

gestehen, zurückgewandt am 24. Mai 1941

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

Patent-Abteilung

Dr.-Rae/Ah.

Düsseldorf, den 15. APR 1941.

Dr. RAECKE

-2. MAL 1941.

Zur Patentabteilung
zurück

89

Verteilung:

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
Dr. Manchot
Dir. Dr. Riehl
Dr. Blaser
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 (F.D.)
Dir. Dr. Jung
Dr. Lütgert.

Wissenschaftlicher Beirat:

Bericht Nr. 7.

Sitzung am 28. Februar 1941 in Düsseldorf.

Anwesende Herren:

Dr. Hugo HENKEL
Dr. Jost HENKEL
Dr. MANCHOT
Dir. FUNCK
Dir. PFAFF
Dir. Dr. BERTSCH
Dir. Dr. WEBER
Dir. Dr. RIEHL
Dir. FELDRAPPE
Dir. Dr. HENTRICH
Dr. BLASER
Dr. KLING
Dr. BURG DORF
Dr. LÜTGERT
Dr. RAECKE.

Tagesordnung.

A. Vormittags-Sitzung.

- 1.) Stand der gesamten Arbeiten des Forschungs-
laboratoriums.
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. (Vorträge)

- 4.) Dr. Mannes: Paraffinoxydation.
- 5.) Dr. Paack: Alkalischmelzen in der aliphatischen
Reihe.
- 6.) Dr. Köhler: Neuere Anschauungen über Stärke
und Stärke-Abbauprodukte.

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

A. Synthese von Olefinen.

1.) Synthese von Olefinen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Sowohl für die Sulfierung als auch für die Oxo-Synthese ist für die Henkel-Gruppe die Beschaffung von höhermolekularen Olefinen mit möglichst endständiger Doppelbindung sehr wichtig. In der Berichtszeit wurde mit einer umfassenden Arbeit begonnen, welche sich mit den technisch möglichen Verfahren für die Gewinnung solcher Olefine oder genauer gesagt, paraffinhaltiger Olefingemische beschäftigt. Im einzelnen wurden folgende 3 Wege bearbeitet:

- 1.) Die Synthese paraffinhaltiger Olefingemische aus Kohlenoxyd und Wasserstoff; diese Arbeit wird gemeinsam mit dem Laboratorium I der Dehydaz durchgeführt.
- 2.) Die Dehydrierung von Paraffinkohlenwasserstoffen von der Kettenlänge der gewünschten Olefine.
- 3.) Die Krackung von höhermolekularen Paraffinfraktionen zu olefinreichen Paraffingemischen der für uns interessanten Kettenlänge $C_{10}-C_{20}$.

Die Syntheselenkung des Fischer-Tropsch-Verfahrens auf höhere Olefine wurde durch Umsetzung von normalem Wassergas über dem Standard-Katalysator Kobalt-Thorium-Kieselgut durchgearbeitet mit dem Ziele, möglichst hohe Ausbeuten an Olefinen $C_{10}-C_{20}$ zu gewinnen.

Durch Verwendung des Wassergases mit einem Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenoxyd wie 50:40 anstelle von Synthesegas (Verhältnis 60:30) gelingt es bei dem Arbeiten über dem normalen „Fischer Kontakt“ bei gewöhnlichem Druck neben viel leichter siedenden auch beachtliche Mengen an höher siedenden Olefinen herzustellen. Die Fraktionen $C_{11}-C_{18}$ enthielten entsprechend den gefundenen Jodzahlen bis zu 45% Olefine, unter welchen die Olefine C_{13} und C_{14} offenbar vorherrschen. Genaueres über die mengenmäßige Ver-

teilung kann erst gesagt werden, wenn grössere Mengen der Olefin-Paraffingemische $C_{11}-C_{18}$ vorliegen. Zu diesem Zweck wird z. Zt. eine grössere Fischer-Tropsch-Apparatur mit höherer Leistungsfähigkeit zusammengestellt. Natürlich werden diese olefinhaltigen Fraktionen auch sulfoniert; die Sulfonate zeigen ein gutes Schaumvermögen und eine ausreichende Schaumbeständigkeit, Zahlen über die Waschwerte liegen bei Abschluss dieses Berichtes noch nicht vor.

Es wurde so gearbeitet, dass das Wassergas nach der Feinreinigung über erhitztem alkalisierten Eisenoxyd bei Temperaturen von $180-205^{\circ}$ steigend über den Fischer-Kontakt geleitet wurde. Danach wurden die flüssigen Anteile durch Kühlung und durch Absorption an Aktivkohle abgeschieden.

Zur Erzielung hoher Ausbeuten an Olefinen der gewünschten Kettenlänge erscheint es ganz wesentlich, das Reaktionsgas nochmals über einen zweiten gleichen Synthese-Kontakt zu leiten. Unter diesen Bedingungen betrug die Kontraktion im Mittel hinter dem ersten Reaktionsrohr 50-45 %, nach dem zweiten Reaktionsrohr weitere 22-23 %, also insgesamt 72-78 %, bezogen auf das eingesetzte Wassergas. Interessant sind die Zahlen über die Änderung der Gaszusammensetzung im Verlauf des Versuches. Das Ausgangsgas enthielt ca. 40 % Kohlenoxyd und 49 % Wasserstoff neben geringen Mengen Kohlensäure, Stickstoff, Methan und Spuren von Sauerstoff. Nachdem das Gas unter den angegebenen Bedingungen die beiden Reaktionsrohre passiert hatte, enthielt es ca. 58 % Kohlenoxyd und nur noch 17 % Wasserstoff; der Methangehalt war nur wenig gestiegen. Bei dem 6 Wochen dauernden Versuch wurden insgesamt 6300 l Wassergas durchgesetzt. Dabei wurden insgesamt ca. 500 g flüssige Kohlenwasserstoffe erhalten und davon ca. 220 g Kohlenwasserstoffe vom Siedepunkt $200-325^{\circ}$, d. h. von der Fraktion, die, wie bereits erwähnt, etwa 45 % Olefine enthielt.

Man kann also in den üblichen Fischer-Tropsch-Apparaturen unter gewöhnlichem Druck und unter Verwendung des gebräuchlichen Katalysators olefinreiche Kohlenwasserstoffgemische der Kettenlänge $C_{11}-C_{18}$ in guten Ausbeuten herstellen; man ersetzt das Synthesegas durch Wassergas und schaltet zwei Reaktionsöfen hintereinander.

Der noch hohe Kohlenoxydgehalt des Abgases kann natürlich nach Zumischen von Wasserstoff weiterhin in flüssige Kohlenwasserstoffe übergeführt werden.

Bei dieser Gelegenheit wurde das E.P. 509 325 von Myddleton nachgearbeitet, nach welchem man durch Tränken von Kobalt-Kontakten mit grösseren Mengen Pottasche zu einem Katalysator gelangen soll, der die Erzeugung von Olefinen begünstigen soll. Diese Angaben konnten nicht bestätigt werden; es wurde gefunden, dass der Zusatz von solchen Mengen Pottasche, wie sie in der Patentschrift empfohlen werden, den Kontakt praktisch inaktiv macht.

Dr. Hugo Henkel begrüsst die Beschäftigung mit Fischer-Tropsch-Synthese, da diese Synthese für das Waschmittelgebiet sich als immer wichtiger herausstelle. Es wäre erwünscht, dass in einer grösseren Versuchsanlage über die Synthese gearbeitet wird, da dabei zwangsläufig wichtige Erkenntnisse anfallen werden.

Dr. Blaser berichtete über Einzelheiten der seit $\frac{1}{2}$ Jahr projektierten Versuchshalle für Kohlenoxyd-Wasserstoff-Reaktion. Wegen des beschränkten Raumes von Abteilung 51 und der Giftigkeit der Ausgangsgase sollen in einer eigenen Versuchshalle einige Öfen für die Fischer-Tropsch-Synthese aufgestellt werden, von denen jeder etwa 2 kg Syntheseprodukt je Tag liefern kann. Kohlenoxyd soll in einem Koksgenerator mittels Sauerstoff erzeugt werden, Wasserstoff aus der vorhandenen Wasserelektrolyse entnommen werden. Es wird damit gerechnet, dass die Anlage Ende 1941 fertig ist.

Dir. Funck weist auf die Arbeitsteilung hin, nach der in Rodleben in kleinerem Masstabe theoretisch und wissenschaftlich über die Fischer-Tropsch-Synthese gearbeitet werden sollte und in Düsseldorf in halbtechnischem Ausmass. Dr. Blaser weist auf die Funde der Ruhrchemie hin, nach denen im Primärsyntheseprodukt bereits gewisse Prozentsätze an Fettalkoholen vorhanden sind. Ruhrchemie hat unserer Kenntnis nach den Prozentgehalt an Olefinen im Dieselöl vor allem durch erhöhte Reaktionstemperaturen und Kreisführung der Restgase erreicht. Die Verteilung der Olefine für das Wasch-

mittelgebiet ist, worauf auch von unserer Seite Ruhrchemie wiederholt hingewiesen worden ist, ausgesprochen ungünstig, indem einem hohen Prozentsatz von C_{11} -Olefinen nur ein sehr kleiner Anfall an C_{17} -Olefinen entspricht. Immerhin sind durch die Ruhrchemie-Synthese Olefine, die für das Waschmittelgebiet infrage kommen, technisch zugänglich geworden. Dr. Blaser erwähnt Gerüchte, nach denen RHEINPREUSSEN Versuche durchgeführt hat, um aus Olefinen C_{10} - C_{20} Olefinsulfonate herzustellen. In Düsseldorf sind aus dem Olefin-Paraffingemisch C_{13} - C_{18} durch Umsetzung mit Schwefelsäure in einer Ausbeute von etwa 70% Olefinsulfonate hergestellt worden, deren Waschvermögen als gut beurteilt wurde. Besondere Schwierigkeiten in der Herstellung der Sulfonate sind nicht beobachtet worden. Alle Patentabteilungen der Henkel-Gruppe sind der Meinung dass die Herstellung von Sulfonaten aus Synthese-Olefinen frei ist, sodass nach unserer jetzigen Kenntnis die Möglichkeit besteht, dass die TREIBSTOFFWERKE sich auf dem Feinwaschmittelgebiet betätigen.

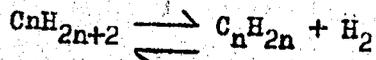
Auf eine Frage von Dir. Funck betont Dr. Hentrich, dass nach Rodlebener Befunden die Olefinsulfonate beachtliche Eigenschaften aufweisen.

Es war allgemeine Meinung, dass eine analytische Methode zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung für unsere Gruppe wichtig wäre. Dr. Hentrich plant zu diesem Zweck die Aufstellung einer Ozonisierungsanlage. Dr. Bertsch verweist auf eine Ozonisierungsanlage in Chemnitz. Auf Anfrage nach weiteren Verwendungsgebieten von höheren Olefinen verweist Dr. Raecke auf das Schmierölgebiet. Dr. Burgdorf bestätigt den Sulfonierungsgrad von etwa 70 bei Syntheseolefinen.

2.) Herstellung von Olefinen durch Dehydrierung von Paraffinen der Kettenlänge C_{10} - C_{20} .

Im Gegensatz zur Crackung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe wird bei der katalytischen Dehydrierung die Olefinbildung lediglich durch Abspaltung von Wasserstoff erreicht und zwar von 1 Mol pro Mol des gesättigten Kohlenwasserstoffs - also unter Erhaltung der gegebenen Kohlenstoffkette. Für die Herstellung der gewünschten

Olefine $C_{10}-C_{20}$ durch katalytische Dehydrierung kommt demnach die Dieselölfraction selbst als Ausgangsmaterial in Frage. Der Dehydrierungskatalysator muss selektiv die C-H-Bindungen sprengen. Die grosse Schwierigkeit besteht nun darin, dass die hierfür aufzuwendende Energie 87,3 kg Cal beträgt, während für die Spaltung der C-C-Bindung dagegen nur 58,6 kg Cal benötigt werden. Da das Gleichgewicht der Reaktion



bei niedriger Temperatur auf Seiten des Paraffins liegt, muss bei höheren Temperaturen, im allgemeinen über 500° gearbeitet werden, um praktisch günstige Olefinausbeuten zu erhalten. Hohe Temperatur wirkt sich aber wiederum ungünstig im Hinblick auf die Kohlenstoffabscheidung-(auf dem Katalysator) aus und verursacht bei höheren Paraffin-Kohlenwasserstoffen Spaltung. Leitet man z.B. Hexadekan durch ein auf $300-350^\circ$ geheiztes Eisenrohr, ohne Katalysator, so tritt schon eine gewisse Spaltung auf, wobei etwa 4 % einer niedrigsiedenden Vorlauffraction entsteht. Die niederen Homologen des Methans, wie Äthan, Propan, Butan sind dagegen sehr temperaturbeständig. Ihre Dehydrierung zu den entsprechenden Olefinen wird heute bereits technisch sowohl in Deutschland und besonders in Amerika durchgeführt mit einer Ausbeute von 90-95 % an Olefin.

Als Träger kamen Substanzen mit relativ geringer Aktivität z.B. Al_2O_3 und MgO in Betracht, die geringe Mengen von Oxyden der Übergangsmetalle der 4. (z.B. Ti, Ce) 5. (V) und 6. Gruppe (z.B. Cr, Mo) des periodischen Systems der Elemente als Beimischungen enthalten.

mit 6-12 C-Atomen

Aliphatische Kohlenwasserstoffe/lassen sich beim Überleiten über ähnliche, insbesondere chromoxydhaltige Katalysatoren in Aromaten überführen, ein Gebiet, welches vor allem bei der Bataafschen, bei der I.G. und der Ruhrchemie sehr eingehend bearbeitet wurde; diese Verfahren dienen heute zur Gewinnung des für die Sprengstoffherzeugung wichtigen Toluols aus Heptan.

Es ist also bei Versuchen zur Dehydrierung höherer Paraffine sowohl mit gleichzeitig verlaufenden Spaltungsreaktionen zu niedermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, als auch mit einer Cyclisierungsreaktion zu Aromaten zu rechnen.

Die bisher durchgeführten Versuche zur Dehydrierung höherer Paraffinkohlenwasserstoffe befassten sich im wesentlichen mit der Auffindung eines Katalysators, der bei mittleren Temperaturen von 300-400° aktiv genug war, um eine günstige Ausbeute an Olefinen zu erzielen.

Als Versuchsmaterial wurde zum näheren Studium der katalytischen Wirkung ein einheitlicher Kohlenwasserstoff, und zwar Hexadekan verwendet.

Hiervon wurden in einem elektrisch beheizten Rohr von 95 cm Länge und 550 ccm Inhalt pro Std. 20 ccm durchgesetzt.

Die ersten Versuche wurden mit in Rodleben bereits erprobten Dehydrierungskatalysatoren, z.B. CuCO_3 auf Kieselgur durchgeführt. Neben schwacher Olefinbildung trat hauptsächlich Spaltung der Kohlenstoff-Kette ein.

Nickel-Chrom-Katalysatoren ergaben sowohl bei Temperaturen um 300° wie auch darunter, nämlich bei 200° praktisch nur Spalterscheinungen.

Fortschritte wurden durch Verwendung eines Zink-Vanadin-Katalysators erzielt, der bereits früher zur Hydrierung von Ölsäureestern zu Oleylalkohol verwendet wurde. Derselbe Katalysator, der beim Hydrierprozess die Doppelbindung schützt, scheint demnach unter geeigneten Dehydrierungsbedingungen auch die Ausbildung der Doppelbindung zu begünstigen.

Die Reaktion setzte hierbei bei 420-450° ein; sie verlief zunächst ebenfalls als Spaltreaktion, wobei 35 Gew. % des Reaktionsgemisches an niederen Olefinen bis zur Kettenlänge von etwa 6 C-Atomen anfielen.

Die unerwünschte Spaltung konnte jedoch durch Unterschreiten der Reaktionstemperatur von 420-450° nicht vermieden werden, da sonst die Olefinbildung aussetzte. Die Ausbeute an der Fraktion C_{11} bis C_{16} mit der JZ 43 betrug 40 % des Reaktionsgemisches. Versuche unter Vakuum lieferten keine Verbesserung.

Durch Zusatz von Wasser zum Hexadekan im Verhältnis 5:1 konnte die Reaktionstemperatur auf 300°, also um 150°, erniedrigt werden. Der Anfall an tiefsiedenden Anteilen (Kp bis 200°) blieb zwar derselbe, nämlich 35 Gew. %, derjenige an Mittellauf betrug 35 %. Die Jodzahl des Mittellaufs war aber nahezu auf den doppelten Wert, nämlich auf 80 gestiegen.

In einer Versuchsreihe wurde aktives Aluminiumoxyd, das als Trägersubstanz für weitere Zusätze dienen sollte, auf seine Wirksamkeit geprüft.

Bei Temperaturen um 400-450° bewirkte es starke Spaltung in flüchtige und niedrigsiedende Anteile. Die Olefinbildung war gering.

Durch Zusatz von Wasser zum Hexadekan gelang es, die Spaltung in flüchtige und niedrigsiedende Anteile weitgehend zurückzudrängen. Im günstigsten Falle betrug die C₁₆-Fraktion 61 % des Reaktionsgemisches. Sie wies eine JZ von 67 auf, enthielt also etwa 59 % Olefin.

Zusätze von Chromoxyd zum Aluminiumoxyd bewährten sich nicht. Weitere Versuche mit Katalysatoren aus Aluminiumoxyd unter Zusatz von Molybdän- γ Wolfram- oder Vanadinoxyd sind vorgesehen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es kaum möglich sein wird, die Konkurrenzreaktionen bei der Dehydrierung von höheren Paraffinen, nämlich die Spaltung in niedermolekulare Anteile und die Cyclisierung zu aromatischen Kohlenwasserstoffen zu vermeiden. Dies alles geht natürlich auf Kosten der Ausbeute an den gewünschten Olefinen, von welchen wir noch nicht einmal mit Sicherheit sagen können, wo die Doppelbindung liegt.

Die Dehydrierungsverfahren werden daher auf Grund der bisherigen Versuche ungünstiger und weniger aussichtsreich als die direkte Olefin-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff beurteilt. Die Suche nach geeigneten Katalysatoren für die Dehydrierung wird jedoch fortgesetzt, zumal das aktive Aluminiumoxyd als Katalysatorgrundlage immerhin positive Ergebnisse hatte.

Dr. Bertsch regt Dehydrierung mit Hilfe von Selen- oder Cadmium-Katalysatoren an.

3.) Herstellung von Olefinen durch Crackung höherer Paraffine.

Die dritte in der Zwischenzeit angestellte Versuchsreihe zur Gewinnung von Olefinen C₁₀-C₂₀ betrifft Crackungsverfahren, die in Fortsetzung bereits geschilderter Arbeiten zunächst an dem Gatsch, wie er in Witten verwendet wird, vorgenommen wurde.

Die Versuche wurden mit der gleichen Apparatur, an der nur kleine Änderungen vorgenommen wurden, fortgesetzt. Anliegend Skizze der Apparatur.

Aus je einem Füllgefäß wird Wasser (FU_w) und flüssiger Gatsch (FU_g) mittels zweier regelbarer Pumpen nach Vollbrecht in den Verdampfer (V) gedrückt, welcher geneigt angeordnet ist, um etwa nicht verdampfte Anteile ablassen zu können. Vom Verdampfer aus passiert das Wasser-Gatsch-Dampfgemisch einen Flüssigkeitsabscheider (Ab) und tritt dann oben in das senkrecht angeordnete Reaktionsgefäß ein, wo in dem engen Raum zwischen Wand und dem zentrischen Schutzrohr des Thermoelementes die Crackung erfolgt. Die Reaktionsprodukte gehen dann durch ein enges Zwischenstück (Zw) und einen senkrechten Kühler (K) in die Vorlage (Vo), aus welcher das Kondensat abgelassen wird. Die noch nicht kondensierten Gase werden durch einen Gaskühler (GK) geleitet, in dessen Vorlage sich gegebenenfalls die leichter flüchtigen Produkte ansammeln. Das Restgas passiert eine Gasuhr (GU) und wird in einem Gasometer gesammelt. Die Temperatur des Verdampfers und des Reaktionsgefäßes wird durch je 3, die des Abscheiders durch ein Thermoelement gemessen, die Druckmessung erfolgt durch 6 Röhrenfederanometer.

Die mit dieser Appartur durchgeführten Versuche bezweckten vor allem das Studium des Einflusses von Druck, Temperatur, Geschwindigkeit und des Verhältnisses von Gatschdampf zu Wasserdampf. Es würde zu weit führen, alle diese Versuche und ihre Ergebnisse einzeln anzuführen, das Gesamtergebnis, so weit es bis jetzt feststeht, ist das folgende:

a) In dem Druckbereich, den die Apparatur erlaubt, nämlich 1-10 atü, wurden die besten Resultate bei 6 atü Druck erhalten, diejenigen, welche bei 8 atü erzielt wurden, sind nur unwesentlich schlechter. Dagegen sinken die Ausbeuten bei der Senkung des Druckes auf 4 und auf 2 atü sehr stark ab, was schon rein äußerlich an den Destillaten zu sehen ist. So sind die bei 6 und bei 8 atü erhaltenen Kondensate bei 20° praktisch flüssig oder doch nur mit wenig kristallisierten Bestandteilen durchsetzt, bei 4 atü sind die Ausscheidungen im Kondensat schon stärker und bei 2 atü ist das Kondensat eine kristallisierte Masse, welche von wenig Öl durchtränkt ist.

b) Das Temperatur-Optimum liegt hart an der oberen Temperaturgrenze, die wir an unserer Apparatur messen können, d. h. bei 550-590° im Reaktionsgefäß (die Verdampfer-Temperatur war bei allen Versuchen 450°). Bei Senkung der Temperatur sinken die Ausbeuten ziemlich stark.

c) Die Geschwindigkeit wurde bisher nur wenig variiert, die meisten Versuche wurden so gefahren, dass in 1 Minute 19 g Gatsch durch die Apparatur gedrückt wurden. Das Variieren der Geschwindigkeit wird noch erfolgen und dessen Einfluss auf die Ausbeute festgelegt werden müssen.

d) Das Verhältnis von Gatschdampf zu Wasserdampf wurde, wie schon im letzten Bericht angegeben, mittels zweier regelbarer Zuflussdruckpumpen nach Vollbrecht eingestellt. Nachdem eine Reihe von Versuchen mit wechselnden Verhältnissen gefahren worden war, entschlossen wir uns, zunächst einmal für eine grössere Versuchsreihe das gleiche Verhältnis von 10 Hub Gatsch zu einem Hub Wasser beizubehalten.

Das Ergebnis der bei 6 atm Druck, 590°, einer Geschwindigkeit von 19 g pro Min. und einem Verhältnis von Gatsch zu Wasser wie 10:1 mit der bei 3 mm siedenden Gatsch-Fraktion 175-185° durchgeführten Versuche war folgendes:

70-80% Kondensat und 20-30 Gewichtsprozent Gas. Das Kondensat wurde durch Vakuum-Destillation zerlegt.

Nach einem Vorlauf von ca. 30 % ging die wichtigste Fraktion vom $Kp_3 = 90^\circ - 180^\circ$, welche den Kohlenwasserstoffen $C_{12} - C_{18}$ etwa entspricht über, und zwar in einer Menge von ca. 30 % DES eingesetzten Kondensates. Diese Fraktion käme für die Oxosynthese oder die Sulfierung unmittelbar in Frage. Die Jodzahl dieser Fraktion schwankt bei den verschiedenen Versuchen zwischen 80, was 65 % Olefin, und 100, was 80 % Olefin entspricht. Ein Fraktionieren der aus 10 Versuchen gesammelten $C_{12} - C_{18}$ -Fraktionen ergab, dass der Olefingehalt sich gleichmässig über den ganzen Siedebereich verteilt, höchstens ist bei den niedriger siedenden Anteilen der Olefingehalt ein klein wenig höher als bei den höher siedenden.

Der Destillationerückstand beträgt etwa 30% der angewandten Gatschmenge. Vorausgesetzt, dass unter den oben angegebenen Be-

dingungen gefahren worden ist, siedet derselbe praktisch ebenso wie das Ausgangsmaterial und hat eine nur ganz geringe Jodzahl. Der Rückstand wurde daher wieder durch die Apparatur geschickt, wobei es sich zeigte, dass er zur erneuten Gewinnung von Olefinen $C_{12}-C_{18}$ brauchbar ist.

Leider ist der Anfall an Gas, der 20-30 % des angewandten Gatsch-Gewichtes beträgt, eine sehr unangenehme Tatsache. Dieses Gas ist noch nicht näher untersucht worden, es muss aber selbstverständlich aus Wasserstoff und aus niederen Olefinen bestehen. Da tatsächlich nur 30 % des Gatsches zu $C_{12}-C_{18}$ Olefin-Paraffin-gemisch (mit 65-80 % Olefin) georackt werden und ausserdem etwa 10 % dabei in die C_9-C_{12} -Fraktion (mit 90 % Olefin) übergeht, so ist das Verfahren nach dem jetzigen Stand der Versuche als nicht gerade aussichtsvoll anzusprechen. Am leichtesten kann man es sich noch im Rahmen einer Treibstoffabrik verwirklicht vorstellen, welche für die zahlreichen Nebenprodukte Verwendung hat.

Die Versuche wurden bisher mit der Gatschfabrikation $Kp_3 = 175-185^\circ$ gefahren, also mit einem sehr kleinen Teil, nur 12 % des gelieferten Gatsches. Weiter wurden noch mit der Fraktion $Kp_3 = 135-175^\circ$ (35 % des uns gelieferten Gatsches) einige Versuche durchgeführt, da ja diese niedere Fraktion bei der Paraffin oxydation am leichtesten entbehrt werden könnte. Man erhielt dabei 55-60 % der eingesetzten Menge als $C_{12}-C_{18}$ -Fraktion, dieselbe hat allerdings nur eine relativ geringe Jodzahl (35), woraus sich ein Olefin-gehalt von 30 % errechnet.

Dieser geringe Olefingehalt ist dadurch bedingt, dass unverändertes Ausgangsmaterial mit in die Fraktion $C_{12}-C_{18}$ infolge von Siedepunktüberschneidung gerät. Voraussichtlich wird es möglich sein, die Gatschfraktion vom $Kp_3 = 155-175^\circ$ zusammen mit der bisher benutzten Fraktion vom $Kp_3 = 175-185^\circ$ zur Crackung einzusetzen, ohne die Olefinanteile $C_{12}-C_{18}$ wesentlich zu beeinträchtigen. Es ist beabsichtigt, diese Annahme in der nächsten Zeit durch Versuche zu erhärten, wodurch also ca. 45-50 % des Gesamtgatsches zu Crackung eingesetzt würden. Desgleichen sollen die über 185° bei 3 mm siedenden Anteile des Gatsches zu Versuchen herangezogen werden, um festzustellen, wieviel % des angelieferten Gatsches für die Erzeugung von olefinreichen $C_{12}-C_{18}$ -Kohlenwasserstoffgemischen in Frage kommen.

Wenn auch während des Krieges Gatsch für Crackzwecke technisch nicht zur Verfügung steht, ist es doch ratsam, auf dem Gebiet der Cracking zunächst am Gatsch, später vielleicht auch noch am Hartparaffin eigene Erfahrungen zu sammeln.

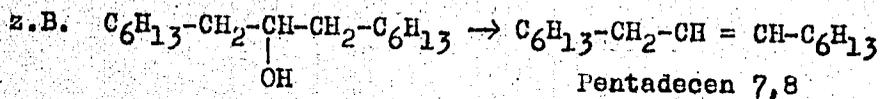
Dr. Blaser verweist darauf, dass ein Einsatz von Olefinen, die durch Cracking von Hartparaffin gewonnen sind, wegen der Preisfrage unterblieben ist. Bei Düsseldorfer Versuchen zur Cracking von Hartparaffinen lag der Gasanfall bei etwa 10%. Es wurden 25 % Benzin und 65 % eines Dieselöls erhalten, das zu etwa der Hälfte aus Olefinen bestand. Die Cracking liefert im Gegensatz zur Synthese Olefine, deren Anteil bei höheren C-Ketten etwa gleich ist dem Anfall bei niederen C-Zahlen. Abteilung 51 hat im letzten halben Jahr Crackversuche an rumänischen Erdölrückständen durchgeführt, war jedoch dabei durch Mangel an definiertem Ausgangsmaterial behindert. Die Versuche sollen nach Beschaffung geeigneter Proben fortgesetzt werden. In der letzten Zeit sind Versuche durchgeführt worden, um aus dem in grösseren Mengen anfallenden Unverseifbaren des Mersols Olefine herzustellen. Der etwa 6-7 % betragende Chlorgehalt des Unverseifbaren lässt sich durch thermische Behandlung als Salzsäure abspalten, wobei jedoch noch Chlorreste zurückbleiben, die den Oxo-Katalysator in seiner Haltbarkeit beeinträchtigen. Durch Behandlung mit Zinkstaub liessen sich auch die letzten Reste Chlor entfernen, und es gelang aus solchen Olefinen durch Oxo-Synthese und anschliessende Alkalischemelze Seifen herzustellen, deren Waschvermögen etwa gleich dem der Sud-Seife war. Man konnte aus dem Unverseifbaren des Mersols etwa 20 % Fettsäure neben paraffinischem Dieselöl gewinnen. Da die I.G. in Zukunft UV-freies Meßsol zu liefern beabsichtigt, sind die Versuche mit dem Ziel unternommen worden, bei positivem Ausgang gegebenenfalls an die I.G. heranzutreten. Eine weitere Verwendungsmöglichkeit für das Unverseifbare aus Mersol liegt auf dem Gebiet der Metallreinigung, da stark verschmutzte Dieselmotoren nach Einbürsten mit Unverseifbarem und anschliessender Kochung mit P₃-Reinigern vorzüglich zu säubern sind. Durch Einwirkung von Unverseifbarem auf Naphthalin lässt sich unter der Einwirkung

von Aluminiumchlorid ein chlorfreies Öl herstellen.

Dr. Hentrich erwähnt, dass der Rodlebener OXO-Katalysator sich gegen geringe Chlormengen beständig gezeigt hat und erbittet olefinisches Material mit geringen Chlormengen.

B. Oxo-Synthese bei bestimmten Olefinen.

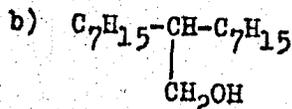
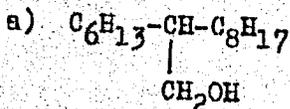
Bekanntlich lassen sich die Vorlaufsäuren C_4-C_6 und C_7-C_9 auf katalytischem Wege leicht in Ketone C_7-C_{11} und $C_{13}-C_{17}$ überführen, ein Verfahren, welches in Düsseldorf und in Rodleben bei den höheren Vorlaufsäuren bereits ausgeübt wird. Diese Ketone liefern durch katalytische Hydrierung die entsprechenden sekundären Alkohole, deren Sulfonate wertvolle Netzmittel sind. Andererseits kann man aus den sekundären Alkoholen mit Hilfe von Phosphorsäure Wasser abspalten und gelangt so zu Olefinen mit mittelständiger Doppelbindung:



Es war nun zu prüfen, welche Alkohole solche Olefine bei der Oxo-Synthese ergeben. Zunächst wurde ein einheitliches Keton, nämlich das Diheptylketon von der Formel $C_6H_{13}-CH_2-CO-CH_2-C_6H_{13}$ vorgenommen, dieses zum sekundären Alkohol hydriert und daraus auf katalytischem Wege in der Dampfphase mit Hilfe von auf Aktivkohle niedergeschlagener Phosphorsäure das zugehörige Olefin von der eben angeschriebenen Formel also das Pentadecen-7,8 hergestellt. Es kann theoretisch nur ein Olefin entstehen, sofern keine Verschiebung der Doppelbindung eintritt, was an sich zunächst unwahrscheinlich erscheint.

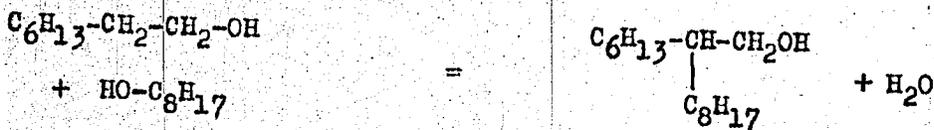
Bemerkenswert ist, dass die Wasserabspaltung kaum leichter erfolgt als bei einem normalen primären Fettalkohol. Das vermutliche Pentadecen-7,8, das in einer Ausbeute von 85 % d.Th. anfiel, wurde in üblicher Weise der Oxo-Synthese bei 155-165° unterworfen. Für die Reaktion mit Kohlenoxyd und Wasserstoff, welche bemerkenswert glatt erfolgte, bestehen theoretisch zwei Möglichkeiten bei der Anlagerung des Oxymethylrestes:

- a) am C-Atom 7 unter Bildung von 2-Octyl-octanol-1
 b) am C-Atom 8 unter Bildung von 2-Heptyl-nonanol-1



Wie man sieht, handelt es sich bei diesen Alkoholen um solche des sogenannten Guerbet-Typs. Nach Guerbet werden aus Fettalkoholen durch Erhitzen mit alkalischen Kondensationsmitteln höhermolekulare, verzweigte primäre Alkohole der doppelten und dreifachen Molekülgrösse erhalten.

So entsteht durch mehrstündiges Erhitzen einer Lösung von Natriummetall in n-Octylalkohol auf 200-250° u.a. ein Gemisch aus Di- und Trioctylalkohol. Die Ausbeute an bimolekularem Alkohol ist infolge von Nebenreaktionen mässig. Guerbet beschreibt den Dioctylalkohol als Öl vom Kp₁₇ 173°, das beim Abkühlen bis auf -20° nicht erstarrt. Entsprechend der heutigen Auffassung über den Verlauf der Guerbet-Reaktion müsste der Dioctylalkohol die Konstitution des 2-Octyl-octanol-1 besitzen.



Die beiden Alkohole, welche durch Oxosynthese aus Pentadecen-7,8 erhalten werden müssten, sind von den Amerikanern Cox und Reid mit Hilfe der Malonestersynthese, also auf anderem Wege, bereits vor einigen Jahren hergestellt worden. Beide Alkohole weisen den nämlichen Siedepunkt auf; ihre Schmelzpunkte liegen erheblich unter 0°.

Es handelt sich also um wohldefinierte chemische Verbindungen, die auf einem eindeutigen, synthetischen Weg von den Amerikanern gewonnen wurden.

Durch die Oxosynthese mit dem aus Diheptyloarbinol dargestellten Pentadecen wurde nun von uns eine Alkoholfraktion C₁₆ erhalten, die teilweise bei gewöhnlicher Temperatur schon erstarrte, also etwas anderes vorstellen muss, als die Alkohole der Amerikaner.

Die ziemlich breite Siedespanne von ca. 15° zeigt, dass zweifellos ein Gemisch von mindestens zwei isomeren primären Alkoholen vorliegt, von denen der eine höher siedet als die beiden oben erwähnten Alkohole der Amerikaner.

Die exakte Trennung des Alkoholgemisches soll nach Vorliegen etwas grösserer Mengen durchgeführt werden.

Bei der Sulfierung dieses Alkoholgemisches wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass dabei zwei sich verschieden verhaltende Sulfonate nebeneinander erhalten werden. Die Sulfierung an sich verläuft mit Chlorsulfonsäure ganz glatt, es müssen also primäre Alkohole vorliegen. Die beiden Sulfonate, die in etwa gleichen Mengen entstehen, lassen sich ohne weiteres dadurch trennen, dass das eine ätherlöslich ist, das andere aber nicht. Der ätherunlösliche Anteil kristallisiert aus Alkohol, das ätherlösliche Produkt fällt als kristalline Paste an, zeigt also durchaus das Verhalten der Sulfonate stark verzweigter Fettalkohole. Der höhere Erstarrungspunkt und das Entstehen des kristallisierten Sulfonates kann nur dadurch erklärt werden, dass bei der Wasserabspaltung aus dem Diheptylcarbinol oder vielleicht auch während der nachfolgenden Oxosynthese die Doppelbindung aus der Mitte des Moleküls gegen das Ende zu gewandert ist und dass so ein endständiges oder nahezu endständiges primäres Alkoholsulfonat sich gebildet hat. Dass die Schwefelsäureestergruppe bei dem neuen Oxoalkohol, wenigstens was das daraus erhaltene kristalline, ätherunlösliche Sulfonat betrifft, gegen das Ende des Moleküls zu steht, wird auch durch das festgestellte vorzügliche Waschvermögen bestätigt, welches dem des optimalen Dardinols OTS gleichkommt. Das Schaumvermögen und die Schaumbeständigkeit des neuen Produktes sind vorzüglich. Der nicht kristalline, ätherlösliche Anteil ist in Bezug auf Wasch- und Schaumvermögen schlechter. Das Netzvermögen ist bei den beiden Sulfonaten nicht besonders gut, was man bei Sulfonaten mit mittelständiger Schwefelsäureestergruppe eigentlich erwarten sollte. Diese Beobachtung an den aus den „Sekalen“ erhältlichen Olefingemischen wird weiter verfolgt, das sind die sekundären Alkohole aus den Vorlaufssäuren C₇-C₉, hergestellt über die Ketone. Zum mindesten lassen sich

nach dem geschilderten Verfahren für die Chemie der Weichmacher hochwertige Alkohole aus Vorlaufshären aufbauen. Vielleicht eröffnet sich aber auch ein Weg, um aus Vorlaufshären über die Olefine durch Sulfierung oder Oxosynthese vollwertige höhermolekulare Fettalkoholsulfonate bzw. durch Alkalischemelze ebensolche Fettsäuren zu erzielen.

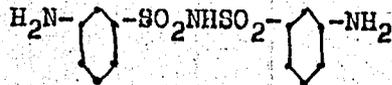
Im Anschluss entwickelt sich eine allgemeine Aussprache, in der als neuartig hervorgehoben wird, dass die Doppelbindung leicht wandert und zwar offensichtlich von der Mitte des Moleküls zum Ende zu. Wanderungen der Doppelbindung vom Ende des Moleküls zur Mitte sind zwar bekannt, jedoch scheint die Wanderung zum Ende neu zu sein. Alle chemischen Bestimmungsmethoden der Lage der Doppelbindung erscheinen fragwürdig, da unter solchen Bedingungen bereits eine Verlagerung der Doppelbindung eintreten kann. Dr. Lütgert betont deshalb die Wichtigkeit von physikalischen Methoden, z.B. das Raman-Spektrum. Dr. Blaser erwähnt, dass die Ruhrchemie nach vertraulichen Mitteilungen Anstrengungen zur Demiresation von höheren Olefinen macht. Bei dem sehr starken Anfall von Olefinen C_6-C_{10} wäre es technisch bedeutungsvoll, wenn durch Demiresation Olefine doppelter Molekülgröße erhalten werden könnten. Solche Demiresationsprodukte müssten die Doppelbindung in der Mitte haben. Wenn unter den Bedingungen der Oxosynthese jedoch eine Wanderung einträte, könnten brauchbare Waschprodukte bekannt werden.

Im Zusammenhang zum Ausgangsmaterial für diese Versuche erwähnt Dr. Hentrich, dass Ketone C_7-C_{11} aus Vorlauffettsäuren sich als Lösungsmittel für Nitrolacke hervorragend bewährt hätten.

III. - Nofatine.

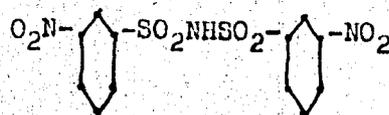
Es handelt sich dabei bekanntlich um synthetische Waschmittel, gewonnen aus den Vorlaufshären unter Benutzung der Disulfonimid-Gruppe als wasserlöslichmachende Gruppe. Die praktischen Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens wurden durchgeprüft. Das laboratoriumsässig in erträglicher Ausbeute arbeitende Verfahren besteht darin, dass wir die Vorlaufshären oder ganz allgemein

Pettsäuren C₇ bis etwa einschliesslich C₁₀ in ihre Chloride überführen, was, wie beim Igepon T mit Hilfe von Phosphortrichlorid geschehen muss. Diese werden unmehr in Gegenwart von Wasser und verdünnter Natronlauge bei niederer Temperatur mit der Nofatinbase

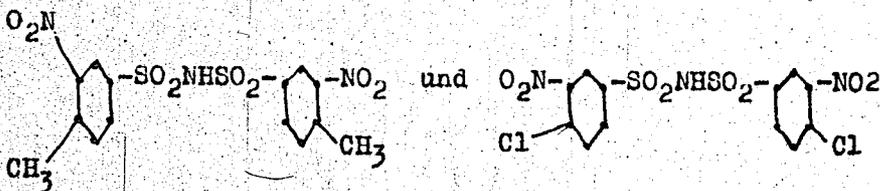


zur Reaktion gebracht. Dieses Verfahren wird jetzt im technischen Raum ausprobiert, um überhaupt einmal Material für grössere Waschversuche und Unterlagen für eine Kalkulation zu erhalten. Es hat sich nämlich bei Waschversuchen im kleinen immer wieder bestätigt, dass man mit den Nofatinen in Gegenwart von Soda Weisswäsche mindestens ebenso gut waschen kann, wie mit Sekurit bei Verwendung gleicher Mengen aktiver Substanz, wobei sich ein sehr dichter und beständiger Schaum bildet.

Etwas Sorge macht z.Zt. noch der Weg zur Nofatinbase, d.h. die Kondensation von m-Nitrobenzolsulfochlorid mit Ammoniak, wobei wir erst Ausbeuten um 60 % erreichten. Es ist merkwürdig, dass die Kondensationen zwischen 3-Nitrobenzol-sulfochlorid und Ammoniak zum Disulfonimid:



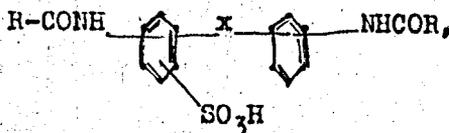
trotz aller Bemühungen bisher keine besseren Ausbeuten ergaben, während die ganz analoge Herstellung von Verbindungen, die in para-Stellung zur Sulfonyl-Gruppe einen Substituenten, wie CH₃ oder Cl tragen nahezu quantitativ verläuft, also z.B.



solche Stoffe kommen aber infolge der Notwendigkeit, Toluol oder Chlorbenzol zum Aufbau verwenden zu müssen, für Waschmittelzwecke

nicht in Frage.

Wünschenswert wäre es ferner, wenn man die Säurechloride vermeiden könnte und dafür unmittelbar mit den Wittener Vorlaufsäuren arbeiten könnte. Nach orientierenden Versuchen hat es den Anschein, als ob dieses tatsächlich gelänge. In der letzten Zeit wurden Beobachtungen gemacht, die der weiteren Vereinfachung der Nofatinfrage sehr weiterhelfen können. Es hat den Anschein, dass für das Zustandekommen des Nofatineffektes, d. h. für die Erzielung hochwertiger Waschmittel aus Vorlaufsäuren mit extremen Schaumbeständigkeiten, die Sulfonylgruppe gar nicht das Wesentliche ist, sondern dass man auch mit der einfachen Sulfogruppe dasselbe erreicht, wenn man Stoffe folgender allgemeiner Formel aufbaut



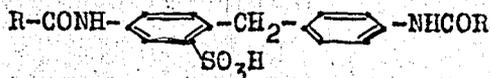
worin R der Rest der Vorlaufsäuren ist und x irgendein Bindeglied zwischen den beiden Benzolkernen vorstellt, also z. B. Sauerstoff, NH u. dergleichen. Am geeignetsten scheint die CH₂-Gruppe zu sein. Die Herstellung solcher Verbindungen ist, wie wir fanden, leicht zu bewerkstelligen: Anilin gibt mit Formaldehyd, wie längst bekannt, das 4,4'-Diaminodiphenylmethan



Dieses setzt sich mit Vorlaufsäure unmittelbar - man braucht hier nicht erst das Vorlaufsäurechlorid zu machen - um



und dieses Kondensationsprodukt lässt sich mit Schwefelsäure glatt mono-sulfieren zu



Solche Stoffe zeigen, genau wie das bisherige Nofatin nach orientierenden Versuchen extrem beständigen, sehr dichten Schaum und gutes Waschvermögen. Wichtig für das Zustandekommen dieser Wirkungen ist, dass auf zwei Vorlaufsäurereste nur eine

Sulfonimidgruppe enthält. Diese neue Arbeitsrichtung wird intensiv weiterverfolgt.

Anschliessend wurde hauptsächlich die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens diskutiert.

IV. - Paraffinnitrierung; Nitroparaffine und Nitroparaffin-alkohol-Sulfonate.

Wie zu den vorhergehenden Punkten liegt auch hier ein Autoreferat von Herrn Dr. Hentrich vor, das folgenden Wortlaut hat:

Ein Hauptteil unserer Arbeitskraft konzentrierte sich auf die Ausarbeitung der Paraffinnitrierung und der Nitroparaffin-alkohol-Sulfonate, über die ich jetzt ausführlicher sprechen werde.

Als wir uns im Sommer 1940 der Nitrierung von höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen zuwandten, geschah das in erster Linie im Hinblick auf die Schaffung neuer Wasch- und Textilhilfsmittel aus solchen einheimischen Rohstoffen, wie sie in den Produkten der Kohlehydrierung vorliegen, vor allem aus Paraffinen unter Vermeidung von Olefinen. Über die weiteren Fortschritte unserer Arbeiten auf dieser Linie werde ich im folgenden berichten. Zunächst möchte ich jedoch Ihre Aufmerksamkeit noch für einige mehr theoretisch interessante Tatsachen in Anspruch nehmen, die sich sozusagen als Nebenprodukte dieser Untersuchungen ergeben haben.

Der direkten Substitution sind höhermolekulare aliphatische Kohlenwasserstoffe nach dem bisher bekannten nur durch Chlor, Brom und die Nitrogruppe fähig. Hierzu kommt nach den neueren amerikanischen Arbeiten noch die Substitution durch die SO_2-Cl -Gruppe, ein Verfahren, das bekanntlich heute schon in technischem Masstab ausgeübt wird und die Grundlage der „Mesapon“-Produkte der I.G. bildet.

Über die bei der Substitution längerer aliphatischer Kohlenwasserstoffe herrschenden Gesetzmässigkeiten weiss man fast

nichts im Gegensatz zur aromatischen Chemie, wo diese Verhältnisse seit langem so genau bekannt sind, daß man in den meisten Fällen die Stelle, an der ein Substituent eintreten wird, sicher voraussagen kann.

Als wir unsere Studien über die Nitroparaffine begannen, war neben anderen Überlegungen auch der Wunsch maßgebend, hierdurch vielleicht einen Einblick in die Substitutionsgesetze der aliphatischen Chemie zu gewinnen. Durch den besonderen Charakter der Nitrogruppe bedingt, lassen sich nämlich sofort folgende Substitutionsmöglichkeiten unterscheiden:

- 1) Die Nitrogruppe tritt an eine $-CH_3$ -Gruppe:
Es entsteht ein primäres Nitroparaffin $-CH_2NO_2$.
- 2) Die Nitrogruppe tritt an eine $-CH_2$ -Gruppe:
Es entsteht ein sekundäres Nitroparaffin >CH-NO_2 .
- 3) Die Nitrogruppe tritt an eine >CH Gruppe:
Es entsteht ein tertiäres Nitroparaffin >C-NO_2 .

Die Trennung bzw. Unterscheidung dieser drei möglichen Verbindungstypen geschieht zunächst durch Behandlung mit starker Alkalilauge, worin die primären und sekundären Nitroparaffine löslich, die tertiären unlöslich sind. Die primären Nitroparaffine ergeben dann weiter mit Nitrit in saurer Lösung eine charakteristische Rotfärbung, während sich bei den sekundären Nitroparaffinen ein unlösliches blaues Öl abscheidet. Diese Reaktionen sind sehr scharf und man kann so auch primäre und sekundäre Nitroverbindungen nebeneinander nachweisen.

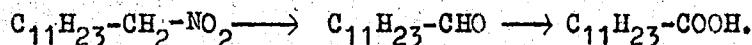
Durch Vorversuche hatten wir seinerzeit schon festgestellt, daß die nach unserem Verfahren hergestellten Nitroparaffine ganz überwiegend sekundäre Nitrogruppen enthielten.

Es bleibt nun noch die genaue Ortsbestimmung der Nitrogruppe übrig. Hierfür wählten wir, um ein einheitliches Ausgangsmaterial zu haben, neuerdings das sekundäre Nitrododekan, das

Es ergibt sich für das aus Nitrododekan erhaltene Rohketon ein Gehalt von mindestens 65% an Methyldecylketon, d.h. mit anderen Worten: Bei der Nitrierung von n-Dodekan tritt die Nitrogruppe zu ca. 70 % in die 2-Stellung des Moleküls ein.

Wir haben außerdem noch drei andere chemische Wege zur Sicherstellung unseres Befundes besprochen, die das vorgetragene Ergebnis absolut bestätigen, deren Schilderung hier aber zu weit führen würde

Bei der Oxydation des Nitrododekans mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung gehen die geringen Mengen des vorhandenen primären Nitrododekans in Laurinsäure über, da der zuerst gebildete Aldehyd unter den Reaktionsbedingungen weiteroxydiert wird:



Aus der hierbei erhaltenen Menge Säure läßt sich berechnen, daß bei der Nitrierung von Dodekan unter den von uns angewandten Bedingungen sich ca. 3% 1-Nitrododekan bilden.

Was den nicht in Form definierter Verbindungen erfaßten Rest des Nitrododekans von ca. 25 % betrifft, so können in ihm natürlich isomere sekundäre Nitrododekane vorhanden sein. Wir neigen aber nicht zu dieser Auffassung vornehmlich aus dem Grunde, weil dann die von Anbeginn vorhandene erstaunliche Einheitlichkeit der Semicarbazone und 2,4-Dinitrophenylhydrazone schwer verständlich ist. Die aus isomeren sekundären Nitrododekanen zu erwartenden verschiedenen C_{12} -Ketone sind teilweise schon bekannt und liefern gut kristallisierende Semicarbazone, deren Schmelzpunkte von dem des Methyldecylketons weit entfernt sind. Solche Körper hätten uns, wenn sie in bemerkenswerter Menge im Rohketon vorhanden wären, nicht entgehen können. Wir glauben daher, daß die vorhandene Differenz im wesentlichen auf den unvermeidlichen Verlusten, die bei der Durchführung des Abbaus des Nitrododekans eingetreten sind, beruht.

Demnach würde bei der Nitrierung von Dodekan neben wenig 1-Nitro-Dodekan überwiegend 2-Nitro-dodekan entstehen, die Mengen an weiteren isomeren Nitrododekanen schätzen wir auf höchstens 10%.

Nach allem, was wir bisher über Reaktionen auf dem Gebiet der Fettchemie wissen, besteht nicht das geringste Bedenken, diese am Dodekan gewonnenen Erkenntnisse auch auf die höheren, homologen, geradkettigen Kohlenwasserstoffe zu übertragen. Mischungen solcher Kohlenwasserstoffe mit 10-20 C-Atomen sind es aber, die uns in den entsprechenden Fraktionen der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch als wichtigstes Ausgangsmaterial zur Verfügung stehen. Wir können also mit großer Sicherheit verallgemeinern:

Bei der Nitrierung von aliphatischen vorwiegend unverzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffen nach unserem Verfahren tritt die Nitrogruppe zum größten Teil in die 2-Stellung ein; daneben wird in geringem Umfange noch in 1-Stellung substituiert.

Diese neue Erkenntnis ist von großer Wichtigkeit, stellt sie doch die Nitrierung in völligen Gegensatz zur Halogenierung und auch, soweit wir wissen, zur Schwefeldioxyd- und Chlorreaktion der Amerikaner. Bei diesen Reaktionen verläuft nach allen bisher bekannten Angaben die Substitution vollständig regellos, d.h. es bilden sich in einer den statistischen Gesetzen entsprechenden Häufigkeit offenbar fast alle möglichen Isomere nebeneinander.

Die praktische Bedeutung dieses besonderen Verlaufs der Nitrierung, bei der nur nahezu endständig oder endständig substituierte Kohlenwasserstoffe entstehen, zeigt sich am deutlichsten bei der Bewertung der aus den Nitroparaffinen hergestellten Waschmittel im Vergleich zu den Produkten, die nach den bisher bekannten synthetischen Methoden gewonnen wurden. Hierauf wird später im Zusammenhang noch zurückzukommen sein.

Zunächst möchte ich jedoch jetzt auf die praktische Durchführung der Paraffin-Nitrierung eingehen und die dabei in der Berichtszeit erzielten Fortschritte besprechen.

Die seinerzeit hier geschilderte Versuchsapparatur hat sich weiterhin bewährt und ist mittlerweile in einer Größe ausgeführt worden, die den täglichen Durchsatz von ca. 3 kg Kohlenwasserstoff gestattet.

Die Stickstoffbilanz bei der Nitrierung von Ruhrchemie-Dieselöl sieht folgendermaßen aus, wenn man die eingesetzte Salpetersäure zu 100 % aktivem N ansetzt:

65 %	Stickstoff als Nitroparaffin
23 %	" " NO
<u>12 %</u>	" " N ₂ bzw. N ₂ O
100 %	

Somit betragen die Verluste an Salpetersäure ca. 12%, das übrige geht in Nitroparaffin bzw. in leicht zu Salpetersäure wieder regenerierbare Stickoxyde über.

Die Bilanz der organischen Reaktionsprodukte ergibt folgendes Bild, wenn man das eingesetzte Ruhrchemie-Dieselöl zu 100 % ansetzt:

Rohprodukt der Nitrierung	110 %
Neutralanteile (im wesentlichen unveränderte Paraffine)	30 %
Fettsäuren	6 %
Nitroparaffine	72 %

Es ist uns, wie die vorliegenden Zahlen zeigen, gelungen, die Ausbeute an Nitroparaffin von 50-60 % im Mittel der früheren Versuche auf über 80 % zu erhöhen.

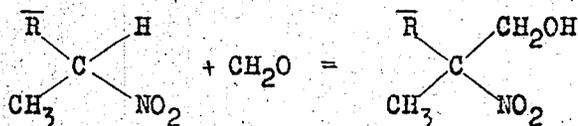
Die Abtrennung der Nitroparaffine von den Neutralanteilen (Unverseifbares) gelingt, wie wir fanden, auch ohne Zusatz

eines organischen Lösungsmittel (Methanol u.ä.) durch einfaches Verrühren des rohen Nitrierungsprodukts mit einer 32 Gew.-%igen Lauge, wobei die Nitroparaffine in 1-2 Stunden in Lösung gehen. Man verdünnt anschließend auf eine Alkalikonzentration von 10-12%, wobei eine glatte Trennung erzielt wird.

Über die Wiederverwendung der Neutralanteile bei der Paraffin-Nitrierung liegen erst wenige Erfahrungen vor. Wir werden das Neutralöl aus Ruhrchemie-Dieselöl (Kp 200-320°) jetzt zusammen mit frischem Dieselöl nitrieren.

Die Kondensation der Nitroparaffine mit Formaldehyd führen wir in alkoholisch-wässriger Lösung aus unter Zusatz eines geringen Überschusses über die berechnete Menge an Formaldehyd. Als Katalysator verwenden wir dabei Kaliumcarbonat in einer Menge von 1-2 % vom Gewicht des Nitroparaffines.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Reaktion



in Wahrheit ein Gleichgewicht darstellt, das durch steigende Mengen Alkali nach links verschoben wird. Kondensiert man direkt in der ca. 10 %igen alkalischen Lösung der Nitroparaffine, wie sie bei der Aufarbeitung anfällt, so braucht man bedeutende Überschüsse an Formaldehyd (bis zu 10 MOL!), um die Reaktion im Sinne der Gleichung zu Ende zu führen. Anderenfalls erhält man Produkte, die noch beträchtliche Mengen Nitroparaffine enthalten und bei der Sulfonierung nicht reagieren. Versuche sind im Gange, auch bei der Kondensation mit Formaldehyd organische Lösungsmittel auszuschalten und den Formaldehyd-Verbrauch der theoret. Menge noch mehr anzunähern.

Die nach unserem Verfahren dargestellten höhermolekularen Nitroparaffinalkohole bezeichnen wir kurz als "Enpeole". Der Schutz dieses Namens ist beantragt.

Bei der Sulfonierung der Enpeole haben sich beim Arbeiten nach der bei der Böhme Fettchemie üblichen Verfahrensweise keine besonderen Schwierigkeiten ergeben. Vielmehr zeigte sich, daß die Enpeole sehr leicht schon mit Schwefelsäure sulfonierbar sind und eine robuste Behandlung bei der Neutralisation der sauren Sulfonate vertragen.

Um ein praktisches Bild unserer Arbeitsweise zu geben, beschreibe ich kurz die Verarbeitung von Ruhrchemie-Dieselöl (Kp 200-320°) auf Enpeol-Sulfonat:

2 kg Ausgangsmaterial werden in 4 Ansätzen zu je 500 g mit insgesamt 750 g ca. 98 %iger Salpetersäure nitriert. Die Reaktionstemperatur beträgt 170-180°, die Reaktionszeit 60 Minuten.

Das Reaktionsprodukt, ca. 2,2 kg, wird dann mit einer Lösung von 750 g Kaliumhydroxyd in 1600 ccm Wasser 2 Stunden verrührt, wobei die Temperatur vorübergehend auf ca. 40° steigt. Man verdünnt mit 4000 ccm Wasser und läßt absitzen. In 12-16 Stunden ist eine scharfe Trennung eingetreten. Die untere, klare, rote Lösung der Nitroparaffin-Kalialze wird abgezogen. Die obere Schicht besteht aus 636 g Neutralanteilen. Die wässrige Lösung der Nitroparaffinsalze wird mit Kohlensäure bis p_{H7} neutralisiert. Die aufschwimmenden Nitroparaffine werden abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 1472 g.

Das so erhaltene Nitroparaffin wird zur Zeit noch mit Alkohol und einer wässrigen ca. 30 %igen Formaldehydlösung vermischt, 29 g Kaliumcarbonat als Katalysator zugegeben und unter Rückfluß 3 Stunden gekocht, wobei die Mischung schließlich homogen wird. Man destilliert den Alkohol ab und wäscht den Rückstand mit Wasser aus. Die abgetrennte Ölschicht wird schließlich durch längeres Erhitzen im Vakuum auf 100° von den noch emulgierten geringen Wassermengen befreit. Ausbeute = 1500 g, OHZ 201. Es werden also aus 2 kg Dieselöl 1,5 kg Nitroalkohole bei einer Operation erhalten. Das Enpeol (= Nitroparaffinalkohol) läßt sich, wie dies in Chemnitz durchgeführte Versuche bestätigten, sowohl mit Chlorsulfonsäure, wie auch conc. Schwefelsäure in

der für Fettalkohole üblichen Art glatt sulfieren.

Aus dieser Beschreibung unserer gegenwärtigen praktischen Arbeitsweise werden Sie schon ohne weiteres entnommen haben, welche Mängel unserem Verfahren noch anhaften, bzw. welche Punkte im Hinblick auf eine technische Darstellung der Enpeole noch zu klären sind:

- 1) Regenerierung der Stickoxyde zu Salpetersäure in an sich bekannter Weise.
- 2) Die Bedingungen, unter denen die bei der Nitrierung anfallenden Neutralanteile möglichst vollständig in Nitroparaffine bei der nächsten Nitrierung übergeführt werden können;
- 3) Der Ersatz der Kalilauge bei der Abtrennung der Nitroparaffine durch Natronlauge und die Herabsetzung der zur Zeit verwendeten Laugenmengen.
- 4) Die Kondensation der Nitroparaffine mit Formaldehyd ohne Anwendung eines organischen Lösungsmittels und unter Verwendung von nicht wesentlich mehr als der theoret. Menge Formaldehyd.

Bevor ich diesen Abschnitt meines Berichts abschließen möchte ich noch erwähnen, daß wir schon Mitte Dezember vorigen Jahres eine halbertechnische Versuchsapparatur mit einer Leistung von mehreren 100 kg pro Tag bei Schott in Jena in Auftrag gegeben haben, deren Lieferung für Mitte März zugesagt ist und die im TRW Rodleben aufgestellt wird.

Diese Versuchsapparatur ist noch in Glas ausgeführt, wir sind damit beschäftigt, umfangreiche Versuchsreihen durchzuführen, um die geeigneten metallischen Rohstoffe für eine halbertechnische Anlage zu ermitteln.

Mit der Prüfung der Enpeol-Sulfonate haben wir uns sehr eingehend in Zusammenarbeit mit Böhme befaßt. Bei allen Untersuchun-

gen wurde gefunde, daß das Produkt aus Dieselöl der Ruhrchemie erheblich wirksamer ist als das entsprechende Derivat aus Krupp-Dieselöl, so daß bei den folgenden Betrachtungen nur das Enpeol-Sulfonat, das aus dem Dieselöl der Ruhrchemie hergestellt wurde, herangezogen wird.

Wir stellten zunächst das Produkt wie das Friedensfewa auf 40% Fett ein. Dabei erhielten wir aber bis jetzt etwas klebrige Pulver, die etwas leichter brennbar sind, als die Sulfonate gesättigter Fettalkohole. Wir können also bis jetzt nicht die Enpeol-Sulfonate für sich allein anstelle von Lorol- und Ocenol-Sulfonaten auf Pulverprodukte verarbeiten.

Das Waschvermögen der Enpeol-Sulfonate ist praktisch das des Fewa gleicher Konzentration. Die Wirkung von 0,5 g Fewa-Fett/1, wie sie in der Anwendungsvorschrift angegeben ist, wird bereits durch 0,55 g Enpeol in Form seines Sulfonates erzielt.

Mit Enpeol-Sulfonat erhält man bei 30° klare Lösungen, die auch bei 12° Härte klar bleiben. Fewa dagegen liefert in beiden Fällen getrübe Lösungen. Infolgedessen geben Enpeol-Sulfonat-Lösungen bei normalem Gebrauch als Feinwaschmittel mehr Schaum als Fewa. Bei höherer Temperatur ist allerdings die Beständigkeit von Fettalkoholsulfonatschaum etwas besser als die des Enpeol-Sulfonatschaums, die Schaummengen dagegen sind in beiden Fällen praktisch gleich, was ohne Zweifel wichtiger ist. Die Hartwasserbeständigkeit des Enpeol-Sulfonats bewegt sich in denselben Grenzen wie diejenige guter Fettalkoholsulfonate und sie ist bedeutend besser als die Hartwasserbeständigkeit der verschiedenen Mesapone. Enpeol eignet sich sehr gut zum Verschneiden des Feinwaschmittels, das zur Zeit aus 20 % Lorol, 20 % Ocenol und 60 % PC-Lorol aufgebaut wird.

In 24 %igem Feinwaschmittel kann man ohne weiteres ein Drittel des Fettes durch Enpeol-Sulfonat austauschen. Neben einer

Fetersparnis bzw. Erweiterung der Fettbasis erzielt man eine Verbesserung der Schaumbeständigkeit während der Wäsche, offensichtlich wird die sogenannte Substantivität des Feinwaschmittels durch Enpeol vermindert. Die sonstigen Eigenschaften des Feinwaschmittels werden beim Austausch von Fettalkohol durch Enpeol-Sulfonat nicht geändert.

Ersetzt man 40% des Sekuritfettes durch Enpeol, so kann man zwar eine gewisse Verminderung des Schaumvermögens beobachten, jedoch wird die Waschwirkung nicht verändert.

Das Waschvermögen der Enpeol-Sulfonate ist nach in Chemnitz durchgeführten Arbeiten sehr deutlich besser als das eines ausgesprochen guten Mesaponmusters. In hartem Wasser ist die mit Enpeol-Sulfonat erzielbare Schaummenge erheblich größer als die mit Mesapon unter gleichen Bedingungen erreichte, die Schaumbeständigkeit jedoch war bei Mesapon besser als bei Enpeol-Sulfonat.

Mesapon verschlechtert nach Chemnitzer Befunden das Waschvermögen des Feinwaschmittels. Bei Verschnitt mit Enpeol-Sulfonat dagegen (16 Teile Fettalkohol und 8 Teile Austauschfett anstelle von 24 Teilen Fettalkohol) ändert sich das Waschvermögen der Mischung gegenüber Produkten, die nur Fettalkohole als Basis enthalten, nicht. Ebenso wirkt der Austausch von 40% des Sekuritfettes durch Enpeol-Sulfonat keinesfalls ungünstig auf das Waschergebnis, während die Verwendung von 40 % Mersol in Sekurit untragbar ist.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß die Enpeolsulfonate in ihren Gesamteigenschaften als Textilhilfsmittel und Waschmittel dem Lorol- und Ocemnolsulfonat in Bezug auf Schaum- und Waschvermögen sehr nahe kommen.

Wir empfehlen die in nächster Zeit in Rodleben anfallenden größeren Enpeol-Alkoholmengen in Chemnitz zu sulfonieren und die Sulfonate als solche, dh. unvermischt mit anderen Fettpro-

dukten in Pastenform auf breiter Basis zunächst als Textilhilfsmittel auszuprobieren. Nach dem bisherigen Stand unserer Versuche bestehen aber Schwierigkeiten, die Enpeol-Sulfonate für sich allein in eine brauchbare Pulverform zu überführen, sofern man Pulver mit höherem Fettgehalt erhalten möchte. Übrigens weisen die völlig salzfreien Enpeol-Sulfonate eine ölige, türkisch-rotöl-ähnliche Beschaffenheit auf. Die neuen Sulfonate sind geeignet, Fettalkoholsulfonatfett zu einem erheblichen Teile sowohl im Feinwaschmittel als auch im Sekurit zu ersetzen, ohne die Handelsprodukte in irgendeiner Eigenschaft zu verschlechtern, die Enpeol-Sulfonate sind also praktisch interessante Austauschstoffe.

Dr. Riehl weist daraufhin, daß sich für die von Dr. Hentrich erwähnten Produkte für die Henkel-Gruppe mannigfaltige Möglichkeiten ergeben. Auf die Anfrage von Dr. Bertsch, ob die Zerstäubung von Nitroparaffinalkoholsulfonaten nicht gefährlich sei bemerkte Dr. Hentrich, daß sich bisher keine Explosionen ereignet hätten. Dr. Riehl schlägt eine Prüfung in Dortmund vor. Ebenso sollte sich auf Anregung von Direktor Funck Dr. Stoher in Chemnitz damit befassen. Es wurde abgesprochen, daß Dr. Lütgert baldmöglichst etwa 50 kg des Materials an Dr. Riehl zur textilistischen Untersuchung liefert.

Dr. Bertsch gibt zu überlegen, ob das Verfahren der Paraffinnitrierung nicht baldmöglichst Professor Krauch mitgeteilt werden sollte.

In der anschließenden Diskussion wurde die Meinung geäußert, daß es wohl zweckmäßig wäre, wenn erst nach einer internen Klärstellung des Verfahrens ein solcher Schritt unternommen würde, obwohl die Anwesenden sich darüber einig sind, daß es wünschenswert wäre, die Unterstützung des Reichsamtes bei einer technischen Durchführung des Verfahrens zu besitzen.

Dr. Riehl führt aus, daß im Augenblick für die bisher als Netzmittel im "Ata" verwendeten Produkte aus natürlichen Fettstoffen ersetzt werden müssen durch synthetische Produkte. In Dänemark ist die Verwendung von Fettsäure für Ata verboten; es muß daher Calunit verwendet werden; desgleichen in Belgien. Hier könnten vielleicht die von Herrn Dr. Hentrich synthetisierten Produkte eingesetzt werden.

Dr. Hugo Henkel betont die Wichtigkeit, daß das Forschungslaboratorium nicht nur neue Produkte entwickelt, sondern im gegenwärtigen Zustand möglichst schnell die interessantesten Produkte zur technischen Reife bringt.

Direktor Funk machte darauf aufmerksam, daß die Hauptaufgabe des Forschungslaboratoriums die Auffindung neuer Verfahren sei und daß die Ausarbeitung bis zur technischen Reife im Technischen-Raum-Rodleben oder in Düsseldorf oder in Chemnitz liegen müsse. Die Forschungsarbeit des Forschungslaboratoriums dürfe nicht mit Entwicklungsarbeiten belastet werden. Direktor Funck bittet, daß das Forschungslaboratorium nach Düsseldorf und Chemnitz bald ausgiebiger Muster zugänglich macht.

Dr. Lütgert erläutert Einzelheiten der bei Schott & Genossen bestellten Glasapparatur, in der etwa 50-100 kg Paraffin je Tag nitriert werden könnten.

Bei dieser Gelegenheit erwähnt Dr. Hentrich die Notwendigkeit, für den Technischen-Raum-Rodleben einen Ingenieur einzustellen.

Anschließend sprach Dr. Burgdorf über neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Alkoholsulfonierung. Es liegt folgendes Eigenreferat vor:

1.) Sulfonierungsfragen

Die Sulfonierung gesättigter Fettalkohole mit Schwefelsäure erfordert tiefe Temperaturen und lange Reaktionszeiten, worüber bereits früher berichtet wurde. Die Untersuchung der Reaktion zwischen ungesättigten Fettalkoholen und Schwefelsäure hat ergeben, daß sich hinsichtlich des Sulfonierungsgrades gegenüber den in Chemnitz im Betrieb ausgeübten Verfahren noch eine deutliche Steigerung erreichen läßt. Im allgemeinen werden die sauren Schwefelsäureester zu lange Zeit auf höherer Temperatur gehalten, worunter der Sulfonierungsgrad leidet. Zum Teil sind diese Verhältnisse durch Apparative Gegebenheiten bedingt.

Ob die Erreichung eines höheren Sulfonierungsgrades bei pastenförmigen Produkten für die Textilindustrie in allen Fällen erwünscht ist, muß noch geklärt werden.

Die Arbeiten über die Sulfonierung von Olefinen sind zu einem gewissen Abschluß gelangt. Man wird für jedes technische Ausgangsmaterial die optimalen Bedingungen neu festlegen müssen. Bei technischem Material kann mit einem Sulfonierungsgrad von etwa 70 gerechnet werden. Die Sulfonierung von Olefinen mit mittelständiger Doppelbindung liefert etwas schlechtere Resultate. Die Produkte zeigen nicht das erwartete hohe Netzvermögen.

Die Laboratoriumsapparatur zur kontinuierlichen Durchführung der Reaktion hat sich bewährt. Sie diente auch zur kontinuierlichen Sulfonierung von Lorol verschiedener Herkunft und von Alkohol S. Es werden Sulfonierungsgrade von 85 und etwas darüber in der Paste zuverlässig erreicht.

2.) Zersetzlichkeit von Sulfonaten bei der Zerstäubung.

Der Einfluß der Alkalität der Produkte kann auf Grund der letzten Versuche als einigermaßen geklärt angesehen werden. Unterhalb einer gewissen Alkalität, die bei etwa 0,4% freiem NaOH liegt, ist mit der Gefahr einer exothermen Zersetzung nicht zu rechnen.

3.) Ätheralkohole aus Paraffin.

Die Sulfonate der höhermolekularen Ätheralkohole mit einer Äthergruppe sind ihrer textilchemischen Eigenschaften wegen, insbesondere der guten Löslichkeit und des guten Kalkseifendispergiervermögens, interessant. Ihre Herstellung aus Paraffinen (Dieselöl) würde bedeuten, daß dieses Rohmaterial in sehr hochwertige Produkte übergeführt wird. Untersuchungen über das Verhalten primär und sekundär gebundenen Chlors bei der Umsetzung mit Alkoholaten haben ergeben, daß, wie zu erwarten, das primäre Chlor vorzugsweise zur Bildung von Äthergruppen führt, während das sekundär gebundene Chlor als Chlorwasserstoff unter Entstehung einer Doppelbindung abgespalten wird. Bei der Chlorierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen je nach den Reaktionsbedingungen mehr oder weniger beträchtliche Mengen primären Chlorids. Die Umsetzung der technischen, mehrere Chloratome im Molekül enthaltenden Chlorierungsprodukte führt zu ungesättigten Ätheralkoholen.

Nach Beendigung der Vorarbeiten ist die Herstellung verschiedener Produkte auf dem beschriebenen Wege in Angriff genommen worden. Die Prüfung der textiltechnischen Eigenschaften wird ergeben, ob die Qualität der Sulfonate die Anwendung dieses Verfahrens, das mit erheblichem Aufwand an Chlor und Alkali verbunden ist, rechtfertigt.

Es sind auch Untersuchungen über die Herstellung von Ätheralkoholen aus den Alkoholaten der höheren Alkohole, wie sie bei der Natriumreduktion des Spermöls entstehen, im Gange. Die Umsetzung mit Chlorhydrin wird evtl. zu den gewünschten, zum Teil ungesättigten Ätheralkoholen führen, sofern nicht vorzugsweise oder ausschließlich die niedermolekularen Alkohole (Butylat) in Reaktion treten.

4.) Umwandlungsprodukte von Ketonen aus Vorlaufssäuren.

Es ist auf verschiedenen Wegen versucht worden, aus den Ketonen, die aus Vorlaufssäuren erhalten werden, höhermolekulare Produkte herzustellen, von denen erwartet werden durfte, daß sie eine gewisse Viskosität aufweisen und als Fettungsmittel für die Zurichtung von Leder Verwendung finden könnten. Frühere Versuche über die Umwandlung der Ketone in Pinakone haben zu wenig durchsichtigen Ergebnissen geführt, wenigstens keine viskosen Produkte ergeben. Die Kondensation der Ketone mit sich selbst führte ebensowenig zum Ziel. Die Kondensation mit mehrwertigen Alkoholen ergab zum Teil eine Steigerung der Viskosität. Dies war besonders beim Kondensationsprodukt mit Mannit der Fall.

Die Versuche werden fortgesetzt unter Verwendung der technisch zugänglichen Hexitgemische, die bei der Reduktion von Stärke oder Zucker gewonnen werden und die vorwiegend aus Sorbit entstehen.

Dr. Lütgert betont, daß die Schaffung eines Standardnetzmittels für Vergleichsversuche nicht möglich ist; auch das ursprüngliche hierfür in Aussicht genommene Di-heptyl-carbinol-sulfonat hat sich als nicht geeignet erwiesen.

Im Anschluß an die Ausführungen von Dr. Burgdorf über die Sulfonierung von sekundären Alkoholen setzte Dr. Hentrich die Gefährlichkeit der Oxäthylierung sekundärer Alkohole auseinander. Dr. Blaser schilderte das in Abt. 51 von Der. Schlegel ausgear-

beitete Verfahren zur Herstellung von Multol. Für die Herstellung dieses nicht wenig schäumenden für die Metallreinigung vorzüglich geeigneten Netzmittels wird Sekal mit Äthylenoxyd umgesetzt. Sekundäre Alkohole sind bei der Oxäthylierung wesentlich reaktionsträger als primäre Alkohole, jedoch hat sich bisher keine Explosion ereignet, wenn die Vorsicht gebraucht wurde, daß ^{im} neues Äthylenoxyd erst aufgedrückt wird, wenn die/Reaktionsraum vorhandene Menge verbraucht ist.

Dr. Weber macht auf die in Düsseldorf von Dipl.-Ing. Pernthaler durchgeführte Sulfonierung von Alkoholen mit Hilfe einer rotierenden Scheibe aufmerksam und schildert die Schwierigkeiten der Neutralisation.

Dr. Blaser weist auf die Sitzungen des Reichsamts für Wirtschaftsausbau hin, die dem Erfahrungsaustausch und der Anregung zwischen Industrie und Technik dienen sollen. Zu der Tagung am 21.3. über Methoden der organischen Chemie sind wir als Zuhörer eingeladen worden und haben Dr. Hentrich, Dr. Blaser, Dr. Burgdorf genannt. Da der mit der Durchführung dieser Veranstaltung beauftragte Dr. Ebel, Ludwigshafen sich an Dr. Blaser auch wegen eines geeigneten Vortrages gewandt hat, schlägt der Referent als evtl. geeignetes Thema die Einwirkung von Ätzalkalien auf aliphatische sauerstoffhaltige Verbindungen vor. Dieses gegebene ebenfalls zu nennende Thema findet allgemeine Zustimmung.

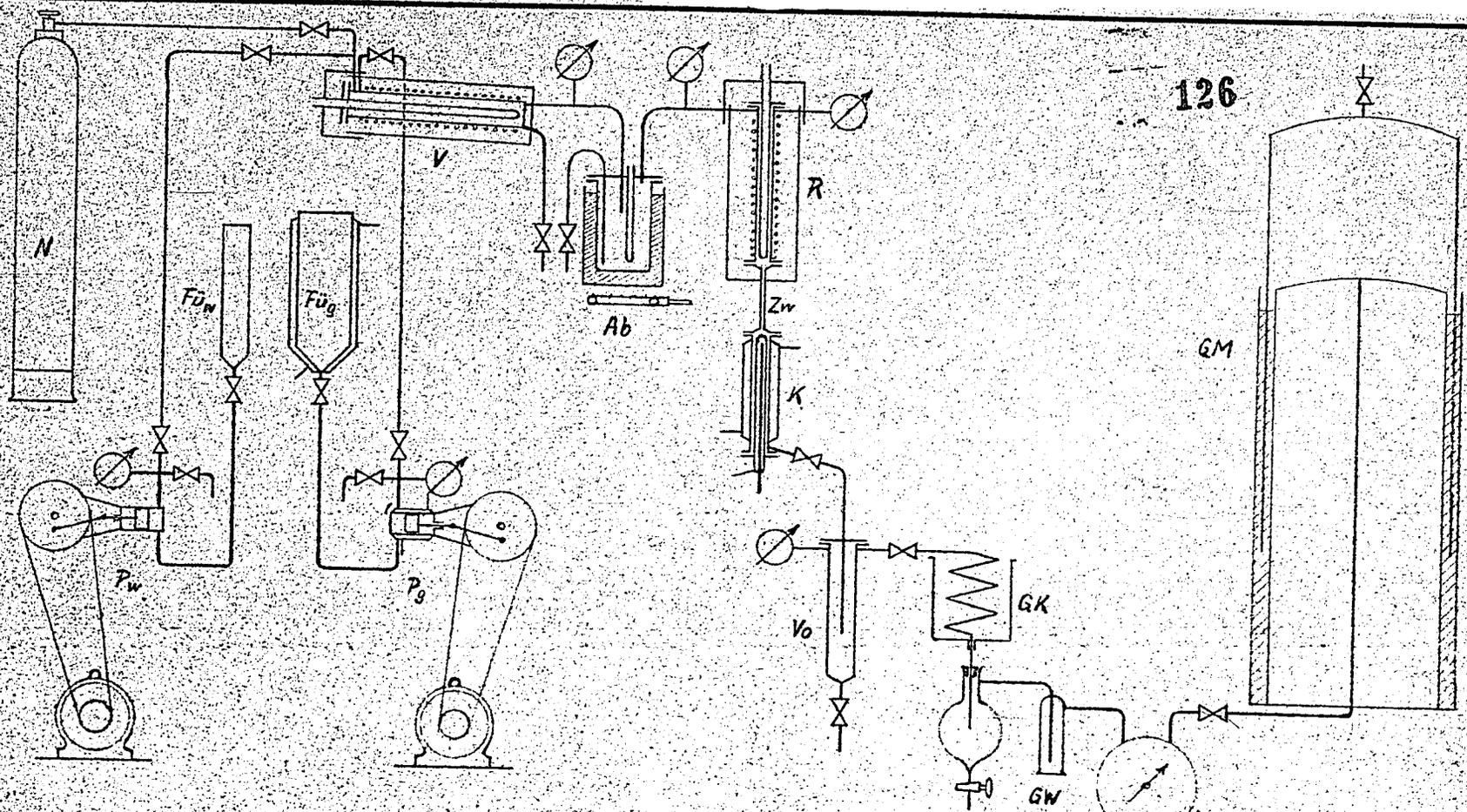
Dr. Blaser macht darauf aufmerksam, daß die Henkel-Gruppe bisher verhältnismäßig wenig wissenschaftliche Arbeiten veröffentlicht hat. Düsseldorf hat in der letzten Zeit neben einem Artikel des Herrn Rogner über P₃ Produkte einen Aufsatz von Dr. Rudolf Köhler über Melaminformaldehydharze herausgebracht. Es wird zur Diskussion gestellt, daß die einzelnen Werke geeignete Themen sammeln und an Dr. Raecke übermitteln, da es angebracht wäre die Publikationen der einzelnen Zweig

werke von einer Zentralstelle aus auf die Belange der Henkel-Gruppe zu prüfen. Auf eine Frage von Dr. Kling, ob etwa auch die Werbeschriften der einzelnen Firmen einer solchen Zentralstelle vorgelegt werden sollten, wurde allgemein bemerkt, daß nicht an Werbeschriften, sondern nur an wissenschaftliche Publikationen gedacht ist.

Dr. Bertsch unterstützte warm den Gedanken einer verstärkten Aktivität auf dem Gebiete der chemischen Veröffentlichungen.

Dr. Blaser weist daraufhin, daß die Sulfonate, die aus den für die Fabrikation vorgesehenen primären Olefinen der Ruhrchemie hergestellt worden waren, erheblich ungünstigere Pulvereigenschaften haben als die aus Oxoalkoholen, denen Crackolefine zugrunde liegen. Der Grund ist noch nicht völlig geklärt, dürfte jedoch wahrscheinlich in einer stärkeren Verzweigung der primären Olefine zu suchen sein. Um das plastische Verhalten verschiedener Sulfonatpulver miteinander zu vergleichen, wurden unter einem bestimmten Druck gepresste Tabletten auf Festigkeit geprüft.

Die nächste Forla-Konferenz soll am 6.6.1941 in Chemnitz stattfinden.



126

- N Stickstoff-Flasche
- FuW Füllgefäß f. Wasser
- FuG Füllgefäß f. Gatsch (dampfgeheizt)
- Pw Pumpe f. Wasser
- Pg Pumpe f. Gatsch (dampfgeheizt)
- V Verdampfer (elektr. geheizt)
- Ab Flüssigkeits-Abscheider (Bleibbad, gasgeheizt)
- R Reaktionsgefäß (elektr. geheizt)

- Zw Zwischenstück
- K Kühler (Innen- u. Aussenkühlung)
- Vo Vorlage f. Fertigprodukt
- GK Gas-Kühler
- GW Gas-Waschflasche
- GU Gas-Uhr
- GM Gasometer

Schema
Laboratoriums-Crack-Apparatur

Gefäße etwa M. 1:10