

HENKEL & CIE. G.m.b.H.
Patent - Abteilung.

Dr. RAECKE

-7. JUN. 1940

gelesen
12 JUN. 1940
W. LÜPS

Verteilung:

4 Exemplare

5

1. Exemplar

Kuratorium:

Firma HENKEL:

Herren Werner Lups

Dr. Jost Henkel

Dir. Funck

Dir. Pfaff

17 JUN. 1940

2. Exemplar

Wissenschaftlicher Beirat:

Firma HENKEL:

Herren Dr. Hugo Henkel

Dr. Manhot

Dir. Dr. Riehl

Dr. Blaser

Dr. Raeko

T. R. 19/6/40

3. Exemplar

Kuratorium:

Firma BÖHME:

Herr Dir. Feldrappe

Wissenschaftlicher Beirat:

Herren Dir. Dr. Bertsch

Dr. Kling

Dr. Burgdorf

4. Exemplar

DEHYDAG:

Herren Dir. Dr. Hentrich (Forla)

Dr. Jung

Dr. Lütgert

Wissenschaftlicher Beirat:

Bericht Nr. 4

Sitzung am 26. April 1940 in Düsseldorf.

Anwesende Herren:

Dr. Hugo Henkel

Dr. Jost Henkel

Dr. Manhot

Dir. Funck

Dir. Dr. Bertsch

Dir. Feldrappe

Dir. Dr. Weber

Dir. Dr. Riehl

Dir. Dr. Hentrich

Dr. Jung

Dr. Blaser

Dr. Burgdorf

Dr. Lütgert

Dr. Raeko

Nächste Sitzung Dienstag, den 16. Juli in Chemnitz.

Tagessordnung.

A. Vormittags-Sitzung.

Sitzungsort: Direktions-Konferenzzimmer.

1.) Änderungen in der Zusammensetzung des Wissenschaftlichen Beirats.

Referent: Dr. Raecke.

2.) Stand der gesamten Arbeiten des Forschungslaboratoriums. Referat über zur Zeit besonders wichtige Arbeiten. Geplante neue Arbeiten.

Referent: Dr. Hentrich.

3.) Arbeiten der Abteilung 51 Düsseldorf.

Referent: Dr. Blaser

4.) Arbeiten des Wissenschaftlichen Laboratoriums Chemnitz.

Referent: Dr. Burgdorf.

B. Nachmittags-Sitzung.

Sitzungsort: Kleiner Filmsaal (in Anwesenheit der Älteren Chemiker von Düsseldorf).

5.) Verwendung von Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten in der Holzindustrie.

Referent: Dr. Köhler

6.) Saurer Strohaufschluß.

Referent: Dr. Alsfeld.

7.) Netzmittel aus Vorlauffettsäure.

Referent: Dr. Schlegel.

Beginn der Sitzung 9.50 Uhr.

1.) Anderungen in der Zusammensetzung des Wissenschaftlichen Beirats.

Referent: Dr. Rascke.

Der Referent weist darauf hin, daß infolge Ausscheidens der Herren Dr. Lange und Dr. Hoppmann die Zusammensetzung des Wissenschaftlichen Beirats neu festgesetzt werden muß. Folgender Vorschlag für die neue Zusammensetzung des Wissenschaftlichen Beirats wurde angenommen:

Dr. Hugo Henkel	- 1. Vorsitz
Dr. Bertsch	- 2. Vorsitz
Dr. Manchot	
Dr. Riehl	
Dr. Jung	
Dr. Blaser	
Dr. Rascke	- Schriftführer
Dr. Kling	-
Dr. Burgdorf	- Stellvertreter
Dr. Lütgert	-

2.) Stand der gesamten Arbeiten des Forschungslaboratoriums.
Referat über zur Zeit besonders wichtige Arbeiten.
Geplante neue Arbeiten.

Referent: Dr. Henrich.

Das Forschungslaboratorium war in der Berichtszeit mit 7 selbständig arbeitenden Organikern, sowie 2 Textilchemikern besetzt. Diese 9 Chemiker standen für die Arbeiten, über welche nachfolgend berichtet wird, zur Verfügung. Andere, im Forschungslaboratorium früher bearbeitete Gebiete des Arbeitsprogramms, wie z.B. die Synthese von Desinfektionsmitteln und Gerbstoffen, wurden zurückgestellt und sollen auch bis auf weiteres zurückgestellt bleiben.

Es wird über Umwandlungsreaktionen an Olefinen, dann an Paraffinen berichtet, anschließend über den Stand der Arbeiten zur Gewinnung von Fettalkoholen aus Acetylen über Acetaldehyd usw. (Syrole) und zum Schluß über einige spezielle Arbeiten.

I. Olefine.

Die Arbeiten über Olefine wurden zunächst in Form von Modellversuchen an chemisch reinen Olefinen (C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18}), bzw. deren Gemischen, wie sie in bekannter Weise aus den höheren primären Fettalkoholen durch Wasserabspaltung erhältlich sind, durchgeführt. Die zu schildernden Reaktionen sollen auf Olefin-Paraffin-Gemische übertragen werden, sobald die zur Herstellung solcher Gemische benötigte, seit langem bestellte spezielle Krackapparatur in Betrieb genommen werden kann. Aus der Fischer-Tropsch-Synthese direkt sind Olefine von der in Betracht kommenden Kettenlänge C_{10} - C_{20} kaum zu beschaffen. Bei, in den Jahren 1935 und 1936 durchgeführten Arbeiten über die Herstellung von Saptol und Saptas aus Fischer-Tropsch-Benzinen stellte man fest, daß die Fischer-Tropsch-Benzine nur ca. 30% Olefine mit vermutlich endständiger Doppelbindung enthalten und daß diese Olefine leider ein zu kleines Molekulargewicht besitzen; die höchstmolekularen Anteile liegen bei C_{14} und waren auch nur in untergeordneter Menge vorhanden. Das Labor I der Dehydag wird sich mit Versuchen beschäftigen, welche die Züchtung längerkettiger Olefine aus Kohlenoxyd und Wasserstoff zum Ziele haben, sobald die längst bestellte Apparatur dafür geliefert ist.

Bereits in der letzten Sitzung des wissenschaftlichen Beirates konnte berichtet werden, daß die Anlagerung von Wasser an 1,2 Dodecen zu sekundärem Dodecylalkohol unter bestimmten Bedingungen Ausbeuten ergibt, die 90% übersteigen. Es entstanden nur etwa 5 % Polymerisationsprodukte. Es hat sich in der Zwischenzeit gezeigt, daß die Hydratisierung von Tetradeceen zu sekundärem Tetradecanol genau so glatt verläuft, während überraschenderweise die Hydratisierung von Hexadecen und Octadecen zunächst große Schwierigkeiten machte. Die zu überwindenden Schwierigkeiten beruhen auf folgenden Erscheinungen:

- 1.) Mit wachsendem Molekulargewicht nimmt die Anlagerungsgeschwindigkeit der Schwefelsäure an die Doppelbindung äußerst rasch ab. Die Einwirkungsdauer der Schwefelsäure muß also erhöht werden.

2.) Bei der Hydratisierung reiner Olefinindividuen erstarrt das Reaktionsgemenge langsam zu einer kristallinen Masse. In dem derart inhomogen gewordenen Gemenge schreitet der Hydratisierungsvorgang nur noch äußerst langsam voran. Ein Arbeiten bei höherer Temperatur hat sich nicht bewährt, da dann Zersetzungserscheinungen auftreten. Daher wird die Reaktionsmasse durch zweckmäßiger bemessenen Lösungsmittelausatz flüssig und homogen gehalten, wobei sich der Dibutyläther besonders bewährt hat. Es darf angenommen werden, daß die geschilderten Schwierigkeiten bei der Verwendung von Olefin-Gemischen, insbesondere paraffinbaltigen Olefingemischen, wie sie bei der Kreckung anfallen, in wesentlich geringerem Ausmaße eintreten werden.

Es gelang so, die sekundären Alkohole der Reihe C_{12} , C_{14} , C_{16} und C_{18} auf einfachem Wege und in reiner Form darzustellen. Die Natriumglase der entsprechenden Schwefelsäureester lassen sich, wie zu erwarten, dann glatt durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure, z.B. in Gegenwart von Äther herstellen.

Eine genaue Prüfung der technischen Eigenschaften, vor allem des Waschvermögens ergab nun zwar, daß diese sekundären Alkoholsulfonate kalk- und säurebeständig sind, wie die normalen Sulfonate. Die Waschwirkung jedoch ist nach oben verschoben, d.h. es entspricht die Waschwirkung des sekundären Sulfonates C_{14} derjenigen des primären Sulfonates C_{12} und die sekundären Sulfonate C_{16} und C_{18} entsprechen den primären Sulfonaten C_{14} - C_{16} . Damit parallel gehen auch die Schaumzahlen. Es ergibt sich, daß das sekundäre Sulfonat C_{12} als Waschmittel nicht in Betracht kommt, da zur Erzielung einer genügenden Reinigungswirkung mehr als 5 g/l aktive Substanz, also unzulässig hohe Mengen, notwendig sind. Diese Untersuchungen wurden sowohl in Rodleben als auch bei Böhme mit übereinstimmendem Ergebnis durchgeführt.

Aus diesen Befunden ist zu schließen, daß die direkte Sulfurierung der Olefinanteile des Fischer-Tropsch-Benzins wenig Aussicht bietet, da, wie schon erwähnt, die für die Herstellung sekundärer Sulfonate wertvollen Olefinanteile C_{16} und C_{18} fehlen und das Olefin C_{14} nur in geringer Menge vorhanden ist. Dies gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, daß die Fischer-Tropsch-Benzine heute noch dieselbe Zusammensetzung haben, wie in den Jahren 1935 und 1936. Es wurde natürlich auch die Anlagerung von Äthylenoxyd an die sekundären Alkohole studiert, dabei aber in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen bei den Saptolen festgestellt, daß die Umsetzung ganz wesentlich schwieriger als bei den primären Fettalkoholen verläuft. Ein großer Teil der sekundären Alkohole bleibt bei der Äthylenoxydanlagerung unverändert.

Es ist eigentlich nicht recht zu verstehen, daß, während die Schwefelsäureeinwirkung auf Olefine und die nachfolgende Hydrolyse die sekundären Alkohole in einer Ausbeute von über 90 % entstehen läßt, bei der gleichen Behandlung unter Fortfall der Hydrolyse Sulfonate von unbefriedigenden Eigenschaften anfallen. Da die handelsüblichen Sulfonate primärer Alkohole stets nachweisbare Mengen nicht sulfonierter Fettstoffe enthalten, ohne daß hierdurch ihre Eigenschaften in schädlichem Sinne beeinflusst werden, mußte angenommen werden, daß auch die bei den sekundären Alkoholsulfonaten auftretenden Begleitstoffe unschädlich seien. Dies ist aber keineswegs der Fall. Die bei der Herstellung der sekundären Alkohole zunächst anfallenden Sulfonate sind vor der hydrolytischen Zersetzung nicht völlig klar löslich. Ob diese Erscheinung auf einer Bildung neutraler Schwefelsäureester (vgl. die Anschauungen von Herrn Prof. Baumgarten) oder auf einem besonders ungünstigen Verhalten der nur in geringen Mengen vorhandenen Begleitstoffe beruht, weiß man noch nicht.

Eine saubere, direkte Sulfonierung des Dodecen läßt sich jedoch erzwingen, wenn man auf 1 Mol Dodecen 3 Mol Schwefel-

säure ohne jeden Lösungsmittelausatz unter sehr gutem Rühren einführen läßt. Bei Hexadecen und Octadecen bietet diese Arbeitsmethode jedoch schon wieder Schwierigkeiten, da sich hier die Bildung unlöslicher Polymerisationsprodukte nicht vermeiden läßt. Gemische aus Dodecen mit den höheren Homologen lassen sich jedoch bei der Verwendung von 3 Mol Schwefelsäure genau so glatt sulfieren, wie das Dodecen selbst. Dieses wirkt bei der Sulfierung auf seine Homologen gewissermaßen als Initialkatalysator.

Es wurde versucht, durch Zusätze, von welchen eine katalytische Wirkung beim Sulfieren angenommen wurde, diesen Prozeß zu erleichtern. Dabei kommt dem Paraformaldehyd im Gegensatz zu anderen untersuchten Stoffen eine besondere Wirkung zu. Es ist dabei nicht einmal nötig, 1 Mol Paraformaldehyd einzusetzen, sondern es genügen Mengen von z.B. 1/6 Mol bei Dodecen oder 1/2 Mol bei Hexadecen. Die auch von Herrn Professor Baumgarten im Auftrage von Henkel bearbeitete Sulfierung in Gegenwart von Formaldehyd wird weiter studiert werden, sobald die Olefin-Paraffingemische aus der Crackapparatur zur Verfügung stehen.

Man hat sich weiter systematisch mit anderen Anlagerungsreaktionen an 1,2-Olefine beschäftigt. Die Anlagerung von Chlor verläuft im organischen Medium sehr glatt, doch scheinen die 1,2 Dichlorparaffine keine sehr aussichtsreichen Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Waschmitteln darzustellen. Die Abspaltung eines Chloratoms verläuft relativ leicht unter Bildung von Chlorolefinen; das in diesen noch enthaltene Chlor ist schwerer abspaltbar. Die Anlagerung von unterchloriger Säure an 1,2 Dodecen ergab neben den gewünschten Chlorhydrinen erhebliche Mengen von Dichlorparaffinen. Wesentlich glatter verläuft die Anlagerung von Estern der unterchlorigen Säure, jedoch sind diese ziemlich zersetzlich. Wenn man aber ihre Bildung in Gegenwart von Dodecen vornimmt, d.h., in Gegenwart von Soda, Methylalkohol und Wasser in Dodecen Chlor einleitet, so ergibt sich in ca.

80%iger Ausbeute ein Produkt, welches nach seiner Analyse und seinen Eigenschaften ein Methoxy-chlor-dodecan vorstellt. Ganz analog und ebenso glatt kann man die Äthoxy- und Butoxykörper erhalten. Anlagerungsversuche von Chlorocyan an höhermolekulare Olefine verliefen negativ.

Es wurde weiter die Anlagerung von Stickstoffoxyden, insbesondere Stickstofftetroxyd an Dodecan studiert. Es ergibt sich dabei ein stark und auffällig grün gefärbtes Öl; das Reaktionsprodukt neigt zur Selbstersetzung und ist nicht einheitlicher Natur. Die Versuche, den locker gebundenen Stickstoff durch Verseifen mit Hilfe von Alkali zu entfernen, führten ebenfalls nicht zu einheitlichen Umwandlungsprodukten.

Über die Anlagerung von Ammoniak bzw. Aminen an Doppelbindungen ist in der Literatur nicht viel bekannt. Man wird diese Reaktion bei den höheren Olefinen studieren. Besonders aussichtsreich erscheint dabei die Anlagerung von primären aromatischen Aminen vom Typ des Anilins. Sehr glatt verläuft die Anlagerung von am Stickstoff halogenierten Sulfamiden an höhere Olefine, wie sie bereits vor längerer Zeit von Földi und neuerdings von Kharasch bei andersartig konstituierten Olefinen beschrieben worden sind. Diese Reaktion dürfte aber zu teuer sein. In Gegenwart von Aluminiumchlorid läßt sich Phthalsäureanhydrid an höhermolekulare Olefine in guter Ausbeute anlagern; es entstehen dabei harzartige Carbonsäuren, deren Natriumsalze wasserlöslich sind und gut schäumen.

Die Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf höhermolekulare Olefine ist von Forla bereits vor längerer Zeit studiert worden; es entstehen dabei jedoch nicht die erwarteten Reaktionsprodukte von der Formel: $C_{10}H_{21} - CH = CH - CH_2Cl$, die nach der Verseifung ungesättigte Fettalkohole liefern müßten, sondern es bilden sich anscheinend Reaktionsprodukte aus 2 Mol Olefin und 1 Mol Formaldehyd und 1 Mol Salzsäure.

Mit der Nacharbeitung der Einwirkungsreaktion von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf höhermolekulare 1,2 Olefine hat

sich in der Berichtszeit das Labor 1 der Dehydag befaßt. Die Versuche wurden zunächst an den chemisch reinen individuellen Olefinen, vor allem an Hexadecen, vorgenommen. Die Reaktion verläuft einwandfrei in Gegenwart eines vorreduzierten Kobalt-Thorium-Katalysators, der einen geringen Zuschlag von Magnesiumoxyd enthält bei Temperaturen von 160° und Drucken von 150 Atm. Als Zwischenprodukt entsteht der Aldehyd, welcher aber unter den angewandten Reaktionsbedingungen zum größten Teil sofort zu primärem Alkohol weiterhydriert wird. Zahlen für einen Versuch: Einsatz 400 gr Ceter 40 gr Co-Th-Mg-katalysator; Anfangsdruck 150 atü (75 atü H₂ und 75 atü O₂); Temperatur 150-160°, 3 Std; Enddruck (kalt): 110 Atü; Reaktionsprodukt: S.Z.0,8, V.Z.35,8, J.Z.1, OH-Zahl 150; Co-Zahl 0. Daneben bilden sich geringe Mengen Ester und Spuren (ca. 5 %) Paraffinkohlenwasserstoffe. Das Olefin ist vollständig umgesetzt. In der Literatur sind bis einschließlich 1938 keine direkten Hinweise gefunden. Es ist lediglich die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkohole, wie Butylalkohol in Gegenwart von Wasserdampf und Katalysatoren bekannt, wobei Carbonsäuren entstehen, sowie die nämliche Reaktion unter Benutzung von niedrigmolekularen Olefinen anstelle der Alkohole.

Zu den bisher bekannten wenigen Anlagerungsreaktionen an Olefine, die glatt verlaufen, gehört auch die schon früher bei Henkel studierte Umsetzung zwischen höhermolekularen Olefinen und Thioglycolsäure, eine Reaktion, die später auch bei Böhme bearbeitet wurde, nach der Reaktionsgleichung:

$$R - CH = CH_2 + HS - CH_2 - COOH = R - CH_2 - CH_2 - S - CH_2 COOH$$

bzw. $R - \underset{\substack{| \\ S - CH_2 COOH}}{CH} - CH_3$

Diese Umsetzungen vollziehen sich schon bei gewöhnlicher oder leicht erhöhter Temperatur mit Ausbeuten zwischen 85 bis 90 % der Theorie. Ausgehend zunächst vom Dodecen und Tetradecen wurden die Reaktionen noch einmal durchgearbeitet und

festgestellt, daß man zu Endprodukten gelangt, welche keinerlei unangenehmen Geruch nach Schwefelverbindungen aufweisen, wenn man die Fertigprodukte ausdämpft. Das Erzeugnis aus Tetradecen besitzt schon äußerlich den Charakter der Ölsäure; das Natriumsalz kommt in seinen Eigenschaften einer guten Seife gleich. Das Waschvermögen des Natriumsalzes des Reaktionsproduktes aus Tetradecen und Thioglycolsäure entspricht dem des ölsauren Natriums. Man hat also in der Anlagerung von Thioglycolsäure an Olefine ein Mittel in der Hand, um solche Olefine, die zu kurzkettig sind und infolgedessen durch Sulfonierung keine brauchbaren Waschmittel liefern, in der Kette zu verlängern und dadurch in waschwirksamere Derivate überzuführen. Eine Schwierigkeit bei diesem Verfahren besteht noch in den mäßigen Ausbeuten bei der Herstellung der Thioglycolsäure aus Monochloressigsäure und Schwefelnatrium. Man ist damit beschäftigt, diese Reaktion zu verbessern.

Diskussion:

Dr. Blasser führt über die Zugänglichkeit von Olefinen folgendes aus:

- 1.) Über den Olefingehalt der deutschen Erdöle und ihre Menge ist wenig bekannt.
- 2.) Das Dieselöl der Fischer-Tropsch-Anlagen soll etwa 15 % Olefine enthalten, die durch SO_2 -Extraktion nach Edeleanu bis zu 85 % anzureichern sein sollen.
- 3.) Durch Lenkung der Fischer-Tropsch-Synthese ist der Olefingehalt im Dieselöl zu steigern. Laboratoriumsproben von Rheinpreußen enthielten 25-30 % Olefine im Dieselöl. Der Olefinanteil enthält besonders große Mengen von Olefinen zwischen C_{10} und C_{12} , während der Prozentgehalt z.B. an C_{18} -Olefinen sehr gering ist.
- 4.) Durch Cracken von Hart- und Weichparaffin können ebenfalls endständige Olefine hergestellt werden, und zwar sollen nach Angaben der Ruhrchemie aus 100 Teilen Paraffin

65 Teile Dieselöl, 30 Teile Benzin und 5 Teile Gas zu erhalten sein. Das dadurch gewonnene Dieselöl bestand zu 65 % aus Olefinen und zu 35 % aus Paraffinen. In Laboratoriumsversuchen der Abteilung 51 wird die Krackung bisher so ausgeführt, daß Hartparaffin unter gewöhnlichem Druck destilliert wird. Auch in diesem Fall ist der Olefinanteil des Dieselöldestillates so zusammengesetzt, daß relativ viel C_{10} - C_{12} - und relativ wenig C_{16} - C_{18} -Anteile erhalten werden.

Dr. Bartach erwähnte Angaben der I.G., nach denen die Krackausbeuten an olefinhaltigen Dieselölen noch besser seien. In Pölitz bei Stettin sei angeblich eine verbesserte Dubbs-Krackanlage in Bau.

Bezüglich der Anlagerung von Schwefelsäuren an Olefine machte Dr. Blaser auf die Arbeiten von Professor Baumgarten, Berlin, aufmerksam. Nach Professor Baumgarten soll die Ausbeute bei kurzdauernder Sulfonierung besser sein als unter bisher üblichen Bedingungen. Laborversuche der Abteilung 51 haben diese Tatsache noch nicht voll bestätigen können. Professor Baumgarten hat ferner Dodecensulfonate mit Chloroform extrahiert und zu etwa gleichen Anteilen ein chloroformlösliches und ein chloroformunlösliches Produkt erhalten. Das chloroformunlösliche Produkt formuliert Professor Baumgarten als Sulfonat des 2-Dodecylalkohols, das chloroformlösliche Produkt soll das Sulfonat des 4- bzw. 5-Dodecylalkohols darstellen. Die Bildung des letzteren Produktes klärt Professor Baumgarten durch Wanderung des Hydroxyls unter dem Einfluß der Schwefelsäure. Diese Erklärungsversuche wurden von Herrn Dr. Blaser bezweifelt, da in dem chloroformlöslichen Produkt auch ein unreines Sulfonat vorliegen könne. Da jedoch nach Versuchen der Abteilung 51 bei Sulfierungen des Dodecens und Tetrdecens der chloroformunlösliche Anteil an Wasch- und Schaumeigenschaften besser ist, als der entsprechende chloroformlösliche Anteil, hielt Dr. Blaser die experimentellen Tatsachen für das Sulfonatgebiet für wichtig.

Professor Baumgarten hat die Konstitution der Sulfonate durch Oxydation der Alkohole zu den betreffenden Ketonen und deren Identifizierung zu erreichen versucht. Dr. Hentrich schlägt zur Konstitutionsaufklärung die Beckmann-Umlagerung von Oximen vor.

Dr. Burgdorf hält ebenfalls die Wanderung der Hydroxylgruppe für unbewiesen, da das Sulfonat stets unsulfonierte Anteile, wie z.B. Olefine, Alkohole, Olefinpolymerisate, neutrale Schwefelsäureester enthalte, die die Löslichkeit des Sulfonats stark beeinflussen können. Dr. Kling hält die Extraktionsresultate wegen der leichten Bildung von Emulsionen und der gegenseitigen Beeinflussbarkeit der Löslichkeit für unzuverlässig.

Demit alle Laboratorien mit definierten Olefinen arbeiten können, schlägt Dr. Bertsch vor, die Vorschrift zur Dehydratisierung von Alkoholen mittels Phosphorsäure allen Laboratorien zugänglich zu machen. Es sei ferner wünschenswert, die Wanderung der Doppelbindung an Modellversuchen zu studieren. Ferner hielt Dr. Bertsch es für wünschenswert, im Besitz von Methoden zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung zu sein. Dr. Blaser berichtete über Versuche der Abteilung 51, die gezeigt haben, daß bisher keine praktische Labormethode existiert. Auch andere Firmen, die sich viel mit Olefinen beschäftigen, kennen keine einwandfreie, einfache Methodik; z.B. schließen die Treibstoffwerke auf die Lage der Doppelbindung durch die motorischen Eigenschaften der Olefine.

Dr. Bertsch hält die Hydratisierung von Olefinen zu sekundären Alkoholen für wichtig und schlägt vor, die Reaktion auch mit anderen Katalysatoren als mit Schwefelsäure zu studieren. Die bisher gefundenen Methoden sollen ausgetauscht werden. Ferner machte Dr. Bertsch noch einmal auf die Anlagerung von Wasserstoffsuperoxyd an Olefine aufmerksam. Dr. Blaser erwähnte in diesem Zusammenhang ältere Versuche der Abteilung 51, bei denen durch Luftoxydation von Olefinen bei

Gegenwart von Borsäure und Essigsäure in Ausbeuten von etwa 60 % ebenfalls Glykole zugänglich sind. Dr. Hantrich hält die Anlagerung von Wasserstoffsperoxyd für wenig aussichtsreich. Dr. Bartsch hält es ganz allgemein für notwendig, daß die Laboratorien der Henkel-Gruppe sich mit der Addition von einfachen Verbindungen an die Olefindoppelbindung befassen. Z.B. müßte die Anlagerung von Ameisensäure studiert werden. Dr. Blaszyk berichtete über zur Zeit laufende Versuche, einmal Formaldehyd unter dem Einfluß von Licht oder Katalysatoren an die Doppelbindung anzulagern und ferner zu versuchen, Natriumformiat mit Olefinen oder sich im Krackzustand befindenden Paraffinen umzusetzen. Diese Versuche sind durch die Tatsache veranlaßt, daß Natriumformiat bei geeigneten Temperaturen in Natriumoxalat übergeht und man annehmen kann, daß hierbei freie Radikale auftreten. Es ist zu unserer Kenntnis gekommen, daß in fremden Laboratorien die Ammoniak-anlagerung an Olefine versucht wird. Größere Mengen von Produkten sind bisher nicht erhalten worden. Dr. Hantrich berichtete über bisher resultatlose Versuche zur Anlagerung von Monochloramin und zur Zeit laufende Versuche mit chloramino-sulfonsaurem Natrium. Auf die Frage von Herrn Direktor Funck nach der Herstellung der Shellsulfonate führte Dr. Bartsch aus, daß seines Wissens mit Schwefelsäure bei niedriger Temperatur gearbeitet werde und daß eine verdünnte neutralisierte Sulfonatlösung extrahiert werde. Dr. Blaszyk sagte, daß in Abteilung 51 Versuche laufen, um neutrale Sulfonatlösungen mit Benzin in Gegenwart von Äthylalkohol zu extrahieren. Dr. Hantrich erwähnte als bestes Mittel zur Abtrennung des Unverseifbaren den Isobutylalkohol. Das Ausgangsmaterial von Shell ist nach Meinung von Dr. Bartsch ein aus besonderem mexikanischen Öl gewonnenes Olefingemisch mit etwa 95 % Olefin. Es wurde ferner die Frage erörtert, ob man zur Herstellung von Sulfonaten aus Olefinen so verfahren soll, daß man direkt Sulfonate herstellt, oder ob man zunächst sekundäre Alkohole herstellt.

len soll, die dann in einem weiteren Arbeitsgang zu Sulfonaten verarbeitet werden. Dr. Burgdorf führte aus, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Olefine sich ein Gleichgewicht zwischen Olefin und Schwefelsäure einerseits und saurem Schwefelsäureester andererseits bilde. Es sei gelungen, in solchen Sulfierungsgemischen freies SO_3 nachzuweisen, wodurch bewiesen sei, daß der saure Schwefelsäureester zu sekundärem Alkohol und SO_3 zerfallen könne. Als Nebenprodukt bei der Sulfierung trete stets der neutrale Schwefelsäureester auf. Der neutrale Schwefelsäureester der Formel $R.O.SO_2.O.R$ ist in neutraler Lösung nicht spaltbar und zerfällt bei alkalischer Hydrolyse in ein Mol Sulfonat und ein Mol Alkohol. Die ebenfalls beobachteten Polymerisationsprodukte kann man durch Vermeidung zu hoher Temperaturen und zu langer Reaktionszeit unterdrücken.

II. Paraffine.

Die Nitrierung niedermolekularer aliphatischer Kohlenwasserstoffe wurde um die Jahrhundertwende von Konowalow mittels verd. HNO_3 durchgeführt, wobei die normalen Kohlenwasserstoffe hauptsächlich sekundäre und die Iso-Kohlenwasserstoffe tertiäre neben geringen Mengen primärer Nitroverbindungen lieferten. Die in neuester Zeit in Amerika von der Purdue Research Corp. und der Commercial Solvents durchgeführte Nitrierung niedriger aliphatischer Kohlenwasserstoffe in der Dampfphase ergab beim n-Pentan ein Gemisch von nichts weniger als 7 Nitroverbindungen, nämlich den 3 isomeren Nitropentanen (je ca. 21%), 1-Nitrobutan (12,5%), 1-Nitropropan (13,8%) neben wenig Nitroäthan (7,2%) und Nitromethan (1,1%).

Im Forschungslaboratorium wird man sich mit der Nitrierung von höhermolekularen und auch niedermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen eingehend beschäftigen. Die niedermolekularen Nitrokohlenwasserstoffe besitzen Interesse als Lösungsmittel für die Lackindustrie; wenn billiges Nitromethan zur Verfügung steht, so besteht ferner die Möglichkeit, aus diesem eine Glycerinsynthese zu gestalten.

Die direkte Einführung von Sulfogruppen wurde 1896 von Worstell beschrieben, der durch Einleiten von SO_3 in siedendes Hexan Hexanmono- und Disulfonsäure erhielt. Verschiedene andere Forscher haben festgestellt, daß langkettige und kompliziert zusammengesetzte Glieder mit rauchender H_2SO_4 leichter reagieren, als die niederen Kohlenwasserstoffe. Die Ausbeute der direkten Sulfierung ist jedoch im allgemeinen sehr schlecht; während bei den niederen Gliedern die Sulfogruppen noch endständig sind, wird man bei den hochmolekularen Sulfierungsprodukten mit internen, also vom Waschmittelstandpunkt aus weniger erwünschten Sulfogruppen zu rechnen haben.

Das wissenschaftliche Schrifttum über die Herstellung von Halogenalkylen durch direkte Einführung von Chlor (oder Brom)

in gesättigte Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe weist nur hinsichtlich der Kohlenwasserstoffe niederen und mittleren Molekulargewichts exakte Angaben auf. So entsteht nach Schorlemmer durch Einwirkung von Chlor auf *n*-Pentan und *n*-Hexan ein Gemisch von 1- und 2-Chlorpentan - bzw. 1- und 2-Chlorhexan, wobei die Menge an sekundärem Chlorierungsprodukt etwa 5 mal größer ist, als die an primärem. Michael und Garner fanden jedoch 3 isomere Monohalogenide, wobei mehr als 10 % des Reaktionsgemisches aus primärem Alkylchlorid bestehen soll. Nach der sogenannten Herzfelder'schen Regel soll bei der Weiterchlorierung eines Monohalogenids, das zweite Cl-Atom in Nachbarstellung zum ersten eintreten; bei der Einführung eines dritten Cl-Atoms soll dieses häufig an ein bereits mit Cl besetztes C-Atom treten. Amerikanischen Arbeiten zufolge wird im Gegensatz hierzu bei der Weiterchlorierung von 1-Chloriden die Bildung von 3-Substitutionsprodukten bevorzugt. Man erkennt also schon, welche Unsicherheit über die Chlorsubstitution bei den niedermolekularen Paraffinen herrscht.

Über den Ort des Halogeneintritts in höher-molekulare Grenzkohlenwasserstoffe ist in der Literatur nichts zu finden. Der Idealfall wäre natürlich, wenn sich eine Möglichkeit finden ließe, ein Chloratom und dieses an das Ende der aliphatischen Kette zu dirigieren.

Scheller chlorierte Triacontan bei 60-70° zur Monochlorstufe und führte es durch Erhitzen auf 300° in Olefin über. Auf Grund der Ergebnisse der Ozonidspaltung glaubt er nachgewiesen zu haben, daß 23 % des Chlors endständig eingetreten waren. Doch ist diese Beweisführung insofern nicht ganz einwandfrei als nicht nachgewiesen ist, daß bei der (immerhin robusten) Olefinbildung keine Doppelbindungsverschiebung etwa von der Molekülmitte zum Ende hin stattgefunden hat.

In diesem Zusammenhang müssen die wichtigen, inzwischen zum Teil erloschenen Patente der I.G. erwähnt werden, welche

die Chlorierung von hochmolekularem Paraffin, also von Weich- und Hartparaffin (Trichlor- bis Heptachlorstufe) und die Umsetzung der Chlorparaffine mit Alkalien und Erdalkalien behandeln, wobei mehr oder minder ungesättigte, z.T. hydroxylhaltige Verbindungen erhalten wurden.

Von besonderem Interesse mußte daher die Untersuchung des für die Paraffinoxydation nicht geeigneten Gatschvorlaufes vom Kp 200-320° aus der Fischer-Tropsch-Synthese sein, der zu etwa 1/4 der Gesamtmenge an flüssigen Produkten bei der Synthese anfällt. Wenn es gelänge, die Chloratome durch OH, SH, NH₂- oder SO₃H-Gruppen zu ersetzen, wäre eine Waschmittelgrundlage geschaffen.

Zur Chlorierung wurden neben dem Gatschvorlauf zwecks näheren Studiums auch Kohlenwasserstoff-Individuen und zwar Dodekan und schließlich auch Hexadekan herangezogen. Die Chlorierung wurde bei 65-75° (im wesentlichen bei 70°) ohne Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt bis zur Aufnahme von einem, im allgemeinen jedoch von etwa 2 Cl-Atomen.

Der Eintritt von 1-3 Cl-Atomen verläuft verhältnismäßig glatt; die Aufnahme weiterer Cl-Atome erfolgt nach Besetzung der bevorzugten Stellen im Molekül unter denselben Bedingungen dagegen ziemlich träge (bes. bei mehr als 5 Cl-Atomen).

Die Chlorierung von Dodekan auf die Monochlorstufe ergibt weder ein einheitliches Produkt noch ein Gemisch isomerer Monochlordodekane allein.

Bei der Zerlegung des Reaktionsgemisches in Einzelfraktionen zeigte es sich, daß Mono- und Dichlorverbindungen neben unverändertem Ausgangsmaterial erhalten werden.

Aber auch bei der Chlorierung von Dodekan zur Dichlorstufe wurde ein Reaktionsgemisch mit breitem Siedeinter-

22

voll ohne charakteristische Haltepunkte erhalten, das neben verschwindenden Mengen an unchloriertem Ausgangsmaterial Mono-, Di-, Tri- und sogar bereits geringe Mengen Tetrachlordodekan enthält. Vorwiegend bei den mehrfach chlorierten Produkten ist ein Teil des Chlors ziemlich locker gebunden und beim Destillieren abspaltbar; bei verschiedenen Produkten der Tri- und höheren Chlorierungsstufen wurde bereits bei mehrtägigem Stehen in verschlossenen Flaschen Salzsäureabspaltung unter Dunkelfärbung des Materials beobachtet. Strukturell kann die Tatsache der Verschiedenartigkeit der Bindungsfestigkeit durch mehrfache Substitution von Methylengruppen erklärt werden, z.B. unter Bildung von Ketochloriden, andererseits aber auch durch die geringere Haftfestigkeit der Chloratome in oder in der Nähe der Molekülmitte.

Hinsichtlich der weiteren Umwandlung der Chlorparaffine in Richtung Waschmittel ergaben sich 2 Arbeitsrichtungen, nämlich die Gewinnung von Olefinen aus den Chlorparaffinen und die nachfolgende Sulfierung der Olefine, ferner der möglichst weitgehende Austausch von Chlor gegen die Hydroxylgruppe und allenfalls gegen SH, NH₂ und die SO₃H-Gruppe.

Man hat bei diesen Olefinen den großen Vorteil, daß sie frei von Paraffinen und anderen nichtolefinischen Beimengungen anfallen, im Gegensatz zu den Olefinen aus Crackprozessen. Die Versuche zur Umwandlung der gechlorten Paraffine in Olefine ergaben bisher, daß ein dichlorierter Gatschvorlauf mit alkoholischer Natronlauge beim 8-stündigen Erhitzen im Rührautoklaven auf 140° ein Olefingemisch mit der Hydroxylzahl 0, der Jodzahl 139 und einem geringen Restchlorgehalt liefert. Es ist klar, daß die Doppelbindung bei den aus chlorierten Paraffinen erhältlichen Olefinen nicht am Ende, sondern irgendwo im Innern des Moleküls liegt.

Es ist beabsichtigt, diese Olefine der Umsetzungsreaktion mit Kohlenoxyd und Wasserstoff zu unterwerfen, sowie Thio-glycolsäure anzulagern. Eingehender studiert wurde bisher die direkte Sulfonierung. Dabei hat sich gezeigt, daß die neuen Olefine sich überraschend leicht zu klar wasserlöslichen Sulfonaten durch einfache Behandlung mit Schwefelsäure und nachfolgende Neutralisation mit Lauge verarbeiten lassen. Es ergab sich aber weiter, daß solche Präparate für technische Anwendungszwecke nicht in Betracht kommen, da sie sich außerordentlich leicht unter Abspaltung von Schwefelsäure zersetzen und trüben. Es gelang, die Beständigkeit der Endprodukte, allerdings auf Kosten der Ausbeuten zu erhöhen. Man ging dabei so vor, daß man die saure Sulfonierungsmasse nach dem Verdünnen mit Wasser durch Einleiten von Dampf vollständig hydrolysierte. Die fraktionierte Destillation des ausgeschiedenen Öles ergab, daß das Hydrolysat aus 2 Bestandteilen zusammengesetzt ist, nämlich aus einer im Vakuum innerhalb ziemlich enger Grenzen siedenden Mischung von Olefinen und Alkoholen (ca. 50% des Gesamthydrolysates) und ferner aus einem durch Polymerisation entstandenen Gemisch, das nicht mehr unzersetzt destillierbar ist und den Charakter eines viskosen Schmieröles aufweist.

Von beiden Anteilen ließ sich nur der Anteil 1 glatt sulfurieren, wobei wesentlich stabilere Produkte entstanden, die sich aber immer noch leichter, vor allem bei höheren Konzentrationen, hydrolysierten, als die üblichen Fettalkoholsulfonate. Das Schaumvermögen dieser Produkte ist fast so gut, wie das der Fettalkoholsulfonate, dagegen besitzen die neuen Erzeugnisse ein beachtlich gutes Waschvermögen. Diese Richtung soll weiter systematisch bearbeitet werden. Zur Bildung der Olefine aus Chlorparaffinen ist noch zu sagen, daß außer mit alkoholischer Lauge auch Olefine durch Erhitzen monochlorierter Paraffine auf 300° für sich, ohne jeden Zusatz von Chemikalien erhalten wurden. Die Lage der Doppelbindung der durch thermische Behandlung aus Chlorparaffinen erhaltenen Olefine ist offenbar wieder eine andere als bei den mit Hilfe von Lauge hergestellten Olefinen.

Viel weniger aussichtsreich als die Bearbeitung der Olefine aus Chlorparaffinen erscheinen die Austauschreaktionen der Chloratome gegen Hydroxyl, also die Versuche zur Gewinnung von Fettalkoholen. Auf diese Arbeiten wurde viel Zeit und Arbeit verwandt; zur Einwirkung auf die Chlorparaffine gelangte Natronlauge, Calciumhydroxyd und Kaliumacetat, auf Grund einer großen Anzahl von Reihenversuchen besteht jedoch die Ansicht, daß in dieser Arbeitsrichtung nicht sehr viel zu holen ist, da in allen Fällen bei den gechlorten Paraffinen die Neigung zur Bildung von Olefinen, also zum Eintritt einer Doppelbindung, viel größer ist als die Neigung zum Eintritt von Hydroxylgruppen an Stelle der Chloratome. Es ist denkbar, daß man durch andere Wahl der Chlorierungsbedingungen, z.B. bei höherer Temperatur, im Licht und dergleichen, zu Chlorparaffinen gelangt, die sich bei der Hydroxylierung günstiger verhalten. Es hat sich nun interessanterweise gezeigt, daß der Ersatz der Chloratome bei den bisher verwendeten Chlorparaffinen durch Schwefelgruppen erheblich glatter verläuft. Setzt man z.B. mono- oder digechlorten Gatschvorlauf, Siedepunkt 200-320° bzw. analog gechlortes Hexadecan mit den äquivalenten Mengen Schwefelnatrium und Schwefel, also Na_2S_2 um, so erhält man ein Disulfidgemisch, welches einen Schwefelgehalt besitzt, der 90% des theoretischen beträgt. Es wurde weiter gefunden, daß diese Disulfide sich durch Oxydation, z.B. mit Chlorwasser oder Salpetersäure leicht in Paraffinsulfonsäuren überführen lassen, die nach den zur Zeit vorliegenden Laborversuchen recht bemerkenswert sind: 1,5 gr aktive Substanz zeigen die Waschwirkung von 1,3 gr aktive Substanz im Dewa pro Liter; die Schaumbeständigkeit der neuen Produkte ist recht gut, erreicht jedoch nicht ganz diejenige des Dewa. In Bezug auf die technische Herstellung besitzen die Erzeugnisse den Vorteil, daß keine unerwünschten Nebenprodukte, wie z.B. Unverseifbares, auftreten. Aus 1000 gr Gatschvorlauf Siedepunkt 200-320° entsteht etwa die gleiche Menge paraffinsulfonsaures Natrium. Man ist weiter damit

beschäftigt, andere Umwandlungsprodukte dieser Disulfide in Richtung Waschmittel zu bearbeiten und ferner an Stelle von Natriumdisulfid das Natriumsulphydrat mit den Chlorparaffinen umzusetzen, um auf diese Weise die Mercaptan-Gruppe (SH) in das Paraffinmolekül einzuführen, die dann z.B. mit Äthylenoxyd umgesetzt werden könnte. Die guten Erfolge bei der Umsetzung der Chlorparaffine mit Schwefelverbindungen führten dazu, auch die Einwirkung von neutralem Natriumsulfit (Na_2SO_3) in wässriger Lösung auf unsere Chlorparaffine durchzuarbeiten. Das Natriumsulfit wirkt zum Teil als schwaches Alkali, d.h. es bilden sich aus dem Chlorparaffin ca. 50% Olefin. Der andere Teil des Chlorparaffins reagiert mit dem Sulfit in normaler Weise, d.h., unter Ersatz von Chlor durch die Sulfo-Gruppe; es entstehen also Paraffinsulfonsäuren, die kochbeständig sind und die bei Verwendung des Dichlorgatschvorlaufes in ihrem Schaum- und Waschvermögen ungefähr dem Seifenöl Leuna, bzw. Mepasin entsprechen. Es sind weitere Versuche im Gange, diese einfachen und keine große Chemie erfordernden Umsetzungen auszugestalten. Die überraschend guten Ergebnisse bei der Umsetzung der Halogenparaffine mit Schwefelverbindungen veranlassen uns, jetzt auch die analogen Umsetzungen mit Ammoniak und Aminen zu durchforschen.

Sehr eingehend ist in der Berichtszeit über die Krackung des Hartparaffins, wie es bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfällt, gearbeitet, um möglichst olefinreiche Crackdestillate zu gewinnen, deren olefinischer Anteil dann in Sulfonate übergeführt wurde. Die Krackung wurde zunächst unter gewöhnlichem Druck studiert, jedoch schon vor einigen Monaten eine Versuchsapparatur, die unter Überdruck und gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserdampf arbeiten soll, bestellt, die nun endlich in etwa 8 Wochen betriebsfertig sein soll. Versuche zur Krackung des Fischer-Tropsch-Hartparaffins sind schon früher bei Henkel durchgeführt worden; es wurde damals das erhaltene Olefin-Paraffingemisch durch Hydrierung in eine Art Paraffin-Gatsch übergeführt, der als

26

Rohstoff für die Paraffin-Oxydation dienen soll.

Die thermische Zersetzung des Hartparaffins ergab neben einem geringen Vorlauf einen Hauptlauf, der eine hellgelbe bewegliche Flüssigkeit vorstellt, die bei 0° fast völlig erstarrt und die Jodzahl 74 besitzt. Der Krackdestillationsrückstand war mengenmäßig nur gering und die Gasverluste waren ebenfalls nicht hoch. Das Gas bestand aus niederen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit relativ wenig freiem Wasserstoff. Der Hauptlauf wurde rektifiziert und dabei in Übereinstimmung mit Düsseldorf 50 - 55 % desselben als olefinhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 200-250, entsprechend etwa C₁₆, erhalten.

Die Sulfierung dieser Kohlenwasserstofffraktion wurde mit den verschiedensten Schwefelsäurekonzentrationen vorgenommen. Mit einer 92%igen Schwefelsäure erhielt man die besten Ausbeuten an Olefinsulfonat und die geringsten Verluste durch Polymerisation des Olefinanteils des Gemisches. Die Aufarbeitung des Sulfonates, d.h. vor allem die Abtrennung desselben von beigemengten Paraffinen, machte ziemliche Schwierigkeiten und muß noch weiter verbessert werden. Unsere beste Vorschrift wurde Herrn Dr. Blaser übergeben. Zur Abtrennung der Paraffine erscheint Isobutylalkohol am zweckmäßigsten.

Die Krackdestillation selbst wurde zuletzt in einer speziellen Apparatur in Ansätzen von je 10 kg durchgeführt. Aus ca. 600 g eingesetztem Hartparaffin lassen sich etwa 150-200 g Sulfonat, berechnet auf 100%iges Produkt, gewinnen. Die bei der Sulfonierung abgetrennten und zwangsläufig bei der Krackung neben den Olefinen immer anfallenden Paraffine müssen noch daraufhin untersucht werden, ob sie sich für erneute Krackung oder als Ausgangsstoffe für die Paraffinoxydation eignen.

Die Sulfonate selbst lösen sich leicht in warmem Wasser klar und ohne Zersetzung. Die Kalkbeständigkeit ist etwas schlechter als bei Fewa, der Schaum entspricht durchwegs den Fettalkoholsulfonaten, desgleichen die Säurebeständigkeit. Praktische Waschversuche ergaben, sowohl in Chemnitz wie auch in Rodleben, daß die neuen Sulfonate ebenso gut waschen wie Fewa, wenn man die etwa 1 1/2fache Menge, berechnet auf aktive Substanz, einsetzt. Im Schaumvermögen unterscheiden sich diese Olefinsulfonate nicht von Fewa.

Diskussion:

Dr. Blaser berichtete über Versuche, nach denen es ebenfalls möglich ist, aus Paraffinen Olefine der gleichen Kohlenstoffzahl herzustellen. Die nach bekannten Verfahren hergestellten Paraffin-Sulfochloride werden thermisch aufgespalten in Schwefeldioxyd und Chlorparaffin, die beim weiteren Erhitzen in Salzsäure und Olefin zerfallen. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist gut. Direktor Funck betonte allgemein die Wichtigkeit von Arbeiten zur Olefinbeschaffung. Bei der Oxydation der Disulfide zu Sulfonsäuren wird bisher sehr viel Chlor gebraucht, so daß es anzustreben ist, die Oxydation mit anderen Mitteln, z.B. Luft, vorzunehmen. Dr. Blaser möchte in Abt. 51 gern die Oxydation mit Luft untersuchen lassen und bittet daher um Überlassung von Proben.

Dr. Hantrich berichtete weiter über die gleichzeitige Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf Paraffinkohlenwasserstoffe, insbesondere auf höherchlorierte.

Es sind bisher eine Reihe von ausländischen Patenten bekannt geworden, nach denen Kohlenwasserstoffe mit einem Gasgemisch, bestehend aus Halogen und Schwefeldioxyd, behandelt werden und Produkte liefern, die nach Umsetzen mit Alkalien wertvolle oberflächenaktive Körper ergeben: Amerikanische Patente 2 046 090, 2 174 110, 2 174 111 und 2 174 492, 2 174 505 - 509, französische Patente 842 219 und 842 509.

Offensichtlich stellt das amerikanische Patent, 2 046 090 von Reed die erste Veröffentlichung über die Einwirkung von Halogen zugleich mit Schwefeldioxyd auf organische Verbindungen dar. Dieses Patent datiert bereits vom 29.12. 1933 und ist am 30. 6.1936 ausgegeben worden. Die Durchführbarkeit des Verfahrens ist vornehmlich an Hand von Paraffin gezeigt worden. Es wird in diesem Patent auch angegeben, daß die Halogenierung in Gegenwart von Schwefeldioxyd durch Hitze, Druck und auch Licht beschleunigt werden kann.

Die folgenden Patente, die in den Jahren 1934 bis 1938 angemeldet wurden, beziehen sich im wesentlichen auf das gleiche Verfahren, nämlich auf die Einwirkung von Halogen und Schwefeldioxyd auf Kohlenwasserstoffe aller Art, auch auf solche Stoffe, die bei der Hydrierung von Kohlenoxyd nach dem Verfahren von Fischer-Tropsch erhalten werden, und stellen spezielle, nach Meinung von Dr. Henrich in Deutschland nicht mehr patentfähige Ausführungsformen des Reed'schen Verfahrens dar. Als Katalysatoren werden in diesen Patenten u.a. die verschiedenartigsten Lichtquellen, insbesondere auch kurzwelliges Licht genannt. Hierbei ist darauf hinzuweisen, daß die Anwendung von Licht zur Beschleunigung der Reaktion bereits durch das erste Reed-Patent, in dem gleichfalls schon Licht als Katalysator genannt wird, vorweggenommen und somit vorveröffentlicht ist. Deutsche Schutzrechte, die sich auf die Einwirkung von Halogen und SO_2 auf höhermolekulare Paraffine beziehen, sind bislang nicht bekannt geworden. (J. v. 61 Elektronen auf verschiedenen Alk)

Bei der Einwirkung von Chlor und Schwefeldioxyd auf Kohlenwasserstoffe sollen nach den Angaben in den Patenten neben Chloralkylen und Chloralkylsulfochloriden vor allem Alkylsulfochloride entstehen. Diese Ansicht wird im wesentlichen durch die Analysen bestätigt, die an einem, offenbar nach diesem Verfahren hergestellten Produkt, nämlich dem "Leuna-Seifenöl", durchgeführt wurden.

Es wurden nun Versuche unternommen, um die Einwirkung von Chlor und Schwefeldioxyd auf Kohlenwasserstoffe zunächst

in Gegenwart von kurzweiligem Licht näher zu untersuchen.

Für die ersten orientierenden Versuche wurde reines Tetradekan verwendet, welches aus Tetradeacylalkohol dargestellt und durch Fraktionierung gereinigt war. Das Produkt, welches sich in einem Quarzglas Kolben befand, wurde mit einer Hanauer Hühersonne bestrahlt und mit einem Gemisch aus Chlor und SO_2 bei Temperaturen von 6 bis 16°C behandelt. Zunächst wurden etwa äquimolekulare Mengen Chlor und SO_2 zur Einwirkung gebracht. Nach Beendigung der Reaktion wurden die gelbsten Gase durch Ausblasen mit Stickstoff aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Da bei der Umsetzung neben Sulfochloriden auch chloresubstituierte Körper entstanden, war als Maßstab für den Fortschritt der Reaktion allein der Schwefelgehalt maßgebend. Betrug z.B., bei der Einwirkung von Chlor und SO_2 auf $\frac{1}{3}$ Mol Tetradekan, die Gaseinleitungszeit 4 Stunden, so wurde eine etwa 80%ige Umsetzung zu Sulfochlorid erzielt; wurde das Gasgemisch in etwa 13 Stunden eingeleitet, so deutete der Schwefelgehalt auf eine 100%ige Umsetzung hin. Bei der Behandlung mit Chlor und SO_2 reagiert das Chlor bei den angewandten Bedingungen praktisch sofort mit dem Kohlenwasserstoff, während sich das SO_2 nur in Gegenwart von Chlorgas umsetzt. Allerdings ist diese Umsetzung, wenigstens was das SO_2 angeht, nicht quantitativ. Es erwies sich daher als notwendig, für die weiteren Versuche ein Gasgemisch zu verwenden, das neben etwa der theoretisch notwendigen Chlormenge einen größeren Überschuss an SO_2 enthielt. Dieser Überschuss wurde auf etwa 300-500 % (bezogen auf Chlormenge) festgesetzt. Die Anwendung noch größerer SO_2 -Mengen schien die Reaktion nicht störend zu beeinflussen.

Die Überführung der Reaktionsprodukte in die entsprechenden sulfonsauren Salze wurde, wie bei allen weiterhin durchgeführten Versuchen, durch Eintropfenlassen in ca. 28%ige Natronlauge bei $60-70^\circ\text{C}$ vorgenommen. Es ergaben sich dabei hochviskose Öle bzw. Pasten, die in Wasser unter Schaumbildung löslich waren. Die wässrigen Lösungen zeigten infolge

eines Gehaltes an unverseifbarer Substanz leichte Trübungen, die sich bei längerem Stehenlassen verstärkten.

Die Abtrennung der unverseifbaren Anteile und Isolierung der sulfonsauren Salze erfolgte, zunächst ähnlich der Methode von Spitz und Hönig, durch Extraktion der 50%igen alkoholisch-wässrigen neutralen Lösung mit Benzol ($120-130^{\circ}$). Die Schichtentrennung erfolgte hierbei glatt. Sowohl die Seifenlösung als auch die Benzolösung wurde im Vakuum eingedampft. Seifenkörper und unverseifbarer Anteil konnten dabei annähernd quantitativ erfaßt werden.

Die anfallenden sulfonsauren Salze, die neben Kochsalz etwa 80-85 % aktive Substanz enthielten, lösten sich klar in Wasser auf und stellten größtenteils zerreibbare Pulver dar, die mehr oder weniger hygroskopisch waren und beim Aufbewahren an der Luft etwas zusammenbackten.

Die unverseifbaren Anteile, die, entsprechend den angewandten Bedingungen bei der Behandlung mit Chlor und SO_2 , in verschiedenen Mengen anfielen (20-50%), waren allem Anschein nach chlorierte Kohlenwasserstoffe, welche das Chlor infolge der vorausgegangenen Behandlung mit Natronlauge bei $70^{\circ}C$ verhältnismäßig fest gebunden enthielten und beim Lagern keine Chlorwasserstoffabspaltung zeigten. Gegebenenfalls können sie bei neuen Chargen für die Sulfochlorid-Herstellung wieder verwertet werden; die Produkte sind sehr interessante Weichmachungsmittel für Polyvinyl-Kunststoffe.

Ein aus Tetradekan durch Behandlung mit Chlor und SO_2 nach der beschriebenen Methode gewonnenes und gereinigtes sulfonsaures Natriumsalz wurde mit chemisch reinem Tetradeacylsulfonsaurem Natrium, welches aus Tetradeacylchlorid durch Umsetzen mit Natriumsulfit erhalten wurde, verglichen. Aus der Erhöhung der Löslichkeit, der Herabsetzung des Waschvermögens und der Verminderung der Schaumbeständigkeit des dargestellten Produktes gegenüber normalem Tetradeacylsulfonsaurem Natrium ging hervor, daß die Behandlung des Kohlen-

wasserstoffes mit Chlor und SO_2 kettenverkürzend wirkte und zu einem Körper geführt hatte, in dem die Sulfogruppe nicht endständig war.

Für die weiteren Versuche wurde statt Tetradekan eine zwischen 200 und 320°C siedende und bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallende Paraffinfraktion (MD-Gatschvorlauf) verwendet, die ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen darstellte mit einer Kettenlänge von etwa C_{10} bis C_{19} .

Die Behandlung dieser Fraktion mit Chlor und SO_2 in Gegenwart von ultraviolettem Licht führte bei Anwendung etwa der theoretisch notwendigen Menge Chlor und eines Überschusses von 500 - 600% SO_2 (bezogen auf Chlormenge) weitgehend zu einem Sulfochlorid, das nach Verseifung und Reinigung ein Produkt lieferte, welches sich gegenüber dem aus Leuna-Seifenöl entsprechend hergestellten sulfonsauren Salz bezüglich Waschwirkung und Schaumvermögen als überlegen erwies. Zur völligen Haargarnreinigung, z.B. wurden beim Leuna-Seifenöl 5 g, bei dem aus Gatschvorlauf hergestellten Produkt 3 g aktive Substanz im Liter benötigt.

Dieses Resultat zeigt, ebenso wie die analytischen Daten der beiden Sulfochloride, insbesondere das Verhältnis vom Chlor- zum Schwefelgehalt, welches beim Gatschvorlauf $13:10$, beim Leuna-Seifenöl $19:10$ betrug, daß zur Darstellung von Leuna-Seifenöl Kohlenwasserstoffgemische mit größeren Anteilen kurzkettigerer Körper Verwendung gefunden hatten. Es war nun interessant festzustellen, ob auch chloresubstituierte Kohlenwasserstoffe einer weiteren Einwirkung von Chlor und SO_2 zugänglich sind und ob dabei gleichfalls Sulfochloride entstehen, die nach der Verseifung ähnlich wertvolle oberflächenaktive Körper liefern.

Entsprechende Versuche lehrten, daß trotz starker Substitution durch Chloratome noch eine Sulfochloridgruppe in das Molekül eintrat. Z.B. wurde ein gechlorter Gatschvorlauf, der etwa 3 Atome Chlor im Molekül enthielt (Chlorgehalt ca.

30 %) und durch Chlorieren der bereits verwendeten, bei 200-320°C siedenden Fraktion der Fischer-Tropsch-Synthese bei etwa 70°C hergestellt war, gemäß dem bereits beschriebenen Verfahren mit einem Gemisch aus Chlor und SO₂ bei etwa 6-16°C in Gegenwart von kurzwelligem Licht behandelt. Die Einwirkungszeit betrug, bei Anwendung von 1,5 Molen des Kohlenwasserstoffgemisches, etwa 29 Stunden. Aus dem Schwefelgehalt des Reaktionsproduktes ergab sich eine etwa 85%ige Umsetzung zu Sulfochlorid. Nach der Verseifung und Reinigung wurde ein in Wasser klar lösliches Pulver erhalten, welches bei der textilstischen Untersuchung gegenüber Leuna-Seifenöl recht gut abschnitt. Etwa 5 g aktive Substanz im Liter reichten bei beiden Produkten für eine völlige Haargarnreinigung aus. Auch das Schaumvermögen des neuen Waschmittels war als recht gut zu bezeichnen. Die Prüfung ergab ferner, daß der Eintritt von Chlor in die Kette des Paraffinmoleküls stark Löslichkeitserhöhend wirkte.

Auch an einem Gatschvorlauf, der 5 Atome Chlor enthielt (Chlorgehalt 44%), konnte bewiesen werden, daß durch Einwirkung von Chlor und SO₂ in Gegenwart von ultraviolettem Licht Sulfochloride entstanden, die dem Leuna-Seifenöl in Bezug auf Waschwirkung nicht unterlegen waren. Die Bildung dieser Körper ging jedoch erheblich langsamer vor sich als die aus den niedriger chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Da die Arbeitsweise bei der Herstellung der Waschmittel aus Kohlenwasserstoffen mittels Chlor und SO₂ im Effekt kettenverkürzend, und der Eintritt von Chlor in die Kette Löslichkeitserhöhend wirkt, empfahl es sich, zur Gewinnung von Körpern mit optimalen Waschnitteigenschaften auch langkettigere Paraffingemische zu verwenden.

Durch Abtrennung von Vorläufen, z.B. 15 bzw. 33 %, aus dem verwendeten Gatschvorlauf vor dem Chlorieren konnte eine Wirkungssteigerung der Waschmittel bislang nicht erreicht werden. Eine über 320°C siedende Paraffinfraktion, also der

eigentliche Gatsch, wird der Behandlung mit Chlor und SO_2 einstweilen noch unterworfen.

Um eine technisch möglichst einfache Durchführbarkeit der Behandlung von Kohlenwasserstoffen mit Chlor und SO_2 zu erreichen, wurde schließlich untersucht, ob eine solche, wie auch die Vorchlorierung, in Abwesenheit von kurzwelligem Licht und bei niedrigen Temperaturen erfolgt. Die n.Zt. noch laufenden Versuche lassen erkennen, daß dies ohne weiteres möglich ist, ja sogar daß Lampenlicht dem ultravioletten Licht vorzuziehen ist, da letzteres leicht zu heftig unter Eintritt ~~mehrerer~~ Sulfochloridreste wirkt, wodurch Schaum- und Waschvermögen der Endprodukte deutlich verschlechtert werden. Sowohl aus Gatschvorlauf als auch aus chloriertem Gatschvorlauf konnten beim Arbeiten im gewöhnlichen Tageslicht und auch beim Bestrahlen mit elektrischen Lampen Waschmittel erhalten werden, die den in Gegenwart von kurzwelligem Licht hergestellten in keiner Weise nachstanden.

Die weiterhin unternommenen Versuche, statt Chlor und SO_2 auch "Ferstoff" oder ein Gemisch aus SO_2 und Sauerstoff in Gegenwart von kurzwelligem Licht und bei verschiedenen Temperaturen auf Kohlenwasserstoffe zur Einwirkung zu bringen, verliefen negativ. In allen Fällen war eine Reaktion in nennbarem Umfange nicht eingetreten.

Dr. Hentrich führt zur Patentlage auf dem Mepasin-Gebiet aus, daß seines Wissens ein grundlegender Patentschutz in Deutschland nicht vorhanden sei und auch nicht möglich sei. Er hält daher die Klärung dieser Frage für wichtig. Dr. Raecke soll die Patentlage überprüfen.

Dr. Blaser berichtete, daß Abteilung 51 zahlreiche Versuche auf dem Mepasin-Gebiet durchgeführt hat und einige Anmeldungen auf diesem Gebiet getätigt hat. Diese Anmeldungen betreffen jedoch keine wichtige technische Darstellung, nur die

eine Anmeldung, die die Einwirkung von SO_2 und Chlor auf Gemische von Alkoholen und Paraffinen beschreibt, könnte wegen entsprechend zusammengesetzten Wittener Nebenprodukten wichtig werden. Ferner machte Dr. Blaser auf die Arbeit von Kharasch im Februarheft 1940 des "Journal of the American Chemical Society" aufmerksam, in der die Einwirkung von Phosgen und Oxalylchlorid auf Cyclohexan beschrieben ist. Vor der Publikation ausgeführte Versuche der Abteilung 51 zur Einwirkung von Phosgen auf C_{10} - und C_{20} -Paraffine hatten keinen Erfolg. Es hat sich jetzt gezeigt, daß Cyclohexan bedeutend leichter in Reaktion tritt als aliphatische Paraffine. Wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes werden Versuche trotzdem fortgesetzt.

Ferner berichtete Dr. Blaser über unsere bisherigen Kenntnisse auf dem Gebiete der Anlagerung von Kohlenoxydwasserstoffgemischen an Olefine. In Abteilung 51 ist die Oxoreaktion auf ungesättigte Säuren und Alkohole ausgedehnt worden. Die Oxydation von Aldehyden und Alkoholen durch Luft oder Schmelzen des Alkalihydroxyd wurde ausführlich studiert. Die Luftoxydation der Aldehyde verläuft nur bei niedriger Temperatur mit befriedigender Ausbeute; die Alkalischmelze der Aldehyde liefert nahezu theoretische Ausbeuten an Fettsäuren. Die Luftoxydation der Alkohole liefert schlechte Ausbeuten, so daß sie technisch kaum infrage kommen wird. Alle neu gefundenen Umsetzungen auf diesem Gebiet sind bisher zum Patentschutz angemeldet worden, und allgemein wurde die Auffassung vertreten, daß eine möglichst große Anzahl von Schutzrechten auf diesem Gebiet anzustreben sei. Dr. Burgdorf hat in Chemnitz Wassergas unter den üblichen Bedingungen auf Methylisopropylcyclohexan einwirken lassen. Das hydrierte Reaktionsprodukt war bei seiner Prüfung auf Eignung als Netzmittelzusatz dem hydrierten Pineöl deutlich überlegen.

III. Weitere Fortschritte auf dem Gebiete der Synthese von Fettalkoholen aus niedrigmolekularen Bausteinen. (Syrol-Verfahren).

Die Verbesserung des Syrolverfahrens besitzt großen Anreiz, weil sich bei diesem Verfahren die entstehenden Fettalkohole ohne Schwierigkeit und ohne komplizierte Apparatur von den Nebenprodukten abtrennen lassen.

In der Berichtszeit wurde vornehmlich die Kondensation von Crotonaldehyd mit Piperidin-Acetat als Katalysator unter den verschiedensten Bedingungen untersucht. Es wurde mit und ohne Verdünnungsmittel, bei Temperaturen von 20-100° mit oder ohne Luftausschluß, bei Reaktionszeiten von 3 Stunden bis 4 Tagen gearbeitet. Ebenso wie die Darstellung der Polyenaldehyde wurde auch ihre Hydrierung zu den entsprechenden Fettalkoholen variiert, sowohl was den Katalysator anbelangt, als auch in Bezug auf Druck, Temperatur und Reaktionszeit.

Versuche, über das Piperidin hinaus einen wirksamen und zugleich wirtschaftlich darstellbaren Katalysator zu finden, sind bisher ergebnislos geblieben. Diese Versuche werden aber nebenbei noch weitergeführt.

Aus der Fülle des experimentellen Materials sollen im folgenden 3 Verfahren herausgestellt werden, die eingehend ausgearbeitet worden sind. Aus den Bilanzen geht am besten der in der Berichtszeit erzielte Fortschritt hervor.

A. Syrol CB-Verfahren
Kondensation von Crotonaldehyd in Butanol.

Ausgangsmaterialien: 1 kg Crotonaldehyd
1,6 kg Butylalkohol
85 g Piperidin rein
50 g Eisessig.

Die Kondensation erfolgt bei 30 - 40° und dauert 4 Tage.

Zur Aufarbeitung wurden noch benötigt 10,25 l Methanol (s. Arbeitsbericht 1, S.7). Die Ausbeute beträgt 150 - 190 g Fettalkohole (seifenfähig).

Die Nachteile dieses Verfahrens liegen in der langen Kondensationszeit, dem hohen Verbrauch an organischen Lösungsmitteln, der schlechten Ausbeute an Fettalkoholen und der schlechten Filtrierbarkeit.

B. Syrol CH-Verfahren

Kondensation von Crotonaldehyd in Hexahydrotholuol.

Ausgangsmaterialien: 1 kg Crotonaldehyd
0,8 " Hexahydrotholuol
85 g Piperidin, rein
100 " Eisessig.

Die Kondensation erfolgt bei 55 - 60° und dauert 18 Stunden.

Zur Aufarbeitung werden noch 2,2 l Methanol benötigt. Die Ausbeute beträgt 260 - 300 g Fettalkohole, bestehend aus 9 % C₈-Alkohol, 76 % C₁₂- und C₁₆-Alkohol, 15 % C₂₀ und höheren Alkoholen.

Der Fortschritt liegt gegenüber dem CB-Verfahren zunächst in der fast doppelt so hohen Ausbeute an Fettalkoholen, während sich gleichzeitig eine Herabminderung des Verbrauchs an Verdünnungsmittel für die Kondensation um die Hälfte und für die Aufarbeitung um sogar 4/5 ergibt.

Die Reaktionszeit wird ebenfalls auf 1/5 herabgesetzt. An Stelle von Hexahydrotholuol kann mit gleichem Erfolg Benzin vom Kp. 70 - 80° verwandt werden (CBZ-Verfahren).

C. Syrol CDB-Verfahren

Kondensation von Crotonaldehyd in Dibutyläther.

Ausgangsmaterialien: 1 kg Crotonaldehyd
0,8 " Dibutyläther
85 g Piperidin, rein
100 " Eisessig oder die billigere Ameisensäure.

Die Kondensation erfolgt bei 55 - 60° und dauert 18 Stunden.

Zur Aufarbeitung werden noch 1,2 l Methanol benötigt. Die Ausbeute beträgt 260 - 300 g Fettalkohole.

Der Vorteil gegenüber dem CH-Verfahren liegt nicht so sehr in einer erhöhten Ausbeute, als vielmehr in einer weiteren Verminderung der für die Aufarbeitung notwendigen Menge an Lösungsmitteln und namentlich in der einfacheren technischen Handhabung des Verfahrens, was in der vorliegenden Darstellung nicht so zum Ausdruck kommt. (Weniger flüchtiges und feuergefährliches Lösungsmittel, leichtere Filtrierbarkeit und Auswaschbarkeit der Polyenaldehyde.)

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Arbeiten auf dem Syrolgebiet in der Berichtszeit zu einer Steigerung der Ausbeute an Fettalkoholen um rd. 100 % geführt haben bei gleichzeitiger apparativer und technischer Vereinfachung und wesentlicher Ersparnis an benötigten Hilfsmaterialien. Die unter B. und C. genannten Verfahren werden z.Zt. im TRW. der Dahnag in größerem Maßstabe ausprobiert.

In Angriff genommen sind neben Versuchen zur weiteren Erhöhung der Ausbeuten Arbeiten über die Verwendung der anfallenden Nebenprodukte und die Wiedergewinnung des Katalysators. Die Nebenprodukte sind interessant als Plastifikatoren.

3.) Arbeiten der Abteilung 51 Düsseldorf.

Referent: Dr. Blaser.

Dr. Blaser hielt keinen zusammenfassenden Vortrag sondern berichtete über die Arbeiten der Abteilung 51 ausführlich bei den entsprechenden Punkten in der Diskussion des Vortrages von Dr. Hentrich. (Vgl. Diskussionsbemerkungen.)

4.) Arbeiten des Wissenschaftlichen Laboratoriums
Chemnitz.
Referant: Dr. Burgdorf.

Auch Dr. Burgdorf hielt keinen zusammenfassenden Vortrag sondern nahm ebenfalls zu einzelnen Punkten des Vortrages von Dr. Hentrich anhand der Chemnitzer Arbeiten ausführlich Stellung. Darüber hinaus führte er über die Einwirkung von Schwefelsäure auf höhermolekulare normale primäre Alkohole noch folgendes aus:

Die Sulfonierung gesättigter normaler primärer Alkohole mit Schwefelsäure ist wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Der höchste bisher erreichte Sulfonierungsgrad betrug etwa 85. Für die Herstellung von pulverförmigen Produkten wäre die Erreichung eines wesentlich höheren Sulfonierungsgrades erwünscht, da hierdurch die Zerstäubungsverluste herabgemindert würden. Von besonderem Interesse wäre die Erreichung hoher Sulfonierungsgrade mit Schwefelsäure, da die Verarbeitung von Chlorsulfonsäure den unerwünschten Anfall von Chlorwasserstoff bedingt und sehr hohe Anforderungen an die Korrosionsfähigkeit der Apparaturen stellt.

Es wurden die Untersuchungen über die Sulfonierung primärer Alkohole mit Schwefelsäure erneut aufgenommen und zwar derart, daß mit Hilfe eines besonderen analytischen Verfahrens der Fortschritt der Reaktion über längere Zeiträume verfolgt und so die Einstellung des Reaktionsgleichgewichts beobachtet wurde. Die Versuche wurden zunächst mit reinstem C_{12} -Alkohol durchgeführt und ergaben für dieses Ausgangsmaterial folgendes Ergebnis:

Es ist bei C_{12} -Alkohol möglich, mit 80 % (ca. 1,5 Mol) konz. Schwefelsäure (96%ig) einen Sulfonierungsgrad von 100, d.h. vollständige Sulfonierung zu erreichen. Hierfür ist Voraussetzung, daß die Reaktionstemperatur unterhalb Zimmertemperatur gehalten wird. Bei Temperaturen von etwa 18° ist der Sulfonierungsgrad 100 nach ca. 20 - 24

Stunden erreicht, während bei ca. +3 bis 4° 5 - 6 Stunden genügen. Bei höheren Temperaturen stellt sich ein niedrigerer Sulfonierungsgrad als Gleichgewichtszustand ein. Wird ein C₁₂-Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch von tieferer auf höhere Temperatur gebracht oder umgekehrt, so stellt sich auch nach tagelangem Stehen und nach mehrmaligem Temperaturwechsel das der betreffenden Temperatur zugehörige Gleichgewicht (Sulfonierungsgrad) ein.

Die Beständigkeit des sauren Schwefelsäureesters primärer Alkohole ist überraschend groß. Die Verwendung größerer Mengen Schwefelsäure - die im Hinblick auf den Fettgehalt der entstehenden Sulfonate nicht erwünscht ist - bringt hinsichtlich des Sulfonierungsgrades keine Vorteile mit sich. Es wird vielmehr die Beständigkeit der sauren Sulfonate dadurch beeinträchtigt.

Während bisher angenommen wurde, daß es nicht möglich sei, praktisch vollständige Sulfonierung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf normale primäre Alkohole zu erreichen, wurde gezeigt, daß dies bei der Einhaltung geeigneter Bedingungen, vor allem bei hinreichend langer Reaktionsdauer, doch möglich ist. Dieses Ergebnis wurde bisher jedoch nur mit reinem C₁₂-Alkohol erzielt.

Es wird das Ziel der weiteren Untersuchungen sein, für Alkohole anderer Kettenlänge die Bedingungen festzulegen und Bedingungen aufzufinden, unter denen die vollständige Sulfonierung technischer Alkoholgemische erreicht werden kann.

Im Schlußwort drückte Dr. Bertsch die Befriedigung aus, daß das Forschungslabor intensiv auf Gebieten arbeite, die für die ganze Henkel-Gruppe wichtig sind. Die bei dieser Sitzung zum ersten Mal durchgeführte Form, d.h. die Berichterstattung durch die Laboratoriumsleiter und das Wegfallen der Referate einzelner Laboratoriumschemiker, wurde allseitig als ein Fortschritt empfunden.

Die nächste Sitzung des Wissenschaftlichen Beirats soll am 16. Juli in Chemnitz stattfinden. Die Nachmittags-Sitzung fand in Anwesenheit der älteren Chemiker von Düsseldorf programmgemäß statt. Ein Referat über den Inhalt der Vorträge erübrigt sich, da die in den Vorträgen behandelten Gegenstände bereits in ausgetauschten Berichten niedergelegt sind und keine ausgedehnte Diskussion stattfand.