

HENKEL & CIE. G. m. b. H.

Patent-Abteilung.

Dr. RAECKE

- 9 AUG. 1940

Zur Patentabteilung
zurück!

Dr. Ræ/Ah. - 5.8.40

Verteilung:

4 Exemplare 41

1. Exemplar

Kuratorium:

Firma HENKEL:

Herren Werner Lups
Dr. Jost Henkel
Dir. Funck
Dir. Pfaff

2. Exemplar

Wissenschaftl. Beirat:

Firma HENKEL:

Herren Dr. Hugo Henkel *gew...*
Dir. Manhot *ab...*
Dir. Dr. Riehl *125/18.11.*
Dr. Blaser *Bl 9.8.40.*
Dr. Raecke

3. Exemplar

Kuratorium:

Wissenschaftl. Beirat:

Firma BÜHME:

Herr Dir. Feldrappe
Herren Dir. Dr. Bertsch
Dr. Kling
Dr. Burgdorf.

4. Exemplar

Firma DEHYDAG:

Herren Dir. Dr. Hentrich (Forle)
Dr. Jung
Dr. Lütgert.

Wissenschaftlicher Beirat:

Bericht Nr. 5.

Sitzung am 17. Juli 1940 in Chemnitz.

Anwesende Herren:

Dr. Hugo Henkel
Dr. Jost Henkel
Dir. Dr. Bertsch
Dir. Funck
Dir. Pfaff
Dir. Dr. Hentrich
Dir. Feldrappe
Dr. Jung
Dr. Kling
Dr. Blaser
Dr. Burgdorf
Dr. Lütgert
Dr. Raecke

Nächste Sitzung; Freitag, den 15. November 1940 in Rodleben.

Tagesordnung.

A. Vormittags-Sitzung.

1.) Stand der gesamten Arbeiten des Forschungslaboratoriums.

Referat über z. Zt. besonders wichtige Arbeiten.

Gepflante neue Arbeiten.

Referent: Dr. Henrich.

2.) Arbeiten der Abteilung 51 Düsseldorf.

Referent: Dr. Haaser.

3.) Arbeiten des wissenschaftlichen Laboratoriums Chemnitz.

Referent: Dr. Bergdorf.

B. Nachmittags-Sitzung.

4.) Über Methoden zur Darstellung von Schwefelsäureestern und Sulfonsäuren.

Referent: Dr. Stober.

5.) Der heutige Stand des Themas „Ketzen und Letzmittel“

Referent: Dr. Markert.

6.) Die Arbeitsprozesse des Wasserwerkstatt.

Referent: Dr. Schmitt.

Beginn der Sitzung 10 Uhr.

- 1.) Stand der gesamten Arbeiten des Forschungslaboratoriums.
Referat über zur Zeit besonders wichtige Arbeiten.
Geplante neue Arbeiten.
Referent: Dr. Hentrich.

A. - Olefingewinnung aus Chlorparaffinen.

Es wird darauf hingewiesen, dass die bisher bei der Oxo-Synthese verwendeten Katalysatoren eine nur sehr beschränkte Haltbarkeit zeigten, derart, dass bereits bei der zweiten Benutzung die Wirksamkeit wesentlich nachliess; weiter störte die ausserordentlich hohe Schwefelempfindlichkeit.

Der ideale Rohstoff für die Oxo-Synthese sind also Olefine, die frei von Paraffinen sind und keinen Schwefel enthalten, und eine möglichst endständige Doppelbindung besitzen.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde die im vorigen Bericht bereits erwähnte Chlorierung von Paraffinen, zunächst insbesondere der Dieselölfractionen aus der Fischer-Tropsch-Synthese und die nachfolgende Überführung der Chlorparaffine in Olefine durch Salzsäureabspaltung weiter verfolgt. Diese recht langwierigen Arbeiten sind jedoch heute noch nicht abgeschlossen, da die Reaktionen viele Reihenversuche erfordern.

Um aus einem gegebenen Paraffin Mono-Olefine zu gewinnen, muss man die Paraffin-Chlorierung so leiten, dass möglichst viel Monochlorparaffin und möglichst wenig unverändertes Paraffin neben Polychlorparaffin auftritt. Diese Verhältnisse wurden zunächst am definierten Kohlenwasserstoff Hexadecan in langen Versuchsreihen studiert.

Chloriert man Hexadecan als typischen Vertreter der Paraffine des Fischer-Tropsch-Dieselöls bei 70° mit 1,8 Molen Chlor, so erhält man ein Gemisch folgender Zusammensetzung:

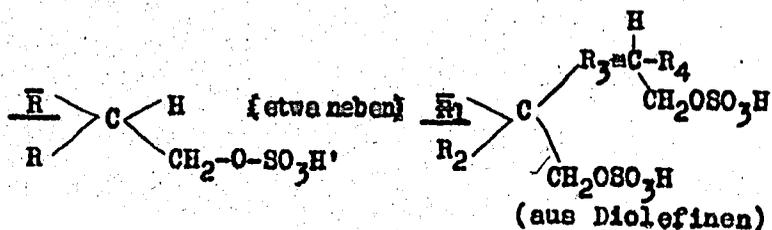
1,9	%	unchloriertes Hexadecan
22	%	Monochlorhexadecan
48	%	Dichlorhexadecan
18	%	Trichlorhexadecan
7	%	Tetrachlorhexadecan.

42a

Arbeitet man auf die Monochlor-Stufe hin, d.h. mit 1 Mol Chlor, so erhält man neben 20-25 % nichtgechlortem Paraffin und neben der gewünschten monochlor-Verbindung schon erhebliche Mengen Zweifach und mehrfach gechlortes Paraffin. Der ermittelte Wert von 1,8 Molen Chlor auf 1 Mol Hexadecan dürfte ein Optimum vorstellen. Die weiteren Bemühungen sind darauf gerichtet, die Chlorierung durch Abänderung der Reaktionsbedingungen so zu leiten, dass möglichst viel Monochlorstufe entsteht, die Mono-Olefine und damit bei der Oxo-Synthese Monoalkohole ergibt.

Die Überführung der Chlorparaffine in Olefine wird mit Hilfe von Alkoholischer Natronlauge, bei Temperaturen von 120-230° vorgenommen. Dabei blieb stets ein Rest von ca. 0,5 % Chlor in organischer Bindung. Dieses Restchlor kann man weitgehend vermindern, wenn man bei der Olefinierung basische Zuschläge macht, von welchen sich geringe Mengen Bleioxyd am besten bewährt haben. Diese Methode mit ihrem Verbrauch an Alkali und Alkohol hat nur laboratorienmäßige Bedeutung. Es wird versucht, das Natron durch das billigste Alkali, nämlich Kalkmilch, zu ersetzen und den Alkohol, der ja nur als Lösungsmittel wirkt, wegzulassen. Endgültiges ist über diese bereits vereinfachte Methode noch nicht auszusagen. Der einfachste Prozess zur Gewinnung von Olefinen aus Chlorparaffin besteht natürlich darin, dass man überhaupt keine Chemikalien benötigt; beim Erhitzen auf 300° C wird das Chlor weitgehend, allerdings nicht restlos, in Form von Salzsäure abgespalten. Der endgültige Weg, um auf billigste Weise von einem Chlorparaffin zum Olefin zu gelangen wird so durchgeführt werden, dass man den Chlorparaffindampf über Katalysatoren leitet; vor allem kommen Aktivkohle mit basischen Zuschlägen bzw. Chlorkalzium für sich oder in Mischung mit Aktivkohle in Betracht; derartige Verfahren sind in der Literatur bei den Chlorierungsprodukten niedrigmolekularer Paraffine, z.B. beim Chlorpropan schon mehrfach beschrieben.

Die durch Behandlung gechlorten Hexadecans mit alkoholischer Lauge erhältlichen Olefine sind interessanterweise trotz ihres noch deutlichen Gehaltes an organisch gebundenem Chlor grundsätzlich der Oxo-Reaktion zugänglich. Man arbeitete in üblicher Weise mit 10 % vorreduziertem Kobalt-Thorium-Magnesium-Katalysator bei 150-160°. Dabei erfolgte eine deutliche Aufnahme von Kohlenoxyd-Wasserstoff, die Untersuchung der Reaktionsprodukte zeigte jedoch, ganz analog wie bei der Oxo-Reaktion bei definierten 1,2-Olefinen (aus Fettalkoholen durch Wasserabspaltung), dass noch eine Verseifungszahl von 20-30 vorhanden war; diese konnte durch Nachhydrierung mit Kupferchromit-Katalysator vorerst nicht völlig beseitigt werden. Bekanntlich müssen auch die Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf 1,2 Olefine (aus Fettalkoholen) mit Kupferchromit noch nachbehandelt werden, um die Verseifungszahl zu beseitigen. Die Sulfierung der so erhaltenen neuen Fettalkohole ist noch nicht durchgeführt. Aus den Eigenschaften der Sulfonate, vor allem dem Wasch- und Schaumvermögen, wird man schliessen können, ob das als Ausgangsstoff bisher untersuchte Hexadecan, welches der Repräsentant der Dieselölkohlenwasserstoffe ist, die richtige Kettenlänge besitzt oder ob man höhermolekulare Paraffine als Ausgangsstoffe wählen muss, wie sie im Gatsch aus der Fischer Tropsch-Synthese als Rohstoff gegeben sind. Ein definierter Vertreter dieser Reihe ist das aus Tetradecylchlorid leicht zugängliche Paraffin mit gerader Kette C₂₈. Die Heranziehung so hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe ist deswegen nicht abwegig, weil ja bekanntlich bei den aus Chlorparaffin erhältlichen Olefinen die Doppelbindung nicht am Ende, sondern im Innern des Moleküls liegt, sodass nach der Oxo-Reaktion auch die primäre Alkoholgruppe sich an derselben Stelle befindet. Das heisst: die zugehörigen Sulfonate besitzen die allgemeine Formel:



und es ist in weiteren Versuchsreihen festzustellen, welche Kettenlängen den Resten \bar{R} zukommen müssen, damit als Waschmittel optimale Sulfonate erzielt werden.

Diskussion:

Dr. Hugo Henkel fragt nach der Höhe der unchlorierten Anteile, die Dr. Hentrich mit etwa 1,8 % angibt.

Dr. Bertsch bezweifelt den Fortschritt, da es bisher nicht möglich gewesen ist, endständiges Chlor in wesentlichen Mengen einzuführen. Ausserdem sei es an der Zeit, auch einmal die Entstehungskosten der Olefine bei chemischer Herstellung kalkulatorisch zu erfassen. Dr. Hugo Henkel weist darauf hin, dass der Preis für Chlor etwa auf derselben Höhe wie der Paraffinpreis liegt.

Dr. Bertsch stellt zwei Aufgaben heraus: einmal Erforschung des Ortes der Doppelbindung und zum andern Erforschung der Möglichkeiten einer Lenkung der Chlorierung dergestalt, dass die Doppelbindung bei der Salzsäureabspaltung sich möglichst am Ende der Kette bildet. Waschmittel, die die doppelte Kettenlänge der Fettalkoholsulfonate aufweisen und die die wasserlöslichmachende Gruppe in der Mitte des Moleküls tragen, bietet nach seiner Ansicht keine Lösung des Problems.

Aufgrund dieser Bemerkungen beabsichtigt Dr. Hentrich Bedingungen, wie Katalysatorwahl, Temperatur und dergleichen zu studieren, um das Chlor an die gewünschte Stelle zu dirigieren.

Dr. Blaser verweist auf amerikanische Literatur, nach der die Chlorierung schon bei kurzkettigen Paraffinen so verläuft, dass etwa dreimal so viel Chlor sekundär gebunden wird als primär. Der Vorteil des Crackens zur Herstellung von Olefinen gegenüber den chemischen Methoden der Olefinherstellung liegt darin, dass beim Zerbrechen des Moleküls die Doppelbindung endständig ist,

wenn durch die Crackbedingungen dafür gesorgt wird, dass keine Verschiebung der Doppelbindung eintritt.

Dr. Bertsch regt an, auch die Bromierung in den Kreis der Untersuchung einzubeziehen; dieses ist nach Dr. Hentrich bereits begonnen worden.

Zur Frage von hochmolekularen (C_{28}) Waschmitteln mit ^{mittel}endständiger, wasserlöslichmachender Gruppe weist Dr. Blaser darauf hin, dass Paraffine dieser Kettenlänge technisch unzureichend zugänglich sind und für die Paraffinoxydation gebraucht werden. Auch die I.G. hat gefunden, dass Mersol aus Paraffingatsch bessere Eigenschaften hat als Mersol aus Dieselöl. Wegen der Rohstofflage wird jedoch das Mersol aus Dieselöl hergestellt.

Dr. Kling weist darauf hin, dass das Dogma der besonders guten Waschwirkung von Verbindungen mit endständiger, wasserlöslichmachender Gruppe nicht in allen Fällen der Nachprüfung standgehalten hat und dass in Zukunft die Produkte unbeeinflusst von diesem Dogma geprüft werden müssen.

B. - Herstellung von Olefinen aus Paraffinsulfochloriden.

Ein anderer Weg, um ausgehend von Paraffinen zu paraffinfreien Olefinen zu gelangen, besteht in der thermischen Abspaltung von schwefliger Säure und Salzsäure aus den Paraffinsulfochloriden, wie man sie nach der sogenannten Mepasin-Reaktion aus Paraffinkohlenwasserstoffen durch gleichzeitige Einwirkung von schwefliger Säure und Chlor erhält. Dieses Verfahren ist aufgrund der amerikanischen Patente von Reed bekanntlich in Deutschland frei und benutzbar. Bereits im September vorigen Jahres gelegentlich der analytischen Untersuchung des Seifenöls Leuna wurde beobachtet, dass dieses Erzeugnis beim Erhitzen auf ca. 250 - 300° den gesamten Schwefel als schweflige Säure abspaltet. Gleichzeitig geht der grösste Teil des organisch gebundenen Chlors in Form von Salzsäure heraus, und es hinterbleibt ein nur geringe Mengen

Chlor enthaltendes Olefingemisch. Diese Abspaltungsreaktion verläuft ausserst glatt bei den Einwirkungsprodukten von Chlor und schwefliger Säure auf das Dieselöl aus der Fischer-Tropsch-Synthese. Dabei entstehen praktisch chlorfreie Olefine; das abgespaltene Schwefeldioxyd kann wieder in den Prozess zurückgehen; die freigewordene Salzsäure lässt sich nach bekannten Verfahren der anorganischen Industrie, z.B. nach dem Deacon-Prozess mit Hilfe von Luft in Gegenwart von Katalysatoren wieder zu elementarem Chlor oxydieren, das seinerseits ebenfalls wieder in den Prozess zurückgeführt werden könnte. Bei der Anwendung der Oxo-Synthese auf diese neuartigen Olefine wurde festgestellt dass bei Temperaturen von 150-160° und in Gegenwart der bereits erwähnten Katalysatoren, die Anlagerung glatt verläuft. Die zugehörigen Sulfonate besitzen folgende Eigenschaften: Man benötigt beispielsweise für die Haargarnwäsche etwa die 1,5 fache Menge an Fett wie bei Fewa. Die Halbwertszeit als Mass für die Schaumbeständigkeit beträgt rund 5' gegenüber 10' bei Fettalkoholsulfonaten. Die Dieselölparaffine sind, wie aus obigen Waschmittelbefunden ersichtlich, noch zu kurz.

Diskussion:

In der Diskussion wird zur Übersicht über den Einstandspreis von Olefinen nach dieser Methode auf den Mersol-Preis hingewiesen, der zwischen RM 0.90 und RM 1.10 je kg liegt. Es entspinnt sich eine kurze Diskussion über das Oxo-Verfahren.

Dr. Burgdorf und Dr. Blaser weisen auf die Schwierigkeiten der Bestimmung von Verseifungszahlen in den aldehydhaltigen Stoffgemischen hin. Unter dem Einfluss des Alkalis unterliegt ein Teil des Aldehyds der Cannizzaro'schen Reaktion, sodass die Bestimmung der Verseifungszahl ungenau wird. Dieser Fehler dürfte allerdings bei den Rodlebensr Produkten keine Rolle spielen, da diese wegen kräftiger Hydrierung aldehydfrei sind.

Zu einem späteren Zeitpunkt weist Dr. Blaser auf laufende Dusseldorfer Versuchsarbeiten hin, um Aldehyde möglichst quanti-

tativ in Fettsäureester überzuführen, die wegen ihres hohen Siedepunktes von den paraffinischen Verunreinigungen leicht getrennt werden könnten. Die Versuche haben gezeigt, dass neben der Esterbildung stets eine Trimerisierung der Aldehyde eintritt und es wird versucht, diese Reaktion zum gleichen Zweck zu gebrauchen.

auf eine Frage von Dir. Funck, warum überhaupt zwei Stufen beim Oxo-Verfahren angewandt werden, erwähnt Dr. Blaser Düsseldorfer Versuche zur Oxy-Synthese. Bei den ersten Versuchen wurde das Olefin mit Katalysator und ausgepresstem Synthesegas bis zur Reaktionstemperatur aufgeheizt. Es wurden in letzter Zeit Versuche gemacht, dass das Olefin-Katalysator-Gemisch erst auf die Reaktionstemperatur gebracht und anschliessend das Synthesegas ausgepresst wurde. Es hat sich gezeigt, dass bei Temperaturen von 200 - 240° keine Reaktion zwischen Olefin und Synthesegas eintritt, sondern dass ein grosser Teil des Olefins erhalten bleibt. Es könnte deshalb für dieses technische Verfahren wesentlich sein, zunächst die Anlagerung des Kohlenoxydwasserstoffgemisches bei verhältnismässig tiefer Temperatur vorzunehmen.

Dr. Mentrich hält eine Nachhydrierung der Reaktionsprodukte unter den Bedingungen der Fettsäurereduktion für notwendig, um gebildete Ester in Fettalkohole überzuführen.

B. - Herstellung von Olefinen als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Chlorparaffinen mit Sulfit.

Ein dritter Weg, um paraffinfreie Olefine aus Paraffinen zu gewinnen, besteht darin, dass man chlorierte Paraffine mit Natriumsulfit umsetzt, wobei bekanntlich etwa 50% des Chlorparaffins direkt in eine Paraffinsulfonsäure übergehen, deren Natriumsalz in seinen waschtechnischen Eigenschaften nicht besser und nicht schlechter ist als Mopasin. Die restlichen 50 % bei der Sulfitierung bestehen im wesentlichen aus Olefinen; in Anbetracht der Tatsache, dass diese jedoch zur Zeit noch ziemlich

viel organisch gebundenes Chlor enthalten, wurde die Bearbeitung der Oxo-Reaktion mit diesem Ausgangsmaterial vorläufig zurückgestellt.

Diskussion:

Dr. Hentrich weist auf eine Zwischenbemerkung von Dr. Bertsch über die Ausnutzung der verschiedenen Reaktionsfähigkeit von sekundärem und primärem Chlor darauf hin, dass die von ihm untersuchten Chlorparaffine überhaupt kein primäres Chlor enthalten.

D. - Sulfonierung der Olefine.

Die bisher aus Hexadecan oder Dieselöl über die Chlorparaffine gewonnenen Olefine wurden nicht nur der Oxo-Reaktion unterworfen, sondern auch sulfoniert. Die besten Ergebnisse zeitigte dabei immer eine 90%ige Schwefelsäure, die in gleicher Gewichtsmenge wie das Olefin angewandt wurde; die Sulfonierungstemperatur lag am günstigsten bei 0°. Die so erhältlichen Sulfonate benötigen im genormten Waschtestversuch ca. 2 - 4 g „Fett“ pro Liter zur vollkommenen Haargarnreinigung. Der Schaum besitzt nach der genormten Lochscheibenmethode eine Halbwertszeit von unter drei Minuten, im Gegensatz zu den Fettalkoholsulfonaten, bei welchen die Halbwertszeit 10 Minuten beträgt. Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass diese Olefinsulfonate die Gesamteigenschaften nur des Mepasins erreichen. Es muss natürlich auch hier geprüft werden, ob man durch Einsatz von Olefinen aus Chlorparaffinen von höherer als der bisher verwendeten Kettenlänge zu Sulfonaten mit besseren Eigenschaften gelangen kann.

E. - Oxo-Synthese.

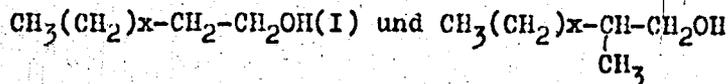
Die Oxo-Synthese wurde in der Berichtszeit in Labor I der DEHYDAG in ihren Einzelheiten näher studiert. In Düsseldorf wurde vorzugsweise bei 120 - 130° die Anlagerung von CO und H₂

vorgenommen, während Chemnitz und Rodleben bei 160 - 170° arbeiteten. Bei 120 - 130° entstehen hauptsächlich Aldehyde, während man bei 160 - 170° praktisch aldehydfreie Alkohole neben etwas Estern erhält.

Durch Vergleichsversuche wurde festgestellt, dass die Anlage von CO und H₂ bei 160 - 170° günstiger als bei 120-130° ist. Im ersten Fall erhält man durch Nachhydrierung des Produktes in Gegenwart von Kupferchromit bei 260 - 270° etwa 65 - 70 % der Theorie an dem erwarteten primären Alkohol und 25 - 20 % an einem Alkohol von etwa doppelter Molekülgröße, der im wesentlichen als sekundärer Alkohol vorliegt. Im zweiten Fall, also bei 130° erhält man 50 - 60 % der Theorie an dem niedrig molekularen reinen Alkohol und etwa 35 - 30 % hochsiedende alkoholische Produkte mit niedrigerer OH-Zahl als im ersten Fall.

Der Kohlenoxyd-Gehalt des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches kann in weiten Grenzen, etwa von 30 - 60 % schwanken, ohne dass die Reaktion dadurch wesentlich beeinflusst wird. Wie schon erwähnt, ist die Haltbarkeit des Katalysators sehr beschränkt; er ist auffallend schwefelempfindlich. Versuche, die Haltbarkeit durch andere Zusammensetzung des Katalysators zu verbessern (Nickel, Eisen, Eisen-Mangan, Kobalt-Eisen) hatten bisher keinen Erfolg. Relativ am besten war immer noch der Kobalt-Thorium-Magnesium-Katalysator.

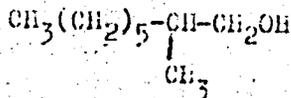
Lässt man Kohlenoxyd und Wasserstoff auf definierte 1,2-Olefine einwirken, wie sie in bekannter Weise aus den Fettalkoholen durch Wasserabspaltung erhalten werden, so könnte man theoretisch 2 isomere Alkohole der Formeln



erhalten. Der Alkohol I wäre identisch mit dem unverzweigten primären Alkohole der Fettreihe, während der Alkohol II einen β-methylierten Fettalkohol vorstellt. Um diese Frage zu entscheiden, wurde der bei der Oxo-Synthese aus reinstem 1,2-Octen erhaltene Nonylalkohol einer genauen physikalischen Untersuchung unterzogen. Dieser chemisch reine Nonylalkohol zeigt

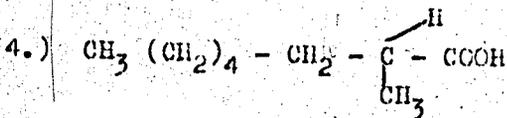
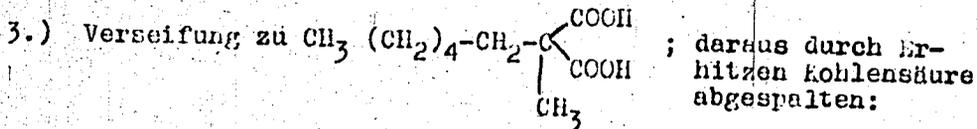
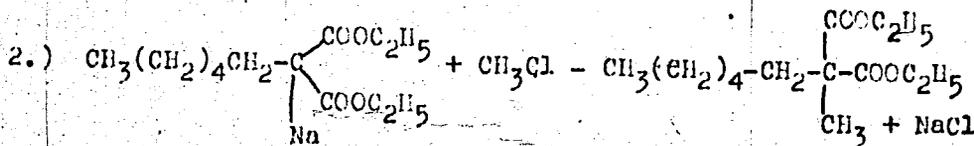
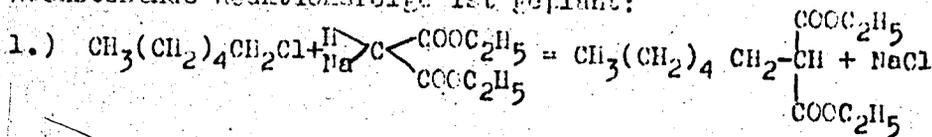
nun ein ganz anderes Verhalten wie der primäre normale Nonyl-alkohol. So liegt z.B. bei dem nach der Oxo-Synthese gewonnenen Nonylalkohol der Siedepunkt um volle 9° tiefer als beim normalen primären Nonylalkohol und die Dichten unterscheiden sich ebenfalls deutlich. Damit ist wahrscheinlich gemacht, dass die Oxo-Synthese einheitlich zu den β -methylierten Fettalkoholen führt.

In Anbetracht der Wichtigkeit, die der chemische Bau der neuen Alkohole und ihrer Derivate in patentrechtlicher Beziehung besitzt, soll der exakte Konstitutionsbeweis für die Oxo-Alkohole erbracht werden, indem man zum Aufbau des β -Methyl-octyl-alkohols von der Formel:

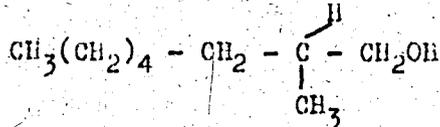


von reinem n-Hexylchlorid ausgeht und dieses nach durchaus bekannten Verfahren in den n-Hexyl-methyl-malonsäureester überführt.

Nachstehende Reaktionsfolge ist geplant:

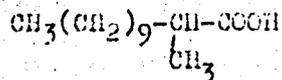


5.) Diese Säure oder einen ihrer Ester hochdruckhydriert zu



Eine weitere Andeutung dafür, dass die Oxo-Alkohole nicht zur normalen Fettalkoholreihe gehören, wurde darin gefunden, dass die Sulfonate der neuen Alkohole, wenn als Ausgangsmaterial für diese die chemisch reinen 1,2-Olefine genommen wurden, hygroskopisch sind, was im strikten Gegensatz zu den gewöhnlichen Fettalkoholsulfonaten steht. Sogar das aus 1,2-Hexadecen hergestellte Sulfonat C_{17} ist noch an der Luft zerfließlich.

Dass die Oxo-Alkohole nicht den normalen Bau der Fettalkohole besitzen, geht auch aus dem ganz andersartigen Verhalten bei der katalytischen Oxydation der primären Alkohol-Gruppe zur Carbonsäure-Gruppe mit Hilfe von Wasserdampf über Kupferkatalysatoren hervor. Während sich der normale primäre Nonylalkohol auf diese Weise glatt in die zugehörige Säure C_9 (Pelargonsäure) überführen lässt, ergibt der aus Octen, Kohlenoxyd und Wasserstoff erhaltliche Nonylalkohol nur in sehr schlechter Ausbeute eine Carbonsäure mit anderen Eigenschaften als Pelargonsäure. Dagegen geht die Alkalischnmelze beim Alkohol C_{13} aus der Oxo-Synthese recht glatt; die zugehörige Fettsäure von der Formel:



riecht nicht unangenehm. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass bereits aus dem Jahre 1902 eine französische Arbeit (Comptes rendus 135, S.174) vorliegt, in welcher die Darstellung einer Fettsäure durch Alkalischnmelze eines β -methylierten höheren Fettalkohols beschrieben ist.

Von den Oxo-Alkoholen aus 1,2-Olefinen, die ihrerseits aus den Fettalkoholen C_{12} und C_{16} durch Wasserabspaltung gewonnen waren, wurden einige anionaktive Derivate hergestellt und von diesen zunächst die Sulfonate einer genauen Untersuchung auf die texti-

50g

listischen Eigenschaften unterzogen. Die längerkettigen Sulfonate der genannten Art entsprechen weitgehend dem Spitzenprodukt Oleylnatriumsulfat und übertreffen die gesättigten Sulfonate mit normaler Kette in allen wichtigen Eigenschaften. Das C_{13} -Sulfonat besitzt die gleiche Waschwirkung wie Oleylnatriumsulfat und wäscht besser als etwa. Das C_{17} -Derivat dürfte ein gutes Waschmittel für höhere Temperaturen sein. Die Löslichkeit der reinen Sulfonate C_{13} und C_{17} aus der Oxo-Synthese ist wesentlich höher als die der vergleichbaren gewöhnlichen Fettalkoholsulfonate. Unangenehm fiel die starke Hygroskopizität der neuen Sulfonate auf. Nach einer Mitteilung von Herrn Dr. Elaser soll sich diese Eigenschaft aber in natrium-sulfathaltigen Kreusepulvern wenig bemerkbar machen. Das C_{17} -Derivat liefert einen ausgesprochen beständigen Schaum und übertrifft hierin die normalen Sulfonate erheblich.

Diskussion:

Dr. Elaser erwähnt Angaben der DEGUSSA, wonach die Oxo-Alkohole aus Propylen hälftige Gemische aus normalem und Isobutylalkohol sind.

Dr. Elaser gibt einen Überblick über die Olefine, die für die technische Durchführung der Oxo-Synthese vorgesehen waren. Zunächst sollte aus normalem Dieselöl der Fischer-Tropsch-Synthese mit einem Gehalt von 8 - 15 % an Olefin durch ^{Anlage} Edeleanu-Extraktion ein etwa 85%iges Olefin hergestellt werden. Diese Idee wurde aus kalkulatorischen Gründen aufgegeben, und es wurde vorgesehen, die Oxo-Synthese mit dem unangereicherten Fischer-Tropsch-Dieselöl durchzuführen; dieser Vorschlag wurde verlassen, da der Olefingehalt besonders bei höheren Kohlenstoffkettenlängen zu gering ist. Es wird z.Zt. von der RUHRCHEMIE geprüft, ob die Lenkung der Fischer-Tropsch-Synthese auf besonders olefinreiche Dieselöle technisch durchführbar ist. Nach Düsseldorf Laboratoriumsuntersuchungen sind die direkt anfallenden Olefine der Fischer-Tropsch-Synthese für das Waschmittelgebiet ungünstig zusammengesetzt. Ein vor mehreren Jahren von der RUHRCHEMIE erhaltenes olefinhaltiges Dieselöl mit einem Olefingehalt von

26 % enthält z.B. 35,7 % der Gesamtolefine im Gebiet $C_{10}-C_{12}$, während von $C_{16}-C_{18}$ -Olefinen nur 3,5 % vorhanden waren. Ein 27%iges Olefin-Paraffin-Gemisch von RHENPREUSSEN aus dem Jahre 1940 enthält 61,8 % der Gesamtolefine im Gebiet von $C_{11}-C_{13}$ und nur 7,8 % im Gebiet von $C_{16}-C_{18}$.

Dagegen ist die Verteilung der Olefine in Crack-Olefinen für unser Gebiet wesentlich günstiger. Bei der Crackung von Hartparaffin im Vakuum von 100 mm enthielten z.B. die C_{13} -Kohlenwasserstoffe 66 % Olefine, die C_{18} -Kohlenwasserstoffe 63,7 % Olefine und sogar der über 320° siedende Gatsch 57 % Olefine. Crackung von Hartparaffin bei Normaldruck zeigte ebenfalls nur einen geringen Abfall der Menge der $C_{16}-C_{18}$ Olefine gegenüber den $C_{10}-C_{12}$ Olefinen.

Die Crackung des Fischer-Tropsch-Hartparaffins war zwischenzeitlich auch als Rohstoffquelle für Olefine in Aussicht genommen worden, dann aber wieder fallen gelassen, da bei einem Einstandspreis von Hartparaffin von RM 25.-- je 100 kg und bei Crackkosten von RM 10.-- je 100 kg, das Olefin zu etwa RM 50.-- je 100 kg eingestanden wäre. Bei Zugänglichkeit eines billigen Hartparaffins sollte die Crackung günstige Olefine liefern, da in diesem Falle die anderen Crackprodukte (Benzin, paraffinisches Dieselöl) ebenfalls höher bewertet sind als das Ausgangsmaterial. Nach Literaturangaben liegt in bestimmten Destillationsrückständen von Erölen (Masut, Pakura) ein billiges Material von *paraffinischer Zusammensetzung* vor, das nach anderen Literaturangaben, bei der Crackung in guten Ausbeuten Benzin und Dieselöl liefert.

Crackungen auf olefinhaltiges Dieselöl sind Spezialcrackungen, die unseres Wissens bisher nur versuchsweise bei der SHELL und bei der RUHRCHEMIE durchgeführt wurden. Angeblich soll in Poelitz eine Crackung für olefinhaltiges Dieselöl eingerichtet werden.

Dr. Jung findet die Spaltkosten von RM 10.-- je 100 kg viel zu hoch und findet es ausreichend, wenn RM 14.-- bis RM 20.-- je to

eingesetzt werden. Masut hätte seines Wissens einen starken Gehalt an Kohlenstoff, der katalytisch bei der Cracking eine starke Verkokung bewirke.

Dr. Hentrich weist auf den Schwefelgehalt der Olefine hin, und es herrscht in der Diskussion darüber Klarheit, dass vor einem Einsatz von Crackolefinen aus katalytischem Material eine sorgfältige Entschweflung durchgeführt werden müsste. Dr. Hentrich nennt ferner die Grosnij-Paraffine.

Dir. Pfaff hält es für unbedingt notwendig, dass ein fachkundiger Herr Proben der verschiedenen Destillationsrückstände an Ort und Stelle in Rumänien besorgt. Hierfür wird Dr. Blaser in Aussicht genommen.

Bezüglich der Hygroskopizität der Sulfonate aus Oxo-Alkoholen weist Dr. Blaser darauf hin, dass bisher keine besondere Hygroskopizität von 40-60%igen Sulfonatpulvern beobachtet wurde. Nach der Kenntnis des Berichtes von Dr. Gütte, der bei 100%igen Sulfonaten starke Hygroskopizität feststellte, wurde diese Eigenschaft auch bei 40-60%igem Pulver näher untersucht und bisher festgestellt, dass die Produkte ähnliche, zum Teil etwas schlechtere Eigenschaften als Peva besitzen.

Der unangenehme Geruch von Sulfonaten aus Alkoholen der Oxo-Synthese tritt besonders bei den Sulfonaten auf, die aus Rohoxoalkoholen, die im Durchschnitt 13-16 % höher siedende Verunreinigungen enthalten, hergestellt wurden. Bei Sulfonierung von destillierten Alkoholen wurden bisher die geruchsschwächsten Produkte durch Behandeln mit 96%iger Schwefelsäure erhalten. Nach diesem Verfahren in Düsseldorf hergestellte Produkte sind z. Zt. im Gebiet von C₁₁-C₁₈ in Düsseldorf und Chemnitz zur waschtechnischen Untersuchung.

Dr. Bertsch betont, dass man auch nach anderen Wegen ausserhalb der Oxo-Synthese suchen muss, um aus den Olefinen Alkohole und Fettsäuren herzustellen, z. B. aus sekundären Alkoholen Fettsäure herzustellen.

Dr. Blaser erwähnt, dass nach Dusseldorfer Versuchen aus sekundären Alkoholen 40 % der Theorie an Fettsäuren durch Alkalischmelze herstellbar sind.

Dr. Hentrich will die sekundären Alkohole in die Methylketone, diese in die Chlormethylketone und diese in die Fettsäuren überführen.

Dr. Bertsch stellt z. B. das Problem: Umsetzung der Olefine mit Wasserstoff und Kohlendioxyd - zur Erwägung. Es wird jedoch hierzu darauf hingewiesen, dass die Fischer-Tropsch-Synthese mit Kohlendioxyd nicht durchführbar ist.

Dr. Hentrich erörtert die Möglichkeit, aus Halogenanlagerungsprodukten an Olefine die entsprechenden Acetylene herzustellen, deren Natriumderivate mit Kohlendioxyd Seifen ergeben müssten.

F. - Abtrennung primärer Fettalkohole aus Gemischen mit Paraffinen.

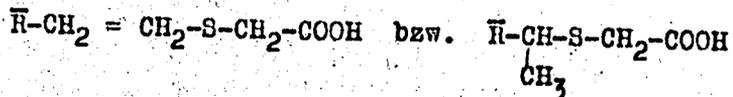
Um primäre Fettalkohole aus Gemischen mit Paraffinkohlenwasserstoffen auf chemischem Wege abzutrennen, wurde mit Modellmischungen aus Dodecan und Dodecylalkohol gearbeitet und sie mit der der Hydroxylzahl entsprechenden Menge Sulfoessigsäure verestert. Sulfoessigsäure ist bekanntlich aus Chloressigsäure und Sulfit leicht zugänglich. Nach beendeter Veresterung wurde 50%iges Aceton zugesetzt, wobei sich das gebildete Fettalkoholsulfoacetat in Form einer klaren Lösung quantitativ von Kohlenwasserstoff absetzte. Die Fettalkoholsulfoacetate sind bekanntlich als solche vorzügliche Waschmittel, andererseits lassen sie sich leicht mit Hilfe von Wasser zu den Fettalkoholen unter Wiedergewinnung der Sulfoessigsäure aufspalten.

Diskussion:

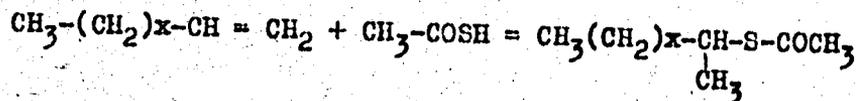
Dr. Blaser weist auf die grosse Wichtigkeit des bisher ungelösten Problems hin, kalkulatorisch befriedigend Fettalkohole von Paraffinen zu trennen.

G. - Anlagerung schwefelhaltiger Verbindungen an Olefine.

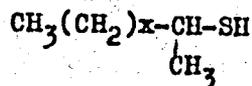
Die Umsetzungsprodukte von Olefinen mit Thioglycolsäure, welche die Zusammensetzung:



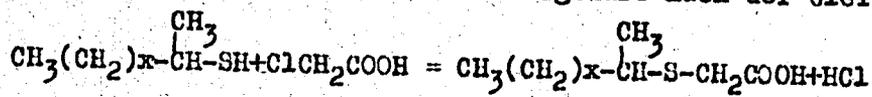
besitzen, werden jetzt unter Vermeidung der Thioglycolsäure hergestellt. Zu diesem Zweck wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Essigsäure die sogenannte Thiacettsäure hergestellt, die nun mit 1,2-Olefinen bereits bei Raumtemperatur sich quantitativ nach folgender Reaktionsgleichung



vereinigt. Interessant ist dabei, dass der Siedepunkt des Reaktionsproduktes volle 50° höher liegt, als der des Ausgangs-olefins. Da dieses praktisch den gleichen Siedepunkt wie das zugehörige Paraffin besitzt, eröffnet sich vielleicht hier eine Möglichkeit Paraffin-Olefin-Gemische, wie sie z.B. bei der Crackung anfallen, weitgehend zu trennen. Die aus den Olefinen erhältlichen Acetylmercaptane lassen sich unter Zurückgewinnung der Essigsäure leicht verseifen und man erhält so die freien Mercaptane der Formel



welche man mit Hilfe von Chloressigsäure nach der Gleichung



in die Thioäthercarbonsäure überführen kann; diese ist identisch mit den Produkten, die man bisher mit der schlecht zugänglichen Thioglycolsäure aus Olefinen erhielt. Das Erzeugnis aus 1,2-Tetradecan ist in Bezug auf Geruch, Aussehen und Eigenschaften der

Ölsäure zum Verwechseln ähnlich. Selbstverständlich kann man an Stelle der Thiacetsäure auch die Thiocarbonsäuren aus den niedrigmolekularen Fettsäuregemischen aus der Paraffinoxydation verwenden.

H. - Nitrierung von Paraffinen.

Die Nitrierung von höher molekularen Paraffinen ist bisher kaum untersucht. Es wurde die Nitrierung des Dodecan in der flüssiger Phase studiert, wobei mit einem Überschuss an Dodecan gearbeitet wurde. Man erhielt einen Umsatz von 30 %, der Rest war unverändertes Dodecan. Die genaue Untersuchung ergab, dass die 30 % zum allergrössten Teil aus Nitro-Verbindungen bestehen und zu 5 % aus niedrigen Fettsäuren von der Essigsäure bis zur Capronsäure. Die Nitro-Verbindungen selbst bestehen aus zu 80 % aus Mono-nitro-Verbindungen und zu 20 % aus Dinitro-Verbindungen. Ein erheblich besserer Stoffumsatz wird nach neuesten Versuchen erreicht, wenn man die Nitrierung von Octan oder Dodecan in der Dampfphase vornimmt, bei Temperaturen von 200 - 350°. Es wurde dafür eine Laboratoriumsapparatur gebaut, die ein gefahrloses Arbeiten gestattet und bei der dafür gesorgt ist, dass der Kohlenwasserstoffdampf immer im Überschuss über den Salpetersäuredampf vorhanden ist. Als Verdünnungsmittel dient Wasserdampf. Es entstehen grösstenteils sekundäre Nitro-Verbindungen. Es ist also dasselbe, wie bei der Chlorierung der Paraffine eingetreten, d.h. auch die Nitro-Gruppe begibt sich nicht an eine endständige Methyl-Gruppe des Paraffins, sondern an eine Methylen-Gruppe.

I - Herstellung von Paraffinsulfonsäuren aus Chlorparaffinen aus Disulfiden.

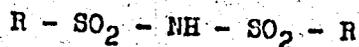
In der letzten Beiratssitzung wurde ausführlich darauf hingewiesen, dass die sonst ziemlich reaktionsträgen chlorierten Paraffine sich auffallend glatt mit Schwefelnatrium bzw. Natriumdisulfid umsetzen. Aus den so erhältlichen Paraffin-disulfiden lassen sich durch Oxydation z.B. mit Chlor und Wasser Paraffin-

sulfonsäuren herstellen, die im Vergleich zu Mesapon, welches ja auch aus Paraffinsulfonsäuren besteht, durch eine deutlich bessere Waschwirkung bei gleichem Schaum auszeichnen, also offenbar eine andere Stellung der Sulfogruppe besitzen. Das als Ka 260 bezeichnete Produkt besitzt nach der genormten Haargarnwaschmethode bei 1,5 g aktiver Substanz pro Liter die gleiche Waschwirkung wie 1,3 g aktive Substanz im Fewa; die Schaumbeständigkeit des Fewa wird jedoch nicht erreicht. Ka 260 wurde in der Zwischenzeit soweit entwickelt, dass es jetzt im halotechnischen Ausmass erprobt werden kann. Diese Paraffinsulfosäure aus Dieselöl wäre in drucklosen Apparaturen herzustellen und könnte auf Grund ihrer Eigenschaften und ihrer leichten Darstellbarkeit ein interessantes Zusatzmittel zur Erhöhung der Fewa-Menge vorstellen. Aus 1 kg Dieselöl aus der Fischer-Tropsch-Synthese erhält man ca. 1,1 kg 100%iges paraffinsulfosaures Natrium. Zur Fabrikation ist folgendes zu sagen: Das Dieselöl wird bei 70° gechlort, dann durch Durchblasen von Luft eine geringe Menge gelöstes Chlor entfernt und das Chlorparaffin mit Wasser neutral gewaschen. Das gechlorte Dieselöl wird mit Schwefelnatrium und Schwefel bei 100° in das Paraffindisulfidgemisch übergeführt und dieses Disulfid in Gegenwart von Wasser unter Rühren bei 15° mit Chloroxydiert; sodann die fertige Sulfosäure mit Natronlauge neutralisiert. Wie das Mepasin, so ist auch das Ka 260 für sich hygroskopisch. Nichthygroskopische lagerfähige Mischungen werden erhalten, wenn man 20 % des Fewafettes durch Ka 260 ersetzt und beides zusammen zerstäubt. Das Ka 260 ist als Zusatzmittel für Fewa so interessant, dass man an Hand der im technischen Raum Rodleben jetzt herzustellenden grösseren Charge von 260 im Gemisch mit Fewa einen praktischen Waschtest durchführen sollte.

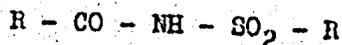
K. - Neue Waschmittel, welche die Sulfonimidgruppe enthalten.

Bereits vor 2 Jahren erwähnte der Referent in einer der damaligen Rodlebener Chemiker-Konferenzen, dass man eine bisher auf dem Waschmittelgebiet nicht verwendete wasserlöslichmachende Gruppe untersucht habe, nämlich die sogenannte Sulfonimid-Gruppe

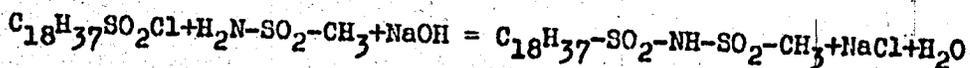
von der Zusammensetzung:



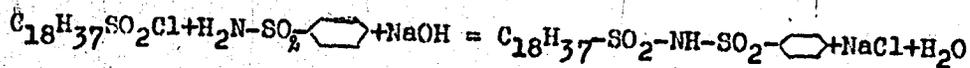
Auch die ähnlich gebaute Sulfon-carbonimid-Gruppe von der Formel



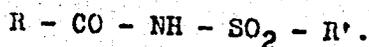
wurde in den Kreis der Forschungsarbeit mit einbezogen. Die damals aufgebauten Sulfonimide waren rein aliphatischer Natur und infolge des hohen Preises der zu ihrer Synthese notwendigen aliphatischen Sulfochloride wirtschaftlich wertlos. Jetzt ging man so vor, dass man ein aliphatisches Sulfochlorid, z.B. Octodecylsulfochlorid mit einem Sulfamid z.B. Methansulfamid oder Benzolsulfamid in Gegenwart von Natronlauge umsetzte, wofür folgende Reaktionsgleichungen gelten:



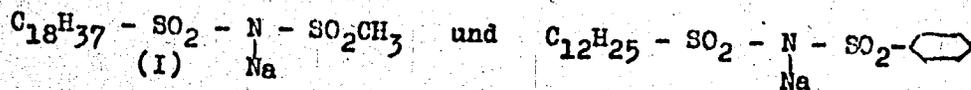
bzw.



Die so erhältlichen Stoffe bilden am Stickstoffatom der Sulfimid-Gruppe wasserlösliche Salze, mit Alkalien oder organischen Basen. Infolge des stark sauren Charakters der Sulfonimid-Gruppe lösen sich diese Salze in Wasser mit neutraler Reaktion. Dasselbe gilt übrigens auch für die entsprechenden Salze der Sulfon-carbonimide, also mit der Gruppierung:



Bereits im Jahre 1938 wurden die Stoffe der Formeln:

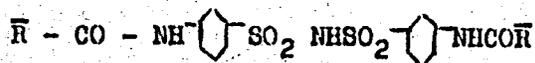


also Octodecan-methan-sulfonimid-natrium und Dodecan-benzol-sulfonimid-natrium einer eingehenden Prüfung auf ihre Eigenschaften als Waschmittel unterzogen und dabei festgestellt, dass es sich um ausgezeichnete Neutralwaschmittel handelt, die einen sehr beständigen Schaum besitzen. Hinzu kommt eine auffallend hohe Wasserlöslichkeit der beiden Produkte, was besonders bei

dem Stoff I bemerkenswert ist, da er einen gesättigten C₁₈ - Rest enthält; in dieser Reihe sind bekanntlich die Seifen, die Sulfonate und die echten Sulfosäuren in Form ihrer Salze schwer wasserlöslich. Meta-dinitro-dibenzol-sulfonimid geht durch Reduktion der Nitro-Gruppen (katalytisch mit Wasserstoff) in die entsprechende Meta-diamino-Verbindungen über von der Formel:



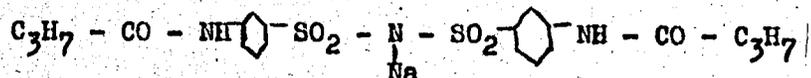
Durch die Umsetzung des Meta-diamino-benzol-sulfonimids mit Fettsäuren entstehen Stoffe der allgemeinen Formel:



Es sind farblose Substanzen, die sich in allen Fällen als absolut luftbeständige, nichthygroscopische Pulver erwiesen und deren Natrium-Salze in Wasser je nach Kettenlänge des Fettsäurerestes sehr verschiedene Löslichkeiten und Lösungszustände besitzen.

Es wurde die gesamte homologe Reihe, angefangen von C₄ bis zu C₁₈ mit allen geradzahligem Fettsäuren aufgebaut; diese neuen Stoffe wurden einer eingehenden Prüfung auf textilstische- und Waschmitteleigenschaften unterzogen. Bisher hat sich folgendes herausgestellt:

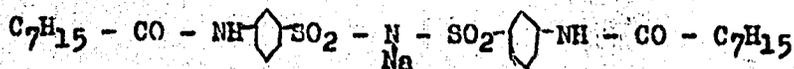
Die Butyl-Verbindung von der Formel:



besitzt interessanterweise bereits ein Schaumvermögen und ist ausgezeichnet säurebeständig und kalbeständig.

Die Verbindung C₆, also aus Capronsäure, liefert einen hohen, grobblasigen Schaum, der durch Zusatz von Elektrolyten, wie Soda oder Glaubersalz wesentlich gesteigert wird, ohne jedoch das Schaumvermögen und die Schaumbeständigkeit der üblichen Waschmittel zu erreichen; Netzvermögen ist vorhanden.

Besonders interessante Eigenschaften besitzt der C₈er Körper von der Formel:

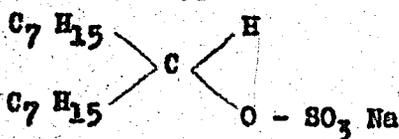


an dessen Stelle man ebensogut die entsprechende C_7 - C_9 -Verbindung, also z.B. aus Wittener Vorlaufsäuren, benutzen kann. Der C_8 -Stoff löst sich in Form seines Natriumsalzes leicht in Wasser zu vollkommen klaren Lösungen, die noch bei 50° Härte ausreichend kalkbeständig sind. Die Essigsäurebeständigkeit des neuen Waschmittels genügt bei Wollwaschtemperaturen allen Anforderungen. Der Schaum ist extrem hoch und dicht, dabei ausserordentlich beständig; er geht auch nicht zurück, wenn stark verschmutztes Waschgut in die Flotte eingebracht wird; ein Vergleich mit Fewa zeigt, dass bei gleicher Verschmutzung nach kurzer Zeit bei letzterem praktisch oft kein Schaumvermögen mehr vorhanden ist. Die Halbwertszeit des neuen Sulfonimids beträgt bei Gebrauchslösungen 20-30 Minuten, bei Lorolsulfonat dagegen rund 10 Minuten. Der Schaum des C_8 Sulfonimids ist unempfindlich auch gegen hohe Zusatzmengen von Elektrolyten, wie Glaubersalz oder Soda.

Mit dem neuen Waschmittel wurden eingehende Vergleichswaschversuche gegen Fewa durchgeführt, wobei sich je nach Beschmutzung des Textilmaterials ergab, dass die Wirkung einer normalen Fewa-Waschflotte, die 0,5 g Fewa-Fett oder 1,25 g 40%iges Fewa-Pulver pro Liter enthält, mit etwa 2 g reinem C_8 -Sulfonimid erreicht wird. Diese Versuche wurden sowohl in Rodleben wie auch in Chemnitz und mit übereinstimmendem Ergebnis durchgeführt. Der Schaum der C_8 -Imidflotte war in allen Fällen bei den verschiedensten Materialien ganz erheblich besser als in Fewa-Waschlaugen. Insbesondere konnte immer wieder beobachtet werden, dass die volle Schaumfähigkeit des Imids auch am Schluss des Waschprozesses noch erhalten war, während die Fewa-Flotte praktisch nicht mehr schäumte, sobald stark verschmutztes Waschgut darin gereinigt war. Es wurden nunmehr Mischungen von reinem Dodecyl-natrium-sulfat als typischem Vertreter der Fettalkoholsulfonate und dem C_8 -Imid vorgenommen, um zu kontrollieren, ob es möglich ist, durch Zusatz des C_8 -Imids beispielsweise zu Fewa-Flotten, deren Schaumvermögen und Schaumbeständigkeit zu verbessern. Die Versuche hatten überraschenderweise einen vollen Erfolg; denn schon bei Ersatz von 10 % des reinen Fewa-Körpers durch das C_8 -Derivat konnte die Schaumbeständigkeit sehr deutlich

lich erhöht werden. Es liegt hier wohl erstmalig ein Fall vor dass zwei schäumende Substanzen miteinander gemischt werden können, ohne sich gegenseitig in ihrem Schaumvermögen zu stören und dass der besser schäumende Körper das Schaumgerüst der Mischung stabilisiert. Es ist daher geplant, umgehend Kontrollversuche mit Seife durchzuführen, da auch bei Seifenwäsche sehr oft der Wunsch vorliegt, das Schaumvermögen und vor allem die Schaumbeständigkeit zu verbessern.

Man hat es also bei den Sulfonimiden mit einer neuartigen Gruppe von Waschmitteln zu tun, die interessanterweise ihr Optimum in Bezug auf kapillaraktive Eigenschaften bei C_8 erreichen. Bisher galt allgemein die Ansicht, dass Alkyl-Ketten im Bereich von C_6 - C_{10} in Form der entsprechenden Seifen, Sulfonate oder Äther-carbonsäuren keine Waschmittel, sondern höchstens Netzmittel sind, es sei denn, man verwendet zum Waschen 5 oder sogar mehr als 10 g aktiver Substanz pro Liter, was natürlich praktisch nicht in Betracht kommt. Ferner hatte sich die Meinung ausgebildet, dass gute Netzmittel immer dann zu erwarten sind, wenn die wasserlöslichmachende Gruppe in der Mitte des Moleküls steht und die aliphatische Kette verzweigt ist, wie z.B. beim Secal-Sulfonat vom Typ:

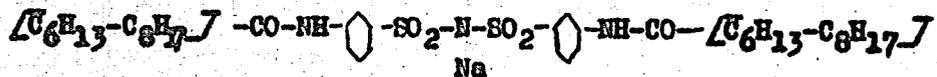


Es ist also recht merkwürdig, dass die neuen Sulfonimide mit Fettketten C_8 so gute Wasch- und Schaumeigenschaften zeigen, während entgegen allen Erwartungen das Netzvermögen nur mittelmässig ist.

Der C_{10} er Stoff ist nur noch mässig wasserlöslich, er besitzt einen äusserst dichten, hohen und beständigen Schaum, dessen Halbwertszeit bei 0,08 g pro Liter bei etwa 90 Minuten liegt, im Vergleich zu Lorolsulfonat, das nur 10 Minuten besitzt. Das Waschvermögen fällt im Vergleich zu C_8 er Stoff erheblich ab. Trotz seiner Beständigkeit ist der Schaum des C_{10} er Körpers ganz im Gegensatz zum C_8 er äusserst elektrolytempfindlich;

geringste Mengen Glaubersalz oder Soda genügen, um das ganze Schaumgebäude zum Einsturz zu bringen. Man ist also bereits bei C₁₀ über den eigentlichen Waschmittelbereich hinaus.

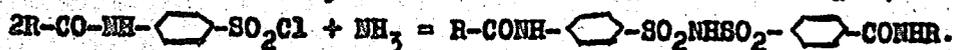
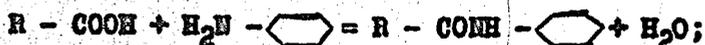
Das Sulfonimid aus der Laurinsäure, also C₁₂, wirkt wie ein Indikator aus Elektrolyt, das heisst, dass geringste Mengen Soda oder Glaubersalz genügen, um sein Schaumvermögen völlig zu vernichten. Dies eröffnet interessante Aussichten im Hinblick auf neue Schaumverhütungsmittel. Das Waschvermögen ist gleich null, dagegen sind hier wohl interessante Avivageeffekte auf Kunstseide zu erwarten, die man in der Sulfonatreihe im allgemeinen nur bei C₁₈ erreicht. Die Sulfonimide der Fettsäuren C₁₄ und höher sind zwar dargestellt, aber noch nicht genauer untersucht. Grenzflächenaktivitätsmessungen lassen vermuten, dass man bei den neuen Stoffen noch wertvolle Emulgiermittel mit besonderer Wirkung erwarten darf. Eine Überschlagsrechnung für das C₇-C₉er Sulfonimid von der Formel:



ergibt, dass es nicht teurer kommt als das Igepon T, welches ja immerhin ein wirtschaftlich recht beachtliches Produkt vorstellt.

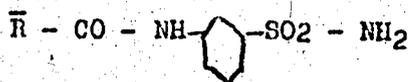
Noch viel wirtschaftlicher lässt sich der Aufbauprozess für Sulfonimide folgendermassen gestalten:

Die Vorlaufsäure C₇-C₉ wird mit Hilfe von Anilin, also einem bekannten und billigen Grossprodukt, in das Anilid durch Erhitzen übergeführt, bis kein Wasser mehr übergeht; auf das Anilid lässt man bei ca. 10° Chlorsulfonsäure einwirken, wodurch sich das Sulfochlorid bildet; dieses wird in üblicher Weise mit Ammoniakwasser in das Sulfonimid übergeführt. Diese Reaktionen vollziehen sich nach folgenden Gleichungen:



Nach diesem Verfahren gelangt man zum Para-Sulfonimid; es scheint keine Schwierigkeiten zu bieten. Waschtechnisch sind die Para-sulfonimide noch nicht untersucht. In fabrikatorischer Beziehung ist noch darauf hinzuweisen, dass man zur Herstellung der neuen Sulfonimide keine Hochdruckhydrierung und überhaupt keine Druckreaktionen benötigt; man geht ja, ähnlich wie beim Igepon T, unmittelbar von den freien Fettsäuren aus, nur eben mit dem Unterschied, dass bei den Sulfonimiden erstmalig der Fall vorliegt, dass zum Aufbau hochwertiger Waschmittel keine eigentlichen Fettsäuren gebraucht werden, sondern die niedrig-molekularen Fettsäuren vom Wittener-Vorlaufsaure-Typ und nur diese eingesetzt werden können. In den Sulfonimiden aus Vorlaufsauren liegt offenbar eine besonders glücklich getroffene Kombination im Verhältnis der lipophilen Anteile des Moleküls zum hydrophilen Anteil vor, während bei den Fettalkoholsulfonaten der hydrophile Teil; also die Schwefelsäure-estergruppe stark vorherrscht. Herr Dr. Bertsch bezeichnete daher auch ganz richtig die Fettalkoholsulfonate als „organisch substituiertes Glaubersalz“. Mit diesen Lösungszuständen hängt wohl auch das nicht allzuhohe Schmutztragevermögen der Sulfonatlagen zusammen; einige orientierende Vorversuche scheinen bei dem Sulfonimid mit C₈er Resten darauf hinzudeuten, dass das Schmutztragevermögen der sodaalkalischen Lösung dem der Seife entspricht. Die laboratoriumsmässige Durcharbeitung der Sulfonimide für Kochwaschmittelzwecke konnte bis jetzt noch nicht durchgeführt werden.

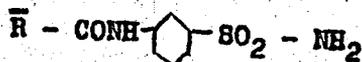
Allgemein ist zu den Sulfonimiden noch zu sagen, dass hier Stoffe vorzuliegen scheinen, die genügend leicht zugänglich sind, die Vorteile der Sulfonate, wie hohes Schaumvermögen und Schaumbeständigkeit, in gesteigertem Masse besitzen und im Gegensatz zur Seife praktisch kalkbeständig sind. Es lag nun nahe, anstelle der Sulfonimide auch die entsprechenden Sulfonamide in den Kreis der Untersuchungen einzubeziehen, also z.B. Verbindungen von der Formel:



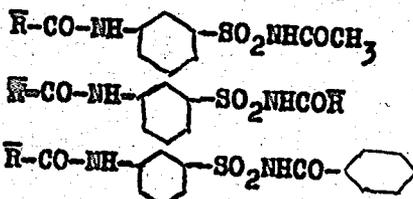
aufzubauen.

Diese bilden am Sulfonamid-Stickstoff ebenfalls Natriumsalze; diese sind jedoch in Wasser relativ wenig löslich und stark hydrolytisch gespalten, sodass die Lösungen alkalisch reagieren. Die genaueren Untersuchungen der Sulfonamid-Gruppe in Waschmitteln werden noch vorgenommen.

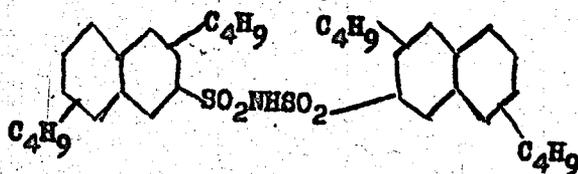
In Sulfonamiden der Formel:



kann man einen Amidwasserstoff auch glatt durch Carbonsäurereste ersetzen, wodurch Verbindungen wie z.B.



erhalten wurden. Welche waschtechnischen Eigenschaften diesen Sulfon-carbon-imiden zukommen, kann heute noch nicht gesagt werden. Jedenfalls eröffnen sich hier zahlreiche, zum Teil auch wirtschaftlich interessante Kombinations- und Ausbaumöglichkeiten. Das Gebiet ist so umfangreich, dass heute noch nicht bestimmt gesagt werden kann, ob schon die beste und billigste Kombination gefunden ist. Man kann dabei z.B. an die Sulfimide denken, welche sich vom Nekal ableiten, z.B.



Nekal als solches ist ja nur ein mässig schäumendes Netzmittel; vielleicht verleiht die Sulfimidgruppe auch hier Waschwirkung. Da z.B. durch das Mepasin-Verfahren auch die aliphatischen Sulfchloride jetzt leicht zugänglich sind müssen natürlich auch diese zum Aufbau von Sulfonimiden bzw. Sulfoncarbonimiden herangezogen werden.

Erwähnenswert ist noch, dass bereits im Jahre 1912 ein Dr. Buckel ein deutsches Reichspatent (281 363) erhalten hat, nach welchem man sehr glatt fettsäuresubstituierte Benzolsulfonamide erhält,

wenn man Benzolsulfonamid mit den Chloriden der höheren Fettsäuren erhitzt. Die Natriumsalze dieser Verbindungen sind zu schwer löslich und besitzen infolgedessen für Kaltwaschmittelzwecke als solche kein grosses Interesse. Da aber auch derartige Verbindungen sehr leicht zugänglich sind, wird z.Zt. gearbeitet über die Einführung von Substituenten in den aromatischen Rest, um ^{zu} besser löslichen Waschmitteln zu gelangen.

Diskussion:

Auf eine Anfrage von Dr. Bertsch über die Beständigkeit der Carbonamidgruppe gegen verseifende Mittel weist Dr. Hentrich darauf hin, dass die neuen Verbindungen praktisch stabil gegen alle verseifenden Einflüsse sind.

Dir. Funck regt an, die gesamte Vorlauffettsäurefraktion C₄-C₉ in den Kreis der Untersuchungen einzubeziehen.

Dr. Blaser weist in diesem Zusammenhang nochmals auf die Wichtigkeit der Verwertung der Wittener Nebenprodukte innerhalb der Henkel-Gruppe hin. Sowohl für die wasserlöslichen Säuren als auch für die Vorlauffettsäuren sind bisher keine genügenden Verwendungszwecke gefunden worden. Er bittet ferner, bei den Arbeiten auf Netzmittel zu achten, die für das P₃-Gebiet infrage kommen. In Versuchen haben sich Netzmittel aus Erdölprodukten z.B. das Netzmittel aus SHELL-Korrosionsschutzöl für die Metallreinigung hervorragend bewährt.

2.) 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. (Vergl. Diskussionsbemerkungen).

3.) Arbeiten des Wissenschaftlichen Laboratoriums Chemnitz.
Referent: Dr. Burgdorf.

A. - Das Verhalten aliphatischer Aldehyde bei der Bestimmung der Kennzahlen.

Bei der Bestimmung der Kennzahlen aliphatischer Aldehyde ergeben sich Schwierigkeiten sowohl bei der Bestimmung der Verseifungszahl, als auch bei der Bestimmung der Hydroxylzahl. Unter den Bedingungen, die bei der Bestimmung der Verseifungszahl angewendet werden, verbrauchen die Aldehyde Alkali, wodurch eine Verseifungszahl vorgetäuscht wird. Die Aldehyde sind ferner acetylierbar und können je nach den Reaktionsbedingungen eine mehr oder weniger hohe Hydroxylzahl ergeben. Infolgedessen sind die Verseifungs- und Hydroxylzahlen, die in carbonylhaltigen Produkten gefunden werden, mit Vorsicht zu bewerten.

B. - Die Einwirkung von Schwefelsäure auf höhermolekulare normale primäre Alkohole.

In der 4. Sitzung des Wissenschaftlichen Beirats wurde darüber berichtet, dass im Verlaufe systematischer Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf höhermolekulare normale primäre Alkohole die Bedingungen ermittelt werden konnten, unter denen reiner Laurinalkohol praktisch quantitativ in den sauren Schwefelsäureester übergeführt werden kann. Die Versuche wurden auf weitere Glieder der homologen Reihe ausgedehnt, wobei folgendes festgestellt wurde:

In allen Fällen liegt das Reaktionsgleichgewicht bei tiefen Temperaturen günstiger als bei höheren, d.h. die rückläufige Reaktion (Hydrolyse) wird durch Temperatursteigerung im höheren Maße beschleunigt als die Esterbildung. Das Temperaturoptimum, bei dem praktisch vollständige Sulfonierung oder wenigstens ein sehr hoher Sulfonierungsgrad erreicht wird, ist abhängig von der Kettenlänge des eingesetzten Alkohols. Es liegt bei den höhermolekularen Alkoholen höher als bei den niedermolekularen. Bei Octylalkohol ist es nötig, erheblich unter dem Nullpunkt liegende Temperaturen anzuwenden. Es erscheint infolgedessen

ausgeschlossen, Fettalkoholgemische, die eine grössere Anzahl von Homologen enthalten, unter erträglichen Temperatur- und Zeitbedingungen zu vollständiger Umsetzung zu bringen.

Für Gemische der für den Waschprozess wichtigen Alkohole besteht aberaussicht, ein brauchbares Verfahren zu ermitteln. Es ist noch zu klären, ob der C₁₀-Alkohol in derartigen Gemischen wird verbleiben dürfen oder nicht. Die einzuhaltenden Reaktionsbedingungen werden voraussichtlich folgende sein:

Etwa 80 Gewichtsprozent Schwefelsäure,
Temperatur zwischen 0 und 10° C,
Dauer etwa 8 Stunden.

Nach Festlegung der Bedingungen wird zu prüfen sein, ob ein derartiges, immerhin langwieriges Verfahren technisch befriedigend durchgeführt werden kann. Es wird sich auch erweisen müssen, wie weit Sulfonate mit höchsten Sulfonierungsgraden für die verschiedenen Anwendungszwecke wirklich erwünscht sind. Für Produkte, die in Pulverform hergestellt werden sollen, erscheint ein solches Verfahren auf alle Fälle wertvoll, da die Zerstäubungsverluste infolge des hohen Sulfonierungsgrades zurückgehen werden.

Im Schlusswort dankte Dr. Hugo Henkel den Vortragenden für ihre ausführlichen Berichte und drückte seine Befriedigung darüber aus, dass auf den für die Firma wesentlichen Gebieten intensiv gearbeitet wird.

Die nächste Sitzung soll am Freitag, dem 15. November 1940 in Rodleben stattfinden.