % Dodecylen 1, 94,5 % d.Th. Säurezahl 319/320.

23) Vergl. Padgett und Degering. Ind. Eng. Chem. 32, 204 (1940).

31 g Säure wurden mit Hilfe einer kleinen Jantzenkolonne bei 2,5 mm rektifizierend destilliert.

122-127° 1,1 g S.Z. 342 ... 0,63 g C₉ + 0,47 g C₁₀
 127-130 2,90" " " 328 ... 0,20 g C₉ + 2,70 g C₁₀
 130-133 5,09" " " 326 ... 5,09 g C₁₀
 133-134 18,93" " " 315/315 ... 10,60 g C₁₀ + 8,33 g C₁₁
 134-135 2,33" " " 301/302 ... 2,33 g C₁₁

Es ergaben sich also insgesamt 0,83 g C₉, d.s. 2,7 % des Gemisches und 18,86 g C₁₀ und 10,66 g C₁₁ Säure. Daraus errechnet sich ein Verhältnis von 66 Mol. % Decylsäure zu 34 Mol. % Undecylsäure. Das Dodecylengemisch bestand also aus etwa 66 % Dodecylen 2 und 34 % Dodecylen 1.

In einem zweiten Versuch wurden aus 28 g Dodecylengemisch 1,9 g Öl erhalten, d.s. 6,8 % und 25,1 g Säure, d.s. berechnet auf verbrauchtes Dodecylen 91 % d.Th. Säurezahl 319.

Bei der rektifizierenden Destillation von 21 g dieses Säuregemisches wurden erhalten: 0,4 g C₉ Säure, d.s. 2 % des Säuregemisches und 14,40 g Decylsäure und 6,27 g Undecylsäure, dies entspricht einem Mischungsverhältnis von Dodecylen 1 zu Dodecylen 2 wie etwa 31 : 69.

Zusammenfassung

1. In vorliegender Arbeit wird eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe man aus Halogenalkylen Halogenwasserstoff abspalten kann, ohne daß eine merkbare Verschiebung der Doppelbindung eintritt.
 2. Es wird ferner gezeigt, daß die Halogenwasserstoffabspaltung bei jenen sekundären Halogeniden, bei denen das das Halogenatom tragende Kohlenstoffatom von 2-Methylengruppen benachbart ist, unbeeinflusst von der Größe der Alkylgruppen, mit denen diese Methylengruppen ihrerseits wieder verbunden sind, so vor sich geht, daß der Austritt des Halogens zu 50 % mit dem Wasserstoffatom des rechten Kohlenstoffatoms und zu 50 % mit dem Wasserstoffatom des linken Kohlenstoffatoms erfolgt, daß also das zu erwartende Olefingemisch äquimolar anfällt.
 3. Die Regel von Saytzeff-Wagner, nach der bei der umgekehrten Reaktion, nämlich bei der Addition von Halogenwasserstoff an Olefin, das Halogenatom sich an jenes Kohlenstoffatom bevorzugt zuwendet, welches mit der kleinsten Alkylgruppe verbunden ist, besteht nicht zu recht. Auch hier erfolgt eine äquimolare Verteilung des Halogens nach links und rechts.
 4. Bei jenen sekundären Halogeniden, bei denen das das Halogenatom tragende Kohlenstoffatom einerseits von einer Methylengruppe, andererseits von einer Methylgruppe benachbart ist, findet eine Abspaltung von Halogenwasserstoff so statt, daß das Halogenatom zu etwa 67 % mit dem Wasserstoffatom der Methylengruppe und zu etwa 33 % mit dem Wasserstoffatom der Methylgruppe reagiert.
- Dies steht in Übereinstimmung mit der verschiedenen Reaktionsfähigkeit vom primären und sekundären Wasserstoffatom bei der Chlorierung und Sulfochlorierung.

Anger

3424-25

30/4.02

250000523

Ammoniakwerk Merseburg

Dr. v. d. Horst

Mesamoll Typ Spezial

Ammoniakwerk Merseburg
Versuchslaboratorium
Ber. 135 z

250000624

Dr. v. d. Horst

- Mesamoll Typ Spezial

März 1941

250000625

Mesamoll Typ Spezial

Bei der Verarbeitung von Mesamoll als Weichmacher für Igelit P.O.U. hat man zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Verarbeitung auf der Walze bei - in gewissen Grenzen - beliebig hohen Temperaturen.
2. Verarbeitung als Pasten auftrich auf Textilunterlage bei - mit Rücksicht auf zu vermeidende Faserschädigung - nach oben begrenzter Temperaturhöhe.

Es hat sich nun herausgestellt, daß innerhalb gewisser Temperaturgrenzen die Geliertgeschwindigkeit des Mesamolls geringer ist, als die von Trikresylphosphat, so daß innerhalb einer bestimmten Zeit nicht so vollständige Durchgelierung erfolgt wie bei Trikresylphosphat.

Min. Walz- zeit	K/cm ² Mesamoll			K/cm ² von Trikresylphosphat		
	a	b	c		b	c +)
2	208	209	209	246	246	247
4	235	235	235	249	255	252
6	244	247	245	252	247	250

Dies hat zur Folge, daß in den Fällen, wo die Geliertemperatur aus den oben unter Punkt 2 erwähnten Gründen begrenzt ist, die Reißfestigkeiten der so erzeugten Folien unzureichend sein können.

Bei höheren Temperaturen dagegen - etwa 160° - sind die Geliertgeschwindigkeiten gleich.

+) a = K/cm² in 1. und 2. Versuch
b = " " " " " " " "
c = " " " " " " " "

Die Werte sind aus dem Protokoll der Versuche entnommen.

Produkt	vor d. Alt.	Mittel nach d. Alt.	Mittel	Befund Lu vom
Mesamoll Kuteko I	185)		195)	1. 4. -39
Mesamoll Kuteko II	175)	194	191)	22. 9. -40
Mesamoll Standard	180)		193)	22. 9. -40
Trikre-phosphat	100)		121)	17.10. -38
"	180)		160)	1. 4. -39
"	115)	124	120)	1. 4. -39
"	125)		119)	4. 7. -38
"	100)		121)	28. 2. -38

Im Mittel ist wie man sieht Mesamoll sogar etwas besser als Trikrephosphat.

Der Nachteil ist, dass Mesamoll in der Richtung zu vor d. Alt. (185) sich nicht so sehr verbessert hat, auch bei höheren Temperaturen noch nicht so.

Bei der Untersuchung von Proben für den Vergleich zu Trikrephosphat ist zu bemerken, dass Mesamoll mit fallender Temperatur besser als Ursache folgende drei Momente in Betracht:

1. Das unregelmäßige Verhalten gegenüber Tri. ist in dem chemischen Aufbau des Mesamollmoleküls bedingt; dann ist keine Möglichkeit auf Verbesserung im gewünschten Sinne vorhanden.

2. Der Grund liegt in der unreinigen Natur Mesamolls; dann müsste nach Entfernung derselben das "Kartinat" günstiger verhalten.

Es wäre auch denkbar, durch gewisse Zusätze zum Mesamoll dessen Eigenschaften vorteilhaft zu vermindern.

Man hat sich mit der Lösung von Leichten: Prüfung von Zusätzen zum Mesamoll und zum anderen selektive Testen von Mesamoll und Untersuchung der "Kartinat".

1. Prüfung von Mesamoll

Als Zusatzstoffe sind vorgeschlagen: Phosphat, Nephalsulfamid, Propanol, Methyladipat, Triäthylphosphat und Methyladipat.

Die Versuche haben in der Tat ergeben, dass eine Mischung aus Mesamoll, Triäthylphosphat und Methyladipat sich mit 4 Atm.

Druck bei einer Temperatur von etwa 135° C.

Man hat eine Probe von Mesamoll, die aus einer Folie

250000828

Behandlung	a	b	c
1	102,5	90	95
2	91,5	72	83
3	102	98	100

Die Temperatur des Wassers ist für die bakteriologische Verbesserung
des Wassers von großer Bedeutung. Die Temperatur des Wassers
sollte bei 10 bis 15 Grad Celsius liegen, um die Vermehrung der
Bakterien zu verhindern.

Die Reaktion von N-Methyl-2-pyridinylcarbamid mit N-Methyl-2-pyridinylcarbamid zeigt auf
einen Mechanismus der Bildung von N-Methyl-2-pyridinylcarbamid (N-Methyl-2-pyridinylcarbamid +)

1. The first group of people who are interested in the study of the history of the United States are the people who are interested in the history of the United States.

4114. ... vom 1. Januar 1914.

[illegible][illegible]

Produkt	a			% Dornung		
	a	b	c	a	b	c
Original	100.5	30	95	256	275	240
Extrakt	30	78	3.4	41	75	60
Ref. at	30	78	3.4	217	345	286

Nicht nur die Verhältnisse der ... diese Behandlung ...

... des ... des Einflusses der ...

Produkt	a			% Dornung		
	a	b	c	a	b	c
Original	100.5	30	95	256	275	240
Extrakt	30	78	3.4	41	75	60
Ref. at	30	78	3.4	217	345	286

... die Extrakt ...

... der anfangs ...

... der anfangs ...

... der anfangs ...

... der anfangs ...

250000630

- 6 -

Die Prüfungsbefunde dieser beiden Werte lauten wie folgt:

Ludwigshafen (Befund vom 11 II 41) PCU/Weichmacher = 60 : 40											
			Partie 1430				Partie 7 Schkopau				
Weichmacher	t°	Min	kg / cm ²		%		kg / cm ²		% Dehnung		
			a	b	a	b	a	b	a	b	
Wass. II	140	2	6	11	119	126	82	76	154	138	
Wass. III Special I	140	2	30	15	171	182	83	85	131	205	
" Special II	140	2	70	67	170	168	93	87	195	203	
Wass. III	140	3	8	13	151	138	91	95	125	123	
Wass. III Special F	140	3	2	23	177	176	96	93	212	223	
Wass. III Special IT	140	3	19	17	189	189	96	98	216	201	
Wass. III	140	2	10	21	203	265	137	133	225	208	
Wass. III Special I	140	2	30	137	170	161	118	125	307	293	
Wass. III Special II	140	2	135	117	303	302	137	134	313		
Wass. III	140	3	150	117	318	305	133	135	225	212	
Wass. III Special F	140	3	32	14	359	373	155	146	381	367	
Wass. III Special II	140	3	132	130	376	385	157	155	387	370	

Die Prüfungsbefunde dieser beiden Werte lauten wie folgt:

Die Prüfungsbefunde dieser beiden Werte lauten wie folgt:

Die Prüfungsbefunde dieser beiden Werte lauten wie folgt:

Die Prüfungsbefunde dieser beiden Werte lauten wie folgt:

Die Prüfungsbefunde dieser beiden Werte lauten wie folgt:

Die Prüfungsbefunde dieser beiden Werte lauten wie folgt:

Die Prüfungsbefunde dieser beiden Werte lauten wie folgt:

Die Prüfungsbefunde dieser beiden Werte lauten wie folgt:

Die Prüfungsbefunde dieser beiden Werte lauten wie folgt:

Nach dem Befund sind also die Typen Spezial I und II hinsicht-
lich des Isoliervermögens im üblichen Mesamoll - vor allem in
der Kalt-Festigkeit - ausreißend zu liegen. Der hierin zum Aus-
druck kommende Vorteil ist ein Zeichen der Mesamoll - Reife, die
hinsichtlich der Isolierfähigkeit mit der des Bitterfeld (be-
sonders der Typen I und II) übereinstimmt. Somit ist den be-
trachteten Typen eine hohe

Qualität zu bescheinigen. Nach Prüfung des Mesamolls eine - bei
derartigen kleinen Fabrikationen nur mit Schwierigkeiten verun-
mündete - weitgehende Maßnahme bedeutet und daher mit einer Ver-
sicherung der Produktqualität verbunden ist. Andererseits derselbe Ef-
fekt durch Verwendung von Mesamoll I - auch in der entsprechenden
Menge - zu erzielen ist eine - im wesentlichen - Bitterfeld
- Typen - Qualität. Diese Qualität ist mit einem Ester
- Mesamoll - gezeichnet. Somit kann dieser Typ I in der gestellten
Anforderung - der Kalt-Festigkeit - entsprechen - das dann auch
die Kalt-Festigkeit in der Kalt-Festigkeit des Isoliervermögens
- Typen I und II - zu liegen kommen. Bitterfelder Forcerun-
gen unterliegt, in der Kalt-Festigkeit, Mesamollproduktion
- Typen I und II - zu liegen kommen.

Die Festigkeit ist also eine Bestätigung unserer Vermutung,
dass die Kalt-Festigkeit des Mesamolls in der Kalt-Festigkeit

0,1 - 1,6
0,4 - 0,03
0,1 - 0,08

Die Kalt-Festigkeit des Mesamolls ist ein Zeichen der Reife des Mesamolls (2) an, wel-
ches die Kalt-Festigkeit des Mesamolls in der Kalt-Festigkeit

Die Kalt-Festigkeit des Mesamolls ist ein Zeichen der Reife des Mesamolls (2) an, wel-
ches die Kalt-Festigkeit des Mesamolls in der Kalt-Festigkeit
- Typen I und II - zu liegen kommen. Bitterfelder Forcerun-
gen unterliegt, in der Kalt-Festigkeit, Mesamollproduktion
- Typen I und II - zu liegen kommen.

Extrakt zu etwa gleichen Teilen Sulfamid und Disulfosäureester. Es ist wohl anzunehmen, daß neben etwas mitextrahiertem Monoester auch Polyester vorhanden sind, wodurch der Schwefelgehalt von 6,68 % seine Aufklärung findet.

Die nachstehenden Versuchsdaten der Ermittlung balancemäßiger Un-
sulfurierter für das vorgeschlagene Raffinationsverfahren:

Versuchsdaten	Der auf 100 g un-sulfuriert	Mittelwerte
1. Versuch	3000 4 240 2 300 107 106 112	109
2. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
3. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
4. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
5. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
6. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
7. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
8. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
9. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
10. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
11. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
12. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
13. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
14. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
15. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
16. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
17. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
18. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
19. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
20. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
21. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
22. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
23. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
24. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
25. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
26. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
27. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
28. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
29. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
30. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
31. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
32. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
33. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
34. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
35. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
36. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
37. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
38. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
39. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
40. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
41. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
42. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
43. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
44. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
45. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
46. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
47. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
48. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
49. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
50. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
51. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
52. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
53. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
54. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
55. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
56. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
57. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
58. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
59. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
60. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
61. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
62. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
63. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
64. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
65. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
66. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
67. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
68. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
69. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
70. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
71. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
72. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
73. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
74. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
75. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
76. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
77. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
78. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
79. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
80. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
81. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
82. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
83. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
84. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
85. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
86. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
87. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
88. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
89. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
90. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
91. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
92. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
93. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
94. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
95. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
96. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
97. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
98. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
99. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109
100. Versuch	3100 5 070 2 300 108 102 112	109

ihres Goldvermögens auf der Walze geprüft wurde; hierbei ergaben sich folgende Werte für die Zerreißfestigkeit:

kg / cm ²		
a	b	c
137	123	129

Wie man sieht, kann also die Trübschicht bedenkenlos zusammen mit der blanken Raffinatschicht verarbeitet werden.

Beim Übergang von Methanol zu n-Propanol hätte man erwarten können, daß der Extraktionseffekt verbessert würde, in der Richtung, die infolge der - auch in Wasser löslichen - längeren C-Kette größere Mengen von Polyester vom gleichen Volumen Lösungsmittel aufgenommen werden würden. Eine daraufhin unternommene Versuchsreihe

kg n-Propanol	a	b	c
90	132	117,5	125
80	128	115	121
70	106	99	103

erwies jedoch keine Überlegenheit des n-Propanols über das bisher verwendete Methanol.

Dr. Hermann Birkhoff, Institut für Organische Chemie, Versuchsanstalt für Polymerforschung, Leipzig

Dr. Emmig/Kal

Ammoniakwerk Merseburg
Versuchslaboratorium
B. 134 *m*

260000635

Dr. Asinger, Dr. Ebeneder, Dr. Böck

Über die Konstitution und die prozentuale Verteilung der bei der Sulfochlorie-
— rung von n-Butan in Tetrachlorkohlenstofflösung entstehenden Produkte

Januar 1941
Br.

In einer früheren Arbeit wurde eingehend über die Konstitution und die prozentuale Verteilung der bei der Sulfochlorierung von Propan in Tetrachlorkohlenstofflösung entstehenden Produkte berichtet.¹⁾

Es konnte in diesem Bericht festgestellt werden, daß sich bei der Sulfochlorierung von Propan unter den Bedingungen der Monosulfochloridbildung (großer Propanüberschuß) berechnet auf die entstehenden schwefelhaltigen Produkte, etwa 80% Monosulfochloride bilden, die zu etwa 50% aus Propan-1-sulfochlorid und zu 50% aus Propan-2-sulfochlorid bestehen.

Bei der Sulfochlorierung von Propan unter den Bedingungen der Disulfochloridbildung (Propanunterschuß) bilden sich nur mehr etwa 15% Monosulfochloride, welche aber diesmal zu etwa 67% aus Propan-2-sulfochlorid und zu 33% aus Propan-1-sulfochlorid bestehen. Die Verschiebung im Isomerenverhältnis der Propanmonosulfochloride zugunsten des Propan-2-sulfochlorids unter den Bedingungen der Disulfochloridbildung liegt darin begründet, daß nur das Propan-1-sulfochlorid der Disulfochlorierung unterliegt, während das Propan-2-sulfochlorid unangegriffen bleibt. Aus diesem Grunde bildet sich auch immer nur 1,3-Propandisulfochlorid, während das 1,2-Isomere nicht aufgefunden wurde.

Die Übertragung der Sulfochlorierungsreaktion von Propan auf n-Butan ließ ein anderes Isomerenverhältnis der schwefelhaltigen Mono- bzw. Disubstitutionsprodukte erwarten. Durch die Untersuchung der Sulfochlorierungsprodukte von Propan, welches aus 2 Methylgruppen und einer Methylengruppe besteht, war festgestellt worden, daß auch gegenüber der Sulfochlorierungsreaktion die Methylengruppe viel reaktionsfähiger ist als eine Methylgruppe. Im Gegensatz zum Propan enthält das Butan jedoch 2 Methyl- und 2 Methylengruppen, es überwiegen also diesmal die Methylgruppen nicht mehr und es darf daher bei den Monosulfochloriden eine beträchtliche Verschiebung des Prozentsatzes zugunsten des 2-Butansulfochlorides angenommen werden. Andererseits wird man beim Butan das Auftreten von zwei isomeren Disulfochloriden erwarten können. Da, wie beim Propan festgestellt werden konnte, 1,2-Disubstitution nicht eintritt, kann es sich hier nur um das 1,3 bzw. 1,4 Butandisulfochlorid handeln.

Die Substitutionsverhältnisse auch bei der Sulfochlorierung von Butan aufzuklären, erschien uns besonders im Hinblick auf das Verhalten höhermolekularer Kohlenwasserstoffe bei der Mono- bzw. Disulfochlorierung von Bedeutung.

1) Laborbericht Nr. 125 Versuchslaboratorium, Dr. Asinger, Dr. Schmidt, Dr. Ebeneder, Mai 1940.

Da bei diesen die Methylengruppen gegenüber den Methylgruppen beträchtlich überwiegen, also ein viel aufgeschlosseneres Reaktionsfeld vorliegt, wird bei der Mono- und besonders bei der Disulfochlorierung warhscheinlich ein so komplexes Substanzgemisch entstehen, daß unter Umständen ein exaktes Eindringen in die Reaktionsverhältnisse sehr erschwert, bzw. praktisch unmöglich ist. Der Grad des anderen Verhaltens des n-Butans bei der Sulfochlorierung im Vergleich zum Propan, läßt aber gewisse Schlüsse auf die Reaktionsweise der höhermolekularen geradkettigen gesättigten Kohlenwasserstoffe zu.

Die Produkte der Butansulfochlorierung unter den Bedingungen der Mono- bzw. der Disulfochloridbildung 2)

Unter den Bedingungen der Monosulfochloridbildung, bei der man das Verhältnis von Butan zu Schwefeldioxyd, zu Chlor am besten wie beim Propan, nämlich 2,5 : 1,1 : 1 wählt, erhält man nach der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte, die ebenfalls in der gleichen Weise wie beim Propan vor sich geht, berechnet auf die gebildeten schwefelhaltigen Verbindungen, etwa

84% Butanmonosulfochloride
3% Chlorbutanmonosulfochloride
13% Butandisulfochloride

Unter den Bedingungen der Disulfochloridbildung dagegen (Verhältnis von Butan : Schwefeldioxyd : Chlor am besten wie 1 : 3,5 : 1,75) bilden sich, berechnet auf die gebildeten schwefelhaltigen Verbindungen nur mehr

8% Butanmonosulfochloride
2-3% Monochlorbutanmonosulfochloride
85-90% Butandisulfochloride

Die Ausbeute von etwa 90% an Disulfochloriden erscheint sehr hoch. Berechnet man hingegen die Ausbeute der unter den Bedingungen der Disulfochloridbildung entstehenden schwefelhaltigen Verbindungen auf das eingeleitete Chlor, so erhält man infolge der verhältnismäßig starken Alkylchloridbildung folgendes Verhältnis:

	4,3% Butanmonosulfochloride
	2,1% Chlorbutanmonosulfochloride
	60 % Butandisulfochloride
Der Rest auf 100% =	33% Butylchloride

- 2) Über die Ausführung der Sulfochlorierung und die Aufarbeitung der einzelnen Reaktionsprodukte vergleiche die
Berichte: Laborbericht Nr.127, Dr. Smeykal, Dr. Wolf, Dr. Böck, Vers. Lab. Aug. 40
" " Nr.125, Dr. Asinger, Dr. Schmidt, Dr. Eleneder,
Versuchslaboratorium Mai 1940

260000638

Beim Sulfochlorierungsprozeß von Butan unter den Bedingungen der Disulfochloridbildung fällt ein Teil der Disulfochloride beim Abkühlen jener Tetralösung aus, die aus dem Reaktionsgemisch zur Aufrechterhaltung einer gewissen Produktkonzentration laufend abgezogen wird. Der Rest der Disulfochloride findet sich dann in dem Rückstand der hinterbleibt, wenn nach Abdestillieren des Tetras aus der obigen durch Filtration vom ausgefallenen Disulfochlorid erhaltenen Lösung die Monosulfochloride und Chlorsulfochloride im Vakuum entfernt wurden. Dieser Rückstand wurde hier als Disulfochlorid gerechnet, obwohl man daraus durch Kristallisation nur etwa 40-50% schmelzpunktrees Produkt isolieren kann. Beim Abkühlen der Tetralösung (-20°) fallen etwa insgesamt 65% der Disulfochloride aus, der Rest wird aus dem Destillations-sumpf gewonnen.

Die Butanmonosulfochloride

Wie das Gemisch der isomeren Propanmonosulfochloride lassen sich auch die Butanmonosulfochloride nicht durch rektifizierende Destillation im Vakuum voneinander trennen.

Das Verhältnis der Isomeren wurde daher in ähnlicher Weise festgestellt, wie seinerzeit beim Propan. Durch Aufstellung eines Schmelzdiagrammes gemäß den Schmelzpunkten von bekannten Gemischen aus synthetisch gewonnenem reinen Butan-1- bzw. 2-N-Cyclohexylsulfamid ³⁾, Überführung des Gemisches der isomeren Sulfochloride in das Gemisch der N-Cyclohexylsulfamide und Feststellung der Lage des Schmelzpunktes des unbekannten Butanmonosulfochloridgemisches auf der Schmelzpunktskurve des Systems Butan-1-Butan-2-sulfochlorid, konnte auch in diesem Falle das Verhältnis der beiden Isomeren ungefähr ermittelt werden.

Darstellung der reinen isomerenfreien Butansulfochloride

1) Butan-1-sulfochlorid

Die reinen isomerenfreien Butanmonosulfochloride wurden durch Behandeln der betreffenden Rhodamide mit Chlor in wäBriger Suspension hergestellt. ⁴⁾

a) Herstellung von Butan-1-chlorid

n-Butylalkohol wurde mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff zum Sieden erhitzt und einige Stunden un-

3) Die Sulfamide konnten im Falle des Butans nicht zur Aufnahme des Schmelzdiagrammes herangezogen werden, da 2-Butansulfamid bei Zimmertemperatur flüssig ist und auch bei tiefer Temperatur nicht zum Kristallisieren zu bringen ist.

4) Eine eingehende Beschreibung dieser Methode findet sich im Laborbericht Nr.125-Versuchslabor, Dr.Asinger, Dr.Schmidt, Dr.Ebeneder.

ter Rückfluß gekocht. Hierauf wurde das rohe n-Butylchlorid abdestilliert, mit verdünnter Sodalösung gewaschen, getrocknet und in einer 80 ccm hohen Kolonne, die mit Raschigringen gefüllt war, scharf rektifiziert. Kp. 760 mm 78°.

b) Herstellung von Butan-1-rhodanid

500 g n-Butan-1-chlorid, 525 g Kaliumrhodanid und 4 l Äthylalkohol wurden 50 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren vom Kaliumchlorid und Abdestillieren des Alkohols hinterbleibt ein bräunlich gefärbtes Öl, welches durch Vakuumdestillation gereinigt wurde.

Kp. 15 mm = 73°. Ausbeute 370 g = 60% d.Theorie.

Analyse: berechnet:	N = 12,18%	gefunden:	N = 12,3%
	S = 27,8%		S = 27,3%
	Cl = 0,00%		Cl = 0,00%

c) Butan-1-sulfochlorid

200 g Butan-1-rhodanid wurden mit 2,5 l Wasser versetzt und durch kräftiges Rühren fein verteilt. Hierauf wurde ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet und die Temperatur durch Kühlung auf 15° gehalten. Nach etwa 4-5 Stunden trat Grünfärbung auf und die Reaktion war beendet. Das Butansulfochlorid setzt sich als schweres Öl ab. Es riecht stechend und reizt zu Tränen. Es wird mit Bisulfitlösung gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert.

Kp. 15 mm, ^{93,5°} Ausbeute 195 g, d.s. 75% der Theorie.

Analyse:	gefunden	Cl = 22,9%	berechnet	Cl = 22,7%
		S = 20,9%		S = 20,4%

Derivate: 5) Das Butan-1-sulfanilid bildet farblose Täfelchen aus Äther-Ligrom vom Fp. 45°.

Das Butan-1-sulfanilid ist ein Öl, welches bei etwa -35° fest wird.

Butan-1-Cyclohexylsulfamid

Da, wie später gezeigt werden wird, das bisher nicht bekannt gewesene Butan-2-sulfamid flüssig ist und auch beim Abkühlen auf tiefe Temperatur (-60°) nicht kristallisiert, waren also die Sulfamide nicht die geeigneten Derivate zur Aufnahme des Schmelzdiagrammes. Das gleiche gilt für die Sulfanilide, hier ist das Butan-1-sulfanilid ein Öl. Es wurde daher nach anderen Derivaten

5) Vgl. Duguet: Rec.Trac.Chim. XXV. 216 (1906), Julius v.Braun C31.I.52.

der Butansulfochloride gesucht, wobei die Forderung gestellt wurde, daß beide Sulfochloridderivate für sich mindestens einen Schmelzpunkt von 50° aufweisen müssen. Nach längeren vergeblichen Bemühungen (Phenylester, Nitrophenylester, Nitranilide, Naphtylester, Naphtylamide) war diese Forderung bei den Cyclohexylamidderivaten erfüllt.

200 g Cyclohexylamin wurden in 100 ccm Äther gelöst und in diese Lösung eine Lösung von 15 g Butan-1-sulfochlorid in 50 ccm Äther einfließen gelassen. Nach 2 stündigem Kochen unter Rückfluß wurde von Cyclohexylaminchlorhydrat abfiltriert, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure gewaschen und der Ätherrückstand aus verdünntem Methanol umkristallisiert. Fp. 71,5°, nochmalige Kristallisation aus Tetra-Petroläther-Gemischen hatte keine Schmelzpunktserhöhung zur Folge.

Ausbeute quantitativ. Farblose Kriställchen.

Analyse: Stickstoff berechnet	6,44%	gefunden Stickstoff	6,25%
Schwefel	"	Schwefel	15,1%
	14,70%		

2. Butan-2-sulfochlorid 6)

a) Butan-2-chlorid

Dieses Chlorderivat des Butans wurde aus Butanol-2 genau so hergestellt, wie beim 1-Chlorbutan beschrieben ist. Kp. 760 mm 68°.

b) Butan-2-rhodanid

400 g sek. Butylchlorid wurden mit 420 g Kaliumrhodanid und 4 l Äthylalkohol versetzt und 100 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Die Aufarbeitung geschah wie beim Butan-1-rhodanid. Kp. 20 mm, 67°.

Ausbeute: 270 g, d.s. 55% der Theorie. Butan-2-chlorid reagiert also beträchtlich träger mit Kaliumrhodanid als das Butan-1-^{chlorid}rhodanid.

Analyse: berechnet	Stickstoff	12,18%	gefunden	12,3%
	Schwefel	27,8 %	"	27,3%
	Chlor	0,00%	"	0,00%

c) Butan-2-sulfochlorid

Die Arbeitsweise war die gleiche wie beim Butan-1-sulfochlorid.

Aus 200 g Rhodanid wurden 160 g reinstes bei 85° /15 mm siedendes Butan-2-sulfochlorid erhalten. Ausbeute 60% d.Theorie

Analyse: berechnet	Chlor	22,7%	gefunden	22,4%
	Schwefel	20,4%	"	20,75%

Derivate: Das Butan-2-sulfamid ist flüssig und erstarrt beim Abkühlen auf -60° zu einer glasigen Masse.

Das Butan-2-sulfocyclohexylamid, welches genau so hergestellt wurde wie das Butan-1-sulfocyclohexylamid, wurde ebenfalls aus verdünntem Methanol kristallisiert und schmolz bei 58° . Umkristallisieren aus Petroläther hatte keine Schmelzpunktssteigerung zur Folge. Farblose Kriställchen.

Analyse: Stickstoff berechnet	6,4%	gefunden	6,28%
Schwefel	"	"	14,92%

Schmelzpunktdiagramm des Systems N Cyclohexyl-Butan-1-sulfamid und N Cyclohexyl-Butan-2-sulfamid

Das Schmelzdiagramm wurde nach der Methode von Reinboldt aufgenommen ⁷⁾. Den Verlauf der Kurve zeigt die nachstehende graphische Darstellung. Das Eutektikum liegt also bei einem Gemisch aus 40% N-Cyclohexyl-Butan-1-sulfamid und 60% N-Cyclohexyl-Butan-2-sulfamid.

Herstellung des N-Cyclohexylbutansulfamidgemisches aus der technischen Butanmonosulfochloridfraktion, wie sie bei der Sulfochlorierung unter den Bedingungen der Monosulfochloridbildung erhalten wird

Die technische Butanmonosulfochloridfraktion wurde nochmals mit Hilfe einer Widmerkolonne im Vakuum destilliert und die von $60-64,5^{\circ}$ bei 1 mm siedende Fraktion (87% des Einsatzproduktes) aufgefangen. Im Vorlauf befinden sich höherchlorierte Butane, im Rückstand Chlorsulfochloride.

Analyse: Chlor gefunden	22,7%	berechnet	22,7%
Schwefel	"	"	20,4%

Das Gemisch der N-Cyclohexylsulfamide wurde genau so hergestellt wie oben beschrieben wurde.

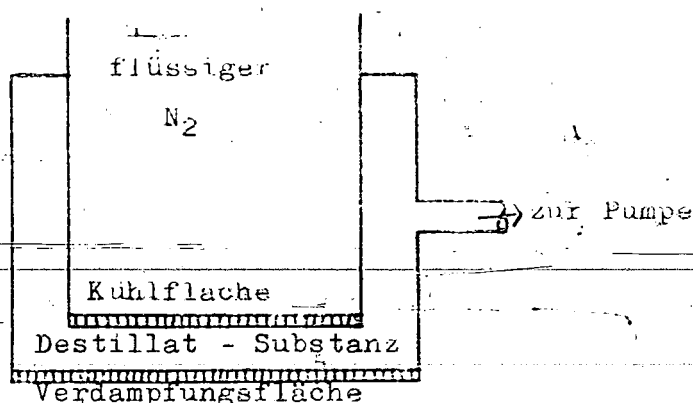
Analyse: Stickstoff gefunden	6,3%	berechnet	6,4%
Schwefel	"	"	14,6%

Das Gemisch der beiden Sulfamidderivate wurde, um die letzten Verunreinigungen (Disulfimidderivate) zu entfernen, einer Hochvakuum-Kurzweg-Destillation (Molekular-Destillation) bei etwa 10^{-3} mm Druck und einer Temperatur von $60-70^{\circ}$ unterworfen. Es wurde in einer Ausbeute von 98%

7) Journal f. prakt. Chemie (2) 111 Seite 242 (1925)

ein farbloses Gemisch vom Fp. $38,5^\circ$ erhalten.

(Unter Molekulardestillation versteht man die schonende Destillation oder Fraktionierung wärmeempfindlicher Substanzen durch Erwärmung oder Erhitzung im Hochvakuum bei 10^{-3} bis 10^{-4} mm. Durch den dabei angewendeten geringen Abstand von Heizfläche und Kühlfläche von etwa 30-40 mm, der bei den herrschenden geringen Drucken kleiner ist als die mittlere Weglänge der Moleküle beträgt, ist dem Destillat nicht die Möglichkeit gegeben, sich im Dampfzustand chemisch zu verändern. Die Destillation wurde von Herrn Dr. Mayrhofer in folgender schematisch skizzierter Apparatur durchgeführt.



Die Molekulardestillation verläuft dann richtig, wenn die Heizfläche mindestens um 100° wärmer ist als die Kühlfläche. ⁸⁾

Ein zweiter, neuerlicher Ansatz zur Herstellung des N-Cyclohexylsulfamidgemisches aus dem Isomerengemisch der Butanmonosulfochloride, mit einem sehr großen Cyclohexylaminüberschuß (um eine Disulfimidbildung weitgehend zu vermeiden) ergab ebenfalls ein farbloses Produkt, welches nach der Molekular-Destillation bei $38,5^\circ$ schmolz.

Durch Bestimmung von Mischschmelzpunkten dieses bei $38,5^\circ$ schmelzenden Gemisches mit reinem Butan 1-cyclohexylsulfamid bzw. reinem 2-Derivat ⁹⁾ konnte festgestellt werden, daß es sich um ein Gemisch handelt, dessen Schmelzpunkt auf dem rechten Ast des obigen Schmelzdiagrammes liegt, also daß es sich um ein Gemisch aus 35% Butan 1 und 67% Butan 2-sulfochlorid in dem Ausgangsprodukt der Amidierung gehandelt haben muß.

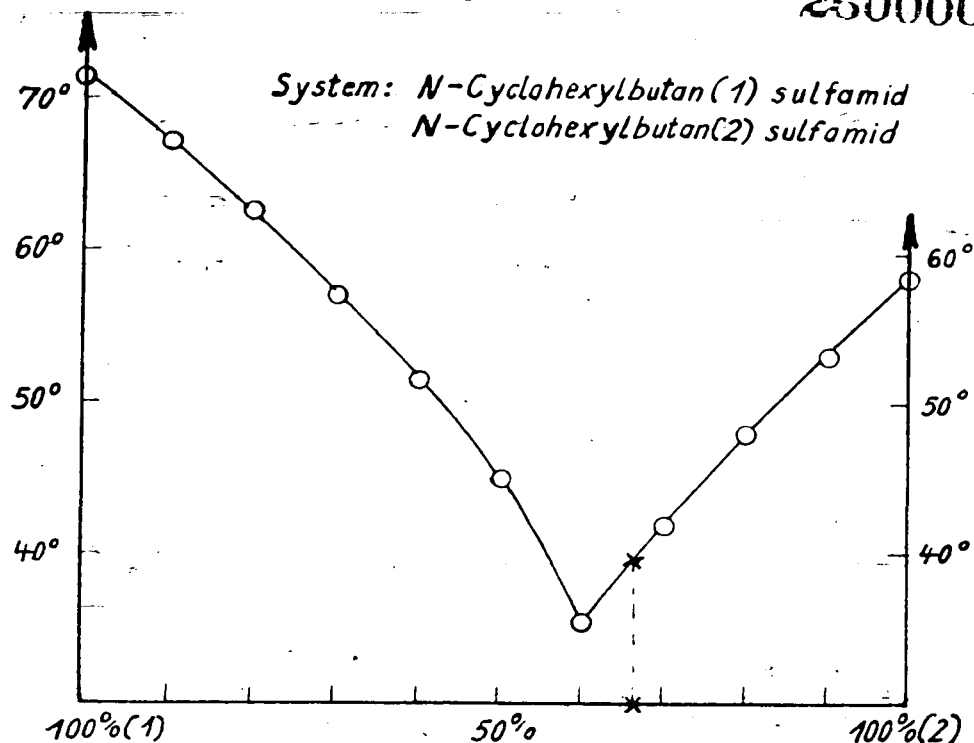
⁸⁾ Volmer, Zeitschrift f. angew. Chemie 34, Seite 149 (1921)
Hickmann und Sanford: Ind. and Eng. Chem. Ind. Ed. 29 S. 968, 1107 (1937)
" " " " " " " " " " " " 30 S. 796 (1938)

Wittka: Zeitschrift für angew. Chemie 53, Seite 557 (1940) -

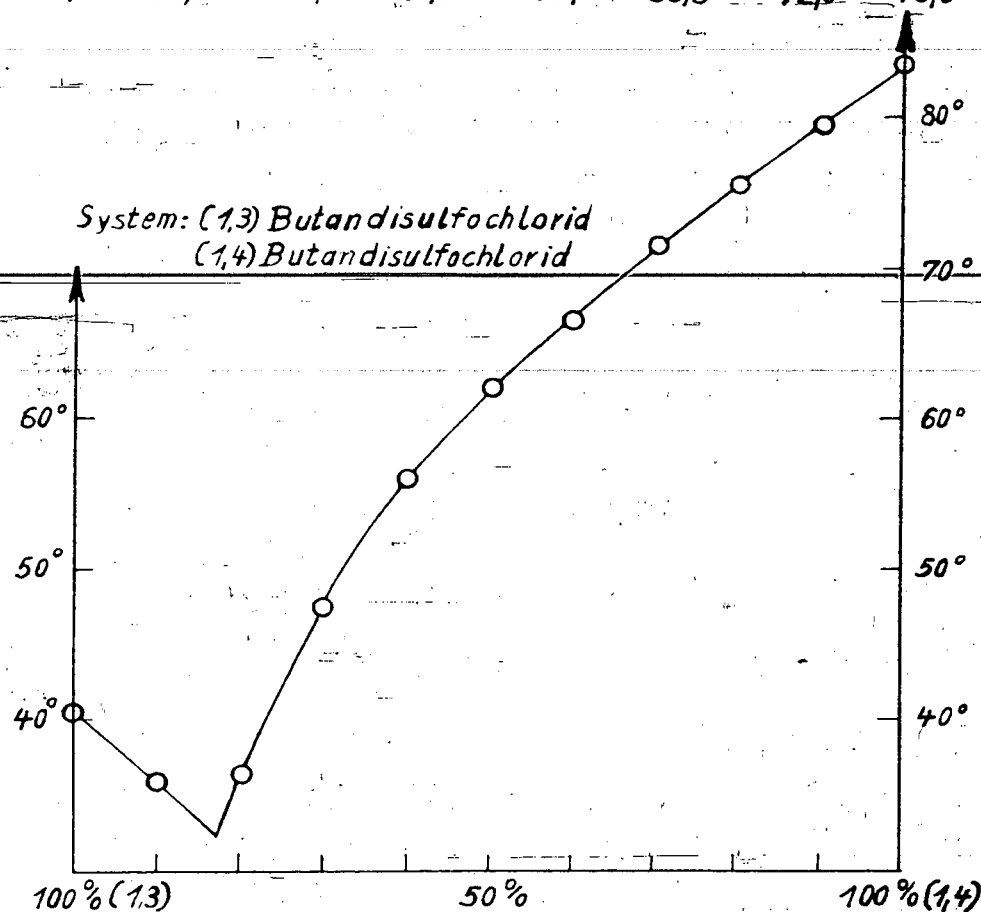
⁹⁾ So schmolz eine Mischung von 0,153 g des bei $38,5^\circ$ schmelzenden Produktes und 0,0306 g reinem N-Cyclohexylbutan 2-sulfamid bei 41° . Laut Kurve sollte das Gemisch bei 42° schmelzen. Ein Gemisch aus 0,0583 g der bei $38,5^\circ$ schmelzenden Substanz und 0,0350 g reinem N-Cyclohexylbutan 1-sulfamid schmolz bei $51,3^\circ$. Laut Kurve sollte der Schmelzpunkt $51,5^\circ$ sein.

Schmelzdiagramme:

2300000643



% (1)	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
% (2)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Fp.	71,5	67,0	62,5	57,0	51,5	45,0	35,5	42,0	48,0	53,0	58,5



% (1,3)	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
% (1,4)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Fp.	40,5	36,0	36,5	47,5	56,0	62,0	66,5	71,5	75,5	79,5	83,5

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

Bericht Dr. Asinger.

0/919/2

Herstellung des N-Cyclohexylbutansulfamid-Gemisches aus der technischen Butanmonosulfochloridfraktion, wie sie bei der Sulfochlorierung unter den Bedingungen der Disulfochloridbildung erhalten wird

Die technische Monosulfochloridfraktion wurde bei 0,8 mm in einer Widmerkolonne destilliert und die bei 54-56° siedende Fraktion (73% des Einsatzproduktes) aufgefangen. Der Vorlauf bestand wieder aus Butanchloriden, der Rückstand aus Chlorbutansulfochloriden, die unter den Bedingungen der Disulfochloridbildung in größerer Menge entstehen.

Die Überführung in die N-Cyclohexylsulfamide und die Reinigung derselben durch Molekulardestillation geschah genau so wie oben beschrieben wurde. Das Substanzgemisch schmolz bei 43°.

Durch Mischschmelzpunkte mit den reinen isomeren N-Cyclohexylbutansulfamiden konnte festgestellt werden, dass der Schmelzpunkt ebenfalls auf dem rechten Ast des Schmelzdiagrammes liegt. Es handelt sich also um ein Gemisch von etwa 70% Butan-2-sulfochlorid und 30% Butan-1-sulfochlorid.

Die Verschiebung im Isomerenverhältnis ist also gering. Dies hat wahrscheinlich seinen Grund in folgender Tatsache: Sowohl Butan-1-sulfochlorid, als auch Butan-2-sulfochlorid reagieren bei der Disulfochlorierung weiter unter Bildung von 1,3 Butandisulfochlorid. Zieht man nun die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die einzelnen Isomeren weiter umgesetzt werden, unter den, bei der direkten Chlorierung von Butan geltenden Gesichtspunkten in Betracht ¹⁰⁾, so müßte das Butan-1-sulfochlorid zweimal so rasch weitersulfochloriert werden als das Butan-2-sulfochlorid. Da aber Butan-2-sulfochlorid im 2fach molaren Überschuß vorhanden ist, (2 Mole Butan-2-sulfochlorid gegen 1 Mol Butan-1-sulfochlorid) so wird dieses nach dem Massenwirkungsgesetz etwa mit der gleichen Reaktionsausbeute bei der Weitersulfochlorierung beteiligt sein, als das zwar rascher reagierende, aber molar im Unterschluß vorhandene Butan-1-sulfochlorid, wodurch dann praktisch keine Verschiebung im Isomerenverhältnis eintreten sollte. Da jedoch Butan-1-sulfochlorid, wenn auch nur in verhältnismäßig geringem Maße, in Butan-1,4-disulfochlorid übergeht, verschwindet von diesem doch ein gewisser Teil, so daß sich unter den Bedingungen der Disulfochloridbildung das Butan-2-sulfochlorid etwas anreichert, nämlich von 67 auf 70%.

Gänzlich anders liegen die Verhältnisse beim Propan, wo nur das Propan-1-sulfochlorid einer Disulfochlorierung zugänglich ist. ¹⁾

10) Die näheren Ausführungen finden sich auf Seite 13 u. folg. dieses Berichtes.

Die Butandisulfochloride

Wie bereits erwähnt,²⁾ können besonders unter den Versuchsbedingungen der Disulfochlorierung beim Abkühlen der "Umlauftetralösung" und aus dem Rückstand nach der Destillation der Monosulfochloride im Vakuum kristallisierte Produkte abgeschieden werden, die sich als Butandisulfochloride erwiesen.

Die Abscheidung des Großteils der Disulfochloride aus der "Umlauftetralösung" durch starkes Abkühlen derselben (-20°), - die Tetralösung¹¹⁾ wird hernach zur Gewinnung der Monosulfochloride verdampft und wieder in den Sulfochlorierungsprozeß zurückgeführt - ist deswegen angebracht, weil nach der Vakuumdestillation des nach dem Abdampfen des Tetras zurückbleibenden Sumpfes zur Gewinnung der Monosulfochloride ein beträchtlicher Teil der Disulfochloride sich durch das lange Verweilen bei höherer Temperatur zersetzt.

~~Während der Teil der Disulfochloride, welcher durch Abkühlen der Tetra-~~
lösung erhalten wurde, farblose Kristalle darstellt, sind die aus dem Rückstand der Vakuumdestillation gewonnenen Produkte dunkel gefärbt. Der Rückstand wird so aufgearbeitet, daß das gesamte Produkt in Chloroform gelöst und nach dem Abkühlen mit Tetra versetzt wird. Dadurch fallen etwa 40 Gew% des Rückstandes als Butandisulfochloride an, die durch nochmaliges Umfällen weiter gereinigt werden können.

Die Butandisulfochloride bestehen auf Grund der im folgenden geschilderten Untersuchungen aus einem Gemisch von 1,4 Butandisulfochlorid, (Tetramethyldisulfochlorid) und 1,3 Butandisulfochlorid.

1,2 bzw. 2,3 Butandisulfochlorid sind wohl aus denselben Gründen wie beim Propan bis jetzt nicht aufgefunden worden.

Trennung der beiden isomeren Butandisulfochloride

Die Trennung der beiden isomeren Butandisulfochloride wird zweckmäßig auf folgendem Wege vorgenommen. 100 g des Disulfochloridgemisches werden in 50 ccm Benzol gelöst und mit 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt, wobei sich das 1,4 Butandisulfochlorid ausscheidet. Es schmilzt bei $83,5^{\circ}$, Ausbeute 15 g.

11) Wird die Tetralösung nicht so tief gekühlt, z.B. nur auf -5° , so fällt das schwerer lösliche der beiden isomeren Butandisulfochloride, nämlich das 1,4 Butandisulfochlorid (Tetramethyldisulfochlorid) fast schmelzpunktsrein aus.

Das Produkt kristallisiert aus Benzol-Petroläthergemischen in Form feiner farbloser Nadeln.

Analyse:	Schwefel berechnet	25,0%	gefunden	25,3%
	Chlor	"	"	27,7%

Derivate: Das Amid, hergestellt durch Eintragen des Disulfochlorids in ein Gemisch von flüssigem Ammoniak und Äther bei -40° , löst sich gut aus heißem Wasser kristallisieren. Es bildet farblose Kriställchen vom Fp. 182° .

Analyse:	Stickstoff berechnet	12,95%	gefunden	12,70%
	Schwefel	"	"	26,4%

Das 1,4 Butandisulfanilid wurde durch 2stündiges Kochen einer benzolischen Lösung des Tetramethyldisulfochlorides mit der berechneten Menge Anilins hergestellt. Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in Form farbloser Kristalle und schmilzt bei $188,5^{\circ}$.

Analyse:	Stickstoff berechnet	7,6%	gefunden	7,3%
	Schwefel	"	"	17,4%

Versetzt man das Filtrat vom 1,4 Butandisulfochlorid mit 100 ccm Petroläther, so fallen 75 g Butan-1,3-disulfochlorid vom Fp. 41° aus.

Das Disulfanilid, welches auf die gleiche Weise wie oben beschrieben, hergestellt wurde, schmolz bei 170° .

Herstellung des 1,4 Butandisulfochlorides

a) 1,4 Dichlorbutan, welches uns vom Hauptlabor Lu zur Verfügung gestellt wurde, wurde nochmals mit Hilfe einer 50 ccm hohen, mit Raschigringen gefüllten Kolonne sorgfältig destilliert. Kp. 760 mm, 155°C .

b) 1,4 Butandirhodanid

300 g 1,4-Dichlorbutan (1 Mol) und 450 g Kaliumrhodanid (2,2 Mole) wurden mit 4 l Äthylalkohol versetzt und 50 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der Alkohol wurde zum größten Teil abdestilliert und durch den Rückstand Wasserdampf geblasen. Im Kolben hinterbleibt ein gelbes Öl, welches mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Ausbeute 300 g 1,4 Dirhodanobutan, d.s. 75 % der Theorie.

Analyse:	Schwefel gefunden	36,6%	berechnet	37,2%
	Stickstoff	"	"	16,3%

260000647

c) 1,4 Butandisulfochlorid

50g 1,4Dirhodanobutan wurden in 200 ccm ^{Wasser} verrührt und ein heftiger Chlorstrom durchgeleitet. Nachdem die Temperatur auf 40° gestiegen war, setzte die Reaktion glatt ein, und das Reaktionsgemisch erwärmte sich von selbst auf 70°. Nach 6 Stunden war alles Chlor aufgenommen. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches begann bei etwa +30° das 1,4 Butandisulfochlorid, welches vorher ölig war, zu kristallisieren. Wenn dabei stark gerührt wird, bilden sich kleine Kriställchen. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum über konz. Schwefelsäure schmilzt das Rohprodukt bei 80,3°. Durch Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther-Gemischen steigt der Schmelzpunkt auf 83°. Durch nochmalige Kristallisation aus Tetra-Chloroform erhält man ein Produkt vom Fp. 83,5°.

Das durch Sulfochlorierung erhaltene Butandisulfochlorid vom Fp. 83,5° gibt bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes der beiden Substanzen keine Depression.

Analyse:	Schwefel berechnet	25,0%	gefunden	25,1%
	Chlor	"	"	28,0%

Das Sulfamid, welches auf dieselbe Weise hergestellt wurde, wie bereits beschrieben, schmolz bei 182°. Ein Mischschmelzpunkt gab keine Depression.

Das Sulfanilid schmolz ebenfalls bei 188,5° und ein Mischschmelzpunkt gab keine Depression. Demnach ist das eine, in Tetra schwerer lösliche Isomere, das 1,4 Butandisulfochlorid (Tetramethylenendisulfochlorid).

1,3 Butandisulfochlorid

Die Herstellung des 1,3 Butandisulfochlorides gestaltet sich schwierig. Die Umsetzung von 1,3 Dichlorbutan Kp. 760 mm 134° (hergestellt aus 1,3-Butylenglykol von Schkopau durch verestern mit Chlorwasserstoffgas zum Chlorhydrin und Umsetzung der restlichen Hydroxylgruppe mit Phosphor-pentachlorid) mit Kaliumrhodanid und die nachherige Behandlung des Rhodanides mit Chlor in wäßriger Suspension führte nicht zum Ziel. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es bei der obigen Umsetzung zur Bildung von Butylenrhodanid kam.

Auch die Umsetzung mit Natriumsulfitlösung führte nicht zu einem einheitlichen Butandisulfonat aus dem man durch Umsetzung mit Phosphor-pentachlorid zum 1,3 Butandisulfochlorid hätte gelangen können. Auch die sehr

milde Behandlung des 1,3 Dichlorbutans mit Ammonsulfitlösung¹²⁾, die bei der Umsetzung des an sich ebenfalls schwer reagierenden 1,2 Dibrompropan zum Ziele führte, brachte keinen Erfolg.

Erst die Durchführung der oben genannten Umsetzungen mit dem 1,3 Dibrombutan führten zu dem gewünschten Produkt.

1,3 Dibrombutan wurde aus dem 1,3-Butylenglykol durch Verestern mit trockenem Bromwasserstoffsäure (aus Benzol und Brom entwickelt) bei 130-140° hergestellt. Da die Veresterung nicht ganz quantitativ verläuft, wurden die letzten Mengen an Bromhydrin mit Phosphorpentabromid zum Dibromid umgesetzt. Das Dibromid siedet bei 760 mm bei 175°. $d_{20}^0 = 1,81$.

Die Umsetzung mit Kaliumrhodanid wurde genau so vorgenommen wie beim 1,4-Dichlorbutan beschrieben ist. Sie dauerte jedoch nur 20 h.

Die Behandlung des Dirhodanids mit Chlor in wäßriger Suspension wurde bei 70° vorgenommen, da sonst keine quantitative Oxydation erreicht werden kann. (Dauer 5 Stunden). Die Operation geht unter Verlusten vor sich.

Das 1,3 Butandisulfochlorid fällt als Öl an, welches nach und nach kristallisiert. Nach dem Absaugen auf Ton schmelzen die Kristalle bei 35,5°. Nach der Kristallisation aus Benzol-Petroläther-Tetramischungen schmolz das Produkt bei 41°.

Ein Mischschmelzpunkt mit dem bei der Sulfochlorierung von Butan erhaltenen Butandisulfochlorid vom Fp. 41° ergab keine Depression.

Analyse:	Chlor gefunden	27,9%	berechnet	27,8%
	Schwefel	"	"	25,0%

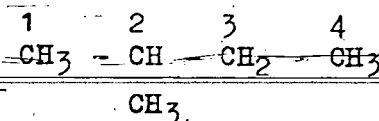
Ein Teil des Rohproduktes wurde ohne Kristallisation mit der berechneten Menge Anilin zum Disulfanilid umgesetzt. Es kristallisiert aus verdünntem Aethanol in feinen farblosen Nadeln und schmilzt bei 169,5°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem bei 170° schmelzenden Disulfanilid aus dem Disulfochlorid aus der Sulfochlorierung von Butan ergab keine Depression.

Eine weitere Herstellung des 1,3 Butandisulfochlorides wurde durch Umsetzung des 1,3-Dibrombutans mit einer gesättigten Natriumsulfitlösung (10%iger molarer Überschuß) durch 40stündiges Kochen und Umsetzung des Disulfonates mit Phosphorpentachlorid bewerkstelligt. Man erhielt das gleiche Produkt wie oben, womit die Konstitution des bei der Sulfochlorierung

12) Monari, B. 18, Seite 1345 (1885)

reichen, experimentell erarbeiteten Tatsachenmaterials feststellen, daß bei 300° in der Gasphase oder bei 30° im kondensierten System (Tetra als Lösungsmittel) die Wasserstoffatome in den Kohlenwasserstoffen immer im Verhältnis primär : sekundär : tertiär = 1:3,25 : 4,43 substituiert werden, das heißt, daß ein tertiäres Wasserstoffatom 4,43 mal rascher substituiert wird als ein primäres.

Nach dieser Gesetzmäßigkeit, an der auch Katalysatoren oder ultraviolettes Licht nichts ändern und die nur, wie später gezeigt werden wird, von der Temperatur abhängig ist, lassen sich z.B. beim Arbeiten bei 300° in der Gasphase oder bei 30° in Tetralösung die zu erwartenden Isomeren errechnen. In der nachfolgenden Tabelle finden sich die bei 300° gefundenen Monochlor-derivate und die berechneten Prozentgehalte der einzelnen Isomeren angegeben. Zuerst soll am Beispiel des Isopentans (2-Methylbutans) das Berechnungsverfahren erläutert werden. Isopentan



besitzt insgesamt 12 Wasserstoffatome, von denen 9 primär, 2 sekundär und eines tertiär gebunden sind. Die Reaktionsverhältniszahl der 9 primären Wasserstoffatome beträgt 1, es sind also 9 Reaktionsgelegenheiten vorhanden. Die Reaktionsverhältniszahl der sekundären Wasserstoffatome ist 3,25. Da 2 solcher Wasserstoffatome vorhanden sind, beträgt die Reaktionsgelegenheit

daher $2 \times 3,25 = 6,5$. Von tertiären Wasserstoffatomen ist nur eines vorhanden, die Reaktionsangelegenheit ist daher 4,43. Insgesamt ergeben sich also 19,93 Reaktionsgelegenheiten. Es werden daher gebildet $\frac{9 \cdot 100}{19,93} = 45,2\%$ prim. Monochloride

davon 4 Chlor-2-Methylbutan

$$\frac{3 \cdot 100}{19,93} = 15,1\%$$

und 1 Chlor-2-Methylbutan

$$\frac{6 \cdot 100}{19,93} = 30,1\%$$

$$\frac{2 \cdot 3,25 \cdot 100}{19,93} = 32,6\% \text{ sek. Monochlorid}$$

$$\frac{1 \cdot 4,43 \cdot 100}{19,93} = 22,2\% \text{ tert. Monochlorid.}$$

Die Reaktionsverhältnisse stimmen sehr gut mit den experimentell gefundenen überein. Beim Isopentan wurden jedoch bisher, wegen des komplizierten Monochloridgemisches (2 primäre, 1 sekundäres und 1 tertiäres) noch keine exakt übereinstimmenden Werte erhalten.

Tabelle 1

Kohlenwasserstoff	1 Monochlorid		2 Monochlorid		3 Monochlorid		4 Monochlorid	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
Propan	48	48	52	52	-	-	-	-
n-Butan	32	32	68	68	-	-	-	-
Isobutan	67	67	33	33	-	-	-	-
2-Methylpropan								
n-Pentan	23,8	23,5	48,8	51	27,4	25,5	-	-
Isopentan								
2-Methylbutan	33,5	30,0	22	22	28	33	16,5	15

Bei Temperaturerhöhung, also über 300° in der Gasphase, oder über 30 ° im kondensierten System, verschieben sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Wasserstoffatome in der Richtung der Verhältniszahlen 1:1:1, das heißt, die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten werden allmählich geringer. (Tabelle II, Tabelle III).

Bei Temperaturerniedrigung tritt der umgekehrte Fall ein, die Differenzen in den Reaktionsgeschwindigkeiten werden immer größer.

Dabei ist besonders zu beachten, daß in der flüssigen Phase (Tetralösung) ein gegebener Temperaturwechsel eine höhere Differenz in den Reaktionsverhältniszahlen der primären, sekundären und tertiären Wasserstoffatome verursacht als in der Gasphase.

Monochlorierung von Propan bei steigender Temperatur und bei fallender Temperatur in der Gasphase

Tabelle II

Temperatur	% 1 Chlorpropan	% 2 Chlorpropan
300°	47,6%	52,4%
475°	53,9%	46,1%
490°	55,7%	44,3%
550°	58,4%	41,6%
600°	57,8%	42,2%
80°	40,7%	59,3%
65°	38,8%	61,2%

Die gleichen Verhältnisse liegen auch bei den anderen Kohlenwasserstoffen (Butane und Pentane) vor.

Monochlorierung von Isobutan bei steigenden und fallenden Temperaturen in der Gasphase und im kondensierten System.

Tabelle III

Temperatur	Arbeitsbedingung	% primäre Monochloride	% tertiäre Monochloride
300°	Gasphase	67,0%	32,3%
325°	"	68,8%	31,2%
375°	"	69,1%	30,9%
400°	"	70,2%	29,8%
600°	"	76,5%	23,5%
80°	"	57,5%	42,5%
30°	flüss. Phase	64,0%	36,0%
100°	" "	75,0%	25,0%
-55°	" "	42,0%	58%

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß der Prozentsatz an primären Monochloriden bei der Chlorierung von Isobutan in der flüssigen Phase von 64 auf 75%, bei der Temperaturerhöhung von 30° auf 100° steigt, (hierbei nähern sich wieder die Reaktionsverhältniszahlen dem Verhältnis 1:1:1) während ~~in der Gasphase eine ähnliche Zunahme erst bei weit höheren Temperaturen auftritt.~~ Isobutan liefert bei 300° 67% an primären Monochloriden und erst bei 600° 76%.

Aus Tabelle IV ersieht man, daß die Prozentsätze an den isomeren Monochloriden, die bei der direkten Chlorierung von Propan, Butan u.s.w. bei 300° in der Gasphase und bei 30° in Tetralösung erhalten werden, praktisch übereinstimmen. Interessanterweise sind aber damit auch die Substitutionsverhältnisse bei der Sulfochlorierung von Propan und n-Butan unter den Bedingungen der Monosulfochloridbildung in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 30° identisch, so daß man dadurch in die Lage versetzt erscheint, die oben aufgeführten und erläuterten Substitutionsregel auch auf die Sulfochlorierungsprodukte dieser Kohlenwasserstoffe zu übertragen und die Verhältnisse auf das bisher noch nicht exakt untersuchte Isobutan, n-Pentan und Isopentan zu übernehmen.

Kohlenwasserstoff	Bedingungen	Temp.	% 1 Substitutionsprod.	% 2 Substitutionsprod.	% 3 Substitutionsprod.	% Substitutionsprod.
Propan	Gasphaschl.	300°	47,6%	52,4%		
Propan	Flüss. Phaschl.	30°	48,2%	51,8%		
Propan	Sulfochl.	25°	50,0%	50,0%		
n-Butan	Gasphaschl.	300°	32,0%	68,0%		
n-Butan	Sulfochl.	25°	33,0%	67,0%		
Isobutan 2 Methylpropan	Gasphaschl.	300°	67,0%	33,0%		
Isobutan 2 Methylpropan	Flüss. Phaschl.	30°	64,0%	36,0%		
Isobutan 2 Methylpropan	Sulfochl. nicht untersucht	25°	wahrscheinl. 67%	wahrscheinl. 33,0%		
n-Pentan	Gasphaschl.	300°	23,8%	48,8%	27,4%	
n-Pentan	Sulfochl. nicht untersucht	25°	wahrscheinl. 23,8%	wahrscheinl. 48,8%	wahrscheinl. 27,4	
Isopentan 2 Methylbutan	Gasphaschl.	300°	33,5%	22,0%	28,0%	16,5%
Isopentan 2 Methylbutan	Sulfochl. nicht untersucht	25°	wahrscheinl. 34,0%	wahrscheinl. 22,0%	wahrscheinl. 28,0%	wahrschl. 16,0%

Zu gegebener Zeit werden die Verhältnisse auch bei der Sulfochlorierung von Isobutan auf präparativem Wege nach obiger Arbeitsweise nachgeprüft werden.

Bei n-Pentan und Isopentan, bei deren Sulfochlorierung 3, bzw. 4 isomere Monosulfochloride entstehen, ist die beim Propan, n-Butan und i-Butan anwendbare Methode der Feststellung des Isomerenverhältnisses durch Aufnahme von Schmelzdiagrammen praktisch nicht mehr durchführbar, da dabei tertiäre bzw. quaternäre Systeme untersucht werden müßten.

Es hat sich indessen herausgestellt, daß die Sulfofluoride aliphatischer Kohlenwasserstoffe äußerst beständige Verbindungen darstellen, die sich ohne weiteres einer Vakuumdestillation unterwerfen lassen. (Die Mepasinsulfofluoride sind bei 6 mm glatt destillierbar).

Inwieweit diese Beobachtung geeignet ist, ein weiteres Eindringen in die Verhältnisse bei der Sulfochlorierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe von der präparativen Seite her zu gestatten, werden Arbeiten zeigen, die bereits im Gange sind.

Sehr verschieden gestalten sich die Verhältnisse bei der Bromierung von Propan bei etwa 300°. ¹⁴⁾ Während bei der Chlorierung von Propan bei 300° etwa 48% primäre und 52% sekundäre Monochloride gebildet werden, ist das Verhältnis bei der Bromierung etwa 10 : 90. Da die Ergebnisse bei der Chlorierung und Sulfochlorierung hingegen praktisch übereinstimmen, darf man wohl annehmen, daß auch die Reaktionsvorgänge bei der Chlorierung und Sulfochlorierung und die geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren im Bezug auf die Bildung von isomeren Monosubstitutionsprodukten weitgehend gleich sind.

Diese Annahme steht durchaus im Einklang mit rein theoretischen Überlegungen, die von einer anderen Stelle angestellt wurden. ¹⁵⁾

Die Verhältnisse bei der Disubstitution sind bei der direkten Chlorierung infolge Bildung von 1,2 Derivaten und geminalsubstituierten Produkten weitaus komplizierter als bei der Sulfochlorierung und bedürfen noch weiterer Bearbeitung. Bei der Sulfochlorierung liegen die Substitutionsverhältnisse ziemlich einfach. Interessante und auch für die Aufklärung der Sulfochlorierungsreaktion an sich wichtige Ergebnisse werden bei der Untersuchung der Disulfochlorierungsprodukte solcher Kohlenwasserstoffe erwartet, bei denen die beiden Sulfochloridgruppen möglichst weit von einander abrücken können (z.B. Dodekan- bzw. Undekanderivate). Dabei wird sich zeigen wie weit die abstoßende Wirkung derart stark negativer Funktionen geht. Die Kenntnis dieser Wirkung wird dann weiterhin zeigen, ob man mit Hilfe der Disulfochlorierung, Desulfierung und Aminierung zu Diaminen gelangen kann, deren Amingruppen noch weit genug von einander absteht, um etwa für das Kunststoffgebiet noch von Interesse zu sein.

14) A. Rufer. Dissertation, Zürich 1940.
A. Guyer und A. Rufer. Helv. Chim. Acta. 23. Seite 533-541 (1940)

15) Bemerkungen zum Reaktionsmechanismus der Sulfochlorierung von Kohlenwasserstoffen. Dr. Geib, Versuchslabor. März 1940.

Betrachtungen zum Reaktionsverlauf der photochemischen Sulfochlorierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen. Dr. Geib, Versuchslabor. Mai 1940

Zusammenfassung

- 1.) Bei der Sulfochlorierung von Butan unter den Bedingungen der Monosulfochloridbildung bilden sich, berechnet auf die entstehenden schwefelhaltigen Verbindungen etwa 84% Monosulfochloride, die zu 33% aus Butan-1-sulfochlorid und zu etwa 67% aus Butan-2-sulfochlorid bestehen.
- 2.) Bei der Sulfochlorierung von Butan unter den Bedingungen der Disulfochloridbildung bilden sich nur mehr etwa 10% Monosulfochloride, die jetzt infolge der Verarmung an 1 Butanmonosulfochlorid (dieses wird zu 1,3 Butandisulfochlorid bevorzugt, weiter sulfochloriert) zu etwa 70% aus Butan-2-sulfochlorid und 30% Butan-1-sulfochlorid bestehen.
- 3.) Bei der Sulfochlorierung von Butan, gleich unter welchen Bedingungen, bilden sich zwei bisher unbekannte isomere Disulfochloride, nämlich 1,4-Butandisulfochlorid, Fp. 83,5 und 1,3 Butandisulfochlorid, Fp. 41°, welche etwa im Verhältnis 20 : 80 stehen.
- 4.) Andere isomere Disulfochloride sind bis jetzt nicht aufgefunden worden, so daß auch hier wie beim Propan 1,2 Disubstitution nicht einzutreten scheint.
- 5.) Die Verhältnisse bei der Monosulfochlorierung von Propan und Butan stimmen praktisch mit den bei der direkten Chlorierung dieser beiden Kohlenwasserstoffe auftretenden Reaktionsverhältnisse überein, so daß die Reaktionsvorgänge bei der Chlorierung und Sulfochlorierung und die geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren im Bezug auf die Bildung von isomeren Monosubstitutionsprodukten gleich zu sein scheinen.

Prüfung Zernerster Nach

Verteiler:

Herrn Dir. Dr. von Staden

Organ. Abteilung 3 x

A.W.P. 3 x

H.B.S. 3 x

Versuchslabor. 5 x *Dr. Zimmermann**Am.*

3424-27
30/4.02

270000356

270000657

Versuchslaboratorium
B. 138 h

Leuna Werke, den 22.9.1941

Dr. Asinger, Dr. Naggatz

Über die Bildung von Disulfochloriden bei der Sulfochlorierung
höhermolekularer Kohlenwasserstoffe bei Halbsulfochlorierung,
bezw. Vollsulfochlorierung

Wa.

Inhaltsverzeichnis

<u>I. Allgemeiner Teil</u>	Seite
Einleitung	2
1. Mersol-H-Stufe	2
2. Mersol-D-Stufe	2
3. Mersol-E-Stufe	2
4. Pentanfällungsmethode	3
5. Sulfofluoriddestillation	3
6. Sulfofluoridherstellung	3
7. Tabellarische Übersicht über die Resultate	4
<u>II. Praktischer Teil</u>	
A.) <u>Sulfofluoriddestillation</u>	4
1. Halbsulfochlorierungsprodukt des n-Dodekans	4
Herstellung von n-Dodekan	4
Dodekanhalbsulfochlorid	4
Dodekanhalbsulfofluorid	5
Siedeanalyse des Halbsulfofluorides (Tabelle)	6
Durchführung der analytischen Untersuchung der einzelnen Destillate	6
Das Verhältnis von Chlordodekan, Sulfofluorid und Chlorsulfofluorid	7
2. Das Vollsulfochlorierungsprodukt des Dodekans	7
Destillationsanalyse des Vollsulfofluorides (Tabelle)	8
B.) <u>Pentanfällungsmethode</u>	8
1. Dodekanhalbsulfochlorid	8
2. Dodekanvollsulfochlorid	9
<u>III. Zusammenfassung</u>	10

I. Allgemeiner Teil

Einleitung

Bei der Sulfochlorierung von Mepasin zum Zwecke der Herstellung von Mesapon N wird die Reaktion bekanntlich dann abgebrochen, wenn etwa die Hälfte des Kohlenwasserstoffgemisches in Sulfochloride umgesetzt ist. (Mersol H-Stufe) Dies ist deshalb nötig, weil die kapillarchemischen und auch waschtechnischen Eigenschaften¹⁾ der aus solchen Sulfochloriden durch alkalische Verseifung gewinnbaren Sulfonate erheblich leiden, wenn man den Umsatz weiter treibt, oder gar soweit führt, daß ein Endprodukt entsteht, dessen Analyse (hydrolysierbares Chlor) anzeigt, daß nun scheinbar das ganze Einsatzprodukt in ein Monosulfochlorid umgesetzt ist. (Mersol D-Stufe)

Die genaue Analyse eines Mersol D zeigt aber, daß dieses noch etwa 18-20 % Neutralöl (nicht umgesetzten Kohlenwasserstoff) enthält. Der Grund dafür liegt darin, daß das Mersol D nicht nur aus Monosulfochloriden sondern, zu einem sogar beträchtlichen Prozentsatz, aus Di- und Polysulfochloriden besteht. Das Gemisch aus Monosulfochloriden, Di- und Polysulfochloriden und Neutralöl liefert Analysenwerte, die fast genau auf Monosulfochlorid stimmen.

Am deutlichsten zeigt sich die Zunahme des Disulfochloridgehaltes in der Beeinträchtigung der Netzwirkung, der Schaumkraft und der entfettenden Eigenschaften für Wolle, der aus den Sulfochloriden herstellbaren Sulfonate. An Hand dieser Kennzahlen konnte erstmals festgestellt werden, daß sich die guten Eigenschaften der Sulfonate, die durch Verseifung eines halbsulfochlorierten Mepasins erhalten werden, zunehmend verschlechtern je mehr man die Halbsulfochloridstufe überschreitet. Sulfonate aus Mersol D haben im allgemeinen nur mehr die Hälfte der Wirkung wie jene aus Mersol H¹⁾.

Schreitet man mit der Sulfochlorierung noch weiter über die "D"-Stufe hinaus, so werden die Sulfonate noch viel schlechter, da der Di- bzw. Polysulfochloridgehalt beträchtlich steigt²⁾. Die technische Gewinnung des bestmöglichen Sulfonats aus Mepasin, des sogenannten Mesapon N, wird derzeit daher so durchgeführt, daß man das Mepasin der Halbsulfochlorierung unterwirft und aus diesem das Sulfochlorid auf chemischen Wege durch Verseifung mit 5 %iger Natronlauge über das wasserlösliche Sulfonat extrahiert wobei das Sulfochlorid zerstört wird, oder auf physikalischem Wege mit Hilfe von flüssigem Schwefeldioxyd auszieht, wobei das Sulfochlorid erhalten bleibt (Mersol E).

Die guten Eigenschaften der aus dem Mersol E herstellbaren Sulfonate, die mit dem Mesapon N identisch sind, sind jedoch kein Beweis für die völlige Abwesenheit von Disulfochloriden im Ausgangsprodukt³⁾. Wir haben es daher unternommen, auf zwei verschiedenen Wegen den Disulfochloridgehalt im Mersol E und im Mersol D an Hand des Dodekans als eindeutigen Kohlenwasserstoff zu bestimmen.

¹⁾ Dies gilt allerdings nicht für die Baumwollwäsche (Weißwäsche), besonders in hartem Wasser bei Gegenwart von Soda, wo die ansonst kapillarchemisch unwirksamen Disulfonate eine noch nicht ganz geklärte Rolle spielen.

²⁾ Vergl. THK-Referat Merseburg, Nr. 7 v. März 1941, Dr. Asinger, Dr. Ebeneder

³⁾ Auch bei der genauen analytischen Untersuchung von Mersol E durch Ludwigshafen wurde gezeigt, daß in diesem Produkt, trotz der Halbsulfochlorierung noch gewisse Anteile an Disulfochloriden vorhanden sein müssen.

Pentanfällungsmethode

Die frühere Beobachtung des einen von uns, daß man beim Versetzen von Mersol D mit Petroläther im Überschuß bei Zimmertemperatur einen Großteil der Di- und Polysulfochloride zur Ausfällung bringen kann, so daß man auf diese Weise aus dem Mersol D nach der Verseifung zu Sulfonaten gelangt, die dem Mesapon N praktisch gleichwertig sind, wurde durch die Verwendung von Pentan und Anwendung tiefer Temperaturen, bis -35° , zu einer quantitativen Methode ausgestaltet, die es gestattet, rasch und einigermassen genau das Verhältnis zwischen Mono- und Disulfochloriden festzustellen.

Sulfofluoriddestillation

Bei dem Versuch, die Disulfierungsreaktion, die es bekanntlich gestattet, Sulfochloride unter Abspaltung von SO_2 in Alkylchloride überzuführen¹⁾, auf die Sulfofluoride zu übertragen, wurde die überraschende Feststellung gemacht, daß die Sulfofluoride, auch der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe, im Gegensatz zu den Sulfochloriden äußerst temperaturbeständige Substanzen sind, die sich im Vakuum destillieren lassen. Da sich die Sulfofluoride außerdem noch leicht und in guten Ausbeuten aus den Sulfochloriden durch Behandeln mit einer konzentrierten wässrigen Kaliumfluoridlösung in der Hitze herstellen lassen²⁾, versuchten wir mit Hilfe dieser Körper durch Destillationsanalyse das Verhältnis von Mono- zu Disulfochlorid in durch Halbsulfochlorierung bzw. durch Vollsulfochlorierung gewonnenen Sulfochloriden festzustellen. Zu diesem Zweck gingen wir von einem einheitlichen Kohlenwasserstoff, dem Dodekan $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ Kp 760 mm 214° , aus. Einmal wurde dieses halbsulfochloriert, ein andermal durchsulfochloriert, d.h. das Dodekan wurde mit der für einen 50 %igen bzw. 100 %igen Umsatz nötigen Menge Chlor und Schwefeldioxyd begast. Beide Produkte wurden in die Sulfofluoride übergeführt und durch rektifizierende Destillation im Vakuum zuerst das Neutralöl (Dodekan + Chlordodekan) dann das Monosulfofluorid abgetrennt. Das Disulfofluorid blieb im Rückstand. Sämtliche Produkte wurden durch Analyse als solche gekennzeichnet.

Parallel dazu wurde Dodekan ebenfalls halb- bzw. durchsulfochloriert, das nicht umgesetzte Dodekan und etwas Chlordodekan mit Hilfe von Wasserdampf im Vakuum abgetrieben³⁾ und die so erhaltenen, weitgehend neutralölfreien Produkte wurden mit Hilfe der Pentanmethode in Mono- und Disulfochlorid zerlegt. Durch Vergleich der bei beiden Arbeitsweisen erhaltenen Resultate war es möglich, die Genauigkeit der rascher ausführbaren der beiden Methoden, nämlich der Pentanmethode, kennenzulernen. Die Übereinstimmung der Resultate war befriedigend.

In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate, die bei der vorliegenden Untersuchung erhalten wurden, kurz zusammengefaßt.

Tabelle siehe nächste Seite.

1) Vergl. THK-Referat Merseburg, Nr. 2 v. Februar 1941, Dr. Asinger, Dr. Schmidt, Dr. Striegler

2) Vergl. Davies und Dick, J. of the chem. Soc. London 1932, 483

3) Die Versuche wurden von Herrn Dr. Rennhak ausgeführt.

Ausgangs- Produkt	Analyse: hydr. Chlor	Bestimmungs- methode	% Mono- sulfochlorid	% Di- sulfochlorid
Dodekan- halbsul- fochlorid	6,5 %	Sulfofluorid- destillation	84,4 %	15,6 %
Dodekan- halbsul- fochlorid	7,1 %	Pentan- fällungsme- thode b.-35°	82,0 %	17,1 %
Dodekan- vollsul- fochlorid	11,96 %	Sulfofluorid- destillation	61,8 %	38,2 %
Dodekan- vollsul- fochlorid	12,90 %	Pentan- fällungsme- thode b.-35°	59,0 %	41,0 %

Die Übereinstimmung der Werte ist sehr befriedigend, wenn man bedenkt, daß das für die Pentanfällungen herangezogene Dodekanhalb- bzw. Vollsulfochlorid durchwegs einen höheren Gehalt an hydrolysierbarem Chlor aufwies als das für die Sulfofluoridherstellung jeweils verwendete Produkt.

Damit übereinstimmend wurde auch der Gehalt an Disulfochlorid bei der Pentanmethode etwas höher gefunden.

Zu gegebener Zeit soll diese Prüfung am Beispiel des Cetans (Hexadekans) wiederholt werden, um zu erfahren ob die Kettenverlängerung ein Ansteigen des Disulfochloridgehaltes bei gleichbleibendem Sulfochlorierungsgrad hervorruft.

II. Praktischer Teil

A) Sulfofluoriddestillation

1. Das Halbsulfochlorierungsprodukt

n-Dodekan

n-Dodecylalkohol wurde bei 15 M.V. und einfacher Kontaktbelastung über Kontakt 3076 mit Wasserstoff bei 220 Atm. zu n-Dodekan reduziert.

Der Dodecylalkohol zeigte folgende Daten:

$$d_{20} = 0,826$$

$$\text{Engleranalyse} = \frac{262 \quad 63 \quad 64 \quad 65}{10 \% \quad 84 \% \quad 98 \%}$$

n-Dodekan roh: $d_{20} = 0,747$, 1 % Absorbierbares in Phosphorpentoxyd - Schwefelsäure

$$\text{Engleranalyse: } \frac{210^{\circ} \quad 12 \quad 14 \quad 16 \quad 18 \quad 20^{\circ}}{6 \% \quad 17 \% \quad 78 \% \quad 95 \% \quad 99 \%}$$

Das Rohprodukt wurde bei normalem Druck über einer 50 cm langen Raschigkolonne rektifiziert und die bei 216-218° siedende Fraktion 87 % des Einsatzproduktes aufgefangen. $d_{20} = 0,748$

Dodekanhalbsulfochlorid

1000 ccm Dodekan wurden in einer Quarzröhre innerhalb 5 1/4 Stunden bei 25° mit je 30 g Chlor und 30 g Schwefeldioxyd gleichzeitig begast.

Nach dem Befreien von noch gelöstem Chlorwasserstoff bzw. Schwefeldioxyd durch Evakuieren erhält man ein Produkt mit folgenden Analysenzahlen:

d_{20}	= 0,868
hydr.Chlor (Äthylatmethode)	= 6,56, 6,45; im Mittel 6,50 %
Gesamtchlor (Amylalkoholmethode)	= 7,48, 7,39, im Mittel 7,43 %
Kettenchlor daher	= 0,93 %
Neutralöl nach Fahrion	= 53,6, 54,0 im Mittel 53,8 %

Aus dem hydrolysierbaren Chlor von 6,50 % (theoretischer Wert für Dodekanmonosulfochlorid = 13,2 %) errechnet sich ein Prozentgehalt von 49,2 % Monosulfochlorid.

Dodekanhalbsulfofluorid

In einem Dreihalskolben, der einen gutwirkenden Rührer, einen Rückflußkühler und einen Tropftrichter trägt, läßt man am Wasserbad 500 g Halbsulfochlorid im Verlauf von 2 1/2 Stunden unter lebhaftem Rühren in 500 ccm 70 %ige Kaliumfluoridlösung (113,5 g KF 2 H₂O in 100 ccm Lösung) bei 70-80° eintropfen. Der inhomogene Kolbeninhalt wird hernach noch weitere 24 Stunden bei der gleichen Temperatur gerührt. Hierauf wird die ölige Schicht in Petroläther aufgenommen, und bei schlechter Trennung die wäßrige Schicht nochmals mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherauszüge werden mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers wird der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz abgegast.

Die wäßrige Schicht schäumt schwach, was auf eine geringe Verseifung des Sulfochlorides während der Umsetzungsreaktion hinweist.

Das Sulfofluorid bildet ein hellgelbes Öl, das gegenüber Natriummethylat in absolut alkoholischer Lösung beständig ist. Ausbeute 91 % der Theorie.

Analyse: $d_{20} = 0,851$

hydrolysierbares Chlor = 0,02; 0,1 im Mittel 0,06 % (dieses Chlor (Kochen m. $\frac{H}{2}$ alkohol. KOH Volhardtitration) stammt aus der Kohlenstoffkette)

Chlor berechnet aus Verseifungszahl = 6,50; 6,59 im Mittel 6,55 % (Kettenchlor noch nicht abgezogen)

Daraus berechnet Fluor = 3,47 % (der Wert f. d. Kettenchlor ist abgezogen)

Gesamtchlor (Amylalkoholmethode) = 1,36 %, 1,44 %, 1,22 % im Mittel 1,34 %

Neutralöl nach Fahrion = 57,6 %; 58,8 % 58 % im Mittel 58,2 %

Aus dem Fluorwert von 3,47 % (Dodekanmonosulfofluorid hat einen theoretischen Gehalt von 7,54 % F) errechnet sich ein Gehalt von 46 % Monosulfofluorid. Der Wert ist etwas zu nieder und weicht von dem ursprünglich beim Halbsulfochlorid errechneten deshalb etwas ab, weil durch den Austausch des Chlors durch Fluor eine Gewichtsverminderung eingetreten und andererseits eine geringe Sulfochloridverseifung erfolgt ist.

270000663

- 6 -

In der folgenden Tabelle ist das Ergebnis der Siedeanalyse des Halbsulfofluorids aufgeführt.

Aus 470 g Einsatzprodukt wurden 468 g wieder erhalten, d.h. 99,6 % der Theorie. Die Destillation wurde bei 2,5 mm mit einer 35 cm langen Raschigkolonne durchgeführt. Der Gehalt an Chlordodekan im Neutralöl wurde durch Chlorbestimmung ermittelt.

Destillation des Dodekanhalbsulfofluorides bei 2,5 mm mit einer 35 cm langen Raschigkolonne. Einsatzprodukt 470 g.

Fraktion Nr.	Siedebereich	Gesamtmenge in g	Dodekan	Chlor-dodekan	Mono-sulfofluorid	Chlor-sulfofluorid	Di-sulfofluorid	Bemerkungen
1	75- 80°	240	238	2,0	-	-	-	
2	80- 84°	10	9,2	0,7	0,1	-	-	
3	84-117°	22,8	3,7	14,0	5,1	-	-	
4	117-136°	25,4	0,3	6,1	19,0	-	-	
5	136-138°	100,5	-	3,2	97,3	-	-	
6	138-150°	24,3	-	0,7	21,6	2,0	-	
7	147-170°	10,9	-	-	4,5	5,3	1,1	bei 0,3 mm Druck
8	-	33,9	-	-	1,7	4,4	27,8	Rückstand
Summe		467,8	251,2	26,7	149,3	11,7	28,9	
			277,9		161,0		28,9	
Prozent d. Ausgangs- prod.		99,6 %	59,4		34,4 %	6,2 %		

Auf das neutralölfreie Produkt berechnet sich also ein Gehalt von 15,6 % Disulfochlorid und 84,4 % Monosulfochlorid. Das Sulfofluorid ist dabei auf Sulfochlorid umgerechnet worden. War bereits Monosulfofluorid in der Fraktion anwesend, so wurde durch Bestimmung des Verseifbaren der Gehalt an Sulfofluorid festgestellt.

Die Durchführung dieser Analyse gestaltete sich folgendermaßen:

Die Probe wurde mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge verseift und durch anschließende Volhardtitration das gleichzeitig aus der Kette abgespaltene Chlor ermittelt.

Aus der Verseifungszahl wurde ein angenommener Gehalt an hydrolysierbarem Chlor errechnet, davon das tatsächlich gefundene Kettenchlor abgezogen und der so erhaltene Chlorwert auf Fluor umgerechnet.

Das Verhältnis von Chlordodekan, Sulfofluorid und Chlorsulfofluorid wurde folgendermaßen festgestellt

- 1.) Verseifungszahl mit $\frac{n}{2}$ alkal. KOH
- 2.) Volhardtitration anschließend
- 3.) Fluor berechnet aus Chlor aus Verseifungszahl - Kettenchlor (vergl. oben)
- 4.) Gesamtkettenchlor (Amylalkoholmethode)
- 5.) Da bezüglich der Kettenchlorierung nur ein etwa 5 %iger Umsatz eingetreten ist, darf man annehmen, daß nur Monochlorierung stattgefunden hat.
- 6.) Nach Kenntnis der nach vorstehenden Methoden ermittelten Werte errechnet man den Sulfofluoridgehalt unter der Annahme der alleinigen Bildung von Chlordodekan als Kettenchlorträger. Aus dieser angenommenen Mischung errechnet man den Fluorwert und vergleicht ihn mit den tatsächlich gefundenen. Ist dieser Wert zu niedrig als der gefundene, so ist dies ein Zeichen, daß nicht alles Kettenchlor als Chlordodekan vorlag, sondern daß ein Teil auch im Sulfochloridmolekül seinen Sitz hatte. Der Prozentsatz an Chlorsulfofluorid wird dann durch Berechnung verschiedener möglicher Mischungen empirisch ermittelt. Das Verhältnis zwischen Dodekansulfofluorid, Chlorsulfofluorid und Disulfofluorid läßt sich leicht feststellen, da kein Chlordodekan mehr anwesend ist. Mit Hilfe des Chlorwertes errechnet man das Chlorsulfofluorid, während sich das Verhältnis von Mono- zu Disulfofluorid aus der Mischungsregel ergibt.

2. Das Vollsulfochlorierungsprodukt

Das Dodekanvollsulfochlorid wurde genau so hergestellt wie das Halbsulfochlorid, nur wurde die Begasungszeit von $5 \frac{1}{4}$ Stunden auf $10 \frac{1}{2}$ Stunden ausgedehnt.

Nach dem Abgasen zeigte das Produkt folgende Analyse:

d_{20}°	= 1,016
hydr. Chlor (Äthylatmethode)	= 11,96; 11,96 im Mittel 11,96 %
Gesamtchlor (Amylalkoholmethode)	= 13,40; 13,45; im Mittel 13,43%
Kettenchlor daher	= 1,47 %
Neutralöl nach Fahrion	= 21 %; 22 % im Mittel 21,5 %

Aus dem hydrolysierbaren Chlor von 11,96 % (theoretischer Wert für Dodekanmonosulfochlorid = 13,2 %) errechnet sich ein Gehalt von 90,6 % an Monosulfochlorid.

Durch Umsatz mit 70 %iger Kaliumfluoridlösung bei 75° erhält man das Sulfofluorid wieder mit 91 %iger Ausbeute.

d_{20}°	= 0,974
hydrolysierbares Chlor (Kochen mit $\frac{n}{2}$ alkohol. KOH Volhardtitration)	= 0,45; 0,28; im Mittel 0,37 % (Kettenchlor)
Chlor berechnet aus Verseifungszahl	= 12,42; 12,23 im Mittel 12,33 %
Fluor aus Chlor berechnet	= 6,41 % (Kettenchlor abgezogen)

Aus dem Fluorwert von 6,41 % (theoretischer Wert für Dodekanmonosulfochlorid = 7,54 %) errechnet sich ein Gehalt von 85 % Monosulfofluorid.

In der nachstehenden Tabelle ist das Ergebnis der Destillationsanalyse übersichtlich zusammengefaßt. Die Berechnung der einzelnen Komponenten geschah wie vorhin ausführlich erläutert.

Destillation des Dodekanvollsulfofluorides bei 2,5 mm mit einer 35 cm langen Raschigkolonne. Einsatz 310 g Produkt.

Fraktion Nr.	Siedebereich	Menge in g	Dodekan	Chlor- dodekan	Mono- sulfo- fluorid	Chlor- sulfo- fluorid	Di- sulfo- fluorid	Bemerkungen
1	75- 80°	54,7	54,2	0,5	-	-	-	
2	80- 85°	11,3	10,9	0,4	-	-	-	
3	85-115°	6,7	2,5	3,6	0,6	-	-	
4	115-133°	23,7	0,4	11,3	12,0	-	-	
5	133-142°	96,1	-	4,0	86,4	5,7	-	
6	142-155°	8,7	-	-	6,0	2,7	-	
7	154-170°	22,0	-	-	2,5	13,0	6,5	0,3 mm Druck
8	195°	45,4	-	-	-	7,1	38,3	1,2 mm Druck
9		36,8	-	-	-	-	36,8	Rückstand
Summe		305,4	68,0	19,8	107,5	28,5	81,6	
			87,8		136			
Prozent d. Ausgangs- prod.		98,5 %	28,8 %		44,5 %	26,7 %		

Auf das neutralölfreie Produkt errechnet sich also ein Gehalt von 38,2 % Disulfochlorid und 61,8 % Monosulfochlorid.

III. Die Pentanfällungsmethode

1. Dodekanhalbsulfochlorid

Ein durch Halbsulfochlorierung von Dodekan hergestelltes Produkt von der $d_{20} = 0,884$ und einem Gehalt an 7,1 % hydrolysierbarem Chlor (Äthylatmethode) wurde durch Ausblasen mit Wasserdampf im Vakuum vom Neutralöl weitgehend befreit.

d_{20°	= 1,0905
hydr. Chlor (Äthylatmethode)	= 14,2 %
Gesamtchlor (Amylalkoholmethode)	= 15,75 %
Kettenchlor daher	= 1,55 %
Neutralöl nach Fahrion	= 2,7 %

263 g dieses Produkts wurden mit 1400 ccm Pentan versetzt und unter Rühren auf -35° abgekühlt und absetzen gelassen. Es bilden sich 2 Schichten, von denen die obere das Monosulfochlorid in Pentan gelöst enthält, während die untere aus dem Disulfochlorid vermischt mit etwas Monosulfochlorid besteht.

Obere Schicht nach Abdestillieren des Pentans	= 210 g	
hydrolysierbares Chlor (Äthylatmethode)	= 13,25 %	berechnet für Dodekanmonosulfochlorid 13,2 %
untere Schicht	= 50 g	
hydrolysierbares Chlor	= 18,6 %	berechnet für Dodekansulfochlorid 19,2 %

Die untere Schicht wurde abermals mit 300 ccm Pentan bei -35° behandelt. Die neue obere Schicht wiegt 5 g und enthält 13,35 % hydr. Chlor, während die untere Schicht 45 g wiegt und 19,45 % hydrolysierbares Chlor aufweist. Aus 263 g wurden also insgesamt erhalten:

215 g Monosulfochlorid mit 13,3 % hydr. Chlor, berechnet
13,2 % d.s. 82 % d. Theorie

45 g Disulfochlorid mit 19,45 % hydr. Chlor, berechnet
19,2 % d.s. 17,1 % d. Theorie

2. Dodekanvollsulfochlorid

Ein durch Sulfochlorierung von Dodekan erhaltenes Vollsulfochlorid mit der $d_{20^\circ} = 1,027$ und dem hydrolysierbaren Chlor (Äthylatmethode) von 12,9 % wurde im Vakuum mit Wasserdampf ausgeblasen und zeigte dann folgende Analyse

d_{20°	= 1,1318
hydr. Chlor (Äthylatmethode)	= 16,1 %
Gesamtchlor (Amylalkoholmethode)	= 17,8 %
Kettenchlor daher	= 1,7 %
Neutralöl nach Fahrion	= 3,2 %

1415 g dieses Dodekansulfochloridgemisches wurden mit 8 l Pentan versetzt und unter Rühren auf -35° abgekühlt.

obere Schicht 703 g 13,5 % hydr. Chlor berechnet f. Mono-
sulfochlorid 13,2 %
untere Schicht 709 g 18,25 % hydr. Chlor berechnet f. Disul-
fochlorid 19,2 %

Nach abermaligem Behandeln der unteren Schicht mit 5 l Pentan bei -35° erhält man 138 g obere Schicht mit 13,6 % hydrolysierbarem Chlor und 558 g untere Schicht mit 20,1 % hydrolysierbarem Chlor. Der höhere Gehalt an hydrolysierbarem Chlor in der unteren Schicht weist auf einen gewissen Gehalt an Trisulfochlorid hin.

Insgesamt wurden erhalten

841 g Monosulfochlorid mit 13,35 % hydr. Chlor = 59 %
558 g Disulfochlorid mit 20,1 % " " = 41 %

III. Zusammenfassung

- 1.) Bei der Halbsulfochlorierung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen bilden sich, berechnet auf das neutralölfreie Reaktionsprodukt, etwa 85 % Monosulfochloride und 15 % Disulfochloride.
- 2.) Bei der Vollsulfochlorierung steigt der Prozentsatz an Disulfochloriden beträchtlich an und beträgt dann, wieder auf das neutralölfreie Reaktionsprodukt berechnet, etwa 40 %, während 60 % Monosulfochloride gebildet werden.

Hunger

Hunger

San

Ø Herrn Dir. Dr. v. Staden
Org. Abteilung

AWP 2 x

H.B.S. 3 x

Versuchslabor. 7 x *Dr. Hunger*

Dr. Asinger, Dr. Schmidt, Dr. Ebeneder

Bericht über die Konstitution und
die prozentuale Verteilung der bei
der Sulfochlorierung von Propan in
Tetrachlorkohlenstofflösung entste-
henden Produkte.

270000668

Versuchslaboratorium
B. 125 f

270000669

Dr. Asinger, Dr. Schmidt, Dr. Ebeneder

Bericht

über die Konstitution und die prozentuale Verteilung der bei der Sulfo-
chlorierung von Propan in Tetrachlorkohlenstofflösung entstehenden Produkte

Mai 1940

Br.

Bei der Einwirkung von Chlor und Schwefeldioxyd auf Propan in Tetrachlorkohlenstofflösung bilden sich unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht im wesentlichen Propanmonosulfochloride, Propandisulfochloride und Chlorpropansulfochloride ¹⁾.

Die Propanmonosulfochloride und die Chlorpropansulfochloride lassen sich durch Vakuumdestillation aus dem Reaktionsrohprodukt weitgehend rein gewinnen, während die Propandisulfochloride neben geringen Mengen höherchlorierter, schwefelhaltiger aber nicht mehr destillierbarer Verbindungen sich im Destillationsrückstand befinden. Dieser Rückstand, der nach einiger Zeit erstarrt, läßt sich durch Umkristallisieren aus Chloroform-Tetra-Gemischen reinigen, wobei ein Propandisulfochlorid vom Fp. 48° erhalten wird. Die 3 wesentlichen Reaktionsfolgen, die sich bei der Sulfochlorierung von Propan abspielen, lassen sich also wie folgt darstellen:

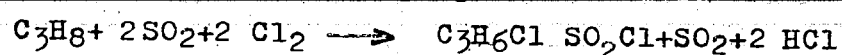
1.) Die Monosulfochlorierung des Propans



2.) Die Disulfochlorierung des Propans



3.) Die Bildung von Chlorpropansulfochlorid



Es laufen demnach bei der Sulfochlorierung von Propan zwei voneinander verschiedene Prozesse ab.

1.) Die eigentliche Sulfochlorierung, die so verläuft, daß durch gemeinsamen Eintritt von Chlor und Schwefeldioxyd in das Propanmolekül die Bildung eines Propansulfosäurechlorides zustande kommt.

2.) Die Kettenchlorierung, die eine direkte Chlorierung darstellt, bei der das mit dem Chlor eingeleitete Äquivalent an SO_2 mit dem abziehenden Chlorwasserstoff verloren geht. Diese direkte Chlorierung kann natürlich auch an noch nicht durch Schwefel substituiertem Propan vor sich gehen, wobei es zur Bildung von Propanmono-Di- bzw. Polychloriden kommen kann, die aber für die vorliegende Betrachtung ohne Interesse sind.

1.) Vergl. Zetko-Referat Merseburg Nr. 3 April 1939 (Dr. Wolf u. Dr. Böck)

Zieht man die Bildung der bei der Propanmono- bzw. Disubstitution möglichen Isomeren alle in Rechnung, so ergibt sich ein verhältnismäßig komplexes Gemisch von Reaktionsprodukten. Da man mit einiger Sicherheit bei der Disulfochlorierung des Propans, bzw. bei der Bildung von Chlorpropansulfochloriden die Entstehung von geminalen Disubstitutionsprodukten ausschließen kann, (bis jetzt ist noch kein solches Produkt aufgefunden worden) vereinfacht sich die Zahl der tatsächlich auftretenden Reaktionsprodukte bedeutend. Außerdem tritt, wie später noch gezeigt werden wird, wahrscheinlich aus sterischen Gründen ausschließlich nur eines der beiden möglichen Propandisulfochloride, nämlich das 1.3 Propandisulfochlorid auf.

Die prozentuale Verteilung der einzelnen Reaktionsprodukte zu einander, also das Mengenverhältnis der Propanmonosulfochloride zu den Disulfochloriden, bzw. Chlorsulfochloriden, ist in erster Linie von den Mengenverhältnissen der miteinander reagierenden Gase und auch von der Temperatur abhängig. Wählt man das Verhältnis von Propan zu Schwefeldioxyd zu Chlor wie etwa 2,5:1,1:1 (Mole) so erhält man, berechnet auf die beim Sulfochlorierungsprozess gebildeten schwefelhaltigen Verbindungen, in größtmöglicher Ausbeute Propanmonosulfochloride, (80%) während etwa 10% Propandisulfochlorid gebildet wird. Der Rest besteht aus Chlorsulfochloriden, bzw. höherchlorierten Verbindungen.

Wendet man hingegen das Verhältnis von Propan zu Schwefeldioxyd zu Chlor wie 1:3,5:1,75 an, welches das günstigste Verhältnis für die Gewinnung von Disulfochlorid darstellt, so erhält man nur etwa 15% Propanmonosulfochloride, während etwa 60% Disulfochlorid und etwa 15% Chlorpropanmonosulfochloride gebildet werden. Der Rest besteht wieder aus höherchlorierten schwefelhaltigen Verbindungen. Bei Anwendung höherer Temperaturen (50°) steigt die Geschwindigkeit der Kettenchlorierung stark an, was eine Erhöhung des mengenmäßigen Anteiles an Chlorsubstitutionsprodukten zur Folge hat.

Da in Merseburg demnächst eine technische Anlage zur Gewinnung von Propanmonosulfochloriden in Betrieb genommen wird, war es von Interesse festzustellen, in welchem etwaigen Verhältnis die beiden möglichen Propanmonosulfochloride zu einander stehen. In letzter Zeit ist auch dem Propandisulfochlorid von verschiedenen Seiten innerhalb der I.G. größeres Interesse entgegengebracht worden, weshalb auch seine Konstitution aufgeklärt worden ist. Die Chlorsubstitutionsprodukte bieten bis jetzt insofern ein Interesse, als aus Ihnen durch Umsetzung mit Methylamin Methylaminopropansulfonate gewonnen werden können, die sich als Igeponkomponente statt Methyltaurin verwenden lassen!

Die Propanmonosulfochloride

Zur Ermittlung des Verhältnisses der beiden Propanmonosulfochloride (Propan-1-sulfochlorid und Propan-2-sulfochlorid) in der etwa 80% des schwefelhaltigen Gesamtreaktionsproduktes betragenden technischen Monosulfochloridfraktion, wurde versucht, diese durch stufenförmige Destillation im Vakuum mit einer 3-fachen Widmerkolonne (75 cm Länge) bei 15 mm in die beiden Isomeren zu trennen. Etwa 90% des Ausgangsproduktes destillierten bei etwa 74-76°, während der Siedepunkt des reinen Propan-2-sulfochlorides bei 74,5° und der des Propan-1-sulfochlorides bei 78-79° liegt. Eine Trennung der beiden Isomeren auf diesem Wege war also nicht möglich, wie auch Modellversuche (Destillation von bekannten Gemischen synthetischer reiner Propan-1- bzw. Propan-2-sulfochloride) zeigten.

Wir stellten daher auf anderem Wege die reinen isomerenfreien Propansulfochloride her und stellten durch Bestimmung der Schmelzpunkte von bekannten Gemischen aus Propan-1- bzw. 2-sulfamid das Schmelzdiagramm der beiden Sulfamide auf. Hierauf führten wir das Propansulfochloridgemisch der technischen Monosulfochloridfraktion in das Sulfamid über und bestimmten ebenfalls den Schmelzpunkt. Durch die Kenntnis der Lage des Schmelzpunktes des unbekannten Propansulfamidgemisches auf der Schmelzpunktkurve des Systems Propan-1-2-sulfamid, läßt sich dann das Verhältnis der beiden Isomeren in der technischen Propanmonosulfochloridfraktion ungefähr feststellen.

Verfährt man bei der Sulfochlorierung von Propan so, daß eine möglichst große Menge an Propandisulfochlorid entsteht, was auch gleichzeitig, wie bereits erwähnt, die Bildung von größeren Mengen von Chlorpropansulfochloriden im Gefolge hat, so macht der Anteil an Propanmonosulfochloriden nur mehr etwa 15% des schwefelhaltigen Gesamtreaktionsproduktes aus. Aber auch im Verhältnis der Isomeren in der Monosulfochloridfraktion ist nun eine Verschiebung und zwar zu Gunsten des Propan-2-sulfochlorides eingetreten. Wie schon eingangs erwähnt, wird als Propandisulfochlorid ausschließlich 1,3 Propandisulfochlorid gebildet, welches seine Entstehung einer neuerlichen Sulfochlorierung von Propan-1-sulfochlorid verdankt. Propan-1-sulfochlorid verschwindet aber dadurch aus dem Reaktionsprodukt. Andererseits wird man annehmen dürfen, daß Propan-1-sulfochlorid leichter einer Kettenchlorierung unterliegt (es besitzt noch eine freie Methylengruppe und, was aus sterischen Gründen von Wichtigkeit ist, eine in β Stellung zur Sulfochloridgruppe stehende Methylgruppe, in die das Chlor ohne besondere Hemmung durch die Sulfosäurechloridgruppe eintreten kann) als Propan-2-sulfochlorid, welches nur ein Monochlorderivat durch Substitution in der der Sulfochloridgruppe benachbarten Methylgruppe geben kann. Es besteht also Grund zur An-

nahme, daß bei der Kettenchlorierung von den beiden isomeren Propanmonosulfochloriden das Propan-1-sulfochlorid bevorzugt wird und deshalb auch aus diesem Grunde eine Abnahme desselben im Reaktionsprodukt stattfindet. Tatsächlich läßt sich eindeutig nachweisen, daß in der technischen Propanmonosulfochloridfraktion, die bei der Sulfochlorierung von Propan unter den Bedingungen der Disulfochloridbildung gewonnen wurde, das Propan-2-sulfochlorid, wie später gezeigt werden wird, überwiegt.

Darstellung der reinen Propansulfochloride

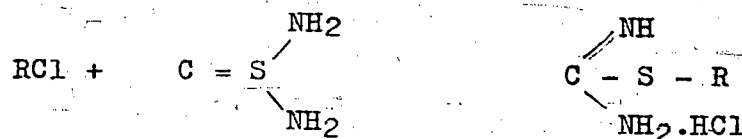
Für die synthetische Herstellung von aliphatischen Sulfochloriden auf anderem Wege als durch Sulfochlorierung, wobei gleichzeitig der Sitz der Sulfosäurechloridgruppe willkürlich festgelegt werden kann, kommen praktisch 3 Wege in Frage.

- 1.) Die Umsetzung der Halogenalkyle mit Natriumsulfit, welche zu alkylsulfosauren Salzen führt. Diese Sulfonate müssen dann mit Hilfe von Phosphorpentachlorid in die Sulfochloride übergeführt werden.
- 2.) Die Umsetzung der Halogenalkyle mit Thioharnstoff zu Alkylisothioharnstoffhydrochlorid. Diese Produkte ergeben bei der Behandlung mit Chlor in wäßriger Lösung direkt die Sulfochloride.
- 3.) Die Umsetzung von Halogenalkyl mit Kaliumrhodanid zu den betreffenden Alkylrhodaniden. Diese Rhodanide lassen sich in der gleichen Weise wie die Alkylisothioharnstoffe durch Behandeln mit Chlor in wäßriger Suspension ebenfalls direkt in die Sulfochloride umsetzen.

Die erste Arbeitsweise kann wohl für die Herstellung von Sulfonaten in Frage kommen. Die Gewinnung der Sulfosäurechloride mit Hilfe von Phosphorchloriden kommt aber für technische Zwecke nicht in Betracht.

Die zweite und dritte Arbeitsweise führt sofort zu Sulfochloriden und ist der Röhm und Haas Company geschützt, weshalb hier etwas näher auf die beiden Verfahren eingegangen werden soll.

Zu 2.) Wheeler und Bristol²⁾ fanden 1905, daß beim Erhitzen von Alkylchloriden mit Thioharnstoff in alkoholischer Lösung Alkylisothioharnstoffhydrochloride nach folgender Gleichung gebildet werden:



2) Wheeler u. Bristol, Journ. of the Am. chem. Soc. Bd. 33, S. 440 (1905)

solange durch die Lösung geleitet, bis diese durch freies Chlor grüngefärbt ist. Die Temperatur soll dabei nicht über +5° steigen. Es scheidet sich ein schweres Öl ab, welches in ätherischer Lösung mit Bisulfitlösung geschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet wird. Nach dem Abdestillieren des Äthers und anschließender Vakuumdestillation erhält man in 50%iger Ausbeute (berechnet auf Thioharnstoff) Propan-1-sulfochlorid als stehend riechendes Öl vom Kp 15 mm 78-79°. $d_{20} = 1,267$. $\frac{n}{D} 20^\circ = 1,452$.

Analyse: Schwefel gefunden: 22,18% Berechnet: 22,47%
Chlor " : 24,68% " : 24,86%

Propan-1-sulfanilid.⁸⁾ Dieses Derivat des Propansulfochlorides wurde durch Umsetzung von Propan-1-sulfochlorid mit Anilin in ätherischer Lösung hergestellt. Das Produkt ist noch bei -10° flüssig.

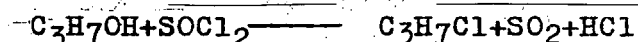
Analyse: Stickstoff gefunden: 6,85% Berechnet: 7,03%
Schwefel " : 16,3% " : 16,08%

Propan-1-sulfamid.⁸⁾ Es wurde hergestellt, durch Einfließenlassen einer vor-gekühlten Lösung aus 1 Teil Propansulfochlorid in 3 Teilen Äther in die 5fache theoretische Menge auf -50° abgekühltes flüssiges Ammoniak unter Rühren. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird das Sulfamid mit Äther ausgezogen. Es wird in 95%iger Ausbeute Propan-1-sulfamid vom Fp. 53° erhalten. Kristallisation aus Benzol-Petroläther-Alkoholgemischen.

Analyse: Stickstoff gefunden: 11,75% Berechnet: 11,4%
Schwefel " : 27,10% " : 26,0%

Herstellung von Propan-1-sulfochlorid mit Hilfe von Kaliumrhodanid

1.) Darstellung von 1-Propylchlorid



Dieses Derivat des Propans wurde aus n-Propylalkohol durch Umsetzung mit Thionylchlorid gewonnen. 3,29 kg n-Propylalkohol wurden mit 6,35 kg Thionylchlorid (berechnete Menge) unter guter Rückflußkühlung solange gekocht (etwa 20 Stunden) bis keine SO₂-Entwicklung mehr zu beobachten war. Das 1-Propylchlorid wurde sodann auf dem Wasserbad abdestilliert, mit verdünnter Lauge gewaschen und rektifiziert. Kp. 760 mm, 46,5° Ausbeute auf SOCl₂ bezogen statt 4,2kg 2,46kg d.s. 59% der Theorie.

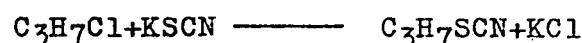
8) Vergl. Duguet, Rec. Trav. Chem. XXI. 75 (1902)
" " " " " XXV. 213 (1906)

Als Nebenprodukt erhält man 0,800 kg Dipropylsulfid vom Kp $760 \text{ mm } 194^{\circ}9$, das sind etwa 9% der Theorie. Das Di-n-propylsulfid stellt eine farblose gegen verseifende Agentien bemerkenswert beständige Flüssigkeit dar.

Analyse: Schwefel gefunden: 18,8% Berechnet: 19,3%
 Verseifungszahl : 646 " : 675

Die Verseifungszahl ist trotz 4stündigen Kochens mit $\frac{n}{2}$ alk. Kalilauge noch um 4% zu tief.

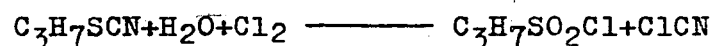
2.) Darstellung von Propan-1-rhodanid



500 g 1-Propylchlorid wurden mit 750 g KSCN (1,2 Mole auf 1 Mol Propylchlorid) in 3 l 96%igem Äthylalkohol 120 Stunden am Rückfluß gekocht. Hierauf wurde vom KCl filtriert, der Alkohol abdestilliert und das Propylrhodanid im Vakuum destilliert. Man erhält 490 g vom Kp $9 \text{ mm } 53^{\circ}$, $d_{20^{\circ}} = 0,9822$, d.s. 75% der Theorie. Zieht man das rückgewonnene Propylchlorid mit in Rechnung, ist die Ausbeute praktisch quantitativ.

Analyse: Schwefel gefunden: 31,8% 31,9% Berechnet: 31,7%
 Stickstoff " : 13,5% " : 13,9%

3.) Herstellung von Propan-1-sulfochlorid aus Propyl-1-rhodanid durch Chlorierung in wäßriger Suspension



70 Teile Propylrhodanid wurden mit 300 Teilen Wasser versetzt und unter lebhaftem Rühren (2 Stunden) bei 0 bis $+5^{\circ}$ mit einem kräftigem Chlorstrom behandelt, bis kein Chlor mehr aufgenommen wurde (Grünfärbung). Am Boden des Reaktionsgefäßes setzt sich ein schweres Öl ab. Es wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Bisulfitlösung vom Chlor befreit und hernach mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 und abdest. des Äthers erhält man 71 g einer bei 10 mm bei 69° destillierenden farblosen Flüssigkeit von der $d_{20^{\circ}} = 1,268$. Ausbeute 75% der Theorie.

Analyse: Hydr. Chlor gefunden 24,0% Berechnet 24,86%

Das Amid wurde wie oben beschrieben hergestellt und schmolz bei 53° .

II. Propan-2-sulfochlorid (Thioharnstoffmethode)

Die Herstellung des Propan-2-sulfochlorides wurde genau so durchgeführt wie beim Propan-1-sulfochlorid beschrieben ist. Die Ausbeute betrug hier, wahrscheinlich infolge sterischer Effekte durch die Anwendung von Isopropylalkohol, nur 30%.

Siehe auch Rosenheim u. Sarov, B. 38. 1300 (1905).

der Theorie; berechnet auf Anisoharnstoff. Das Propan-2-sulfochlorid siedet bei 15 mm bei $74,5^\circ$, $d_{20^\circ} = 1,270$ $d_{20^\circ} = 1,453$.

Analyse: Schwefel gefunden: 22,25% Berechnet: 22,47%
Chlor " : 24,70% " : 24,68%

Propan-2-sulfanilid Dieses Derivat wurde wie Propan-1-sulfanilid hergestellt. Fp. 84° aus verdünntem Alkohol.

Analyse: Stickstoff gefunden: 6,73% Berechnet: 7,03%
Schwefel " : 17,30% " : 16,08%

Propan-2-sulfamid Die Herstellung dieses Produktes wurde wie beim Propan-1-sulfamid durchgeführt. Es wurde aus Benzol-Petroläther-Alkoholgemischen umkristallisiert. Fp. 65° .

Analyse: Schwefel gefunden: 26,14% Berechnet: 26,0%
Stickstoff " : 11,62% " : 11,4%

Schmelzpunktdiagramm des Systems "Propan-1-sulfamid - Propan-2-sulfamid."

Das Schmelzpunktdiagramm wurde nach der Methode von Reinboldt aufgenommen¹⁰⁾. Wie nachstehende graphische Darstellung zeigt, verläuft bei den Propansulfamiden die gegenseitige Schmelzpunktserniedrigung linear, bis zu einem Eutektikum, das einer Mischung 1:1 entspricht.

Herstellung des Propansulfamidgemisches aus der technischen Propanmonosulfochloridfraktion, wie sie bei der Sulfochlorierung unter den Bedingungen der Monosulfochloridbildung erhalten wird.

Die technische Propanmonosulfochloridfraktion wurde nochmals mit Hilfe einer Widmerkolonne im Vakuum destilliert und in 87%iger Ausbeute ein Propansulfochloridgemisch vom Kp 15 mm von $72-79^\circ$ erhalten. Der größte Teil des Restes auf 100% befindet sich im Vorlauf und besteht aus höherchloriertem Propan. Das Sulfamid stellt ein bei Zimmertemperatur flüssiges Produkt dar. Die exakte Bestimmung des Schmelzpunktes ergab, daß das Gemisch bei 23° schmilzt.

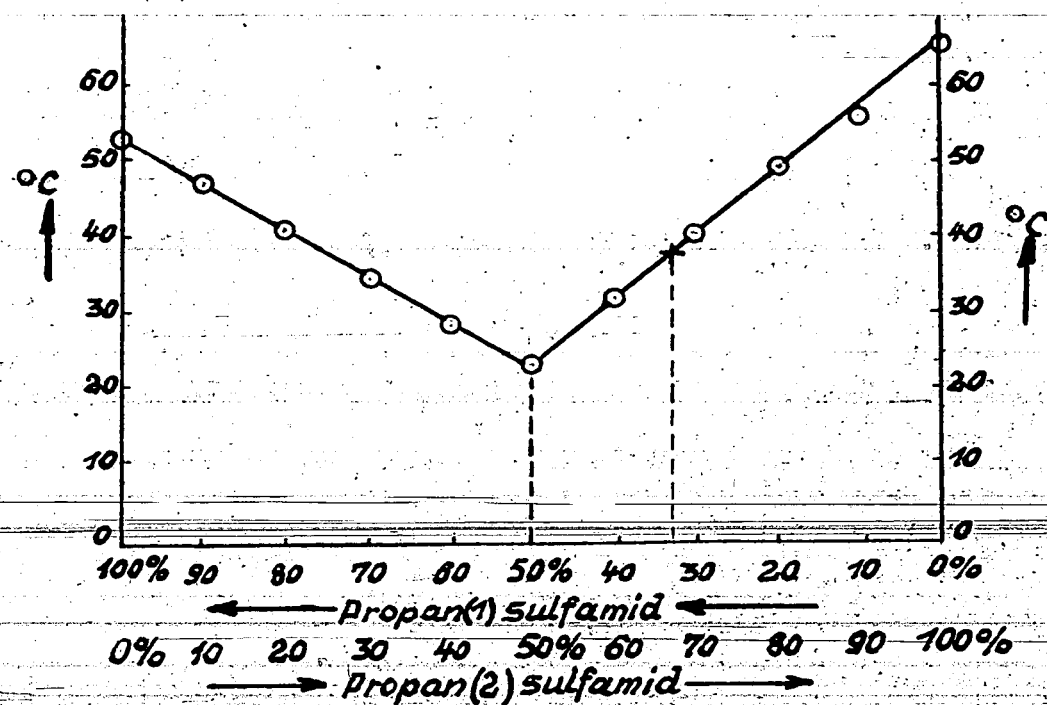
Analyse: Stickstoff gefunden: 11,01% Berechnet: 11,4%
Schwefel " : 25,60% " : 26,0%

Der Schmelzpunkt von 23° zeigt, daß es sich um das eutektische Gemisch (1:1) handelt. Es ergibt sich also, daß in der technischen Monosulfochloridfraktion, wie sie aus Propan unter den Bedingungen der Monosulfochloridbildung erhalten wird, ein Gemisch gleicher Teile Propan-1- und Propan-2-sulfochlorid vorliegt.

10) Journ.prakt.Chemie (2) 111 Seite 242 (1925)

270000678

Schmelzdiagramm Propan(1)sulfamid Propan(2)sulfamid



%1	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
%2	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Fp	53.5	47.7	42	35	29	24	33	41	50	56.6	65.7

Herstellung des Propansulfamidgemisches aus der technischen Propanmonosulfochloridfraktion, wie sie bei der Sulfochlorierung von Propan unter den Bedingungen der Disulfochloridbildung erhalten wird.

Diese technische Propanmonosulfochloridfraktion wurde ebenfalls nochmals einer fraktionierten Vakuumdestillation bei 15 mm unterworfen. Es wurden 66% vom Siedebereich 72-80° erhalten. Der Rückstand bestand aus Chlorpropansulfochlorid. (39,3% Chlor gefunden - 40% Chlor berechnet) Die von 72-80° siedende Fraktion wurde nochmals destilliert und in 90%iger Ausbeute ein von 73-78° siedendes Produkt erhalten, welches nach der Umsetzung mit Ammoniak ein bei 38° schmelzendes Sulfamidgemisch ergab.

Analyse:	Stickstoff gefunden :	11,3%	Berechnet:	11,4%
	Schwefel - "	: 25,9%	"	: 26,0%
	Chlor - "	: 0,13%	"	: 0,0%

Das Produkt enthielt noch Spuren von Chlorpropansulfamid, die aber den Schmelzpunkt nur sehr gering beeinflussen können. Um festzustellen, auf welchem Ast des Schmelzdiagrammes der Schmelzpunkt liegt, wurden dem bei 38° schmelzenden Sulfamidgemisch sowohl 50% 1-Sulfamid, als auch 50% 2-Sulfamid zugemischt und der Schmelzpunkt der neuen Mischungen bestimmt.

Durch Zumischen von 50% 2-Sulfamid steigt der Schmelzpunkt auf 51°.

Durch Zumischen von 50% 1-Sulfamid sinkt der Schmelzpunkt auf 29°.

Daraus ergibt sich, daß der Schmelzpunkt auf dem rechten Ast des Diagrammes liegt. Dies entspricht dann einer Zusammensetzung des bei 38° schmelzenden Amidgemisches von 67% Propan-2-sulfamid und 33% Propan-1-sulfamid. Durch Zumischen von 50% 2-Sulfamid, wobei der Schmelzpunkt auf 51° steigt, mußte ein Gemisch von 83,5% Propan-2-sulfamid und 16,5% Propan-1-sulfamid entstehen. Aus dem Schmelzpunkt von 51° ergibt sich aus dem Diagramm ein Verhältnis von 82% Propan-2-Sulfamid zu 18% Propan-1-sulfamid, was für den vorliegenden Zweck eine hinreichend genaue Übereinstimmung ergibt.

Interessanterweise kamen wir auch, auf einem allerdings nicht so exakten Wege, zu einem ähnlichen Ergebnis über die Zusammensetzung des technischen Propanmonosulfochlorides, wie es unter den Bedingungen der Monosulfochloridbildung erhalten wird. Die Propansulfamide sind im Vakuum destillierbar (1,5mm 134-137°) und lassen sich bei sorgfältiger Destillation in einer Widmerkolonne zum Teil trennen, wobei sich die Komponenten im Vorlauf, bzw. im Rückstand anreichern lassen. Hieraus können sie jeweils durch Abtrennen der kristallinen Anteile von den flüssigen weitgehend rein erhalten werden. Der Mischschmelzpunkt der so erhaltenen Sulfamide mit den reinen, synthetisch hergestellten Sulfamiden zeigte, daß, wie zu erwarten

war, Propan-2-sulfamid sich in den zuerst übergehenden Destillaten anreichert, während Propan-1-sulfamid sich in den zuletzt übergehenden Destillaten, bzw. im Rückstand befindet. Nimmt man nun an, daß der jeweils flüssige Anteil das eutektische Gemisch darstellt (die einzelnen Destillate hatten einige Wochen Zeit zu kristallisieren) also wie oben festgestellt wurde aus 50% Propan-1-sulfamid bzw. 50% Propan-2-sulfamid besteht, so ergibt sich auf diese Weise, wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist, daß das technische Propanmonosulfochlorid aus einem Gemisch aus 45% Propan-1-sulfochlorid und 55% Propan-2-sulfochlorid besteht.

Gew% Frakt. vom Gesamtprodukt	% Festsubst. in Fraktion	Schmelz- d. Festsubst.	Mischschmelz- mit Propan-1-sulfamid	Mischschmelz- mit Propan-2-sulfamid	gr 2Sulfamid in Fraktion	gr 1Sulfamid in Fraktion
0-29%	40%	60°	flüssig	62°	20,5	8,7
29-47%	35%	63°	flüssig	63°	12,1	5,8
47-63%	10%	61°	flüssig	62°	8,8	7,2
63-85%	flüssig	-	-	-	11,0	11,0
85-91%	21%	52°	52°	flüssig	2,5	3,4
91-96%	84%	52°	52°	flüssig	0,4	4,0
96-100%	Rückstand	als Propan-1-sulfamid gerechnet			0,0	4,0
				Summe:	55,3%	44,1%

Das Propandisulfochlorid

Wie bereits erwähnt, erhält man bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes der Propansulfochlorierung nach der Vakuumdestillation einen Rückstand, welcher nach der Kristallisation aus Tetra-Chloroformgemischen farblose Nadeln vom Fp. 48° ergibt. Durch Umkristallisieren aus anderen Lösungsmitteln tritt keine Erhöhung des Schmelzpunktes ein. Der Körper stellt nach der Analyse ein Propandisulfochlorid dar.

Analyse: Schwefel gefunden: 25,95% - Berechnet: 26,3%
 Chlor " : 28,90% " : 29,2%
 hydr. Chlor " : 28,80% " : 29,2%

Disulfamid Das Propandisulfamid wurde hergestellt durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Disulfochlorides. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser oder verdünntem Aceton bildet dieses Diamid glänzende farblose Blättchen vom Fp. 173°

Analyse: Stickstoff gefunden: 13,68% berechnet: 13,8%
Schwefel " : 31,37% " : 31,5%

Disulfanilid: Dieses Derivat wurde durch 2stündiges Erhitzen einer benzolischen Lösung des Disulfochlorides mit der berechneten Menge Anilin hergestellt. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bildet das Disulfanilid farblose Kriställchen vom Fp. 130°.

Analyse: Stickstoff gefunden: 7,36% berechnet: 7,9%
Schwefel " : 18,67% " : 18,1%

In der Literatur sind die beiden möglichen nicht geminal substituierten Propan-disulfochloride beschrieben.¹¹⁾ Beide Disulfochloride schmelzen bei 48°. Da nur das 1,3-Propandisulfochlorid Diamide, bezw. Anilide bildet, während das 1,2-Produkt aus sterischen Gründen dazu nicht befähigt ist und anormal reagiert, wurde das 1,3 Propandisulfochlorid bezw. seine beiden oben beschriebenen Stickstoffhaltigen Derivate von uns auf anderem Wege gewonnen. Beide Disulfochloride, das aus der Propansulfochlorierung gewonnene und das synthetisch hergestellte, sowie ihre Derivate waren völlig identisch und zeigten keine Schmelzpunktdepressionen bei der Bestimmung der Mischschmelzpunkte.

Darstellung des 1,3 Propandisulfochlorides

Dieses Produkt wurde aus 1,3 Dichlorpropan über das Dirhodanid gewonnen.

1.) Herstellung von 1,3 Dichlorpropan

1,3 Dichlorpropan wurde nach den Angaben von Kharasch¹²⁾ hergestellt. Das Verfahren besteht darin, daß man auf Chlorpropan mit Hilfe von Sulfurylchlorid bei Gegenwart von Benzoylperoxyd als Katalysator chloriert. Kharasch gibt an, daß bei dieser Arbeitsweise 60% 1,2 Dichlorpropan und 40% 1,3 Dichlorpropan erhalten werden.

Unsere Umsetzung nahm folgenden Verlauf. 3 kg Propylchlorid (1) wurden mit 1,7 kg Sulfurylchlorid (30% der berechneten Menge für die Einführung eines zweiten Chlors in das Propylchlorid, um Trisubstitution zu vermeiden) und 13 gr Benzoylperoxyd versetzt und in einem Bienenkorb (also im Dunkeln) am Rückfluß erhitzt. Auch nach 12 stündigem Kochen trat trotz der Gegenwart von Benzoylperoxyd keine Reaktion ein.

Der Beginn einer Reaktion ist sofort an der Schwefeldioxydbildung zu erkennen. Durch kurzes Belichten mit einer Quarzlampe setzte sofort stürmische Reaktion ein, die dann im diffusen Tageslicht zu Ende geführt wurde. Nach 30 Stunden war

11) Anthenrieth und Rudolph B. 34, S. 3467 (1901)
Clutterbuck " Cohen Journ. of the chem. Soc. London 121, S. 120 (1922)
Anthenrieth " Bölli B. 58, S. 2144 (1925)

12) Kharasch, Journ. of the Am. Chem. Soc. 1939, S. 2142

war die Schwefeldioxydentwicklung vorüber. Das überschüssige Propylchlorid wurde abdestilliert und der Rückstand einer fraktionierten Destillation mit Hilfe einer gut wirkenden Kolonne unterworfen. Es wurden insgesamt 1155 g Rückstand erhalten, das sind 81% der Theorie berechnet auf das eingesetzte Sulfurylchlorid. Aus diesem Rückstand erhielten wir:

275 g Vorlauf bzw. Zwischenfraktion 22% des Gesamtproduktes

600 g einer Fraktion von 91-96° 51% " "

Diese Fraktion stellt ein schwer trennbares Gemisch aus 1,2 Dichlorpropan (Kp. 760 mm 97,5-98°) und 1,1 Dichlorpropan (Kp. 760 mm 85-87°) dar.

280 g reines 1,3 Dichlorpropan 118-121°, $d_{17,6} = 1,1908$ —24%

Unsere Ergebnisse stehen also sehr im Gegensatz zu den Angaben von Kharasch.

Die Darstellung von 1,3 Dichlorpropan durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Allylchlorid bei Gegenwart von Benzoylperoxyd gelang nicht. Aus 2 l Allylchlorid wurden trotz mehrmaliger Sättigung mit Chlorwasserstoffgas und Belichten durch mehrere Wochen hindurch nach dem Abdestillieren des Allylchlorids nur 80 g eines hochsiedenden Rückstandes (wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt) erhalten.

2.) Herstellung des 1,3 Dirhodanopropan 13)

1,3 Dichlorpropan wurde in alkoholischer Lösung mit Kaliumrhodanid (auf 1 Mol Dichlorid 2,5 Mol Kaliumrhodanid) 80 Stunden gekocht. Nach Abfiltrieren vom Kaliumchlorid wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand einer Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen. Es hinterbleibt ein schweres braunes Öl. Ausbeute 60% d. Theorie an Dirhodanid.

Analyse:	Schwefel gefunden:	41,5%	berechnet:	40,5%
	Stickstoff	" : 16,7%	"	: 17,7%
	Chlor	" : 0,4%	"	: 0,0%

3.) Überführung des 1,3 Dirhodanopropan in das 1,3 Propandisulfochlorid

50 g 1,3 Dirhodanopropan werden mit 200 cc Wasser versetzt und unter lebhaftem Rühren bei 40° mit einem kräftigen Chlorstrom solange behandelt, bis die Reaktionsflüssigkeit grün gefärbt wird. Die Temperatur steigt dabei von selbst auf 70°. Hierauf wird unter Rühren abgekühlt, wobei das 1,3 Propandisulfochlorid kristallinisch erstarrt. Ausbeute beinahe quantitativ. Das Rohprodukt schmilzt bei 46,5°. Nach der Kristallisation aus Tetra-Chloroformgemischen bzw. aus

Petroläther zeigt das 1,3 Propandisulfochlorid den Fp. 48°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem aus der Sulfochlorierung von Propan erhaltenen Disulfochlorid vom Fp. 48° gab keine Depression.

Analyse:	Schwefel gefunden :	26,5%	berechnet:	26,3%
	Chlor " :	28,95%	" :	29,2%

Das 1,3 Propandisulfamid schmilzt nach der Kristallisation aus heißem Wasser bei 173° und gibt mit dem bei 173° schmelzenden Disulfamid aus der Sulfochlorierung des Propans bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes keine Depression.

Ebenso schmolz das 1,3 Propandisulfanilid bei 130°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem bei 130° schmelzenden Disulfanilid aus dem Disulfochlorid aus der Sulfochlorierung von Propan gab ebenfalls keine Depression. Demnach ist das bei der Sulfochlorierung von Propan auftretende Disulfochlorid reines 1,3 Propandisulfochlorid.

Die Chlorpropansulfochloride

Wie schon erwähnt, erhält man bei der Aufarbeitung der Sulfochlorierungsprodukte von Propan durch Vakuumdestillation, nach der Propanmonosulfochloridfraktion ein von etwa 205-260° siedendes (auf Normalverhältnisse bezogen) Substanzgemisch, welches der Analyse nach als Chlorpropansulfochlorid bezeichnet werden kann.

Analyse:	Chlor gefunden	40,5%	berechnet auf Chlorpropansulfochlorid	40,2%
	Schwefel " :	18,3%	" " "	18,1%

Dieses Substanzgemisch läßt sich, wie nach den Siedegrenzen zu erwarten war, durch Destillation im Vakuum in verschiedene Fraktionen zerlegen, deren Analyse das Vorhandensein mehrerer Produkte bestätigt. Das technische Chlorpropansulfochlorid wurde bei 1 mm Druck mit Hilfe einer 3teiligen Widmerkolonne in einzelne schmale Fraktionen zerlegt, die dann nach den Analysenwerten (Chlor und Schwefel) zu 4 größeren Gruppen zusammengefaßt werden konnten. Im Vorlauf der Destillation findet sich ein, wahrscheinlich azeotrop destillierendes, Gemisch aus Propanmonosulfochlorid und Chlorpropansulfochlorid. Die nächste Fraktion stellt das eigentliche reine Chlorpropansulfochlorid dar, während sich hieran ein Gemisch aus Chlorpropansulfochlorid und Dichlorpropansulfochlorid anschließt. Der Rückstand besteht anscheinend weitgehend aus Dichlorpropansulfochlorid.

In der nächsten Tabelle sind die frei vorliegenden Verhältnisse in übersichtlicher Form zusammengestellt. Während der Destillation wurden auch die unter normalen Bedingungen nicht mehr kondensierbaren Gase in einer Tiefkühlung aufgefangen. Sie bestanden aus Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff, Kohlenwasserstoff und Spuren Wasser.

Siedebereich bei 1mm Druck	%Ausbeute des Einsatzes	Analyse		Bezeichnung d. Fraktion	Analyse-berechnet	
		Chlor	Schwefel		Chlor	Schwefel
Tiefkühlung	4 %	-	-	-	-	-
36 - 54°	26%	34%	18,7%	Propanmono- sulfochlorid	24,9	22,5
				+Chlorpropan- sulfochlorid	40,2	18,1
54 - 56°	40%	39,7%	18,0%	Chlorpropan- sulfochlorid	40,2	18,1
56 - 88°	28%	43,7%	16,4%	Chlorpropan- sulfochlorid	40,2	18,1
				+Dichlorpropan- sulfochlorid	50,3	15,2
Rückstand	2%	49,7%	15,4%	Dichlorpropan- sulfochlorid	50,3	15,2

Zieht man die Menge Chlorpropansulfochlorid, die sich bei den anderen Fraktionen befindet in Rechnung, so kann man annehmen, daß das technische Chlorpropansulfochlorid zu etwa 60% aus reinen Monochlorpropansulfochloriden besteht.

Schließt man bei der Synthese der Monochlorpropansulfochloride die Bildung gemischer Disubstitutionsprodukte aus, so wird man theoretisch ein Gemisch von drei isomeren Chlorpropansulfochloriden erwarten können. 2 Isomere leiten sich vom Propan-1-sulfochlorid ab, es sind dies 2 Chlor-Propansulfochlorid-1 und 3 Chlor-Propansulfochlorid-1. Vom Propan-2-sulfochlorid leitet sich nur ein Isomeres ab, nämlich das 1 Chlor-Propansulfochlorid-2. Es gelang uns weder durch Destillation, noch durch Herstellung von Derivaten, eine einheitliche Substanz aus dem Chlorpropansulfochloridgemisch zu isolieren. Es scheint also ein Gemisch aller 3 Isomeren vorzuliegen.

Zusammenfassung

1. Bei der Sulfochlorierung von Propan unter den Bedingungen der Monosulfochloridbildung bilden sich, berechnet auf die entstehenden schwefelhaltigen Verbindungen etwa 80% Propanmonosulfochloride, die zu 50% aus Propan-1-Sulfochlorid und zu 50% aus Propan-2-Sulfochlorid bestehen.

2. Bei der Sulfochlorierung von Propan unter den Bedingungen der Disulfochloridbildung, bilden sich nur mehr etwa 15 % Monosulfochloride, die jetzt infolge der Verarmung an Propan-1-Sulfochlorid aus 67 % Propan-2-Sulfochlorid und 33 % Propan-1-Sulfochlorid bestehen.
3. Das bei der Sulfochlorierung von Propan, gleich unter welchen, oben angegebenen Reaktionsbedingungen entstehende Disulfochlorid ist ausschließlich Propan-1,3-Disulfochlorid. 1,2 Propandisulfochlorid wird nicht gebildet.
4. Das technische Chlorpropansulfochlorid besteht nur zu etwa 40% aus einheitlich siedenden und analysenreinen Chlorpropansulfochloriden. Es stellt ein Gemisch von Propansulfochlorid Chlorpropansulfochlorid und Dichlorpropansulfochlorid dar.

Ringer Schmidt Ebeneder
aus.

3424-28

30/4.02

280000656

280000687

Ammoniakwerk Merseburg
Versuchslaboratorium
B. 133 *m*

Dr. Asinger, Dr. Eckhardt, Dr. Ebeneder

Darstellung, Eigenschaften und vergleichende kapillarchemische Untersuchung
von acht vom Hexadekan sich ableitenden Sulfonaten beziehungsweise Sulfaten

Verteiler:

Herrn Dir. Dr. von Staden
Organ. Abteilung
A.W.P.
H.B.S.
Versuchslabor. 5 x *Dr. W. R. R. R.*

Januar 1941
Br.

280000688

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
Zweck der Untersuchung	2
Wahl des Ausgangsmaterials.....	3
Beschaffung des Ausgangsmaterials	4
Übersicht über die untersuchten Produkte	5
A) Sulfonierungsprodukt von Alkoholen	5
B) Sulfonierungsprodukt von Olefinen	5
C) Sulfonierungsprodukt von ges. Kohlenwasserstoffen	5
Darstellung der einzelnen Produkte	6
Eigenschaften der einzelnen Produkte	11
A) Aussehen	11
B) Löslichkeit in Wasser	11
C) Hygroskopizität	11
D) Härtebeständigkeit	12
E) Kalkseifendipergiervermögen	12
F) Netz Wirkung	12
G) Schaumwirkung	13
H) Waschwirkung	14
Zusammenfassung	18

Zweck der Untersuchung

Es sollte festgestellt werden, ob die durch die neue "Oxoreaktion" ¹⁾ verhältnismäßig leicht aus Olefinen zugänglichen primären Alkohole nach dem Verestern mit Schwefelsäure bessere kapillaraktive Substanzen ergeben, als jene Produkte, die durch direkte Sulfierung der Olefine (gleiche Kohlenstoffzahl von Alkohol und Olefin vorausgesetzt) erhalten werden. Außerdem sollten in den Bereich dieser Untersuchung auch die, durch die Sulfochlorierung aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen gleicher C-Zahl leicht zugänglichen Sulfonate gezogen werden.

Die Herstellung von Weiß- und hauptsächlich Wollwaschmitteln (Feinwaschmitteln) aus höhermolekularen Alkoholen durch Verestern mit Schwefelsäure wird seit längerer Zeit durchgeführt. Zur Wollwäsche werden die Schwefelsäureester der niedriger-molekularen Alkohole verwendet, wie z.B. Laurylalkohol (Fewa), während sich für die Weißwäsche besser die Ester der höhermolekularen Alkohole vom Typ des Oktadecylalkohols eignen (Sekurit).

Die Gewinnung von Woll- und Weißwaschmitteln durch Sulfierung von Olefinen (Überführung in Schwefelsäureester) wurde in letzter Zeit in Ludwigshafen (Hauptlaboratorium) wieder intensiv bearbeitet und führte zur Entwicklung zweier neuer Produkte Lu 3/111a und Lu 3/112.

Während die höhermolekularen Alkohole bisher durch Reduktion von Fettsäuren bzw. Estern derselben hergestellt werden mußten, sind sie durch die Oxoreaktion neuerdings verhältnismäßig leicht zugänglich geworden. Die Oxoreaktion benötigt aber als Ausgangsmaterial Olefine von einem sehr schmalen Siedebereich (10-15°), weshalb es nötig ist, die technisch zur Verfügung stehenden Produkte durch eine sehr exakte stufenförmige Destillation in mehrere Fraktionen zu zerlegen. Diese Zerlegung ist deshalb notwendig, weil die Olefine, gleich welcher Herkunft, bisher immer etwa 40-50% Paraffine oder andere gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten und bei Anwendung eines breiteren Siedebereiches die Alkohole aus den niedrig siedenden olefinischen Anteilen sich in ihren Siedepunkten mit den höhersiedenden gesättigten Kohlenwasserstoffen überschneiden würden.

Man erhielt dann neutralölhaltige Alkohole, die für die Waschmittelerzeugung nach Aussagen von Großfirmen z.B. Henkel praktisch unbrauchbar sind.

1.) Ein Bericht über die bisherigen Ergebnisse auf dem Gebiet der Oxoreaktion ist in Arbeit.

Die viele Destillationsarbeit ließ es von vornherein schon zweifelhaft erscheinen, ob die obige Alkoholsynthese für Waschmittel zweckmäßig ist, wenn man die Möglichkeit hat, die als Ausgangsmaterial benötigten Olefine einer direkten Sulfierung zu unterziehen, selbst dann, wenn eventuell Produkte entstehen, die in ihrer Waschkraft den aus Alkoholen gewonnenen Sulfaten etwas unterlegen sind.

Jedoch auch die Olefine stehen sowohl für die Alkoholgewinnung nach dem Oxoverfahren, als auch für die direkte Sulfierung noch nicht in ausreichenden Mengen zur Verfügung um darauf gegebenenfalls ein Großprodukt aufzubauen, welches in ähnlichen Quantitäten erzeugt werden könnte wie das Mepasinsulfonat, bei dessen Herstellung man von leicht zugänglichen gesättigten, vorzugsweise geradkettigen Kohlenwasserstoffen ausgeht.

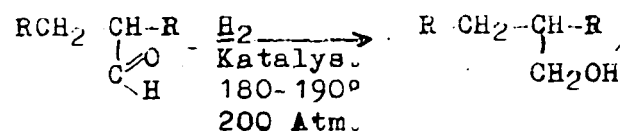
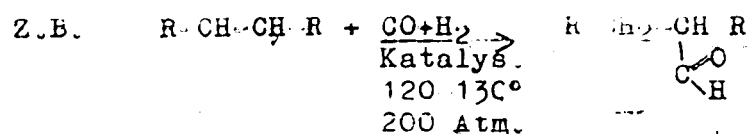
Um nun ungefähr zu erfahren, wie sich die Sulfonierungsprodukte aus den Alkoholen bzw. aus den Olefinen und die Sulfonate, die durch Sulfochlorierung der in reichem Ausmaße vorhandenen gesättigten Kohlenwasserstoffe gewonnen wurden, in ihrer Schaum-, Woll- und Weißwaschwirkung im Vergleich zu einander verhalten, wurden acht C₁₆ Sulfonate bzw. Sulfate von teils genau bekannter, teils sehr wahrscheinlich bekannter Konstitution gewonnen und mit einander verglichen.

Die vergleichende Prüfung dieser Proben sollte dann ergeben, welche Herstellungsart die besten Produkte liefert, bzw. ob bei Nachweis einer besseren Wirkung auch der Arbeits- und Materialaufwand zur Gewinnung eines solchen Waschmittels im Vergleich mit den auf anderen Wegen gewonnenen lohnend ist.

Wahl des Ausgangsmaterials

Da die kapillarchemischen Eigenschaften von Sulfonaten (Salze echter Sulfosäuren mit der charakteristischen Bindung C-S) bzw. von Sulfaten (Salze der Schwefelsäurehalbester von Alkoholen mit der charakteristischen Bindung C-O-S) neben der Stellung der Sulfogruppe im Molekül, in erster Linie von der Länge der Kohlenstoffkette abhängig sind, wurde für die vergleichende Untersuchung immer ein und dasselbe Kohlenstoffgerüst, nämlich das Hexadekan, (Cetan; C₁₆H₃₄) gewählt.

Die Oxoreaktion stellt bekanntlich eine "Kohlenstoffsynthese" dar, die nach folgender allgemeiner Reaktionsgleichung unter Bildung von Aldehyden verläuft, welche dann durch Reduktion gleich in primäre Alkohole übergeführt werden können.



Da durch die Synthese also eine Vermehrung um 1 Kohlenstoffatom eintritt, mußte als olefinisches Ausgangsmaterial eine Pentadecenfraktion gewählt werden, welche schließlich in einen Hexadecylalkohol übergeführt wurde. Für die Beschaffung höhermolekularer, im kapillaraktiven Bereich liegender Olefine, stehen heute im allgemeinen zwei technisch gangbare Wege zur Verfügung, welche aber bisher immer zu Olefingemischen mit etwa 50% an, im gleichen Siedebereich liegenden Paraffinen bzw. anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen führen.

Beschaffung des Ausgangsmaterials

Die Pentadecenfraktion für die Herstellung des Hexadecylalkohols mit Hilfe der Oxoreaktion bzw. die Hexadecenfraktion (Cetenfraktion) für die direkte Sulfierung wurden einerseits aus Krackolefinen der Ruhrchemie herausdestilliert (sie fallen als 40%ige Olefine an) andererseits wurden sie aus dem Primärolefingemisch gewonnen, welches bei der katalytischen Reduktion des

Kohlenoxydes über Eisenkatalysatoren bei 20 Atm. Druck und etwa 230-250°C entsteht. (K.W.Sy-Versuche Leuna) Wenn man auch aus reaktionskinetischen Überlegungen annehmen darf, daß die Primärolefine eine endständige Doppelbindung besitzen, wird dies bei den Krackolefinen von der Ruhrchemie zwar angegeben, endgültige Beweise dafür stehen jedoch noch aus.

Da nun außerdem die Oxoreaktion nicht zu konstitutiv einheitlichen Produkten führt, sondern zu Isomeren, so zwar, daß bei Vorliegen eines Olefins

△ 1,2 die neu gebildete primäre Alkoholgruppe sowohl am Kohlenstoffatom 1 als auch am Kohlenstoffatom 2 ihren Sitz haben kann (sehr wahrscheinlich entstehen beide möglichen Isomere, in einem durch die jeweilige Konstitution des Olefins gegebenen Verhältnis) wurde um ein einheitliches Vergleichsprodukt für die Alkoholsulfate zu haben, reines Hexadekanol (1) mit Schwefelsäure verestert.

Das gleiche gilt für die Olefinsulfonate der Cetenfraktion. Auch hier wurde zum Vergleich ein Ceten Δ 1,2 durch Dehydratisierung von Hexadecanol (1) hergestellt und der Sulfierung unterworfen.

Das durch Sulfochlorierung und anschließende Verseifung gewonnene Cetansulfonat (Stellung der Sulfogruppe wahrscheinlich am Kohlenstoffatom 3 oder 4) wurde direkt aus Cetan gewonnen. Das Cetan selbst wurde durch katalytische Reduktion von Hexadecanol (1) hergestellt.

Zum Vergleich wurde wiederum Cetansulfonat (1) auf synthetischem Wege über n-Cetylchlorid (1) erzeugt.

Übersicht über die untersuchten Produkte

A) Sulfonierungsprodukte von C₁₆ Alkoholen

1. Cetylalkoholsulfat aus Hexadecanol (1)

Stellung der Sulfogruppe eindeutig festgelegt (Kohlenstoffatom 1).

2. Cetylalkoholsulfat aus dem mit Hilfe der Oxosynthese aus einer Pentadecenfraktion gewonnenen Hexadecanol. Die Pentadecenfraktion stammte aus dem Primärolefingemisch der K.W. Sy-Versuche Leuna.

3. Cetylalkoholsulfat aus dem mit Hilfe der Oxoreaktion aus einer Pentadecenfraktion gewonnenen Hexadecanol. Die Pentadecenfraktion stammte aus dem Krackolefingemisch der Ruhrchemie.

B) Sulfonierungsprodukte von C₁₆ Olefinen

4. Sulfonierungsprodukt von Cetan Δ 1,2 aus Hexadecanol durch Dehydratisierung gewonnen.

5. Sulfonierungsprodukt einer Cetenfraktion aus dem Primärolefingemisch der K.W. Sy-Versuche

6. Sulfonierungsprodukt einer Cetenfraktion aus dem Krackolefingemisch der Ruhrchemie.

C) Sulfonierungsprodukte von C₁₆ gesättigten Kohlenwasserstoffen

7. Cetansulfonat (1) aus n-Cetylchlorid --> n-Cetylrhodanid --> n-Cetylsulfochlorid --> n-Cetansulfonat (1).

Stellung der Sulfogruppe genau festgelegt (Kohlenstoffatom 1).

8. Cetansulfonat aus Cetan durch Sulfochlorierung gewonnenen Stellung der Sulfogruppen unbekannt.

Das gleiche gilt für die Olefinsulfonate der Cetenfraktion. Auch hier wurde zum Vergleich ein Ceten Δ 1,2 durch Dehydratisierung von Hexadekanol (1) hergestellt und der Sulfierung unterworfen.

Das durch Sulfochlorierung und anschließende Verseifung gewonnene Cetansulfonat (Stellung der Sulfogruppe wahrscheinlich am Kohlenstoffatom 3 oder 4) wurde direkt aus Cetan gewonnen. Das Cetan selbst wurde durch katalytische Reduktion von Hexadekanol (1) hergestellt.

Zum Vergleich wurde wiederum Cetansulfonat (1) auf synthetischem Wege über n-Cetylchlorid (1) erzeugt.

Übersicht über die untersuchten Produkte

A) Sulfonierungsprodukte von C₁₆ Alkoholen

1. Cetylalkoholsulfat aus Hexadekanol (1)
Stellung der Sulfogruppe eindeutig festgelegt (Kohlenstoffatom 1).
2. ~~Cetylalkoholsulfat aus dem mit Hilfe der Oxosynthese aus einer Pentadecenfraktion gewonnenen Hexadekanol. Die Pentadecenfraktion stammte aus dem Primärolefingemisch der K.W. Sy-Versuche Leuna.~~
3. Cetylalkoholsulfat aus dem mit Hilfe der Oxoreaktion aus einer Pentadecenfraktion gewonnenen Hexadekanol. Die Pentadecenfraktion stammte aus dem Krackolefingemisch der Ruhrchemie.

B) Sulfonierungsprodukte von C₁₆ Olefinen

4. Sulfonierungsprodukt von Cetan Δ 1,2 aus Hexadekanol durch Dehydratisierung gewonnen.
5. Sulfonierungsprodukt einer Cetenfraktion aus dem Primärolefingemisch der K.W. Sy-Versuche
6. Sulfonierungsprodukt einer Cetenfraktion aus dem Krackolefingemisch der Ruhrchemie.

C) Sulfonierungsprodukte von C₁₆ gesättigten Kohlenwasserstoffen

7. Cetansulfonat (1) aus n-Cetylchlorid -- $\rightarrow$ n-Cetylrhodanid -- $\rightarrow$ n-Cetylsulfochlorid -- $\rightarrow$ n-Cetansulfonat (1).
Stellung der Sulfogruppe genau festgelegt (Kohlenstoffatom 1).
8. Cetansulfonat aus Cetan durch Sulfochlorierung gewonnenen Stellung der Sulfogruppen unbekannt.

Darstellung der einzelnen Produkte1. Sulfat aus Hexadecanol (1)

Technischer Cetylalkohol (Fp. 44°, OH-Zahl 207) wurde zur Reinigung in einem Claisenkolben mit Kolonnenaufsatz zweimal einer stufenförmigen Destillation im Vakuum unterworfen, wobei etwa 15% Vorlauf und 40% Höher-siedendes abgetrennt wurden. Die Hauptfraktion siedete bei 200-212° bei 23 mm

Fp. 49° (Literatur 50°)

OH-Zahl 226-232 entsprechend 97,5 100% d. Theorie

50 gr dieses so gereinigten Cetylalkohols wurden in 100 gr wasserfreiem Äther gelöst und diese Lösung innerhalb von 20 Minuten in eine Lösung von 27 gr Chlorsulfonsäure in 50 gr wasserfreiem Äther so eingetropft, daß die Temperatur 10-15° nicht überstieg. Hierauf wurde noch 1/2 Stunde lang nachgerührt, mit 200 gr Wassereis versetzt und mit 90 ccm 30%iger Natronlauge neutralisiert. Es entstand ein dicker Brei. Nach dem Verjagen des Äthers wurden in 1 l Wasser aufgenommene 250 ccm Isopropylalkohol zugesetzt und zur Abtrennung von unsulfierten Anteilen mehreremale mit Äther ausgeschüttelt. Man kann auch so verfahren, daß man nach dem völligen Trocknen des Unverseifbaren mit Äther extrahiert.

Ausbeute: 86 gr Alkoholsulfat
11 gr Unsulfiertes

Die anorganischen Salze wurden durch Extraktion mit Isopropylalkohol entfernt (vgl. Bericht Dr. Kettmann, Herstellung salzfreier Paraffinalkoholsulfonate, Labor Mitteilung, Ammoniak Labor Oppau Nr. 657 vom 14.12.1933).

Analyse: $C_{16}H_{33}SO_4Na$ Ber.: C 55,76% H 9,64% S 9,29%
Gef.: C 55,47% H 9,56% S 9,00%

2. Sulfat aus dem Hexadecanol, das mit Hilfe der Oxoreaktion aus der Pentadecenfraktion der Primärolefine aus den K.W.Sy-Versuchen gewonnen wurde

a) Die Pentadecenfraktion (C_{15} Fraktion) stammte aus dem Anfallprodukt der K.W.Sy Versuche Leuna und lag im Siedebereich von 260-280°.

Siedeanalyse nach Engler:

260	270	280	285
10%	53%	93%	98%

$d_{20} = 0,797$

Molgew. = 210; 213; (berechnet für Pentadecen 210)

Bromzahl = 343 mgr. Brom/gr Substanz, entsprechend einem Gehalt von etwa 45% Olefinen.

280000694

b) Die Oxoreaktion 2)

3 kg dieses Olefins wurden mit 200 gr Ruhrchemie-Kontakt (gleicher Katalysator wie für die Fischersynthese) versetzt auf 115° in einem Drehautoklaven aufgeheizt und hernach 190 Atm. Wassergas 1:1 aufgepreßt. Nach 75 Minuten war die Reaktion beendet. (Aldehydbildung). Der Autoklav wurde hierauf entspannt, unter Beibehaltung des Katalysators 200 Atm. Wasserstoff aufgepreßt und 4 h lang auf 185-190° erhitzt. (Alkoholbildung durch Aldehydreduktion).

Der Alkohol wurde dann durch zweimalige stufenförmige Destillation im Vakuum gereinigt:

Kp. 200-210° bei 23 mm

OH Zahl = 230, entsprechend etwa 99% Alkohol

Fp. 23-30°C.

c) Die Sulfierung und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde genau so durchgeführt wie beim Hexadekanol (1) unter Punkt 1 bereits beschrieben wurde.

3. Sulfat aus dem Hexadekanol das mit Hilfe der Oxoreaktion aus der Pentadecenfraktion der Ruhrchemie-Krackolefine gewonnen wurde

a) Die Pentadecenfraktion stammte aus dem Gemisch von Krackolefinen der Ruhrchemie und lag im Siedebereich von 270-280°

Siedeanalyse nach Engler:

277	278	282	283	284
5%	36%	86%	95%	98%

$d_{20} = 0,783$

Molgewicht = 212 (ber. für Pentadecen 210)

Olefingehalt = etwa 38%

b) Die Oxoreaktion und die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde genau so durchgeführt, wie unter Punkt 2 beschrieben wurde.

Das Hexadekanol siedet von 200-212° bei 23 mm.

OH-Zahl = 215 entsprechend 92% d. Theorie

Fp. = 40 - 45°

c) Die Sulfierung und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah nach der unter 1 beschriebenen Arbeitsweise.

2). Die Oxoreaktion wurde von Herrn Dr. Gemaßmer ausgeführt.

4. Sulfonierungsprodukt von Ceten Δ 1,2

a) Ceten Δ 1,2 wurde durch Dehydratisierung von Cetylalkohol über einem Tonerde-Kaolin-Katalysator (Kont. Nr.163) bei 390° gewonnen. Das Reaktionsprodukt wurde zweimal einer stufenförmigen Destillation im Vakuum unterworfen. Die Hauptfraktion siedete von 160-175° bei 23 mm.

$$d_{/20^{\circ}} = 0,780$$

Bromzahl = 730 mgr Brom / gr Substanz, berechnet für Ceten 715 mgr.Br.

b) Sulfierung mit Acetylschwefelsäure

Zu 200 gr Ceten werden 188 gr Acetylschwefelsäure (aus 98 gr Monohydrat und 90 gr Essigsäure anhydrid bei 0° gemischt) unter Einhaltung einer Temperatur von 0 bis + 5° zufließen gelassen. Hierauf wird bei der gleichen Temperatur noch 60' nachgerührt, mit 200 gr Eiswasser versetzt und mit 350 ccm 30%iger Natronlauge neutralisiert. Das sich als Paste abscheidende Reaktionsprodukt wird getrocknet und durch Äther von nicht sulfierten Anteilen befreit. Die anorganischen Salze wurden durch Extraktion mit Isopropylalkohol entfernt.

5. Sulfonierungsprodukt der Cetenfraktion aus dem K.W.Sy-Produkt

a) Die Cetenfraktion siedete von 280-300°

Siedeanalyse	280	285	290	300°
nach Engler	10%	46%	72%	95%

$$d_{/20^{\circ}} = 0,787$$

Molgewicht 227 (ber.für Hexadecen 224)

Bromzahl = 305 mgr Brom/gr Substanz entspr. 42% Olefine

b) Die Sulfierung

900 gr dieser Cetenfraktion aus K.W.Sy-Produkt wurden mit 170 gr Acetylschwefelsäure innerhalb 40 Minuten bei 0° versetzt. Nach Zusatz von 300 gr Wassereis wurde mit 960 ccm 20%iger Natronlauge neutralisiert und absitzen gelassen. Die abgesetzte Neutralöl-Produktschicht wird hierauf mit 1500 ccm Wasser und 300 ccm Methanol oder Isopropylalkohol versetzt, wodurch das Neutralöl zur Abscheidung gelangt. Die wäßrig-alkoholische Lösung wird einigemal mit Petroläther ausgeschüttelt und dann zur Trockne verdampft. Durch Extraktion mit Isopropylalkohol erhält man das salzfreie Produkt.

6. Sulfonierungsprodukt der Cetenfraktion aus dem Krackolefingemisch der Ruhrchemie

a) Die Cetenfraktion siedete zwischen 280-295°

Siedeanalyse	280	285	290°
nach Engler	5%	80%	96%

$$d_{20^{\circ}} = 0,787$$

Molgewicht = 225 (ber. für Hexadecen 224)

Bromzahl = 228 mgr Brom/gr Substanz entspr. 31% Olefine

b) Die Sulfierung und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in der gleichen Weise, wie unter 5 beschrieben wurde.

Die Sulfonierungsprodukte der Krackolefine zeigen die Eigentümlichkeit, daß sie etwa 10% in kaltem Wasser schwer lösliche Anteile enthalten, die aus heißem Wasser in glänzenden farblosen Blättchen kristallisieren und sich der Analyse nach nicht vom normalen Cetansulfat unterscheiden. Ob dieser Anteil seine Entstehung dem Umstand verdankt, daß in der Krackolefinfraktion isomere Olefine vorhanden sind, die bei der Sulfierung solche Produkte liefern, kann nicht gesagt werden, scheint aber wahrscheinlich zu sein.

7. Cetansulfonat (1) aus n-Cetylchlorid (1)

Cetansulfonat (1) wurde durch alkalische Verseifung von Cetan (1) sulfochlorid hergestellt. Cetan (1) sulfochlorid wurde auf synthetischem Wege nach einer Arbeitsweise gewonnen, über die in dem Laborbericht Nr. 125 Versuchslaboratorium, eingehend berichtet und die dort zur Gewinnung von Propanmono- bzw. Disulfochloriden herangezogen wurde. Die Arbeitsweise besteht darin, daß man ein Alkylchlorid in das betreffende Alkylrhodanid überführt und dieses hernach in wäßriger Suspension mit Chlor behandelt, wobei das Rhodanid in ein Sulfochlorid übergeführt wird.

a) Cetylrhodanid (1)

150g Cetylchlorid (1) ³⁾ mit einem Chlorgehalt von 12,7% (Theorie 13,6%) werden gemeinsam mit 140 gr Kaliumrhodanid (2 Mole) und 1,2 l Methanol 20 Tage am Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren von Kaliumchlorid wird der Großteil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand im Wasserdampfstrom destilliert. Hierbei gehen der Rest des Alkohols und ölige Anteile (Neutral-

3.) Das Produkt wurde uns von der TH-Abtlg. Lu zur Verfügung gestellt

280000697

öle) über. Der Rückstand im Kolben wird in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und mit Tierkohle behandelt. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein hellgelbes Öl, welches beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure erstarrt. Ausbeute 140 gr vom Fp. 38°. Durch Umkristallisieren aus Äther-Methanolgemischen erhält man farblose Kristalle vom Fp. 46°. Nochmalige Kristallisation aus Petroläther hatte keine Schmelzpunktssteigerung zur Folge.

Analyse:	gefunden	Schwefel 11,45%	berechnet	Schwefel 11,3%
		Stickstoff 4,88%		Stickstoff 4,95%

b) Cetylsulfochlorid (1)

60 gr Cetylrhodanid (1) werden in 1 l Wasser aufgeschlämmt und ein kräftiger Chlorstrom bei Zimmertemperatur eingeleitet, wobei die Temperatur allmählich auf 40° ansteigt. Reaktionsdauer 2 Stunden. Wenn kein Chlor mehr aufgenommen wird (Grünfärbung) schüttelt man mit Äther aus, wäscht die ätherische Lösung mit wäßriger Bisulfitlösung zur Entfernung von gelöstem Chlor und trocknet mit geschmolzenem Chlorkalzium. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt Cetansulfochlorid (1) als farblose Kristallmasse, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 52-53° schmilzt.

Analyse gefunden :	Schwefel 10,2%	berechnet	Schwefel 9,85%
	Chlor 10,78%		Chlor 10,9%

c) Cetansulfonat (1)

Durch Verseifung des obigen Sulfochlorides mit der berechneten Menge 10% iger Natronlauge eindampfen und extrahieren mit Methanol erhält man das reine salzfreie Cetansulfonat (1).

8. Cetansulfonat aus Cetan durch Sulfochlorierung

a) Cetan

Cetan wurde durch katalytische Reduktion von Cetylalkohol über Kontakt 118 bei 200 Atm. und 320° gewonnen und durch stufenförmige Destillation im Vakuum gereinigt.

$$d_{/20^{\circ}} = 0,769$$

Siedeanalyse	280	284	288°
nach Engler	3%	50%	96%

280000698

b) Cetylsulfochlorid

1000 ccm Cetan wurden mit 50 gr Chlor und 50 gr SO₂ pro Stunde während 80 Minuten unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht begast, also das Produkt zur Vermeidung einer Disulfochlorierung nur zu etwa 25% umgesetzt.

Analyse	d _{20°}	= 0,821
hydr. Chlor		= 2,6%
Schwefel		= 2,2%
Gesamtchlor		= 2,9%

c) Cetansulfonat

Durch Verseifung des "Cetan-Viertelsulfochlorides" mit der entsprechenden Menge 2%iger Natronlauge bei 90-95°, Abtrennen des Neutralöles, Eindampfen der Sulfonatlösung und Trocknen erhält man das Cetansulfonat, welches durch Extraktion mit Methanol vom Kochsalz befreit wird.

Eigenschaften der einzelnen Sulfate bzw. Sulfonate

A) Das Aussehen

Die Alkoholsulfate stellen farblose Pulver dar. Das Cetansulfonat (1) ist eine hellgelbe krümelige Masse, während die Olefinsulfierungsprodukte pastenartigen, klebrigen Charakter haben und gelb bis bräunlich sind. Das durch Sulfochlorierung von Cetan erhaltene Sulfonat stellt hellgelbe fettglänzende Schuppen dar.

B) Die Löslichkeit im Wasser

Die Alkoholsulfate sind sehr schwer in Wasser löslich. Leichter löslich ist das Cetansulfonat (1), sehr leicht löslich sind die Olefinsulfierungsprodukte und das Cetansulfonat, welches durch Sulfochlorierung erhalten wurde. In heißem Wasser sind auch die Alkoholsulfate leicht löslich.

C) Die Hygroskopizität

Die Hygroskopizität der einzelnen Produkte verhält sich sehr unterschiedlich. Praktisch nicht hygroskopisch sind die Alkoholsulfate. Sehr wenig hygroskopisch ist das Cetansulfonat (1). Beträchtlich hygroskopisch sind alle Olefinsulfierungsprodukte, während das durch Sulfochlorierung von Cetan gewonnene Produkt beim Stehen an der Luft völlig zerfließt. Es besteht also auch hier ein Einfluß der Stellung der Sulfogruppe sowohl bei Sulfaten, als auch bei Sulfonaten auf die Hygroskopizität. Die Produk-

280000698

b) Cetylsulfochlorid

1000 ccm Cetan wurden mit 50 gr Chlor und 50 gr SO₂ pro Stunde während 80 Minuten unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht begast, also das Produkt zur Vermeidung einer Disulfochlorierung nur zu etwa 25% umgesetzt.

Analyse	d _{20°}	= 0,821
hydr. Chlor		= 2,6%
Schwefel		= 2,2%
Gesamtchlor		= 2,9%

c) Cetansulfonat

Durch Verseifung des "Cetan-Viertelsulfochlorides" mit der entsprechenden Menge 2%iger Natronlauge bei 90-95°, Abtrennen des Neutralöles, Eindampfen der Sulfonatlösung und Trocknen erhält man das Cetansulfonat, welches durch Extraktion mit Methanol vom Kochsalz befreit wird.

Eigenschaften der einzelnen Sulfate bzw. SulfonateA) Das Aussehen

Die Alkoholsulfate stellen farblose Pulver dar. Das Cetansulfonat (1) ist eine hellgelbe krümelige Masse, während die Olefinsulfierungsprodukte pastenartigen, klebrigen Charakter haben und gelb bis bräunlich sind. Das durch Sulfochlorierung von Cetan erhaltene Sulfonat stellt hellgelbe fettglänzende Schuppen dar.

B) Die Löslichkeit im Wasser

Die Alkoholsulfate sind sehr schwer in Wasser löslich. Leichter löslich ist das Cetansulfonat (1), sehr leicht löslich sind die Olefinsulfierungsprodukte und das Cetansulfonat, welches durch Sulfochlorierung erhalten wurde. In heißem Wasser sind auch die Alkoholsulfate leicht löslich.

C) Die Hygroskopizität

Die Hygroskopizität der einzelnen Produkte verhält sich sehr unterschiedlich. Praktisch nicht hygroskopisch sind die Alkoholsulfate. Sehr wenig hygroskopisch ist das Cetansulfonat (1). Beträchtlich hygroskopisch sind alle Olefinsulfierungsprodukte, während das durch Sulfochlorierung von Cetan gewonnene Produkt beim Stehen an der Luft völlig zerfließt. Es besteht also auch hier ein Einfluß der Stellung der Sulfogruppe sowohl bei Sulfaten, als auch bei Sulfonaten auf die Hygroskopizität. Die Produk-

te wurden in 100%iger Form geprüft und da diese sich nicht pulverisieren lassen, und je nach Korngröße verschiedene Gewichtszunahmen erhalten werden, wurde auf eine Messung derselben verzichtet.

D. Die Härtebeständigkeit

Bei Zimmertemperatur konnte bei den Alkoholsulfaten die Härtebeständigkeit wegen der Schwerlöslichkeit nicht bestimmt werden.

Bei 70°C und 30°D.H. sind die Alkoholsulfate allen anderen Produkten stark überlegen. Am schlechtesten verhält sich Cetansulfonat (1). Gut härtebeständig sind die Olefinsulfierungsprodukte. Zwischen diesen und dem Cetansulfonat (1) liegt das durch Sulfochlorierung von Cetan erhältliche Sulfonat.

E. Das Kalkseifendispergiervermögen

Kalkseifendispergiervermögen besteht bei keinem der Produkte.

F. Die Netzwirkung

Die Netzwirkung wurde bei 20° und 70°C bestimmt. Die Feststellung der Heißnetz Wirkung war auch deshalb notwendig, weil die Löslichkeit der Alkoholsulfate bei 20° sehr gering ist, sodaß es nicht möglich ist, exakt jene Konzentration an Netzmittel zu erreichen, die nötig ist, um ein Baumwollscheibchen (3 cm Durchmesser) in 120 Sek. zum Untersinken zu bringen. In der nachstehenden Tabelle sind die Produkte nach ihrer Netz Wirkung bei 20° so geordnet, daß die besten Produkte zuerst, die weniger guten zuletzt aufgeführt sind. Die Einteilung nach Nummern wird in der Reihenfolge beibehalten, wie sie im Vorhergehenden aufgeführt ist.

Nr.	Ausgangsprodukt	Netz wert bei	Netz wert bei
		20° g/l	70° g/l
1	Sulfat aus n-Cetylalkohol	-	0,048 g/l
2	Sulfat des Alkohols aus K.W.Sy-Olefin	-	0,048 g/l
3	Sulfat des Alkohols aus Krackolefin	-	0,048 g/l
8	Cetansulfonat der Sulfochlorierung von Cetan	0,33 g/l	0,05 g/l
4	Sulfonierungsprodukt von Cetan 1,2	0,34 g/l	0,05 g/l
6	Sulfonierungsprodukt von Krackolefin	0,48 g/l	0,05 g/l
5	Sulfonierungsprodukt von K.W.Sy-Olefin	0,59 g/l	0,05 g/l
7	Cetansulfonat (1)	0,91 g/l	0,08 g/l

G. Die Schaumwirkung

(1000 ccm Meßzylinder, 20 Schläge mit Siebplatte, Temperatur 70°)

Die Festimmung des Schaumvermögens wurde so durchgeführt, daß in einem 1000 ccm fassenden Meßzylinder 250 ccm einer Sulfonatlösung von 1 g/l bzw. 0,5 g/l bzw. 0,25 g/l Substanz bei 70° mit einem durchlöcherten Messingstempel durch 20maliges Auf- und Abstoßen zum Schäumen gebracht wurden. Die Schaumhöhen wurden 30 Sek. bzw. 2 Min. bzw. 5 Min. nach Beendigung des Stoßens gemessen. In der nachstehenden Tabelle sind die Produkte wieder nach ihrem Schaumvermögen geordnet, so zwar, daß das Schaumvermögen bei einer Konzentration von 0,25 g/l als Maßstab gewählt wurde. Bei höheren Konzentrationen ist kaum ein Unterschied in der Schaumwirkung der einzelnen Sulfonate bzw. Sulfate zu erkennen.

Nr.	Ausgangsprodukt	Schaumhöhe in ccm		
		1 g/l	0,5 g/l	0,25 g/l
2	Sulfat des Alkohols aus KWSy-Olefin	1090	990	930
		950	860	760
		770	730	710
1	Cetylalkoholsulfat (1)	1160	1080	910
		1000	850	800
		820	780	680
8	Cetansulfonat durch Sulfochl. erhalten	1140	1020	780
		1000	860	640
		830	745	570
5	Sulfierungsprodukt von K.W.Sy-Olefin	1090	980	700
		960	840	600
		800	715	510
3	Sulfat des Alkohols aus Krackolefin	1100	990	740
		940	860	610
		790	730	500
6	Sulfonierungsprodukt von Krackolefin	1100	1000	670
		940	850	570
		800	730	500
4	Sulfonierungsprodukt von Ceten Δ 1,2	1060	970	560
		880	790	480
		700	630	390
7	Cetansulfonat (1)	1030	820	340
		820	680	280
		720	580	220

Die Schaumzahlen unterscheiden sich kaum, bei 1 bzw. 0,5 g/l. Bei der kleinen Konzentration von 0,25 g/l zeigt sich ein Unterschied, der wieder beweist, daß das Cetansulfonat (1) von allen Vergleichprodukten am wenigsten ausgiebig ist.