

/Ba.

Düsseldorf, den 20. Januar 1941

Verteilung:

1. Exemplar
Kuratorium:

Firma HENKEL:
Herren Werner Lüps
Dr. Jost Henkel
Dir. Funck
Dir. Pfaff

2. Exemplar
Wissenschaftl. Beirat:

Firma HENKEL:
Herren Dr. Hugo Henkel
Dr. Manchot
Dir. Dr. Riehl
Dr. Blaser
Dr. Raecke

3. Exemplar
Kuratorium:
Wissenschaftl. Beirat

Firma BÖHME:
Herr Dir. Feldrappe
Herren Dir. Dr. Bertsch
Dr. Kling
Dr. Burgdorf

4. Exemplar

Firma DEHYDAG:
Herren Dir. Dr. Hentrich (F.L.)
Dir. Dr. Jung
Dr. Lütgert.

Wissenschaftlicher Beirat:

Bericht Nr. 6.

Sitzung am 15. November 1940 in Rodleben.

Anwesende Herren:

Dr. Hugo Henkel
Dr. Manchot
Dir. Funck
Dir. Dr. Bertsch
Dir. Dr. Riehl
Dir. Dr. Hentrich
Dir. Feldrappe
Dir. Dr. Jung
Dr. Kling
Dr. Blaser
Dr. Raecke
Dr. Burgdorf
Dr. Lütgert
Dr. Gündel

Tagesordnung.

A. Vormittags-Sitzung.

- 1.) Stand der gesamten Arbeiten des Forschungslaboratoriums.
Referat über z.Zt. besonders wichtige Arbeiten.
Geplante neue Arbeiten.
Referent: Dr. Hentrich.
- 2.) Arbeiten des Wissenschaftlichen Laboratoriums Chemnitz.
Referent: Dr. Burgdorf.
- 3.) Arbeiten der Abteilung 51 Düsseldorf.
Referent: Dr. Blaser.

B. Nachmittags-Sitzung.

- 4.) Hochveredlung von Textilien unter besonderer Berücksichtigung der Hydrophobierung.
Referent: Dr. Gütte.
- 5.) Bearbeitung und Anwendung der kontinuierlichen Hydrierung in Rodleben.
Referent: Dr. Rittmeister.
- 6.) Aufgaben und Ziele der kosmetischen Chemie.
Referent: Dr. Giloy.

- 1.) Stand der gesamten Arbeiten des Forschungslaboratoriums.
Referat über z.Zt. besonders wichtige Arbeiten.
Referent: Dr. Hentrich.

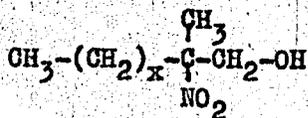
a) Nitrierung von Paraffinen.

Dr. Hentrich berichtet zum 1. mal eingehend über die inzwischen gut fortgeschrittenen Arbeiten bezüglich der Nitrierung von Paraffinen. Die in der Literatur verzeichneten Versuche ähnlicher Richtung enthalten keine ermutigenden Ergebnisse und umso überraschender war die Feststellung, daß es in relativ einfacher Weise möglich ist, Paraffine mit höherem Mol.Gew. zu nitrieren, wobei, wie eindeutig festgestellt werden konnte, die Nitro-Gruppe vorwiegend das 2-Kohlenstoffatom besetzt. Der Beweis ergab sich dadurch, daß das bei der Nitrierung von Octan erhaltene Nitrooctan nach der Reduktion zum Oxim durch Spaltung in guter Ausbeute in das bekannte Methyl-hexyl-keton übergeführt werden konnte. Aus den Befunden ergab sich bald, daß bei der Nitrierung von Kohlenwasserstoffen wesentlich klarere Verhältnisse vorliegen, als bei der Chlorierung. Die Hauptschwierigkeit bei der Nitrierung von Paraffinen, an der die meisten Vorbearbeiter dieser Reaktion gescheitert sind, liegt in der gegenseitigen Unlöslichkeit von Kohlenwasserstoff und Salpetersäure, gleichgültig welcher Konzentration und ferner darin, daß die gebildeten Nitro-Verbindungen in der Säure mehr oder weniger löslich sind, sodaß die Nitrierung leicht weiter geht. Für eine glatte Bildung von Mono-nitro-paraffin ist daher zwei Forderungen Rechnung zu tragen:

- 1.) Es muß eine möglichst innige Berührung zwischen Paraffin und Nitriersäure erreicht und
 - 2.) muß eine weitere Einwirkung von Nitriersäure auf bereits gebildetes Nitroparaffin nach Möglichkeit vermieden werden.
- Nach zahlreichen Versuchen wurde eine im einzelnen genauer erläuterte Apparatur entwickelt. Das Prinzip beruht darauf, daß die Salpetersäure dampfförmig in größtmöglicher Verteilung in den auf Reaktionstemperatur vorgewärmten Kohlenwasserstoff eingeleitet wird. Bei dieser Arbeitsweise werden vorwiegend

Nitroparaffine gebildet, während nur geringe Mengen von Fettsäuren entstehen. Die Reaktionstemperatur ist durch den Siedepunkt der Salpetersäure, der für 70%ige Säure bei 121° liegt und durch die Zersetzungstemperatur der Nitroparaffine, die etwa bei 190° liegt, begrenzt. Bei der Untersuchung der Nitroparaffine, speziell im Fall des Nitrododekans wurde festgestellt, daß neben den in überwiegender Menge entstehenden sekundären 2-Nitroparaffinen in geringem Umfange auch primäre 1-Nitroparaffine entstehen. Eine Trennung der beiden ist über die Nitrole, bzw. Pseudonitrole leicht durchzuführen und zeigte, daß der Gehalt an primären Nitroparaffinen größenordnungsmäßig etwa 5-10 % der gebildeten Nitroparaffine ausmacht. Tertiäre Mono-nitroparaffine können bei der Nitrierung linearer Kohlenwasserstoffe nicht entstehen. Bei der Nitrierung technischer Paraffingemische aus Fischer-Tropsch-Dieselöl wurde jedoch in geringem Umfange die Bildung der tertiären Mono-nitro-Körper festgestellt, ein Zeichen, daß in diesen Dieselölen Kettenverzweigungen vorhanden sein müssen. Die tertiären Nitroverbindungen bleiben bei der Aufarbeitung mit Alkalilauge in der Neutralfraktion, wodurch in überaus glücklicher Weise die verzweigten und für die Waschwirkung weniger günstigen Anteile des Paraffingemisches automatisch abgesondert werden. Über die Stellung der Nitro-Gruppen in den Di- und Polynitroparaffinfraktionen lassen die bis jetzt vorliegenden Arbeiten noch keine eindeutigen Rückschlüsse zu. Die Einwirkung der Salpetersäure auf die höheren Paraffinkohlenwasserstoffe verläuft durchaus gemäßigt. Explosionen, bzw. explosionsartig heftige Reaktionen wurden in keinem Falle, auch nicht bei Anwendung 100%iger Salpetersäure beobachtet. Die Reaktion verläuft unter den angewandten Bedingungen schwach exotherm. Bei geeigneter Einstellung der Zutropfgeschwindigkeit läßt sich die äußere Beheizung des Reaktionsgefäßes abstellen. Die in der Laboratoriumsapparatur gewonnenen Erfahrungen lassen keine Schwierigkeiten erkennen, deren Bewältigung beim Arbeiten mit größeren Einheiten unmöglich erscheint. Eine Untersuchung der aus dem Reaktionsgefäß entweichenden Abgase zeigte, daß diese zu 60 % aus NO , zu 10 % aus N_2O , zu 20 % aus N_2 und zu 10 % aus CO_2

bestehen. Dies ist insofern erfreulich, da sich NO bekanntlich leicht wieder in Salpetersäure zurückverwandeln läßt. NO₂ tritt in den Abgasen nicht auf. Die Bilanz der Nitrierung, in Bezug auf die angewandte Salpetersäure ergab, daß 60 % der Salpetersäure zur Bildung von Nitroparaffin verbraucht wird, während die restlichen 40 % zerstört und in Abgasen wiedergewonnen werden. Unter Berücksichtigung der aus den Abgasen wiedergewinnbaren Anteile an Salpetersäure beträgt die Ausbeute bei der Paraffinnitrierung etwa 80-84 %. Die Aufarbeitung der Nitrierungsprodukte erfolgte stets durch eine Alkalibehandlung, wobei das unangegriffene Ausgangsmaterial und die tertiären Nitroverbindungen entfernt werden. Aus der dunkel gefärbten alkalischen Lösung werden die Nitroverbindungen durch Einleiten von Kohlensäure abgeschieden und durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Es sind dann farblose bis schwach gelbe Öle, die einen typisch fettigen, und zugleich bittermandelölartigen Geruch besitzen. Nach dem geschilderten Verfahren wurden zunächst aus definierten Kohlenwasserstoffen wie Oktan, Dodekan, Hexadekan und Oktadekan Mononitroprodukte hergestellt und im Anschluß daran eine Reihe von Dieselölfraktionen verarbeitet. Bei Verarbeitung von 200 g Dieselöl wurden 126 g alkalilösliches Nitroparaffin erhalten. Die Alkalisalze der Nitroparaffine besitzen ausgesprochenen Seifencharakter. Praktisch sind sie jedoch ohne Bedeutung, da sie sich nur unter starker Hydrolyse in Wasser lösen und bereits durch die Kohlensäure der Luft zerlegt werden. Aus diesem Grunde wurde die Untersuchung sofort auf die Reaktionsprodukte ausgedehnt, die durch Umsetzung der Nitroparaffine mit Formaldehyd in bekannter Weise erhalten werden. Da es sich bei den Nitroparaffinen hauptsächlich um sekundäre Nitroparaffine handelt, ist nur noch ein durch die Nitro-Gruppe aktiviertes Wasserstoffatom vorhanden, sodaß nur ein Molekül Formaldehyd in Reaktion treten kann und in der Hauptsache Verbindungen von dem nachstehend formulierten Typ entstehen:



Die Bildung dieser Formaldehydkondensationsprodukte vollzieht sich überraschend glatt und in bester Ausbeute, sodaß aus den 126 g Nitro-dieselöl, die bei den oben geschilderten Versuchen erhalten wurden, 130 g Nitroalkohol von der OH-Zahl 175-190 entstanden. Diese neuen Nitroalkohole lassen sich leicht sulfonieren, wobei es sich nicht als erforderlich erwies, sie vorher durch Destillation zu reinigen. Inwieweit sich derartige Sulfonate zu Pulvern verarbeiten lassen, bedarf noch der Prüfung.

Über die Eigenschaften der neuen Nitroalkoholsulfonate ist zu sagen, daß sie durchweg leichter löslich sind als die vergleichbaren normalen Fettalkoholsulfonate; so ist beispielsweise das C₁₉-Produkt in einer Konzentration von 10 g/l noch recht gut löslich. Dementsprechend liegt auch das Optimum der Kettenlänge für Wollwäsche, das bei normalen Fettalkoholsulfonaten bei C₁₄ liegt, etwas höher. Es ist wahrscheinlich, daß man daher zur Erreichung einer optimalen Waschwirkung bei den Nitroalkoholsulfonaten von einem Dieselöl etwas höherer Siedegrenzen ausgehen muß. Das Netzvermögen der neuen Sulfonate ist ausgezeichnet, während die Schaumbeständigkeit diejenige der Fettalkoholsulfonate nicht ganz erreicht. In seiner Zusammenfassung bringt Dr. Hentrich zum Ausdruck, daß hier neue Produkte gefunden wurden, die in ihren Gesamteigenschaften den Fettalkoholsulfonaten schon recht nahe kommen und gegenüber Mesapon einen deutlichen Fortschritt bedeuten. Das Gebiet wird intensiv weiterbearbeitet.

In der anschließenden Aussprache betont Dr. Bertsch, daß man versuchen solle, die Nitro-Gruppe, nachdem sie ihre Aufgabe erfüllt hat, aus dem Molekül zu entfernen, da diese seiner Ansicht nach für Waschmittel eine Art fremde Gruppe darstellt. Dir. Funck erhält auf seine Frage von Dr. Hentrich die Auskunft, daß es sich bei nitrierten Dieselölen stets um olefinfreie Fraktionen gehandelt hat. Im weiteren Gespräch kommt die allgemeine Ansicht zum Ausdruck, daß, sofern sich aus den neuen Nitroalkoholen beständige und nichthygroskopische Pulver

herstellen lassen, die neuen Waschmittel einen Vergleich mit Mersol durchaus standhalten. Die Frage der Hygroskopizität der Krause-Pulver soll schnellstens geprüft werden. Dr. Hentrich erinnert, daß derartige Nitrokörper auch für eine Reihe anderer Verwendungszwecke interessant sein können. Es ist möglich, daß derartige Nitroparaffine die Zündwilligkeit von Dieselölen erhöhen. Auch die Verwendung als Weichmacher soll geprüft werden. Dr. Raecke hält die auf entsprechende Weise herstellbaren Di-nitroparaffine für interessante Stoffe, da sie bei der Reduktion wertvolle Diamine für die Nylon-synthese ergeben könnten. Die allgemein zum Ausdruck kommende Ansicht geht dahin, daß es sich um eine neuartige und für uns überaus interessante Synthese handelt, die offensichtlich mehr Beachtung verdient, als die bisher studierte Chlorierungsreaktion. Dr. Bertsch hält die Gewinnung von Fettsäure aus den Nitroparaffinen angesichts des relativ einheitlichen Reaktionsverlaufes für eine Möglichkeit, die nicht übersehen werden soll. Diese Frage soll zu gegebener Zeit in Düsseldorf näher untersucht werden.

b) Chlorparaffine als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Waschmitteln.

Bei der Fortsetzung der Arbeiten zur Herstellung von Waschmitteln aus Chlorparaffinen wurde bezüglich der Paraffinchlorierung selbst kein Fortschritt erzielt. Bei Aufwendung von 1,8-2 Molekülen Chlor werden in keinem Fall mehr als 40 % Monochlorparaffin erhalten, eine Tatsache, die nunmehr als feststehend hingenommen werden muß. Mit derartig gechlorten Dieselölen wurden folgende Umwandlungen vorgenommen:

- 1.) Überführung in die Olefine und deren Sulfierung.
- 2.) Umsetzung der Chlorparaffine mit Natriumsulfit.
- 3.) Umsetzung der Chlorparaffine mit Natriumdisulfid und Oxydation der Disulfide zu Paraffinsulfosäuren mit Hilfe von Chlor und Wasser.
- 4.) Überführung der Chlorparaffine in die Olefine, Oxosynthese und Sulfierung der erhaltenen primären Alkohole.

In dem Zusammenhang wurde weiter untersucht

- 5.) Einwirkung von schwefliger Säure und Chlor gleichzeitig auf Dieselöl, dann die thermische Abspaltung von schwefliger Säure und Salzsäure, zwecks Überführung in Olefine und zum Schluß Oxosynthese mit nachfolgender Sulfonierung.

Bei der Untersuchung der Endprodukte dieser Synthesen hat sich herausgestellt, daß in keinem Fall die hochwertigen Gesamteigenschaften der Fettalkoholsulfonate erzielt werden. Die Produkte erreichen in ihrer Waschwirkung etwa die des Mesapons, d.h. auch hier sind Mengen von 2-4 g/l erforderlich. Auch bezüglich des Schaumvermögens sind sie nicht besser. Diese Befunde haben zu der Auffassung geführt, daß es nicht viel Sinn hat, das Gebiet in dem bisherigen Umfang weiterzubearbeiten, denn die Herstellung der Waschmittel erfordert einen wesentlich größeren chemischen Aufwand wie Chlorierung, Olefinierung, Oxosynthese und Sulfierung, der durch die Güte des Endproduktes nicht gerechtfertigt ist. Dr. Hentrich beabsichtigt daher, dieses Arbeitsgebiet wesentlich einzuschränken. Es lohne allenfalls noch

- 1.) die direkte Sulfierung von Olefinen aus Chlorparaffinen, sowie
- 2.) die Umsetzung der gechlorten Dieselöle mit Natriumdisulfid und nachfolgende Oxydation mit Chlor in Gegenwart von Wasser weiter zu führen.

Das Endprodukt der zuletzt genannten Synthese (Ka 256) erwies sich von allen ähnlicher Art noch als das Beste. Insbesondere hat sich durch übereinstimmende Untersuchungsbefunde sowohl in Rodleben als auch in Chemnitz ergeben, daß Mischungen von Fewa und Ka 256 innerhalb der Fehlergrenzen genau das gleiche Waschvermögen aufweisen wie unverschnittenes Fewa. Dies ist auch noch dann der Fall, wenn 50 % Fewa durch K 256 ersetzt sind. Haltbare Krause-Pulver aus Mischungen dieser Art lassen sich leicht herstellen. Die Herstellung von K 295 ist im Laboratorium soweit ausgearbeitet, daß die Durchführung größerer Ansätze im T.R.W. keine Schwierigkeiten

bereiten würde. Bis jetzt konnten größere Versuche noch nicht gemacht werden, da die hierfür erforderlichen größeren Mengen (500 kg) Dieselöl der Ruhrchemie nicht zur Verfügung standen. Ein entsprechendes K 295 aus einem Dieselöl von Krupp lieferte übrigens ein erheblich schlechteres Waschmittel.

In der anschließenden Aussprache bringt Dr. Bertsch zum Ausdruck, daß die Überführung von monogechlorten Dieselölen in entsprechende Sulfonsäuren wenig interessant sein dürfte und pflichtet der Ansicht von Dr. Hentrich bei, daß es wenig Zweck hat, noch Arbeit in Produkte zu stecken, die nicht mehr können als Mesapon. Das Studium der direkten Herstellung von Olefinen ist nach Ansicht von Dr. Bertsch vorranglicher. Dr. Hentrich bemerkt in dem Zusammenhang, daß Arbeiten mit diesem Ziel im Laboratorium von Dr. Rittmeister bereits im Gange sind. In der anschließenden Unterhaltung über die Beurteilung des Mesapons erwähnt Dir. Feldrappe, daß die Schaumwirkung, die für die allgemeine Beurteilung von großem Ausschlag ist, teilweise sogar besser sei als bei den Fettalkoholsulfonaten. Dr. Hentrich hält eine Nachprüfung für ratsam, ob das Schaumvermögen von Mesapon nicht noch verbessert werden könne durch einen Zusatz von Nofatin, ähnlich wie dies bei dem Fettalkoholsulfonat-Schaum der Fall ist. Gegebenenfalls könnte ein derartiger Effekt für die Verwendung von Mesapon im Frieden wichtig sein. Auf Anfrage von Dir. Feldrappe erläutert Dr. Hentrich, seinen späteren Ausführungen vorgreifend, daß es sich bei Nofatin nach unseren heutigen Ansichten um einen Stoff handelt, der nicht als Alleinwaschmittel gedacht ist, sondern als Schaumverbesserungsmittel für Fettalkoholsulfonate. Abschließend wird allseitig die Ansicht gut geheissen, daß die Weiterbearbeitung der Herstellung von mesaponähnlichen Produkten keinen Zweck hat, insbesondere deshalb, da wir interessierenden Falles Mesapon herstellen dürfen.

c) Krackversuche zur Herstellung von Olefinen.

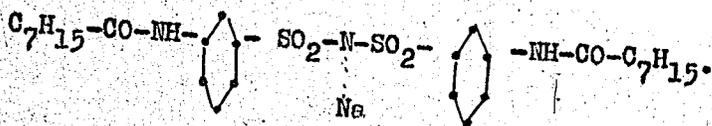
Ein größerer Arbeitsaufwand wurde dem Studium des Krackprozesses gewidmet mit dem Ziel, die optimalen Bedingungen auffindig zu machen, unter welchen sich durch Krackung aus höheren Paraffinkohlenwasserstoffen, insbesondere aus Gatsch und Hartparaffin olefinreiche Produkte herstellen lassen. Den Arbeiten wurden die Angaben des F.P. 812 748 der Bataafschen Petroleum Maatschappij zugrunde gelegt, denen zufolge aus Petroleumparaffinen Kohlenwasserstoffe mit einem hohen Gehalt an Olefinen durch Krackung erhältlich sind, wenn das Petroleumparaffin in Dampfform und in Gegenwart von Wasserdampf der üblichen Kracktemperatur von 500 - 600° ausgesetzt wird, aber im Gegensatz zu den üblichen Verfahren die Einwirkungszeit zeitlich exakt begrenzt und das Krackgut unmittelbar anschließend scharf gekühlt wird. Es handelt sich hierbei um eine Krackung in der Dampfphase, für die eine Spezialapparatur im Versuchsraum des Forschungslaboratoriums aufgestellt wurde. Sie besteht im wesentlichen aus einem elektrisch beheizbaren Stahlrohr mit elektrischer Temperaturmessung, welches für einen Durchsatz von 1/2 - 1 kg Paraffingatsch pro Stunde bei einer Einwirkungsdauer von 5 Sek. berechnet war, einem Verdampfer, sowie einem beheizbaren Behälter zur Entnebelung, bzw. Abscheidung mitgerissener Flüssigkeit. Der gleichmäßige Zulauf von geschmolzenem Paraffin wird durch eine regelbare Zuflugdruockpumpe besorgt. Bei der Dosierung des Dampfes stellten sich alsbald Schwierigkeiten heraus, sodaß dazu übergegangen wurde, durch eine 2. Vollbrechtpumpe Wasser direkt in den Verdampfer einzudrücken. Im Laufe der Versuche stellten sich noch eine Reihe weiterer Mängel heraus; insbesondere war die Temperaturkonstanz und die gewünschte Höchsttemperatur im Reaktionsrohr nicht gleichmäßig zu halten. Die Anlage befindet sich zur Behebung ihrer Fehler zur Zeit im Umbau. Bei den Krackversuchen mußte aus apparativen Gründen die Durchsatzgeschwindigkeit kleiner gehalten werden als ursprünglich vorgesehen. Immerhin konnten die Angaben der genannten franz. Patentschrift

in beträchtlichem Umfange bestätigt werden. Bei einem Paraffin-durchsatz von 0,5 kg pro Stunde und einer Dampfmenge von 0,1 kg pro Stunde wurde bei einer Erhöhung des Druckes bis auf 8 atü und bei einer Höchsttemperatur von 580° das bisher beste Ergebnis erzielt: Aus einem Gatsch vom Siedepunkt 300-370° wurde ein Krackprodukt erhalten, das zu 50 % zwischen 140 und 302° siedet. Aus diesem Produkt wurden 15 % reiner C₉-C₁₃-Lauf mit einer Jodzahl von 175 und 25 % C₁₃-C₁₈-Lauf mit einer Jodzahl 82 entsprechend einem Olefingehalt von ca. 70 % isoliert. Der über 370° übergehende Anteil bestand hauptsächlich aus unverändertem Gatsch.

Bezüglich der Sulfierbarkeit der erhaltenen Krackfraktionen machte Dr. Hentrich folgende Mitteilung: Die Sulfierung des Gesamtlaufes der Krackprodukte in der für Olefin üblichen Weise mit Schwefelsäure von 90 % führte bei der Aufarbeitung zu großen Schwierigkeiten hinsichtlich der Abtrennung der unsulfiierten Anteile. Dagegen ließen sich die vorhin genannten Fraktionen C₉-C₁₃ und C₁₃-C₁₈ ohne weiteres verarbeiten und die unsulfiierten Anteile leicht abtrennen. Die genauere Untersuchung der Sulfonate auf ihre Waschwirkung ist noch nicht abgeschlossen. Nach den bisherigen Feststellung entsprechen sie in ihren Eigenschaften etwa den früher von uns untersuchten Shell-Sulfonaten. Die Arbeiten werden nach Beendigung der erforderlichen Umbauten an der Apparatur weiter geführt. Sobald genügend Ausgangsstoff zur Verfügung steht, sollen geeignete Einzelfraktionen dieser Krackprodukte der Oxo-Synthese unterworfen werden.

d) Waschmittel mit der Disulfonimid-natrium-Gruppe (Nofatin).

Die Arbeiten über Waschmittel im Forschungslaboratorium hatten zu neuen Produkten geführt, die als charakteristische Bestandteile die Disulfonimid-Gruppe erhalten. Als bestes Produkt dieser Reihe wurde das nachstehend formulierte erkannt und intern als Nofatin bezeichnet.



Im Zuge dieser Arbeiten wurde zunächst eine weitere Durchsichtung dieses Gebietes nach Verbindungen mit optimalem Effekt angestellt, wobei die verschiedenartigsten vom Vortragenden im einzelnen näher dargelegten chemischen Abwandlungen vorgenommen wurden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß Abwandlungen am Molekül keine Verbesserung in Bezug auf Schaum- und Waschvermögen mit sich bringen, sodaß alsbald damit begonnen wurde, die beste Herstellungsvorschrift für den Nofatin-Körper auszuarbeiten und auf die entsprechende Fraktion der Wittener Säure umzustellen.

Genau wie bei Igepon T braucht man hier die Säurechloride, deren Herstellung, sofern die Wittener Säuren als Ausgangsstoff dienten, nicht unerhebliche Schwierigkeiten bereiteten. Die Ausbeuten waren schlecht und bei dem Versuch, die Säurechloride zu destillieren, traten in beträchtlichem Umfang Zersetzungen ein. Der Grund für dieses merkwürdige Verhalten wurde darin gefunden, daß sich in Wittener Säuren noch solche mit Hydroxyl-Gruppen und Doppelbindungen befinden, sodaß es sich als unerlässlich erwies, die Säuren vor der Chlorierung erst einem entsprechenden Reinigungsprozeß zu unterwerfen. Aus zahlreichen Waschversuchen ergab sich, daß die günstigste Kettenlänge für das technische Nofatin bei $C_8 - C_{10}$ liegen wird. Weißwaschversuche mit einer Nofatin-Kettenlänge C_9 zeigten, daß ein ebenso guter Wascheffekt zu erreichen ist, wie bei Securit bei Verwendung gleicher Menge aktiver Substanz. Das unerwartet Neuartige an diesen Produkten ist der Umstand, daß sich Nofatin und Fettalkoholsulfonate im Schaum nicht nur vortragen, sondern daß die Schaumbeständigkeit der Fettalkoholsulfonate schon bei einem Zusatz von etwa 10 % sehr deutlich erhöht wird. Mit Seife besteht eine entsprechende Schaumverträglichkeit nicht.

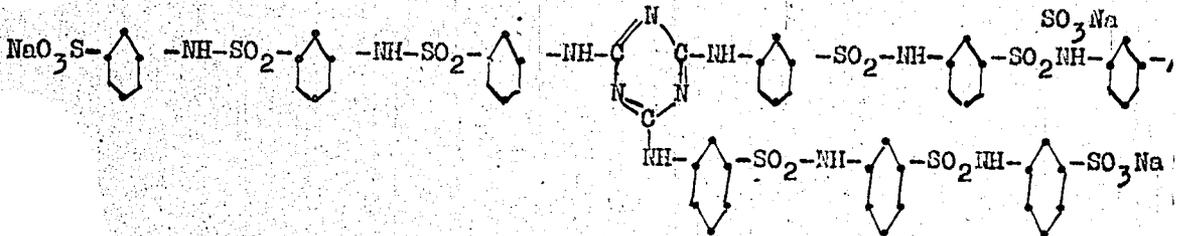
In der Aussprache antwortet Dr. Kling auf eine Frage von Dr. Hugo Henkel inwieweit die Schaumverbesserung bei Fewa ein

interessantes Problem und ob die Verwendung derartiger Nofatin-
 substanzanzen wirtschaftlich ist, daß dies naturgemäß von
 der erforderlichen Menge abhängig sei, und daß man an
 Hand größerer Muster den Effekt noch genauer studieren muß.
 An sich besitzt eine Schaumverbesserungsmöglichkeit dieser
 Art durchaus Interesse, insbesondere für später, wenn die
 bestehenden Schutzrechte einmal abgelaufen sein werden.

Bezüglich des Gehalts an Hydroxyl-Gruppen und Doppelbindungen
 in den Wittener Vorläufersäuren sagt Dr. Blaser im Rahmen des
 Möglichen Abhilfe zu, betont jedoch, daß man eine Jodzahl
 bis zu 8 wird in Kauf nehmen müssen.

e) Gerbstoffe.

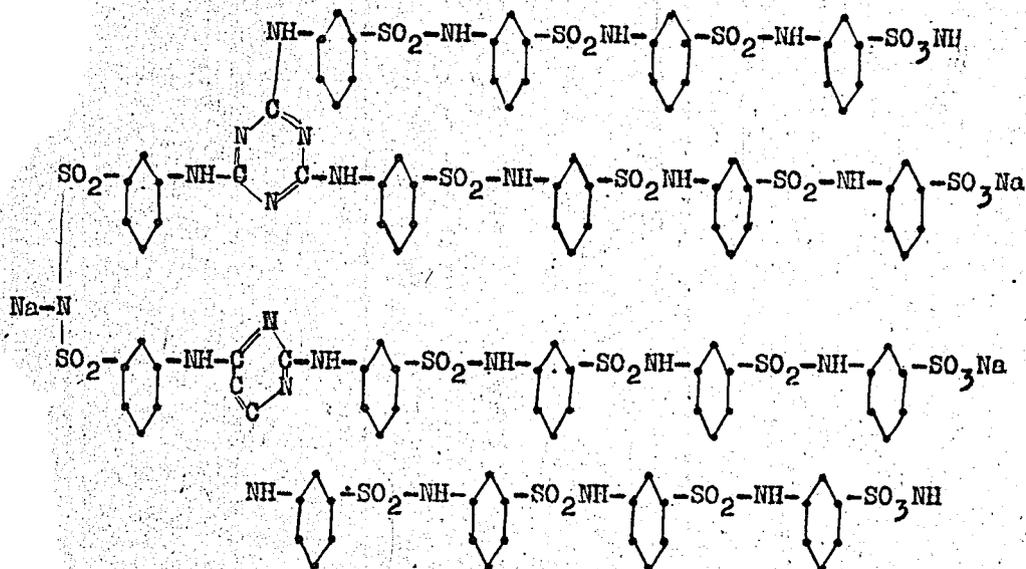
Die Arbeiten auf dem Gebiet neuer Alleingerbstoffe wurden
 intensiv fortgeführt. Von Seiten der Lederabteilung Böhme
 liegt jetzt ein abschließender Bericht über die praktischen
 Ergebnisse der bisherigen Arbeiten vor. Der Gerbstoff S 63



eignet sich als Alleingerbstoff für die Herstellung von Ober-
 leder, Feinleder usw.. Er zeichnet sich vor anderen synthe-
 tischen Produkten dadurch aus, daß das Leder eine bessere
 Fülle und einen besseren Griff erhält. Die Einführung des
 Produktes kommt erst für die Zeit nach dem Kriege in Frage.
 Nach Ansicht der Lederfachleute in Chemnitz dürften sich von
 diesem Produkt 5 bis max. 20 Motos absetzen lassen. Der auf
 Grund von Grobansätzen im TRW ermittelte Preis wird nicht
 als prohibitiv angesehen. Eine für größere Mengen ausreichen-
 de Fabrikationsanlage besteht in Rodleben noch nicht. Sie
 ist jedoch geplant und würde sich anteilmäßig auf ca.

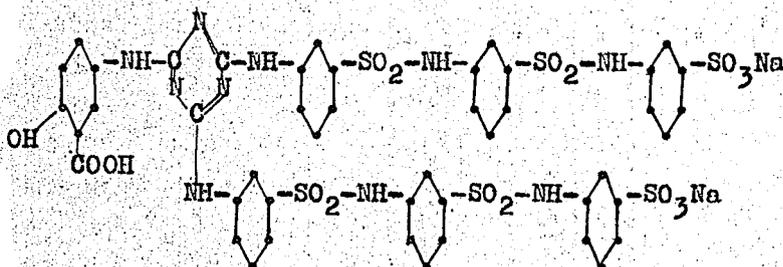
RM 100 000 belaufen, wobei zu bemerken ist, daß auch die folgenden Gerbstoffe in dieser Anlage fabriziert werden konnten.

Der Gerbstoff S 56:



wird unter Verwendung der sogenannten Nofatinbase aufgebaut. Dieser Gerbstoff verleiht hat im Gegensatz zu allen bis jetzt bekannten synthetischen Gerbstoffen eine ausgeprägt weichmachende Wirkung und gibt dem Leder eine Züchtigkeit, wie man sie bei Glacé - und chromierten Handschuhleder wünscht.

Von der Lederabteilung als sehr interessant bezeichnet wurde ferner Gerbstoff S 72 :



der wiederum für einen anderen Verwendungszweck in Betracht kommt. Er gibt Oberleder den Charakter eines kombiniert chrom-vegetabilisch gegerbten Leders, wobei der Farbton bei weitem

nicht so intensiv ist, wie bei der reinen Chromgebung. Sowohl hinsichtlich der Weichheit als auch bezüglich der Schrumpfungstemperatur ist das S 72 gegerbte Leder anderen überlegen.

Nachdem sich das Prinzip des Einbaues von Sulfamid-Gruppen so außerordentlich bewährt hat, wurde versucht, auch einen billigen Austauschgerbstoff für die Fabrikation schwerer Lederarten, wie sie in der Kriegszeit besonders benötigt werden, unter Verwendung von Sulfitcelluloseablauge herzustellen. Durch Kondensation von Sulfitablauge mit Formaldehyd und an sich wasserunlöslichen aromatischen Sulfamiden wurden auf einfache Weise wasserlösliche Kondensationsprodukte unbekannter Zusammensetzung erhalten, die eine ausgesprochen gerbende Wirkung besitzen und zur Herstellung von Sohlenleder geeignet zu sein scheinen.

Bei all diesen Gerbstoffen ist trotz der komplizierten Formeln die Herstellung meist eine überaus einfache, da sich die einzelnen Arbeitsgänge ohne Isolierung der Zwischenstufen aneinander anschließen lassen und die Umsetzung stets in wässrigem Medium vonstatten geht.

f) Verschiedene Arbeiten.

Im Hinblick auf die Bedeutung, die dem Hexamethyldiamin als Baustein der Nylonfaser in Zukunft zukommen dürfte, wurde mit der Ausarbeitung eines technisch gangbaren Verfahrens zur Herstellung dieses Diamins begonnen. Bei allen Gruppen der Zellwollindustrie besteht eine rege Nachfrage nach diesem Produkt.

Die Arbeiten über Desinfektions- und Konservierungsmittel wurden nach Maßgabe der zur Verfügung stehenden Kräfte fortgesetzt.

In der anschließenden Aussprache regt Dr. Bertsch an, eisenhaltige Verbindungen, die Sulfonamid-Gruppen enthalten, in den Kreis der Untersuchungen einzubeziehen. Nach Ansicht von

Dr. Bertsch ist die Eisengerbung noch nicht auf ihre letzten Möglichkeiten hin durchforscht. Die von Dr. Hugo Henkel angeschnittene Frage bezüglich der Verteilung der Arbeitskräfte führt zu der Ansicht, daß es nützlich sein wird, die durch Einschränkung auf dem Gebiet der Paraffinchlorierung freierwerdenden Kräfte in erster Linie bei der zu verstärkenden Bearbeitung auf dem Gebiet der Paraffinnitrierung einzusetzen. Dr. Bertsch kommt in längeren Ausführungen auf die Acrolein-Synthese der Degussa zu sprechen und weist darauf hin, daß uns hier ein überaus interessanter Ausgangsstoff für neue Synthesen, insbesondere für Textilhilfsmittel an die Hand gegeben ist. Dr. Bertsch ist der Meinung, daß auch die Herstellung von Glycerin aus Acrolein von uns nicht unversucht bleiben sollte, trotz der gleichartigen Versuche bei der Degussa. Angesichts der großen Erfahrungen, die wir auf dem Gebiet der katalytischen Hydrierung besitzen, ist es keineswegs ausgeschlossen, daß uns die Überführung von Acrolein in Allylalkohol besser gelingt als den Bearbeitern in Frankfurt, nach deren Ausbeuten sich das auf diesem Weg gewonnene Glycerin auf etwa RM 1.50 stellen würde. Bei glattem Verlauf der Umsetzung müßte sich, wie Dr. Bertsch vorrechnet, das Glycerin auf diesem Wege zu einem annehmbaren Preis herstellen lassen. Dr. Hentrich sagt Versuche in dieser Richtung hin zu. Bezüglich der Verwendung von Acrolein zur Herstellung neuer Textilveredlungsmittel, insbesondere von solchen, die waschfeste Effekte erzeugen, kommt das Gespräch auf die Tootal-Broadhurst-Patente. Dr. Bertsch teilt hierzu mit, daß Böhme eine Zwangslizenz auf das Tootal-Patent beantragt hat und daß außerdem die chemischen Werke Albert einen gleichlautenden Antrag gestellt haben. Diese Aktion ist der I.G. offensichtlich unangenehm, die durch verschiedene Verschleppungsmanöver die Angelegenheit in die Länge zu ziehen versucht. Der Antrag auf Zwangslizenz wird jedoch weiter verfolgt und es soll demnächst eine Aussprache mit der I.G. zur Klärung der Dinge herbeigeführt werden. Auf den Hinweis von Dr. Hugo Henkel, daß sich die I.G. hier nicht drücken könne, wenn wir mit

wohldefinierten Vorschlägen an sie herantreten, entgegnet Dr. Bertsch, daß wir in der Verwertung von Melamin-Vorkondensaten durchaus klare Vorschläge vorgebracht haben, daß man uns aber nur das relativ kleine Gebiet der Erzeugung waschfester Mattierungseffekte zugestehen wollte. Die Herstellung von Textilveredlungsmitteln mit waschfesten Effekten aus Acrolein soll im Forschungslaboratorium ohne Rücksicht auf die noch ungeklärten Verhältnisse um das Total-Patent studiert werden.

II. Arbeiten des wissenschaftlichen Laboratoriums Chemnitz.
Referent: Dr. Burgdorf.

1.) Einwirkung von Schwefelsäure auf Olofine mit endständiger Doppelbindung.

Für die Sulfonierung von Olefinen mit Schwefelsäure wurde von Dr. Hentrich die Verwendung 90 %iger Schwefelsäure empfohlen. Aus den in Chemnitz durchgeführten Versuchen war eine Überlegenheit 90 %iger Schwefelsäure gegenüber der normalen konzentrierten Schwefelsäure des Handels nicht ersichtlich, so daß von Böhme die Anwendung der handelsüblichen Konzentration (97 - 98 %) weiter in Aussicht genommen wird.

Die auf diesem Gebiet von Professor Baumgarten unternommenen Versuche ergaben bei Ansätzen von einigen Gramm einen Sulfonierungsgrad von ca. 80. Bei Ansätzen von einigen 10 oder einigen 100 g waren die Sulfonierungsgrade beträchtlich niedriger. Es wurde in Chemnitz eine Laboratoriumsapparatur zur kontinuierlichen Durchführung der Reaktion errichtet, mit der die Sulfonierung von Dodecen mit Schwefelsäure mit dem besten Erfolg durchgeführt werden kann.

2.) Einwirkung von Schwefelsäure auf normale primäre Alkohole.

Die Untersuchungen sind auf das Verhalten von Butylalkohol ausgedehnt worden. Die bei der Reaktion zwischen Oktylalkohol und Schwefelsäure - über die bei der 5. Sitzung berichtet wurde - auftretenden Eigentümlichkeiten sind in diesem Falle noch

stärker ausgeprägt. Einen hohen Veresterungsgrad zu erreichen, ist nur möglich bei Anwendung eines großen Überschusses an Alkohol, wobei das Reaktionsgemisch annähernd auf Siedetemperatur erhitzt und vor der Neutralisation wieder abgekühlt werden muß.

3.) Trennung von Gemischen aus sulfonierbaren und unsulfonierbaren Anteilen (Alkohole-Paraffine, Olefine-Paraffine).

Es wurden Versuche durchgeführt, um die Abtrennung der unsulfonierbaren Anteile aus deren Gemischen mit "Sulfonaten" durch Wasserdampfdestillation im Vakuum herbeizuführen. Die Versuche wurden zunächst mit einem Gemisch von Lorol mit Gatsch ausgeführt, dessen Alkoholanteil mit Chloressigsäure verestert wurde, worauf der Ester mit Bisulfit umgekocht wurde.

Die Kleinversuche verliefen befriedigend. Die Kohlenwasserstoffe gehen mit sehr geringen Mengen Wasserdampf über. Die Versuche werden fortgesetzt und insbesondere auf die Aufarbeitung von Olefin-Paraffin-Gemischen ausgedehnt werden. Chemnitz erbittet von der Abteilung 51 die Zusendung technischer Olefin-Paraffin-Gemische als Versuchsmaterial.

4.) Chlorierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen und Weiterverarbeitung der Chlorierungsprodukte.

Es sind Untersuchungen im Gange über die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit zwischen primär und sekundär gebundenem Chlor. Dabei handelt es sich einmal darum, analytische Methoden zu finden, die über die Stellung des Chlors (primär oder sekundär) Auskunft geben können und die es ermöglichen sollen, einen etwaigen Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Eintritt des Chlors in die endständigen Methylgruppen zu beobachten. Zum anderen wird eine Aufarbeitungsmethode für Gemische primärer und sekundärer Chloride gesucht, bei der die primären Chloride in verwertbarer Form anfallen, während die sekundären in Olefine übergehen und daraufhin abgetrennt und als solche

verwendet oder nach Hydrierung wieder als Paraffine eingesetzt werden können. In analytischer Hinsicht scheint die Umsetzung mit Methylat, in präparativer Hinsicht die mit Glykolaten am meisten Erfolg zu versprechen. Da auch sekundäre Chloride zum Teil Äther bilden können, soll weiter untersucht werden, ob durch eine Umsetzung unter Bedingungen, daß möglichst alle chlorierten Moleküle in Äther übergeführt werden, technische brauchbare Produkte erhalten werden.

III. Arbeiten der Abteilung 51 Düsseldorf.

Referent: Dr. Blaser.

a) Olefingewinnung und Oxosynthese.

Für die technische Durchführung der Oxosynthese ist ausschlaggebend die Beschaffung billiger und für das Waschmittelgebiet brauchbarer Olefine. Es sind bisher mehrere Wege diskutiert worden, die jedoch aus kalkulatorischen Gründen verlassen worden sind, z.B. die direkte Verwendung des bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden Primärproduktes mit etwa 8-15 % Olefin, die Edeleanu-Extraktion des gleichen Dieselöles zu einem hochprozentigen Olefin, die Cracking des Fischer-Tropsch-Hartparaffins. Zur Zeit ist als Basis für die Produktion der Oxo-Produkte vorgesehen, ein durch veränderte Reaktionsbedingungen (20 atü, Eisen-Katalysator, Verwendung des Rückgases) gewonnenes Primärprodukt der Fischer-Tropsch-Synthese mit etwa 45 % Olefin. Über die Verteilung der Olefine nach den einzelnen Kohlenstoffzahlen besteht noch keine Angabe. Die Muster sind zur Zeit in Düsseldorf in Untersuchung. Bei früheren olefinischen Dieselölen der Fischer-Tropsch-Synthese hat sich stets gezeigt, daß der olefinische Anteil bei den höheren Kohlenstoffzahlen wesentlich geringer als bei den niederen Kohlenstoffzahlen war.

Zur Beschaffung billiger Olefine sind in Düsseldorf Crackingversuche an Erdölrückständen russischer und rumänischer Herkunft durchgeführt worden. Die bisherigen Versuche, die durch

Materialknappheit erschwert waren, haben gezeigt, daß zwar in ähnlicher Ausbeute wie bei der Cracking von Hartparaffin ungesättigte Produkte anfallen, daß jedoch diese ungesättigten Verbindungen zur Herstellung von Olefin-Sulfonaten und Oxo-Produkten nicht geeignet sind, da sie bei beiden Reaktionen schlechte Ausbeuten liefern. Vermutlich liegen stark verzweigte Olefine vor, Die Versuche werden mit Erdöl-Rückständen definierter Herkunft fortgesetzt.

Die Oxo-Synthese ergab bisher in allen Laboratorien der Henkel-Gruppe etwa 20 - 30 % höhersiedende Nebenprodukte. Auch die I.G. hat keine besseren Ausbeuten erhalten. Ruhrchemie hat in letzter Zeit eine nahezu quantitative Umsetzung zu den Alkoholen der gewünschten Kettenlänge dadurch erhalten, daß das Olefin in auf Temperatur gehaltene Röhrenöfen geringen Durchmessers eingespritzt und sofort anschließend das Reaktionsprodukt hydriert wurde.

Da bei der technischen Durchführung der Oxo-Synthese keine Rein-Olefine eingesetzt werden können sondern Olefin-Paraffin-Gemische, fallen als Endprodukte stets Alkohole im Gemisch mit Paraffinen an. Die I.G. hat neuerdings vorgeschlagen, das Alkohol-Paraffin-Gemisch zu sulfonieren und das Sulfonat durch Extraktion abzutrennen. Ein solches Verfahren wäre uns aus verschiedenen Gründen durchaus unerwünscht, z.B. weil keine Variationsmöglichkeit in der Sulfonat-Zusammensetzung bestände und weil zur Herstellung anderer Alkohol-derivate die Sulfonate wieder hydrolysiert werden müßten; vor allem aber, weil uns eine Herstellung von Sulfonaten in einer Gemeinschaftsanlage mit I.G. und Ruhrchemie unerwünscht ist. Zahlreiche Versuche von Chemnitz, Rodleben und Düsseldorf haben gezeigt, daß eine rationelle Abtrennung der Alkohole von Paraffin auf dem Wege über Ester, z.B. die Borsäure-ester, nicht möglich ist. Wir haben deshalb ein großes Interesse daran, daß der ursprüngliche Fabrikationsvorschlag der Ruhrchemie durchgeführt wird. Nach diesem Vorschlag wird das Ausgangs-Olefin-Paraffin-Gemisch in enge Fraktionen aufgeteilt

und diese Fraktionen der Oxo-Synthese unterworfen. Der höhere Siedepunkt der Alkohole gestattet dann bei diesen engen Fraktionen eine Abdestillation des Paraffins. Die I.G. hatte die technische Durchführbarkeit der Fraktionierung angezweifelt. Dr. Roelen von der Ruhrchemie garantiert jedoch eine einwandfreie Trennung, falls aus dem Olefin-Paraffin-Gemisch 4 Fraktionen hergestellt werden. In erster Stufe entstehen bei der Oxo-Reaktion Aldehyde. Diese höheren Aldehyde waren bisher nur sehr schwer zugänglich. Obgleich es noch nicht abzusehen ist, ob die technische Herstellung der Oxo-Aldehyde ebenso rationell ist wie die Herstellung der Alkohole, ist es angebracht, im Forschungslaboratorium synthetische Arbeiten unter Verwendung der Oxo-Aldehyde durchzuführen.

In der Aussprache unterstreicht Dr. Bertsch, daß für uns die Isolierung der Oxo-Alkohole sehr wichtig ist, da wir freie Hand hinsichtlich der Verwertung haben müssen und da nach den Arbeiten von Dr. Burgdorf für jeden Alkohol andere Sulfierungsbedingungen zweckmäßig sind. Aus diesem Grund ist das Studium der Abtrennungsmöglichkeiten für uns von erheblicher Bedeutung. Dir. Funck schneidet die Frage an, ob das Fischer-Tropsch-Gebiet und die Oxo-Synthese zweckmäßigerweise in Düsseldorf oder in Rodleben bearbeitet werden soll. Dr. Bertsch vertritt die Ansicht, daß das Zentrum dieser Arbeiten in Düsseldorf liegen soll. Dr. Blaser teilt hierzu mit, daß Düsseldorf bereits die Aufstellung einer solchen Versuchsanlage in Auftrag gegeben hat. Auf den Hinweis von Dr. Hentrich, daß hier Arbeitskräfte frei werden und eine kleine Fischer-Tropsch-Versuchsanlage im Laboratorium von Dr. Rittmeister bereits im Betrieb sei, wird betont, daß diese Arbeiten unter allen Umständen weiter laufen sollen. Bezüglich der Oxo-Synthese erklärt Dir. Funck, daß die Arbeiten in Rodleben sich in erster Linie vom forschungsmäßigen Standpunkt aus mit dem Problem befassen sollen. Ohne Rücksicht auf die Besonderheiten der Vertragslage sollen dabei nicht nur unge-

sättigte Kohlenwasserstoffe, sondern gegebenenfalls auch ungesättigte Verbindungen anderer Art in den Kreis der Untersuchung einbezogen werden. Dr. Hentrich bittet Herrn Dr. Blaser um Belieferung mit neuem Dieselöl der Ruhrochemie, insbesondere zur Fortführung der Nitrierungsarbeiten. Herrn Dr. Blaser wird die Überlassung eines 100 g Masters Nitro-Dieselöls zugesagt.

b) Bohröl-Emulsion.

Als Zusatz zu Bohröl-Emulsionen hat sich in Laboratoriums- und Betriebsversuchen Aethero-carbon-saures Natrium aus Vorlauffettsäuren bestens bewährt. Die Aethero-carbonsauren Seifen vereinen anscheinend in diesem Fall besonders günstig Emulgierfähigkeit und Rostschutz. Rodleben und Chemnitz werden gebeten, auf solche Emulgatoren aufmerksam zu machen, die ebenfalls rostverhütend wirken.

Zum Schluß der Besprechung erinnert Dir. Feldrappe an die allmählich herannahenden Termine des Fettal-Vertrages, die eine rechtzeitige Klärung noch offener Fragen, wie z.B. die Äthylenoxyd-Angelegenheit erforderlich machen.

Für die nächste (7.) Sitzung des Wissenschaftlichen Beirates wird als Termin der 28. Februar 1941 und als Ort Düsseldorf in Aussicht genommen.

In der Nachmittagssitzung sprachen vor erweitertem Kreise Herr Dr. Rittmeister über "die Bearbeitung und Anwendung der kontinuierlichen Hydrierung in Rodleben" und Dr. Giloy über "Aufgaben und Ziele der kosmetischen Chemie". Der vorgesehene Vortrag von Dr. Götte über die "Hochveredlung von Textilien unter besonderer Berücksichtigung der Hydrophobierung" wurde aus Zeitmangel vertagt.

Dr. RAECKE
24. JAN. 1941

