

Ludwigshafen a/Rh., den 4. Mai 1934. Dr. Hau/b.

U e b e r s i c h t

über die Arbeiten des Hauptlaboratoriums über Sulfierungsprodukte  
von höhermolekularen aliphatischen Olefinen und ihre Verwendung  
als Wasch- etc. Mittel.

Die Sulfierung von Olefinen zur Herstellung von Textilhilfsmitteln wurde von uns eingehender bearbeitet, als sich herausstellte, dass unsere Anmeldung O.Z. 5527 in Bezug auf die primären Alkoholsulfonate von BOHME vorweggenommen, jedoch in Bezug auf die sekundären Schwefelsäureester als patentrechtlich unabhängig anzusehen war.

~~Unsere Untersuchungen wurden dementsprechend zunächst auf die Olefine der Fettalkohole gerichtet. Hierbei wurde durch Ausarbeitung eines Phosphorsäure - Vakuumverfahrens die Ueberführung der Alkohole in Olefine in vorzüglicher Ausbeute erreicht. Aehnliche Ausbeuten liessen sich auch auf katalytischem Wege erreichen, insbesondere mit Phosphorsäure.~~  
A-Kohle Kontakten (O.Z. 6938).

Die Olefine wurden sodann sulfiert, wobei von uns niedrigere Temperaturen und kurze Behandlungsdauern zur Vermeidung stärkerer Polymerisation als notwendig befunden wurden. Die Herstellung von Schwefelsäureestern mit konz. Schwefelsäure und Oleum mit nicht zu hohem  $\text{SO}_3$ -Gehalt, gemäss unserer O.Z. 5527, gelang jedoch nicht quantitativ, vielmehr konnten stets auch bei Verwendung von Lösungsmitteln, wie Trichloräthylen und Tetrachlorkohlenstoff, unsulfierete Anteile und Polymerisationsprodukte durch Ausziehen der Produkte er-

halten werden, die eine direkte Verwendung der Produkte nicht möglich erscheinen liessen. Die so erhaltenen Produkte besaßen nach den damaligen Prüfmethode n ein ähnliches oder besseres Waschvermögen als die Alkoholsulfonate und waren gegen die Härtebildner des Wassers wesentlich beständiger, jedoch gegen Säuren empfindlicher als die Alkoholsulfonate.

Diese Säureempfindlichkeit veranlasste uns, die Olefine ganz oder zum Teil in echte Oxysulfosäuren überzuführen, was gemäss unserer Anmeldung O.Z. 4211 und 6401 durch Sulfierung unter Zusatz organischer Säuren etc., insbesondere mit Aceteschwefelsäure, mit quantitativer Ausbeute gelang. Die erhaltenen Produkte besaßen nunmehr neben sehr guter Kalkbeständigkeit ausgezeichnete Säurebeständigkeit, waren aber in der Wäsche weniger gut als die betreffenden Schwefelsäureester. Als Egalisiermittel und Durchfärbemittel für Kordonnetside eignete sich ein Produkt aus Octodecylen besonders, das auch als Netzmittel für die Maschinenfabrik Rheydt und als Emulgiermittel für Emulsionspolymerisationszwecke in kleinerer Menge fabriziert wird. Ein besseres Waschvermögen besaßen sodann die Produkte aus noch höheren Olefinen ( $C_{22}$ ) bei denen die Kalkbeständigkeit jedoch etwas zurückgegangen war. Die Sulfierung nach dem Verfahren unserer Anmeldung O.Z. 4177 mit Aether-Chlorsulfonsäure führte zu ähnlichen Ergebnissen, wenn auch quantitative Ausbeuten nach diesem Verfahren nicht erzielt werden konnten. Diese Arbeiten wurden sodann auch auf solche Olefine übertragen, die bei sonstigen Arbeiten unseres Werkes anfielen oder hergestellt wurden. Es wurde versucht, aus diesen möglicherweise billiger zugänglichen Olefinen zu ähnlich wirksamen Produkten zu gelangen.

Hierzu wurde geprüft, ob es überhaupt möglich sein könnte, durch Dehydrierung zu geeigneten Kohlenwasserstoffen zu gelangen. Dabei wurden zunächst Versuche mit reinem, durch Hydrierung von Octodecylen erhaltenem Octodecan. angestellt. Aus diesem Paraffin wurde durch Chlorierung eine Monochlorverbindung hergestellt, die nach Abspaltung von Salzsäure ein Octodecylen lieferte, welches nach der Sulfierung Produkte mit nur wenig vermindertem Waschvermögen gegenüber den Produkten aus dem Ausgangsoctodecylen ergab. Die durch Polymerisation von Isobutylen erhaltenen höhermolekularen Olefine ergaben dagegen keine Produkte, die hinsichtlich ihres Waschvermögens mit den Produkten aus Fettolefinen vergleichbar gewesen wären. Es scheinen somit Produkte mit gerader Kohlenstoffkette denen mit verzweigter Kette vorzuziehen zu sein. Aus den Versuchen über Fettolefine folgerten wir, dass auch eine endständige Doppelbindung einen Einfluss für die Gewinnung wertvoller Produkte besitzen müsse. Diese Erkenntnis haben wir in unserer O.Z. 6401 zum Ausdruck gebracht, in der ohne Rücksicht auf die Herstellung der Olefine die energisichere Sulfierung solcher Produkte insbesondere mit endständiger Doppelbindung beansprucht wurde, nachdem die Herstellung von reinen Schwefelsäure-Estern aus beliebigen Olefinen und deren Verwendung in unserer Anmeldung O.Z. 5527 bereits geschützt war. In Deutschland ist die Herstellung der Olefin-Schwefelsäure-Ester sodann als O.Z. 7865 aus der Verwendungsanmeldung abgezweigt worden. Da die Anmeldungen von BÖHME über Alkoholsulfonate nicht vorveröffentlicht sind, ist zu erwarten, dass wir -- wie bereits in England -- auch in den übrigen Staaten einen von BÖHME unabhängigen, allgemeinen

Schutz für die Verwendung dieser Produkte erhalten werden. In Amerika liegt eine Interference mit der jüngeren Anmeldung Ser.No. 493 243 (BOHME) vor, deren Ausgang zur Zeit noch ungewiss ist. Diese Anmeldung würde es bei einem ungünstigen Ausgang des Verfahrens auch der STANDARD unmöglich machen, derartige Produkte herzustellen, sofern dies nicht nach den Verfahren unserer älteren Anmeldungen O.Z. 4177 und 4211 geschehen könnte.

Der spezielle Weg, aus Paraffinen etc. Olefine herzustellen und diese zu sulfonieren, wurde in O.Z. 6509 unter Schutz gestellt, diese Anmeldung jedoch auf Anraten der Patent-Abteilung im Hinblick auf den bereits bestehenden Schutz im Ausland nicht angemeldet, da eine Kontrolle dieses Kombinationsverfahrens unserer Patentabteilung nicht möglich erschien. Die zu unseren Versuchen herangezogenen Olefine waren nach verschiedenen Methoden hergestellt worden, jedoch stets unter Anwendung von Verfahren, die unter energischen Bedingungen in Gasphase arbeiten. Auch hinsichtlich der Ausgangskohlenwasserstoffe sind von uns eingehende Untersuchungen bisher nicht durchgeführt worden, da mit Abschluss des Fattalvertrages ein Interesse an einer systematischen Weiterführung dieser Arbeiten hier nicht mehr vorlag. Die in guter Ausbeute und stets in gleichbleibender Qualität herstellbaren Fattalkohole besaßen als Ausgangsmaterialien für uns grösseres Interesse als die Olefine, die oft nur zusammen mit zahlreichen Nebenprodukten oder nur in geringer Ausbeute aus den Kohlenwasserstoffen erhältlich waren. Folgende 4 Gruppen von Verfahren zur Herstellung von Olefinen sind bei unseren Untersuchungen berücksichtigt worden:

1) Durch thermische Krackung von Gatschnparaffin in Gasphase erhaltene Olefine.

Gatsch-Paraffin war durch thermische Krackung in  $V_2A$  - Rohr bei  $400 - 500^\circ$  in Olefin übergeführt worden, wobei neben 30 % flüchtigen Anteilen 70 % flüssige Bestandteile erhalten wurden. Diese besaßen eine Siedegrenze von  $20 - 250^\circ$ . Zur Untersuchung wurde insbesondere die Fraktion von  $Kp_{10}$  mm  $80 - 150^\circ$  herangezogen.

2) Durch katalytische Dehydrierung in Gasphase erhaltene Olefine (O.Z. 6609).

Paraffinolkohlenwasserstoffe von  $Kp_{12}$   $150 - 250^\circ$  wurden zusammen mit Wasserdampf durch Ueberleiten über einen Wolframoxyd-Kohle-Kontakt bei  $450 - 500^\circ$  dehydriert, durch  $SO_2$  Extraktion von gesättigten Anteilen befreit und ein Olefin-gemisch von  $Kp_{12}$   $150 - 200^\circ$  gewonnen, das der Bearbeitung auf Netzmittel unterzogen wurde.

3) Olefine aus Chlorierungsprodukten durch Salzsäure-Abspaltung (O.Z. 6830).

Amerikanisches Leuchtpetroleum vom  $Kp_{13}$  mm  $100 - 110^\circ$  wurde bei  $60^\circ$  chloriert und bei  $420^\circ$  das Chlorierungsprodukt im Vakuum über einen Kupfer- bzw. Kupferchlorür-Kontakt geleitet, wobei die Salzsäure abgespalten wird. Etwa zu 50 % erhaltene Produkte vom  $Kp_{10}$  mm  $90 - 120^\circ$ , mit einer Jodzahl 120 wurden auf ihre Eignung zur Herstellung von Netzmitteln untersucht.

4) Polymerisationsolefine.

Die nach dem Verfahren von Oppau polymerisierten Butylene, Propylene und Hexylene, ebenso wie polymerisierte

Aethylenen eignen sich zur Herstellung von Netz- etc. Mitteln nicht, obgleich den Fettolefinen ähnlich siedende Fraktionen den Untersuchungen zu Grunde gelegt wurden.

Die Verfahren bei 1) und 2) scheinen allein für eine praktische Durchführung in Frage zu kommen, da bei 3) und 4) vorerst die Ausbeuten zu schlecht oder die Produkte nicht brauchbar waren. Zu bemerken ist jedoch, dass es GERSTHOFEN in neuerer Zeit gelungen ist, chlorierte Kohlenwasserstoffe in recht einheitlicher Form herzustellen. Diese Arbeiten müssten zu ihrer Abrundung an Hand neuerer Prüfmethode nochmals aufgenommen werden, um zu endgültigen Werturteilen zu gelangen. An Hand älterer Prüfmethode hatte sich bereits ergeben, dass die seinerzeit erhaltenen Produkte nach 1) und 2) bereits wertvolle Eigenschaften besaßen. Die katalytische Dehydrierung dürfte unseres Erachtens bei Ermittlung geeigneter Ausgangskohlenwasserstoffe und befriedigender Ausbeuten auch für höhermolekulare Produkte, besonderes Interesse besitzen, da nicht umgesetzte Anteile bei diesem Verfahren wieder in das Ausgangsmaterial zurückgeführt werden könnten, während ein Crackverfahren die anderweitige Unterbringung zahlreicher Nebenprodukte zur Voraussetzung hat. In einfachster Weise erhält man wohldefinierte Olefine in vorzüglicher Ausbeute aus Fettalkoholen, die bei einer vergleichenden Kalkulation mit heranzuziehen wären, wobei für Amerika die auf nicht katalytischem Wege gewonnenen Alkohole zu Grunde gelegt werden müssten.

#### Zusammenfassung.

Aus den Arbeiten des Hauptlaboratoriums ergibt sich, dass aus Olefinen sehr wertvolle und den Alkoholsulfonaten zum Teil überlegene Waschmittel gewonnen werden können.

Am geeignetsten erwiesen sich Olefine aus Fettalkoholen. Bei Olefinen aus gesättigten natürlichen Kohlenwasserstoffen scheinen diejenigen mit gerader Kohlenstoffkette gleichfalls am wertvollsten zu sein. Ein abschliessendes Urteil über die geeignetsten Herstellungsverfahren für derartige Produkte ist auf Grund der bisher hier vorliegenden Versuche jedoch noch nicht möglich.

*früher*  
*G.*