

Verteilung:

1. Exemplar

Kuratorium:

Firma HENKEL:

Herrn Werner Lips
Dr. Jost Henkel
Dir. Funck
Dir. Pfaff

2. Exemplar

Wissenschaftl. Beirat:

Firma HENKEL:

Herrn Dr. Hugo Henkel
Dr. Manchot
Dir. Dr. Bertsch
Dir. Dr. Riehl
Dr. Blaser
Dr. Raccke

3. Exemplar

Kuratorium:

Wissenschaftl. Beirat:

Firma BÜHME:

Herr Dir. Meldrappe
Herrn: Dr. Kling
Dr. Burgdorf

4. Exemplar

Firma DEHYDAG:

Herrn Dir. Dr. Hentrich
Dir. Dr. Jung
Dr. Lütgert.

Wissenschaftlicher Beirat:

Bericht Nr. 9

Sitzung am 25. September 1941 in Chemnitz.

Anwesende Herren:

Dir. Dr. BERTSCH
Dr. MANGHOT
Dir. FUNCK
Dir. Dr. RIEHL
Dir. MELDRAPPE
Dir. Dr. HENTRICH
Dir. Dr. JUNG
Dr. BLASER
Dr. RAECKE
Dr. KLING
Dr. BURGDORF
Dr. LÜTGERT
Dir. Dr. BÖNING
Dr. GÖTTE
Dr. KIRSTÄHLER
Dr. MARKERT

A. Vormittags-Sitzung.

I Arbeiten des Forschungs-Laboratoriums, Rodleben.

- 1) Stand der halbtechnischen Erprobung des Enceol-Verfahrens.
Referent Dr. Lütgert.
- 2) Netzmittel aus Vorlaufsäuren bzw. aus Kühleröl aus der Paraffin-Oxydation.
Referent Dr. Hentrich.
- 3) Konstitutionsaufklärung bei Oxonkoholen.
Referent Dr. Kirstahler.
- 4) Anlagerung aromatischer Verbindungen an Olefine, Sulfonierung der Produkte.
Referent Dr. Hentrich.

II Arbeiten der Abteilung 51, Düsseldorf.

- 1) Stand der Erkenntnisse über Konstitution und Eigenschaften der Fischer-Tropsch- und Oxo-Verbindungen.
Referent Dr. Blaser.
- 2) Guerbet-Kondensationen an Mono- und Diolen.
Referent Dr. Blaser.

III Arbeiten des wissenschaftlichen Laboratoriums, Chemnitz.
Referent Dr. Burgdorf.

B. Nachmittags-Sitzung.

IV Über die Anwendung von Fettalkohol-Sulfonaten in der Körperreinigung.
Referent Dr. Kling.

V Hochpolymere Metaphosphate ("PK 8" der Firmen Albert)
Referent Dr. Markert.

I. Arbeiten des Forschungs-Laboratoriums.

1) Stand der halbertechnischen Erprobung des Enpeol-Verfahrens
Referent Dr. Lütgert. - Eigenreferat -.Waschmittel.

Die Enpeolsulfonate besitzen, wie übereinstimmend in Düsseldorf, Chemnitz und Rodleben festgestellt wurde, wertvolle Waschemittelleigenschaften und kommen in dieser Beziehung den Fettalkoholsulfonaten schon recht nahe.

Leider weisen die Enpeolsulfonate zwei wesentliche Mängel auf, deren Beseitigung uns bisher nicht gelungen ist:

Versucht man durch Zerstäubung Enpeolsulfonatpulver herzustellen, die 24 % Fett enthalten, so stellt man fest, dass diese Pulver zum Kleben neigen und dass sie ausserdem eine störende bräunliche Farbe aufweisen.

Es wurde daher in den letzten Sitzungen darauf hingewiesen, dass die Enpeolsulfonate für sich allein als Waschmittel nicht in Betracht kommen können. Andererseits wurde berichtet, dass man in dem gegenwärtigen Feinwaschpulver, welches 24% Fett enthält, 1/3 bis die Hälfte des Fettes durch Enpeol ersetzen kann, ohne dass sich das Wasch- und Scheuervermögen des Feinwaschmittels nachteilig ändert. Die Enpeolsulfonate sind also interessante, fettsparende Zusatzstoffe zum Feinwaschmittel.

Die Zerstäubungsprodukte, welche 16% Fett in Form von Paraffinalkoholsulfonat und 8% Fett in Form von Enpeolsulfonat enthalten, sind gut schüttig und besitzen eine praktisch wohl kaum störende hellbräunliche Farbe, welche etwa derjenigen eines Oeolsulfonatpulvers gleich ist.

Ausser für Feinwaschmittel sind die Enpeolsulfonate zweifellos interessant als Textilhilfsmittel in Pastenform, wie Versuche in Chemnitz ergaben. Da der Preis der Enpeolsulfonate, wie bereits berichtet, nicht hoch ist, ist auch an eine Verwendung in der Richtung Schmierseife zu denken.

Meinem Bericht am 9. Juni 1941 konnte ich einige Erfahrungen zu Grunde legen, die wir in unserer halotechnischen Apparatur mit einer etwas grösseren Menge Dieselöl machten. Sie waren, wie noch orinnerlich, zwar nicht voll befriedigend, berechtigten aber zu guten Hoffnungen.

Wir haben die Apparatur auf Grund unserer Erfahrungen noch etwas umgestaltet, haben sie aber seither nicht wieder in Betrieb nehmen können, da es uns an geeignetem Rohstoff fehlte. Erst vor ganz kurzer Zeit, am 15.8.41, erhielten wir zwei kleinere Proben - je 50 kg - von Ruhrchemiedieselöl, mit denen wir in unserer Laboratoriums-Apparatur eine Reihe von Vorversuchen machen konnten, die uns über die Frage Aufklärung geben sollten, welches Dieselöl für den beabsichtigten Zweck wohl das geeignetste sei. Für denselben Zweck standen uns noch zwei Proben von Dieselöl der Firma Krupp zur Verfügung. Über das vorläufige Ergebnis dieser Arbeit, - mehr als vorläufig kann es nicht sein, da es auf den Arbeiten nur eines Monats aufbaut, - über dieses Ergebnis will ich Ihnen nachfolgend kurz berichten.

Zunächst möchte ich eine Anmerkung über den Siedebereich der zu verwendenden Dieselöle machen. Sie sollten nach meinem Dafürhalten zwischen 220° u. 320° liegen, d.h. die normalen Paraffine von C 12 bis C 18 umfassen, sodass man mit einer mittleren Kettenlänge von C 15 rechnen kann. Der optimale Wert der OH-Zahl der daraus erhaltenen Nitroparaffine, welchen man in diesem Fall erhalten kann, wäre dann 195. Diese Forderungen

erfüllen die beiden Ruhrchemiedieselöle nicht. Ihr Siedebereich liegt für das Normaldrucköl zw. 250 und 310° und für das Mitteldrucköl zw. 260 und 310°, also im Bereich C 14 - C 17.5 bzw. C 14.5 - C 17.5. Sie haben demnach eine mittlere Kettenlänge von C 15,7 bzw. C 16, was eine OH-Zahl von 189 bzw. 185 ergibt.

Die Kruppdieselöle erfüllen die gestellte Forderung vielleicht noch weniger. Das Normaldrucköl siedet zw. 170° und 320° (C10-C18) das Mitteldrucköl siedet zwischen 250 und ca. 380° (C 14 - ca. C 22). Um diese beiden Öle für unsere Versuche wenigstens einigermaßen auszuwerten, nahmen wir von dem ersten einen Vorlauf ab, während wir von dem zweiten nur die ersten 40% des Destillats verwerteten. Zur Nitrierung setzten wir nunmehr ein Normaldrucköl mit dem Siedebereich 225-340° (C 12 - C 19,5) mittlere Kettenlänge 15,8, theoret. OH-Zahl 188. und ein Mitteldrucköl, Siedebereich 240 - 295° (C13,5 - 16,5) mittlere Kettenlänge C 15, theoret. OH-Zahl 195 ein.

Die Versuchsergebnisse entnommen Sie am besten folgender Übersicht:

	Siede- bereich	Ketten- länge	Mitt. theoret. Kettenlänge	OH-Z.	hü. OH-Z.	hü. CH-Z.	unnitr. CH-Z A.
Ruhrchemie	Normaldr. 250-310	14-17.5	15.7	189	168	178	40%
" "	Mitteldr. 260-310	14.5-17.5	16	185	168	174	46%
Krupp	Normaldr. 225-340	12-19.5	15.8	188	169	173	40%
" "	Mitteldr. 240-295	13.5-16.5	15	195	176	185	38%

Betrachtet man diese Übersicht, so nötigt sie uns zwei Fragen auf:

- 1.) Warum liegen die erreichten Werte der OH-Zahlen in den verschiedenen Versuchen einer Reihe verschieden hoch und erreichen nicht alle die erreichten Höchstwerte?
- 2.) Warum liegen die erreichten Höchstwerte unter den theoretisch errechneten?

Zur Beantwortung dieser Fragen ist folgendes zu sagen:

Zu 1

Das Schwanken der OH-Zahlen bei der Verwendung eines- und desselben Dieselöles liegt an den verschiedenen Versuchsbedingungen, besonders an der verschiedenen guten Abscheidung der nichtnitrierten Anteile aus dem Reaktionsgemisch. Wir haben durch die große Anzahl von Versuchen, die wir in den letzten Wochen machten, auf diesem Gebiet sehr viel Erfahrungen gemacht, sodaß wir sagen können:

Für die bisher von uns verwandten Dieselöle beherrschen wir die Reaktion so, dass wir die Bedingungen kennen, unter denen wir die besten OH-Zahlen erreichen. Das hängt von vielen verschiedenen ineinandergreifenden Einzelumständen ab, auf deren Eingehen im Einzelnen ich hier verzichten muß.

Zu 2

Die Erreichung der theoretisch höchsten OH-Zahl hängt von der stillschweigenden Voraussetzung ab, dass unsere Annahme über die Kettenlängenverteilung im benutzten Dieselöl auch stimmen. Das wäre aber bestimmt nur dann der Fall, wenn diese Dieselöle nur normalkettige Kohlenwasserstoffe enthielten. Diese Voraussetzung ist aber wohl bestimmt unzutreffend. Es ist im Gegenteil anzunehmen, dass auch verzweigte Ketten vorliegen, deren Siedepunkt tiefer liegt als der von Kohlenwasserstoffen mit normalen Ketten und gleicher Zahl der Kohlenstoffatome. Ein Schluss also, den wir auf Grund der Siedekurven ziehen, rechnet mit einer Zahl von C-Atomen im Molekül, die zu gering ist und daher mit einer zu hohen erreichbaren OH-Zahl. Daß der Anteil der verzweigten Ketten in manchen Dieselölen sehr groß ist, zeigt auch ein Blick auf eine Analyse des sogenannten Neutralanteiles. Wie noch erinnerlich werden die verzweigten Ketten zu einem großen Teil an dem die Kettenverzweigung tragenden tertiären C-Atom nitriert, die dabei entstandenen Nitroverbindungen werden, da das die Nitrogruppe tragende Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff mehr zur Verfügung hat, in Alkalilauge nicht mehr gelöst und kommen also in den sogenannten unnitrierten Anteil, den man also

besser den Neutralanteil nennt und verraten sich dort durch ihren Stickstoffgehalt.

Wir untersuchten ein Neutralöl aus Ruhrchemie Normaldrucköl. Wir fanden einen Stickstoffgehalt von 20%, das bedeutet einen Gehalt von rund 38% im Neutralteil oder rund 15% vom Ausgangsdieselöl geht als tertiäre Nitroverbindung in den Neutralteil, weitere 6% sind wahrscheinlich als alkalilösliche Nitroverbindungen in den aus den Natronlauge-lösungen abgeschiedenen Nitroparaffinen enthalten.

Versucht man, auf Grund dieser Ergebnisse und Überlegungen einen Rückschluß auf die Verwendbarkeit der untersuchten Dieselöle zu schliessen, so muß man sagen:

"Die Dieselöle der Ruhrchemie befriedigen die Erwartungen, die man stellen muß, noch nicht. Die OIL-Zahlen der daraus hergestellten Anpoole liegen sehr tief, sie können auch wohl kaum besser liegen. Der unnitrierte Anteil ist sehr hoch. Auch das Krupp Normaldruckdieselöl ist ebenso unbefriedigend in seinen Eigenschaften. Besser dagegen nach jeder Richtung schneidet das Krupp-Mitteldruckdieselöl ab. Der Vorrat daran ist leider gar nicht groß.

Das wären in Kürze die Ergebnisse meiner Arbeiten. Ich bin mir bewusst, dass es nicht sehr viel ist, was ich Ihnen bringen kann. Bedenken Sie dabei bitte, dass es der Bericht der Arbeit eines Monats ist.

Wir erwarten, das möchte ich am Schluss kurz sagen, von der Firma Krupp zwei Dieselölproben, die wir auf Grund unserer Erfahrungen aussuchten. Ich hoffe, dass sie unseren Anforderungen genügen werden und ich hoffe besonders, dass es Proben sind, von denen wir beim guten Ausgang unserer Versuche auch größere Mengen erhalten können.

Auf Anfrage von Dr. Bertsch, ob die nicht in Alkali löslichen, nach der Nitrierung anfallenden Kohlenwasserstoffe wieder zur Nitrierung einzusetzen sind, erwidert Dr. Lütgert, dass je nach der Art des Dieselöls gewisse Anteile an tertiären Nitro-Verbindungen vorliegen, die nicht wieder einzusetzen sind.

Dr. Blaser weist daraufhin, dass die ursprünglichen besten Ergebnisse in Rodleben mit Ruhrchemie-Dieselöl erzielt worden sind. Der Antrag auf 5 Tonnen Dieselöl ist für Ruhrchemie-Dieselöl bewilligt; bei Bezug von Krupp-Dieselöl werden grosse Zeitverluste eintreten.

Dr. Hentrich schlägt vor, die Angelegenheit der Beschaffung von Dieselöl einstweilen weiter laufen zu lassen. Das Forschungslaboratorium wird sich nach endgültiger Entscheidung über die Bezugsquelle erneut an Düsseldorf wenden.

Dr. Lütgert hält ein Dieselöl mit dem Anfangssiedepunkt 260° für weniger geeignet als ein Produkt mit dem Anfangssiedepunkt 200° .

Dr. Blaser erkundigt sich, ob Verbesserungen bezüglich des Sulfonierungsgrades, der bisher bei 65 % lag, erreicht worden sind.

Dr. Lütgert verweist darauf, dass die für Fettalkoholsulfonate üblichen Analysen-Methoden nach den letzten Rodlebener Erfahrungen bei Enpeol-Sulfonat vorsagen. Die Hauptfrage ist im übrigen, ob das Enpeol-Sulfonat, so wie es anfällt, gut wäscht oder nicht.

Dr. Blaser verweist demgegenüber auf den Einfluss der unsulfonierten Anteile auf die Pulvereigenschaften.

Dr. Gütte macht darauf aufmerksam, dass reine Enpeolsulfonate schlecht waschen; Mischungen mit Fettalkoholsulfonaten sind viel besser.

Auf Anfrage von Dr. Blaser erklärt Dr. Hentrich, dass die Arylsulfonstüuren der I.G. besser als die Enpeolsulfonate sind; jedoch lässt nach Dr. Gütte das Waschvermögen des Phenylmepasins in hartem Wasser stark nach.

Dir. Feldrappe fragt nach den Eigenschaften des Enpeolsulfonates im Vergleich zu Mersol.

Dr. Markert führt aus, dass Enpeolsulfonat besser ist; jedoch sind die letzten technischen Proben stark abgefallen.

Dr. Hentrich führt diesen Qualitätsabfall auf das neuerdings benutzte schlechte Ausgangsmaterial zurück. Die Arbeiten von Dr. Lüttger sollen weiter geführt werden, wobei an die Verwendung der Produkte als Seifen und Textilhilfsmittel gedacht ist.

Dr. Blaser fragt, ob Enpeolsulfonat bei seiner gegenüber Fettalkoholsulfonaten abweichenden Konstitution als Textilhilfsmittel nicht besondere Eigenschaften hat.

Dr. Gütte hebt das bessere Emulgier-Vermögen hervor.

Dr. Markert erwähnt das starke Aufziehen auf die gewaschene Faser und den dadurch verursachten kernigen unangenehmen Griff.

Dr. Gütte weist darauf hin, dass Enpeolsulfonat bei der Anwendung zum Waschen von Weisswäsche nicht geeignet ist, da die Wäsche stärker vergraut als beim Waschen mit Fettalkoholsulfonaten.

Dr. Markert verweist auf die Möglichkeit zum Einsatz als Netzmittel.

Dr. Bertsch, Dr. Hentrich, Dr. Blaser sind der Meinung, dass nach dem Herauskommen der Arylsäure das Enpeolsulfonat wegen seiner Unterlegenheit in den Eigenschaften und der Rohstofflage keine Chancen als Waschrohstoff besitzt.

2) Netzmittel aus Vorlauffettsäuren bzw. aus Kübleröl aus der Paraffin-Oxydation.

Referent Dir. Dr. Hentrich - Eigenreferat -

Die zunehmende Verknappung der Fette zur Seifenherstellung und die Bestrebungen, die Fette enthaltenden Waschmittel durch fettfreie Hilfsmittel zu ersetzen, lenken zwangsläufig das Interesse der Produzentkreise wieder fettfreien kapillaraktiven Mitteln zu. Daher

Daher kommen auch solche unter den augenblicklichen Verhältnissen noch zugänglichen Mittel in Betracht, denen zwar nicht in gleichen Ausmassen wie den fetthaltigen Mitteln eine vollbefriedigende Seifenwirkung eigentümlich ist, die aber ausgesprochen netzend und durchfeuchtend wirken und daher reinigend wirkenden anorganischen Salzen, wie Soda und dgl., zugesetzt, diese in ihrer Wirkung der Seife durch Erhöhung der Ketz-, Schaum- und Durchdringungskraft nicht unerheblich angleichen.

Da gleichzeitig in diesem Jahre die grundlegenden von Riedel seinerzeit auf die I.G. übertragenen Patente betreffend die Verwendung und Herstellung von Ketzmitteln auf Grundlage alkylierter Naphthalinsulfosäure ablaufen, haben wir auf diesem Gebiete neue Versuche durchgeführt, nachdem uns während der Laufzeit dieser Patente dieses Gebiet vertragsmäßig gespart war. Allerdings konnten wir bei diesen Versuchen nicht mehr auf die früher hier benutzten Ausgangsmaterialien (Propylalkohol, sec. Butylalkohol, sec. Amylalkohol u. dgl.) zurückgreifen, da diese für solche Zwecke während der Kriegszeit nicht mehr zur Verfügung stehen. Vielmehr mussten an Stelle dieser Mittel solche Alkohole treten, die aus Vorläufersäuren der Paraffinoxydation bzw. aus dem bei der gleichen Operation anfallenden Kühleröl durch katalytische Hochdruckreduktion oder durch Ketonisierung und nachfolgende Reduktion auch gegenwärtig noch für uns erhältlich sind. Darüber hinaus ergaben sich noch folgende Erfordernisse:

1) Die Darstellungsmethode musste gegenüber dem früher hier ausgeübten Verfahren (1923-1926) derart vereinfacht werden, dass sie bereits mit den vorhandenen einfachen Apparaturen der Majaminanlage durchführbar sei.

2) Da Trocknungsvorrichtungen in Rodleben nur in völlig unzureichendem Ausmasse für Neufabrikationszwecke verfügbar sind und an eine Aufarbeitung und Trockenlegung in Düsseldorf gedacht wurde, erschien es als dringend erwünscht, dass die anfallenden Pasten oder wässrigen

Lösungen in möglichst hoher Konzentration und von möglichst wenig anorganischen Ballaststoffen begleitet anfielen.

Die früher hergestellten Alkylnaphthalinsulfosäuren ("Betan") waren β -Sulfosäuren. Diese netzten stärker als die entsprechenden α -Sulfosäuren. Ihre Herstellung erfordert aber eine Naphthalinsulfonierung bei 160° und darüber. Da eine solche aus technischen Gründen nicht ohne weiteres in der Majaminanlage durchführbar ist, wurde an Stelle ihrer die Sulfonierung bei 70° durchgeführt. Unsere Betriebsversuche ergaben später die Möglichkeit, bei $100 - 110^{\circ}$ zu arbeiten; bei dieser Temperatur wird augenblicklich im Betrieb die Naphthalinsulfonierung durchgeführt. Aber auch diese Arbeitsweise ergibt Mischungen von α - und β -Säure. Andererseits konnte durch die angeführte Arbeitsweise mit gegebener Apparatur seit kurzem eine Monatsproduktion von 25 t Netzmittel-NS-Paste durchgeführt werden. Ca. 53 t dieses Produktes hat Henkel bisher abgenommen. Die Netzmittel-NS-Paste ist praktisch identisch mit unserem Laboratoriumsprodukt H 173; sie entsteht aus sec. Alkoholen $C_7 - C_{11}$, Naphthalin und Schwefelsäure. Die sec. Alkohole $C_7 - C_{11}$ wurden von Düsseldorf angeliefert. Sie wurden aus der Vorlaufssäure C_{46} durch Ketonisieren und Hydrieren erhalten.

Zur Herstellung ist folgendes zu sagen:

Eine Verringerung des Anfalls an Natriumsulfat sowie eine Ersparnis an Verdünnungswasser und Neutralisationsalkali wurde zunächst durch Verwendung stark wirkender Sulfonierungsmittel (Oleum und Chlorsulfonsäure) angestrebt. Diese ergaben aber stets Oxydationserscheinungen und starke Verfärbungen. Auch die gegebenen Apparaturen ließen die Verwendung dieser Sulfonierungsmittel bedenklich erscheinen. Eine Verringerung des Anfalls an anorganischen Ballaststoffen und die Ermöglichung des

Anfalls konzentrierter Lösungen und Pasten wurde aber schliesslich erzielt durch eine stufenweise Reaktionsleitung unter successiver Anwendung von Teilmengen der Schwefelsäure, bei welcher nach Eintritt genügender Verdünnung die sich absetzende Säure stets abgetrennt wird. Durch eine derartige stufenweise Behandlung des Reaktionsgutes mit Schwefelsäure gelingt es, direkt zu Pasten zu gelangen, die aus 50 - 60 % aktiver Substanz (Alkylnaphthalinsulfosäure) und im übrigen aus Natriumsulfat und Wasser bestehen

Was nun die verwendeten Alkohole an betrifft, so wurden folgende mit Naphthalin und Schwefelsäure umgesetzt:

- 1) Sekale aus Vorlaufalkoholen C46 OHZ 473, H 173
- 2) Vorlaufalkohole C 4-6 (primär)
- 3) Vorlaufalkohole C7..11
- 4) Mischungen aus 1 und 2
- 5) Kühlerölvorlauf D (Düsseldorf) ketonisiert und hydriert, OHZ 299, COZ 65, VZ 36.
- 6) Kühleröl A (Düsseldorf) ketonisiert und hydriert. Wegen zu hoher CO-Zahl (179) und Verseifungszahl (24) hier nachhydriert bis COZ 0 und VZ 6,1.
- 7) Kühleröl I (Rodleben) ketonisiert und hydriert OHZ 406.
- 8) Kühleröl II (Rodleben) ketonisiert und hydriert, OHZ 420.
- 9) Kühleröl hochdruckhydriert (Rodleben) OHZ 628

Sämtliche genannten Alkoholgemische konnten auf Monoalkylnaphthalinsulfosäuren verarbeitet werden, wobei allerdings die Reaktionsbedingungen weitergehend modifiziert werden mußten, ohne dass bisher eine Abhängigkeit dieser Bedingungen (Schwefelsäuremenge, Kondensationsdauer usw.) etwa vom Molegewicht des Alkohols eindeutig festgelegt werden konnte. Von den primären Vorlaufalkoholen konnten auch Dialkylnaphthalinsulfosäuren hergestellt werden. Bei den sekundären Alkoholen gelang die Dialkylierung bisher noch nicht befriedigend. Auch die

Kühlerölalkohole, die noch eine kleinere COZ und VZ erhielten, ergaben Produkte, die nach der Trocknung klar löslich waren.

Was nun die seifenartigen Eigentümlichkeiten dieser Produkte anbetrifft, so liegt, was das Netzvermögen anbetrifft, das Optimum innerhalb der Gesamtreihe früheren Beobachtungen zufolge bei der Dibutyl-naphthalinsulfosäure, die rascher netzt als die Dipropyl- sowie die Diamylsulfosäuren sowie die Monoalkylnaphthalinsulfosäuren mit über 2 Kohlenstoffatomen in der Seitenkette. Die neu dargestellten Sulfonate bestätigen diese Erfahrungen insofern, als sie sämtlich das Standardprodukt Nekal BX nicht völlig erreichen, aber bei der Kottenlänge C₄₋₆ sowie C₅ sehr nahe an die Nekal BX-Wirkung heranreichen.

Für die oben näher bezeichneten Verwendungszwecke erscheint aber ein extrem hohes Netzvermögen weder erforderlich noch unbedingt erwünscht, da ja auch Seifen und synthetische Waschmittel ein solches niemals aufweisen. Wir haben daher Untersuchungen betr. Schaumkraft und Waschvermögen in der Weißwäsche angestellt und hier ergibt sich tatsächlich ein ganz anderes Bild. H 173 und H 174 (Sekalnaphthalinsulfosäure aus sec. Alkoholen C₇-C₁₁ und Dialkylnaphthalinsulfosäure mit Seitenketten C₄₋₆) liefern mehr Schaum als Nekal BX. Auch bei Waschversuchen in alkalischer Flotte und auch in neutraler Flotte erwies sich H 173 als das beste Produkt der Reihe. Jedoch war hier H 174 dem Nekal BX ebenfalls überlegen.

H 173 und in zweiter Linie vielleicht auch H 174 können daher sehr wohl als Zusatzmittel für Waschsoda und Imi und dgl. als überlegener, zum mindesten gleichwertiger Ersatzstoff für die nicht mehr in genügend großen Mengen verfügbaren propylierten und butylierten Naphthalinsulfosäuren (Nekale) bezeichnet werden.

Weitere Versuche, wie die Ersetzung des Naphthalins durch Tetralin und Anthracen, führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen, da insbesondere das Anthracen schwerer und weniger eindeutig bei kondensierenden

Sulfonationen sich verhält, auch wenn carbazolfreies Reinanthracen als Ausgangsmaterial benutzt wurde, wobei vom wirtschaftlichen Standpunkt betrachtet, natürlich die recht umständliche und daher teure Anthracenreinigung die Anthracenverwendung als wenig ratsam erscheinen läßt.

Im Anschluß an seinen Vortrag stellt Dr. Hentrich die Frage, was für Absichten Düsseldorf mit den genannten Netzmitteln hat.

Nach Dr. Riehl sollen diese in ein Vorwaschmittel, das in einer Menge von etwa 400 Motos herausgebracht werden soll, eingearbeitet werden. Das Vorwaschmittel ist zunächst für gewerbliche Wäschereien bestimmt. Man denkt auch an eine Kombination des Netzmittels mit Majamin. Nach Dr. Götte wird das Schaumvermögen, das bisher noch zu wünschen übrig läßt, bei der Zerstäubung des Produktes besser.

Dr. Markert teilt mit, dass das Schaumvermögen in der Kälte gut ist, nach dem Erhitzen jedoch verschwindet.

Dr. Riehl beanstandet den Geruch; er teilt mit, dass eine Lieferung nach Belgien wegen des schlechten Geruchs unmöglich gewesen ist.

Dir. Dr. Bertsch macht darauf aufmerksam, dass auch die vorgeschlagene Zerstäubung voraussichtlich keine Besserung schafft, dass diese Produkte ja nicht in der Hitze zerstäubt werden.

Dr. Hentrich will versuchen durch weniger energische Sulfonierungsbedingungen Abhilfe zu schaffen.

Dr. Bertsch schlägt vor, zunächst das Naphthalin erst bei 150 - 160° zu sulfonieren und dann die Kondensation durchzuführen.

Dr. Hentrich weist auf das Produkt H 173 hin, das auch bezüglich Geruch bessere Eigenschaften aufweist, während die Betriebsmuster, wie auch Dr. Götte bestätigt, hinsichtlich Schaum- und Netzvermögen wesentlich schlechter sind.

Dr. Riehl bittet um verbindliche Angaben über die Lieferungsmöglichkeiten von Majamin und Netzmittelpaston,

sowie über den Gehalt der Pasten an aktiver Substanz. Dr. Bertsch bemerkt hierzu, dass die Liefermöglichkeit davon abhängt, wieviel die Henkel-Gruppe an Vorlauffettsäuren für diesen Sektor frei bekommt.

Dr. Jung meint, Rodleben könne für Düsseldorf höchstens 40 Tonnen Paste liefern. Das würde nach Dr. Riehl für die geplanten 400 Tonnen Waschmittel reichen, da der Gehalt an aktiver Substanz in dem Vorwaschmittel etwa 5% (Zusammensetzung 3% Najamin, 2% NS-Paste) betragen soll. Nach Dir. Feldrappe beträgt der Preis nicht 0,90 RM sondern RM 1,30.

Da sich ergibt, dass der Henkel-Gruppe nicht genügend V-Fettsäuren für den Waschmittel-Sektor zur Verfügung stehen, wird Dr. Bertsch gebeten, sich für Bezugsmöglichkeiten in Berlin einzusetzen.

Dr. Blaser: Eine Beschaffungsmöglichkeit für V-Fettsäuren liegt in dem bisher nicht bewirtschafteten Kühleröl der Paraffin-Oxydation. Eine Aufarbeitung von 100 Tonnen Kühleröl ist z.Zt. im Gange. Es ist weiterhin geplant, monatlich 100 Tonnen Kühleröl aufzuarbeiten. Über die Zusammensetzung des Kühleröls sind allen interessierten Stellen der Henkel-Gruppe ausführliche Angaben von Herrn Dr. Mannes gemacht worden. In diesem Zusammenhang verweist Dr. Blaser auf die Sulfonierung des Sekals mit Schwefelsäure auf der rotierenden Scheibe.

Pernthaler-Sulfonierungen mit Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Sulfonierungs-Hilfsmitteln ergeben Sekal-Sulfonate, die bei einem guten Netzvermögen praktisch kein Waschvermögen aufweisen. Die Sulfonierung mit Schwefelsäure ergibt dagegen Produkte, die ein deutliches Waschvermögen zeigen. Diese Tatsache kann nur durch einen Stellungswechsel der Hydroxyl-Gruppe zum Ende des Moleküls hin erklärt werden. Zwischenstufe für diesen mehr endständigen sekundären Alkohol, sind offensichtlich Olefine. Dir. Funck verweist auf die Zucker-Hydrierung als einem in Friedenszeiten für die Henkel-Gruppe vermutlich sehr interessanten Produktionszweig.

Dr. Bertsch verweist bei dieser Gelegenheit auf die Möglichkeit zur Herstellung von Waschröhstoffen auf Basis der Glukoside.

Dr. Raacke verweist auf Saponine, die ebenfalls in Betracht gezogen werden sollten.

Dr. Bertsch fragt nach dem Schweizer Produkt Besolin. Dieses ist nach Dr. Riehl ein Nektal ähnliches Produkt mit 90% aktiver Substanz. Es besitzt Schaum- und Waschvermögen und soll RM 3,30 bis 3,50 pro kg kosten. Falls keine Devisenschwierigkeiten auftreten, regt Dr. Bertsch den Einkauf von 5 Tonnen an.

Dir. Feldrappe bespricht die Anregung der Reichsstellen, rumänische Naphthensäure einzusetzen. Naphthensäure von der S.Z. 240 ist nur in begrenzter Menge (800 Tonnen) lieferbar. Von Naphthensäure mit der S.Z. 140 sollen grössere Mengen greifbar sein.

Dr. Jung wird sich um den Bezug grösserer Versuchsmuster bemühen und in Düsseldorf sollen Versuche zur Abtrennung von unverseifbaren Stoffen in der U.V.-Anlage durchgeführt werden.

3) Konstitutionsaufklärung bei Oxoalkoholen.

Referent Dr. Kirsthäler - Eigenreferat -.

Waschmittel.

Die Oxosynthese wurde innerhalb der letzten 1 1/2 Jahre in den Laboratorien der Henkel-Gruppe bei Olefinen verschiedener Herkunft, teils mit bekannter, teils mit unbekannter Lage der Doppelbindung durchgeführt. Ein besonderes Interesse beanspruchen hierbei die aus den Primär-Olefinen der Fischer-Tropsch-Synthese zugänglichen, primären Alkohole mit 10-20 Kohlenstoffatomen.

Die textilistische Untersuchung der Alkoholsulfonate läßt zwar gewisse Schlüsse auf die Länge der vor-

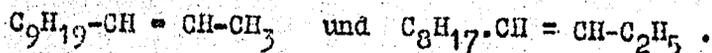
liegenden Alkylkette, bzw. deren Verzweigungsgrad zu.

Die genauere Kenntnis der Struktur solcher Alkohole ist jedoch ^{nicht} nur bedeutsam im Hinblick auf den Reaktionsverlauf der Oxosynthese, sondern auch in patentrechtlicher Hinsicht. Die Patentanmeldung $\#$ 96 693 IVd der Fa. Wacker aus dem Jahre 1935 schützt nämlich ein Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure- und Phosphorsäureestern gesättigter, verzweigter primärer Alkohole mit 8-18 C-Atomen. Unter diesen vorläufigen Schutz fallen auch Oxoalkohole mit verzweigter C-Kette.

Aus diesen verschiedenartigen Gründen wurden bereits vor einiger Zeit von uns Versuche zur Konstitutionsaufklärung an Oxoalkoholen in Angriff genommen.

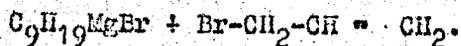
Konstitutionsaufklärung von C_{13} -Alkoholen verschiedener Herkunft.

Nach Baumgarten besitzt das durch Dehydratisierung von n-Dodecylalkohol mittels H_3PO_4 entstehende Dodecen keine endständige Doppelbindung, sondern es liegt ein Isomerenmisch von Dodecen mit der Doppelbindung in 2,3- und 3,4-Stellung vor.



In unseren Laboratorien wurde aber fast immer mit solchen, durch Wasserabspaltung aus Fettalkoholen gewonnenen Olefinen gearbeitet. Deshalb war es notwendig, Dodecen-1 als Vergleichsmaterial zu besitzen und es der Oxosynthese zu unterwerfen.

Das Dodecen-1 synthetisierten wir durch Grignard-Umsetzung von Allylbromid mit Nonylmagnesiumbromid:



Von den aus beiden Olefinen hergestellten Oxo-Alkoholen wurden als wohlkristallisierte Derivate die Urethane, Phenylurethane und p-Nitrophenylurethane hergestellt.

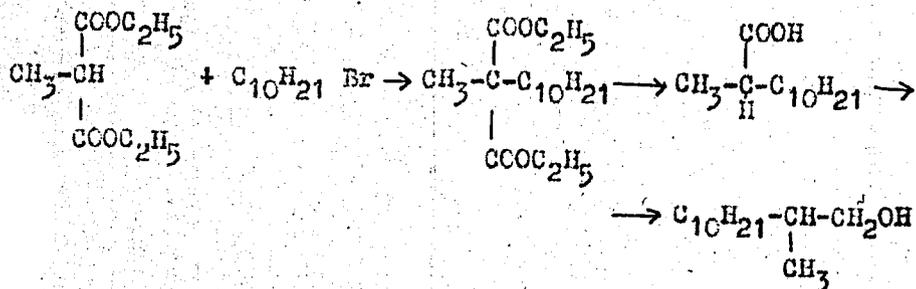
Beide Urethane hatten den F.P. 86-87°.

" Phenylurethane hatten den F.P. 72-73° und die p-Nitrophenylurethane hatten den F.P. 115-116°.

Durch Mischschmelzpunkte der entsprechenden Derivate konnte die Identität der beiden Oxoalkohole aus Dodecen-1 und Dodecen-2 bzw. -3 festgestellt werden.

Da in beiden Olefinen das C-Atom Nr. 2 an der Doppelbindung beteiligt ist, wurde zunächst vermutet, daß die CO-Anlagerung an der 2-Stellung, in Analogie zu anderen Olefinreaktionen, erfolgt.

Hierüber mußte die Synthese des 2-Methyl-dodecanol-1 Aufschluß geben:



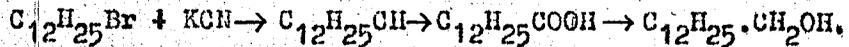
Dieser Alkohol war jedoch überraschender Weise ganz anderer Natur, wie der oben erwähnte C₁₃-Oxoalkohol aus Dodecen. Dies kam besonders deutlich in den Schmelzpunkten der Derivate zum Ausdruck. Sie lagen durchweg erheblich tiefer:

Urethan des 2-Methyl-dodecanol-1	FP. 68-69° (gegen 87°)
Phenylurethan "	F.P. 66° (gegen 72-73°)
p-Nitrophenylurethan "	FP. 71° (gegen 115-116°)

Das Urethan dieses 2-Methyl-dodecanol-1 ließ sich im Urethangemisch des C₁₃-Oxoalkohols aus Dodecen-1 sowie aus dem Dodecen-2 und Dodecen-3-gemisch nicht einwandfrei nachweisen.

Im ersten Falle, ausgehend von Dodecen-1 wurden etwa 20-25 %, im zweiten Falle, also auf Basis des mittels Phosphorsäure hergestellten Dodecens wurden aus den Mutterlaugen des Urethans vom FP. 87° etwa 40-45 % eines wachsähnlichen Produktes erhalten.

Zur endgültigen Klarstellung wurde schließlich n-Tridecylalkohol nach der klassischen Methode synthetisch aufgebaut:



Das Urethan des n-Tridecylalkohols schmolz bei 86-87°.

Es hatte also denselben Schmelzpunkt wie die Urethane der Oxoalkohole aus den beiden Dodecenen.

Schließlich konnte auch aus dem C₁₃-H-Alkohol der Ruhrchemie ein Urethan vom FP. 86° und in geringen Mengen ein Urothan vom FP. 67-68° erhalten werden. Letzteres dürfte mit dem Urethan des 2-Methyl-dodecanol-1 identisch sein.

Bei den Mischschmelzpunkten sämtlicher Urethane vom FP. 86-87° wurden keinerlei Depressionen beobachtet.

Die durch Oxosynthese aus Dodecen-1, Dodecen-2,3 und 3,4-Gemisch und Primär-Olefin C₁₂ erhaltlichen primären Alkohole enthalten also den n-Tridecylalkohol als einen wesentlichen Bestandteil.

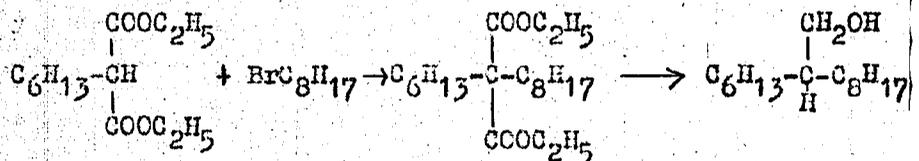
Untersuchungen an C₁₆-Alkoholen verschiedener Herkunft.

Weitere Versuche zur Konstitutionsaufklärung führten wir in der Reihe der C₁₆-Alkohole durch, und zwar beim Guerbet-Alkohol, dem Oxoalkoholgemisch aus Pentadecen und C₁₆-H-Alkohol.

2-Hexyldecanol-1.

Ich möchte zunächst kurz auf das 2-Hexyldecanol-1 eingehen, weil es im Rahmen der Konstitutionsbetrachtungen wichtig ist.

Zu Vergleichszwecken wurde es mittels Melonestersynthese nach Cox und Reid hergestellt.

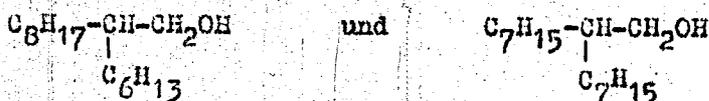


Das Sulfonat dieses stark verzweigten primären Alkohols kam eventuell als Standardreagenzmittel anstelle von Diheptylcarbinolsulfat in Betracht. Die präparative Darstellung dieses Alkohols gelang uns durch Aldolkondensation

von n-Octylaldehyd mittels Piperidinacetat. Diese Methode ergab im Gegensatz zur Guerbet-Reaktion sehr gute Ausbeuten (87 % d.Th.). Beide synthetisch dargestellten Alkohole erwiesen sich mit dem von uns gereinigten technischen Guerbet-Alkohol der Degussa identisch. Die Urethan-EP. lagen bei 60-61°, die Misch-Schmelzpunkte ergaben keine Depression.

C_{16} -Oxoalkohole aus Pentadecen.

Durch Dehydratisierung von Diheptylcarbinol mußte theoretisch das Pentadecen-7,8, also ein Olefin mit mittelständiger Doppelbindung entstehen. Bei der Oxosynthese waren stark verzweigte Hexadecanole vom Typ des Guerbet-Alkohols, nämlich 2-Hexyldecanol-1 oder 2-Methylmonanol-7 zu erwarten:



Überraschender Weise entstand aber mittels Oxosynthese eine C_{16} -Alkoholfraktion mit ganz anderen, nämlich Fettalkohol-ähnlichen Eigenschaften. Die Sulfurierung lieferte 2 Sulfonate, von denen das eine hervorragendes Waschvermögen aufwies.

Der über +20° liegende Schmelzpunkt ließ uns die Anwesenheit von Cetylalkohol vermuten; denn alle verzweigten Hexadecanole besitzen nach Literaturangaben einen erheblich tieferen Schmelzpunkt.

Zur Konstitutionsaufklärung führten wir deshalb die C_{16} -alkoholfraktion in das Urethan über.

Durch fraktionierte Kristallisation wurden 2 Verbindungen von deutlich verschiedenen EP, nämlich 94° und 72° erhalten. Das hochschmelzende Urethan fiel in einer Ausbeute von etwa 30-40 % der Gesamtkristallisation an. Es besaß nun denselben EP. wie das zum Vergleich hergestellte n-Hexadecylurethan. Der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Damit war bewiesen, dass im Oxoalkoholgemisch des aus Diheptylcarbinol gewonnenen Pentadecens ein beträchtlicher Anteil n-Hexadecylalkohol

enthalten ist.

Das Produkt vom FP. 72° erwies sich bei näherer Untersuchung als eine Mischkristallisation aus n-Hexadecylurethan und dem Urethan eines verzweigten Hexadecanols mit unbekannter Konstitution. Die Trennung des Gemisches erfolgte erst nach 4maliger Umkristallisation. Aus den Mutterlaugen wurden nur schlecht kristallisierende, z.T. wachsartige Produkte erhalten.

Beim C₁₆-H-Alkohol stellten wir ebenfalls das Vorliegen eines Gemisches von Cetyl-Alkohol mit verzweigten Hexadecanolen fest.

Aus dem Urethangemisch wurden etwa 41 % hochschmelzendes Urethan vom FP. 94°, das mit Cetylurethan keine Schmelzpunktdropression gab, erhalten.

Ferner fielen etwa 13 % Mischkristallisation vom F.P. 88°,
 " 12 % " " FP. 78°
 und " 34 % eines wachsartigen Rückstandes an, der auf Urethan stimmende Analysenreste lieferte.

C₁₆-Carbonsäuren aus Cxoalkoholen.

Die Richtigkeit unserer Versuchsergebnisse, hinsichtlich des Nachweises normaler Alkohole, könnten wir noch auf einem anderen Wege beweisen. Wir unterwarfen das Cxoalkoholgemisch aus Pentadecen sowie den C₁₆-H-Alkohol der Alkalioxydation und erhielten so die entsprechenden Carbonsäuren mit 16 Kohlenstoffatomen. Als gut kristallisierende Säurederivate wählten wir die Hydrazide.

Die aus der Hauptfraktion der beiden Säuren verschiedener Herkunft dargestellten Hydrazide wiesen wiederum denselben FP. 111-112° auf. Als Vergleichssubstanz diente Palmitinsäurehydrazid vom FP. 111,5-112°. Die Mischschmelzpunkte ergaben keine Depression. Die Säuren sind demnach identisch.

Aus den Mutterlaugen konnte bis jetzt ein zweites Hydrazid mit eindeutigen FP. nicht isoliert werden. Neben geringen Mengen an unreinen Kristallisaten wurden ülige Rückstände erhalten. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Hydrazide gewisse Carbonsäuren mit verzweigter

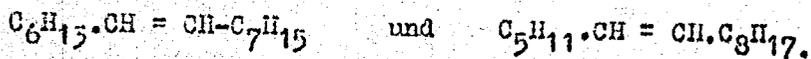
C-Kette nicht oder nur schlecht kristallisieren.

Konstitution des Pentadecens.

Für die Beurteilung des gesamten Reaktionsverlaufs vom Diheptyloärbinal über Pentadecen zum n-Hexadecylalkohol war die Konstitutionsaufklärung des verwendeten Ausgangs-olefins von großer Wichtigkeit. Diese führte Herr Prof. Baumgarten durch.

Bei der oxydativen Spaltung des aus dem Olefin erhaltenen Pentadecandiols mittels Bleitetraacetat war weder Form- aldehyd, noch Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyralde- hyd nachweisbar.

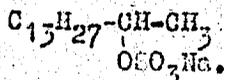
Das fragliche Pentadecen stellt also nach Baumgarten ein Gemisch im wesentlichen aus Pentadecen-7,8 und Pentadecen- 6,7 dar:



Bei der Dehydratisierung mittels H_3PO_4 tritt also keine wesentliche Wanderung der Doppelbindung von der Mitte zum Ende der Kohlenstoff-Kette ein.

Die Wanderung der Doppelbindung oder die Umlagerung eines intermediären Zwischenprodukts kann also unter Berücksichtigung der Baumgarten'schen und unserer Versuchs- ergebnisse nur unter den Bedingungen der Oxosynthese er- folgen.

Von Interesse in diesem Zusammenhang ist das Verhalten des Pentadecens bei der Sulfierung. Hierbei wurden von Baumgarten etwa 20 % Methyl-tridecyl-methyl-sulfat mit dem Sulfatrest in 2-Stellung erhalten, neben hauptsäch- lich mehr mittelständigen Sulfonaten.



Es besteht also die Tatsache, dass bei der Umsetzung mit Schwefelsäuremonohydrat die Doppelbindung unter Abspal- tung und Wiederanlagerung von H_2SO_4 von der Mitte der Kohlenstoffkette nach dem Ende hin wandert.

Die von Baumgarten und uns erhaltenen Versuchsergebnisse geben keinen exakten Aufschluss über die quantitative Zusammensetzung der in den Olefinen und Oxoalkoholen vorliegenden Gemische. Die Klärung dieser Frage würde eine größere, vielleicht recht langwierige Arbeit erfordern.

Zusammenfassend läßt sich folgendes feststellen:

- 1.) am Dodecen-1 wurde gezeigt, dass bei der Oxosynthese höhermolekularer endständiger Olefine die Anlagerung des Kohlenoxyds vorwiegend in 1-Stellung erfolgt; es entsteht also im wesentlichen n-Tridecylalkohol.
- 2.) am Dodecen aus der Dehydratisierung von Dodecanol mittels H_3PO_4 wurde gezeigt, dass diese höhermolekularen Olefine mit nahezu endständiger Doppelbindung zum größeren Teil ebenfalls normale Alkohole liefern.
- 3.) Die H-Alkohole aus Primärolefinen stellen Gemische dar aus normalen Alkoholen mit verzweigten primären Alkoholen, von denen bisher nur das 2-Methylderivat nachgewiesen werden konnte.
- 4.) am Pentadecen aus Diheptylcarbinol wurde gezeigt, dass aus höhermolekularen Olefinen mit mittelständiger bzw. nahezu mittelständiger Doppelbindung bei der Oxosynthese ein beträchtlicher Anteil an normalem neben verzweigtem Alkohol entsteht; d.h. die mittelständige Doppelbindung des Pentadecens wandert während der Oxosynthese zu einem beträchtlichen Teil bis an das Ende des Moleküls.

In allen untersuchten Oxoalkoholen wurde also das Vorhandensein normaler Alkohole nachgewiesen.

Dr. Blaser verweist auf die Ergebnisse von Leuna, nach denen man bei der Bestimmung der Lage der Doppelbindung ausserordentlich vorsichtig sein muss. Es ist fraglich, ob die von Baumgarten angewendete Methode einwandfreie Ergebnisse liefert.

- 4) Anlagerung aromatischer Verbindungen an Olefine,
Sulfonierung der Produkte.
Referent Dr. Hentrich - Eigenreferat-

Vor einigen Monaten haben wir, in der Absicht ein gutes Netzmittel für verschiedene Verwendungszwecke bei Henkel und Röhme herzustellen, die Vorlaufalkoholfraktion C₇₉ mit Benzol in Gegenwart von conc. Schwefelsäure kondensiert. Bei der Reaktion, die bei 60-70° verläuft, wird der größte Teil des entstehenden Alkylbenzols sofort sulfoniert. Das dabei anfallende Produkt Ka 300, das aus der wässrigen Lösung durch Verkrausen als etwa 70%iges Pulver erhalten wurde, ist allerdings als Netzmittel nicht gut, doch schäumt es nicht schlecht, und als Händereinigungsmittel könnte man es wohl gut gebrauchen.

Eine Waschwirkung für Textilien hat Ka 300 bei tragbaren Anwendungsmengen nicht. Es lag nun nahe, durch Einführung längerer Ketten auf gleiche Weise ein Waschmittel herzustellen. Dabei war natürlich die Verwendung höherer Alkohole uninteressant. Da man aber annehmen muß, dass bei der Herstellung von Ka 300 zunächst aus den Alkoholen Olefine entstehen, an welche das Benzol angelagert wird, so war zu prüfen, ob man aus Olefinen und Benzol oder auch aus Olefinen und Tetralin zu unter den heutigen Umständen brauchbaren Waschmitteln kommen könnte. Olefine sind uns ja bis zu einem gewissen Grade zugänglich und zwar einmal aus der Fischer-Tropsch-Synthese, die auch bei uns im Hinblick auf die Olefingewinnung bearbeitet wird, dann allenfalls noch durch Cracking von Gatsch, sowie aus chloriertem Dieselöl durch Salzsäureabspaltung.

Die ganze Angelegenheit ist umso wichtiger, als gerade von der I.G. ein synthetisches Waschmittel mit dem Namen Phenylmepasin herausgekommen ist, das nach

unserer analytischen Untersuchung 30% eines alkylbenzolsulfonsauren Natriums neben anorganischen Salzen enthält; bei demselben hat der Alkylrest etwa 12-Kohlenstoffatome und die Sulfogruppe befindet sich am Benzolkern.

Die Kondensation von Olefinen mit Benzol verläuft nach der bei der Herstellung von Ka 300 benutzten Methode, d.h. mit conc. Schwefelsäure bei 60-70°, sehr schlecht. Wir gingen daher dazu über, dieselbe mittels $AlCl_3$ durchzuführen, wozu aber, da wir bisher auf diesem Gebiete keine Erfahrungen hatten, eine Reihe Vorversuche notwendig waren. Inzwischen benutzten wir einen anderen, uns aus der Zeit der Saptaherstellung vertrauten Weg, indem wir nicht Benzol sondern Phenol an Olefine anlagerten, um dieselben dann zu sulfieren.

Diese Kondensation in Gegenwart von Überchlorsäure ist uns patentiert. Zur Durchführung derselben benutzten wir in unserem Fall zunächst einmal reines paraffinfreies Dodecen und Tetradeccen, die wir aus den normalen Alkoholen durch Abspaltung von Wasser mittels conc. Phosphorsäure herstellten. Auf 1 Mol Olefin wurden 6-8 Mol Phenol und 0,1 Mol 70 %ige Überchlorsäure angewandt, die Ausbeuten an Monododecylphenol und an Monotetradecylphenol betragen 81 bzw. 86 % der Theorie. Die Sulfierung wurde mit Schwefelsäure-Monohydrat bei 25-35° durchgeführt, die Lösungen der Natronsalze wurden nach Zusatz der notwendigen Menge Natriumsulfat zu etwa 30 %igen Pulvern verkraust, die fast farblos waren, sich aber bei mehrwöchentlichem Stehen am Licht etwas verfärbten. Diese Präparate wurden hinsichtlich ihrer Waschwirkung mit dodecyl- und tetradecylschwefelsaurem Natrium verglichen, dabei zeigte es sich, dass das dodecylphenolsulfonsaure Natrium in weichem Wasser praktisch ebenso gut wäscht wie dodecylschwefelsaures Natrium, tetradecylphenolsulfonsaures Natrium ist für Feinwaschzwecke zu schwer löslich, dürfte jedoch bei höheren Temperaturen recht gut brauchbar sein. Das dodecylphenolsulfonsaure Natrium ist dem Phenylmopasin an Waschwir-

kung überlegen. Das Schaumvermögen beider Substanzen ist gut und liegt im Rahmen des Phenylmepasins. In hartem Wasser werden Waschvermögen und Schaumkraft von beiden Produkten wie bei Phenylmepasin naturgemäß stärker vermindert als bei F.A.S. In dieser Hinsicht stehen die neuen Produkte zwischen den F.A.S. und den normalen Seifen.

Nach diesen Vorversuchen mit reinen Olefinen benutzten wir zur Kondensation mit Phenol 3 Fraktionen des von der Ruhrchemie gelieferten Primär-Olefin-Paraffingemisches H 34, welche aus diesem Gemisch im Vakuum an einer Widmer-Spirale heraus fraktioniert wurden und 50 % des gesamten Produktes ausmachen. Die uns interessierende niedrigste Fraktion umfaßt etwa die Olefine von C_{10} - C_{12} , sie hat die J-Zahl 83,5 und enthält somit etwa 50 % Olefine, die mittlere Fraktion umfaßt etwa die Olefine C_{12} - C_{14} und enthält auf Grund der Jodzahl 58,5 etwa 42 % Olefine, die nächst höhere Fraktion umfaßt die Olefine C_{14} bis C_{16} und enthält auf Grund der Jodzahl etwa 30 % Olefine.

Dieses Aufteilen des Olefin-Paraffingemisches in 3 Fraktionen nahmen wir vor, um nach der Umsetzung derselben mit Phenol in Gegenwart von Überchlorsäure durch Vakuum-Destillation die in Ca. 80 % Ausbeute entstandenen Alkylphenole von den im Ausgangsmaterial enthaltenen Paraffinen und auch von den höher alkylierten Produkten, abtrennen zu können. Auf diese Weise ist es uns also möglich, den Paraffinanteil und auch den Überschuß an Phenol zurückzugewinnen.

Die Sulfonierung wurde ebenfalls auf die gleiche Weise wie oben vorgenommen und den wässrigen Lösungen der Natriumsalze so viel Natriumsulfat vor dem Verkrausen zugesetzt, dass etwa 30 %ige Pulver erhalten wurden.

Die Waschwirkung des Produktes aus der C_{12} - C_{14} -Fraktion übertrifft um ein Geringes die des Phenylmepasins, diejenigen der Produkte aus der C_{10} - C_{12} -Fraktion und aus der C_{14} - C_{16} -Fraktion liegen ebensoviel unterhalb

der Phenylmepasinwirkung. Ein Mischprodukt der Fraktionen C_{10} - C_{16} wäscht bei 0° DH wie Phenylmepasin. Das Schaumvermögen dieser drei Produkte ist etwas besser bzw. ebenso gut wie die des Phenylmepasins. Die Schaumbeständigkeit guter F.A.S. wird durch diese Produkte fast erreicht. Bisher sind diese 3 Produkte erst einmal hergestellt und erst einmal verkraust worden. Die erhaltenen Pulver sind noch nicht so schüttig, wie es für ein Verkaufsprodukt wünschenswert ist. Ob es gelingt, wirklich einwandfreie Pulver herzustellen, kann nur durch Herstellungs- und Verkraustungsversuche in etwas größerem Maßstabe entschieden werden. Die Herstellung der Kondensationsprodukte aus Primär-Olefinen und Phenolen bzw. Kresolen bedeutet eine Wiederaufnahme der Arbeiten über die erste Stufe unseres alten Septa-Verfahrens. Wie erinnerlich hat sich damals unser Verfahren, welches mit Überchlorsäure als Katalysator arbeitete, auch in technischen Versuchen gut bewährt. Die Sulfonierung der Alkylphenole geht sehr glatt und die Sulfosäure besitzen gute Waschmitteleigenschaften. Übrigens haben die Amerikaner ein ähnlich gebautes aber auf anderem Wege hergestelltes Produkt, Macconol NR, vor einigen Jahren in den Handel gebracht. Dieses Macconol NR auf Kresolgrundlage ist jedoch noch härteempfindlicher als Phenylmepasin auf Benzolgrundlage. Zur Patentlage ist zu sagen, dass wir bei der Kondensation der Primär-Olefine mit Phenolen nach eigenem Verfahren arbeiten. Die Sulfierung ist unseres Wissens niemandem geschützt und wohl auch nicht schutzfähig; bei der Verwendung der Alkylphenolsulfosäure wäre das DRP 501 303 der I.G. zu berücksichtigen, welches zwar solche Stoffe nicht nennt, unter dessen Schutzzumfang sie aber fallen könnten. Dieses Patent läuft 1943 ab; die Abhängigkeitsfrage muß noch genau geprüft werden.

Nunmehr schritten wir zur Kondensation von Olefinen mit Benzol, wobei bisher nur Modellversuche mit reinem Dodecen gemacht wurden; da uns und auch Düsseldorf

keine Primärolefine mehr zur Verfügung standen.

1 Mol Dodecen wurde in 5-6 Mol Benzol gelöst, dazu wurden 0,12 Mol gepulvertes $AlCl_3$ unter Rühren bei $40-60^\circ$ eingetragen. Die Ausbeute an Monododecylbenzol betrug 65 %, bei einem anderen Versuch 70 %, nebenher entstehen höheralkylierte Benzole, die bei der Destillation als Rückstand zurückbleiben. Die Sulfierung wurde sowohl mit Chlorsulfonsäure bei 0 bis 45° , als auch mit Schwefelsäure-Monohydrat bei etwa 50° durchgeführt, nach der zweiten Methode entsteht ein weniger gefärbtes Produkt als nach der ersten. Der Lösung des Natriumsalzes wurde wieder so viel Na_2SO_4 zugesetzt, dass beim Verkrausen ein ca. 30%iges Pulver erhalten wurde. Die Waschwirkung der beiden Präparate entspricht der von Fewa, das Schaumvermögen ist größer als bei Ithonylmepasin.

Auf gleiche Weise wurde auch Tetralin mit Dodecen umgesetzt, wobei Monododecyltetralin vom $Kp_{1,3} < 170-185^\circ$ erhalten wurde mit 60-70 %iger Ausbeute.

Die Sulfierung des Dodecyltetralins wurde einmal mit Chlorsulfonsäure bei 0 bis 45° durchgeführt. Ein anderes Mal wurde Oleum von 9/7 % SO_2 Gehalt bei etwa 0° , später bei bis 30° zum Sulfieren benutzt. Die beiden etwa 30%igen Krausepulver waschen sehr schlecht und sind deutlich härteempfindlicher als Phenol- und Benzolderivate.

Was die Patentlage angeht, so ist zu bemerken, dass die Verarbeitung der Primär-Olefine aus der Fischer-Tropsch-Synthese zu Kondensationsprodukten mit Benzolkohlenwasserstoffen und die anschließende oder gleichzeitige Sulfierung durch fremde Schutzrechte nicht versperrt ist. Für Crackolefine steht uns eine I.G.-Anmeldung (I. 47 421) entgegen, gegen die wir aber Einspruch eingelegt haben und die kaum zu einem Patent führen wird. Die Verwendung dieser Produkte als Waschmittel ist patentrechtlich frei. Wir haben aber Bedenken, solchen Produkten fabrikatorisch näher zu treten, weil sie in ihrem chemischen Bau und in ihrer Herstellungsweise dem Phenylmepasin der I.G. ausserordentlich nahe kommen. Wir neigen

daher mehr zu den eingangs geschilderten Alkylphenolsulfonsäuren, deren wesentliches Verfahrensmerkmal, die Kondensation von Phenolen mit Olefinen bei uns im Zuge der früheren Sapta-Arbeiten gefunden wurde, sorgfältig zu prüfen ist die Frage der Beschaffbarkeit von Phenol oder Kresolen.

Dr. Hentrich fragt nach der Beschaffungsmöglichkeit von Primär-Olefinen der Fischer-Tropsch-Synthese.

Dr. Blaser setzt auseinander, dass uns durch den Cxo-Vertrag keine Möglichkeiten gegeben sind, Olefine zu beziehen. Versuche über Olefine müssen deshalb als Modellversuche mit andersartigen Olefinen durchgeführt werden. Auch in Düsseldorf sind zahlreiche Versuche über die Herstellung von Arylsäure durchgeführt worden. Es ist nicht bewährt, die Arylsäure in einem Eintopfverfahren herzustellen, da besonders die Farbe der Endprodukte ungünstig ist. Es ist immer so verfahren worden, dass zunächst die Alkyl-Benzole hergestellt und anschliessend sulfoniert wurden. Alkyliert wurde in Gegenwart von verhältnismässig kleinen Mengen Aluminiumchlorid und zwar sowohl mit Olefinen als auch Chlor-Paraffinen als auch Alkoholen. Auf Grund der Beurteilung des Waschvermögens waren die Versuchsprodukte etwa so gut wie die Arylsäure; einige Produkte lagen über diesem, andere Produkte unter diesem Wert. Verhältnismässig gut wurden die Produkte beurteilt, die durch Umsatz von Benzol mit UV-Mersol-Olefinen hergestellt wurden. Die Arylsäure ist gewiss der am meisten ernstzunehmende synthetische Waschrohstoff. Bei der Leichtigkeit der Herstellung und den vorzüglichen Eigenschaften ist anzunehmen, dass dieses Produkt auch in Friedenszeiten auf dem Markte sein wird. Die Herstellung der Arylsäure ist der I.G. durch einige Schutzrechte aus den Jahren 1932 und 33 (DRP.-Anm. J 47 420, DRP.-Anm. J 47 856, DRP. 647 988) geschützt. Es sind zwar gewisse Lücken vorhanden, z.B. die Herstellung auf dem Wege über Primär-Olefine. Aber es ist daraufhin zu weisen, dass eine Herstellung solcher Verbindungen nicht als "Erfindung" sondern nur als "Wacherfindung" gewertet werden könnte. Die I.G. hat überdies eine

grössere Menge (1 Tonne) Arylsäure vor einigen Monaten an Henkel veräußert.

Dr. Funck weist darauf hin, dass die Nutzbarmachung des UV-Mersols vielleicht eine Erkenntnis ist, die bei der I.G. nicht vorliegt und deshalb weiter verfolgt werden soll.

Dr. Blaser beschreibt die Möglichkeit, die Olefine aus UV-Mersol durch Nachchlorierung und Salzsäureabspaltung herzustellen.

Dr. Hentrich erbittet die Vorschrift zur Herstellung von Olefinen aus UV-Mersol.

Dr. Bertsch ist der Meinung, dass das Gebiet der Alkyl-Benzolsulfonsäuren für uns weiterhin versperrt sei und empfiehlt die Beschäftigung mit den entsprechenden Phenolderivaten.

Dr. Hentrich verweist darauf, dass dieses Gebiet dem alten Saptagebiet sehr nahe liegt.

Dr. Blaser setzt auseinander, dass Phenol zur Herstellung von Kunststoffen benötigt wird und auch in kleineren Mengen als Waschrohstoff während der Kriegszeit nicht in Frage kommt.

II. Arbeiten der Abteilung 51, Düsseldorf.

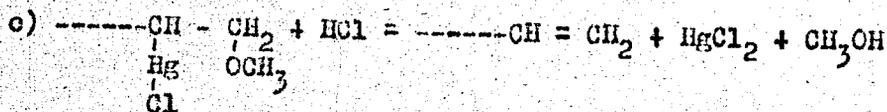
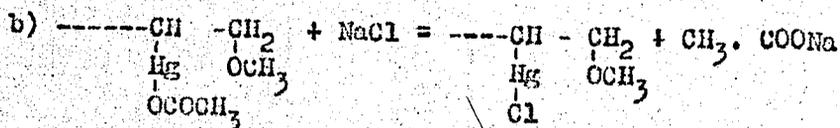
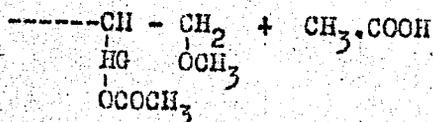
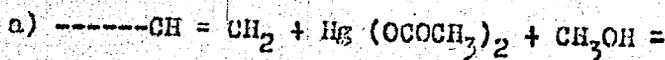
- 1) Stand der Erkenntnisse über Konstitution und Eigenschaften der Fischer-Tropsch- und Oxoverbindungen.
Referent Dr. Blaser - Eigenreferat -

1. Konstitution der paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffe aus der Fischer-Tropsch-Synthese.

In den Besprechungen über Oxoprodukte in Oberhausen (29.8.) und Ludwigshafen (15.9.) führte Dr. Roelen (Ruhrchemie) aus, dass Ruhrchemie bis jetzt nicht genügend Masse gehabt habe, um die Konstitution der Fischer-Tropsch-Produkte gründlich aufzuklären. Die wichtigsten Veröffentlichungen auf diesem Gebiet seien die Dissertation von Hilberath aus dem K.W.I., Mülheim, und die sich auf dieser Dissertation aufbauenden beiden Publikationen von Koch und Hilberath in

der "Brennstoff-Chemie" (Juni und Juli 1941). - Aus der Dissertation geht im einzelnen nicht hervor, welche Syntheseprodukte zur Anwendung gelangten; insbesondere ist nicht erwähnt, mit welchen Katalysatoren und unter welchen Temperaturbedingungen bei der Synthese gearbeitet wurde. Ausserdem sind die Angaben Hilberaths nur als halbquantitativ zu bewerten, da wegen der Fraktionierschwierigkeiten genaue Mengenangaben nicht gemacht wurden und der ungefähre prozentuale Gehalt an den einzelnen Verbindungen im Syntheseprodukt nur daraus hervorgeht, ob sie isolierbar waren oder nicht.

H. hat zunächst festgestellt, dass gegenüber anders lautenden Literaturangaben Olefine jeglicher Konstitution mit Quecksilberacetat reagieren und auf diese Weise von gesättigten Kohlenwasserstoffen getrennt werden können. Die Arbeitsweise geht aus den Formelbildern hervor:



Das Olefin-Paraffin-Gemisch wird mit methylalkoholischem Quecksilberacetat durchgeschüttelt, die gebildete Essigsäure mit Kalilauge neutralisiert und das Methoxyalkyl-Quecksilberacetat durch Schütteln mit gesättigter NaCl-Lösung in das entsprechende schwerer lösliche Chlorid übergeführt. Diese schwere, ölige Verbindung wird von den Paraffinen durch Vakuumdestillation befreit. Die Olefine werden mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Zur Aufklärung ihrer Konstitution wurden lediglich die Kohlenwasserstoffe

die unter 100° siedon, d.h. also bis einschliesslich des Heptans untersucht. Aus $7\frac{1}{2}$ kg Synthesoprodukt wurden nach der beschriebenen Methode 4,8 kg Reinolefine und 2 kg Reinparaffine gewonnen. Durch zahlreiche Fraktionierungen - beim paraffinischen Anteil 58 Einzeldestillationen - wurden Fraktionen gewonnen, deren Konstanten mit Literaturangaben verglichen wurden. Das Resultat besteht darin, dass in überwiegender Menge die unverzweigten Paraffine von C_4-C_7 vorliegen. Mengemässig etwa weniger stark vertreten, aber gut isolierbar, sind sodann alle theoretisch denkbaren Methylparaffine. Es sind also isoliert worden: Isobutan, 2- und 3-Methylpentan, 2- und 3-Methylhexan. Um diese isomeren Methylparaffine zu isolieren, waren ausserordentlich scharfe Fraktionierungen erforderlich. Das geht besonders daraus deutlich hervor, dass 2- und 3-Methylpentan sich in ihrem Siedepunkt nur um $3,1^{\circ}$ unterscheiden und dass 2- und 3-Methylhexan in ihrem Siedepunkt sogar nur noch um $1,6^{\circ}$ auseinanderliegen. Diese Zahlen sind insofern besonders instruktiv, da daraus die Unmöglichkeit hervorgeht, in dem uns interessierenden Bereich von $C_{10}-C_{20}$ durch fraktionierte Destillation einheitliche Kohlenwasserstoffe zu gewinnen, denn selbstverständlich müssen schon bei einem Paraffin mit 10 Kohlenwasserstoffen die Siedepunkte der einzelnen Methylisomeren auf wenige zehntel Grad zusammenrücken.

Bei den olefinischen Kohlenwasserstoffen war die Fraktionierschwierigkeit erheblich grösser. In diesem Falle waren 134 Einzel-Destillationen mit guten Kolonnen notwendig. Nebenbei möchte ich erwähnen, dass die Arbeit von Hilberath für uns auch insofern sehr beachtenswert ist, als hochwirksame Laboratoriums-Kolonnen beschrieben werden. Die Fraktionierung ergab, dass auch beim olefinischen Anteil die unverzweigten Anteile überwiegen, die Lage der Doppelbindung wurde in den Stellen 1 und 2 gefunden. Es lagen also bei den Kohlenwasserstoffen von C_5-C_7 vor:

Penten-1 und Penten-2, Hexen-1 und Hexen-2, Hepten-1 und Hepten-2. Bei den technischen Besprechungen in Ludwigshafen drückte Dr. Roelen die Meinung aus, daß in Analogie zu diesem Befund auch die höheren Olefine die Doppelbindung nur in 1- oder 2-Stellung enthalten würden. Von Seiten der I.G. und von uns wurde gegen diese Schlußfolgerung eingewandt, dass bei den niederen Olefinen, einfach ihrer Molekülgröße wegen, die Doppelbindung nicht viel mittelständiger sein könne. Außer diesen unverzweigten Olefinen wurden ähnlich wie bei den paraffinischen Kohlenwasserstoffen fast alle denkbaren Methylolefine isoliert, also: 3-Methylbuten-1, 4-Methylhexen-1, ein Gemisch von 3- und 4-Methylpenten-1 und ein Gemisch von 3- und 5-Methylhexen-1. Nicht gefunden wurden solche verzweigten Olefine, bei denen die Methylgruppe direkt am ungesättigten Kohlenwasserstoff steht. Wichtig ist, dass sowohl bei den paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen kein Hinweis dafür gefunden wurde, dass wesentliche Mengen von solchen verzweigten Kohlenwasserstoffen auftreten, die eine Methylgruppe oder einen noch längeren Alkylrest tragen. Lediglich die Anwesenheit von 3-Methylpentan wurde wahrscheinlich gemacht, jedoch gelang die Isolierung nicht.

Die Frage der Verzweigung wurde bei der technischen Besprechung in Ludwigshafen ausführlich diskutiert. Es gibt bekanntlich Hinweise dafür, dass Wasserstoff in CH -Gruppen leichter substituiert werden kann als in CH_2 -Gruppen. Ebenso ist bekannt, dass Schaarschmidt und Marder 1932 (Brennstoff-Chemie 13. 412/1932/) die Einwirkung von Antimonpentachlorid auf verschiedene Arten aliphatischer Kohlenwasserstoffe untersucht und dabei festgestellt haben, dass verzweigte Kohlenwasserstoffe leichter chloriert werden als unverzweigte. Leider ist das Verfahren, nach welchem die Kohlenwasserstoffe direkt mit Antimonpentachlorid versetzt werden, mit einem wesentlichen Übelstand behaftet. Zwar reagieren

verzweigte Kohlenwasserstoffe schnell, während reine, unverzweigte Kohlenwasserstoffe kaum in Reaktion treten; bei Gemischen beider Verbindungstypen werden jedoch auch die unverzweigten Kohlenwasserstoffe chloriert. Mit anderen Worten ausgedrückt, induziert die Chlorierung verzweigter Kohlenwasserstoffe die Chlorierung gradkettiger Kohlenwasserstoffe. Dr. Leithe, Oppau, führte aus, dass es durch gewisse Abänderungen des Verfahrens gelungen sei, diese Schwierigkeiten zu überwinden. Die genaue Ausführungsform des Verfahrens wurde nicht angegeben. Es wurde jedoch erwähnt, dass durch Wahl eines geeigneten Verdünnungsmittels und durch geeignete Temperatur bewirkt werden kann, dass die unverzweigten Verbindungen nicht in Reaktion treten. Beleganalysen an Gemischen von Paraffinen und Iso-paraffinen, variiert von 0-100 %, gaben in Oppau einwandfreie Resultate. Es ist wichtig, dass man sich als Grundtatsache dieses Verfahrens vor Augen hält, dass alle Verbindungen mit CH-Gruppen erfasst werden und als schwer siedendes, verharztes Produkt von den nicht umgesetzten Paraffinen abgetrennt werden. Die Methode kann also bestenfalls zur Aussage führen, wie groß der Mengenanteil irgendwelcher verzweigter Kohlenwasserstoffe ist; sie kann keine Aussage darüber machen, an welchen Stellen das Molekül verzweigt ist, wie häufig das Molekül verzweigt ist und wieviel Kohlenstoffe die Seitenketten enthalten. Sauerstoffhaltige Verbindungen, z.B. Alkohole, die wegen Nebenreaktionen nicht mit Antimonpentachlorid umgesetzt werden können, müssen zur Bestimmung der Menge verzweigter Verbindungen in übersichtlicher Weise, z.B. durch einwandfreie Olefinisierung und Hydrierung in die entsprechenden Paraffine verwandelt werden. Ergebnisse dieser Methodik von Dr. Leithe sind z.B. folgende:

Höhere Oxoalkohole sind unter der Voraussetzung, dass das für die Oxosynthese eingesetzte Olefin gradkettig war, zu etwa 40 % verzweigt und zu etwa 60 % gradkettig. Der als Ausgangsmaterial für die Paraffinoxidation dienende Gatsch sei gleich stark verzweigt, gleich-

gültig, ob er unter Mitteldruck oder Normaldruck bei der Fischer-Tropsch-Synthese gewonnen wird. Auch bezüglich der Konstitution von Olefinen brachte die Ludwigshafener Besprechung interessante Aufschlüsse. Ebenso wie wir war Dr. Herold (Leuna) der Ansicht, dass bei Wasserabspaltung aus Alkoholen zu Olefinen außerordentlich leicht eine Verschiebung der Doppelbindung eintritt und zwar sowohl bei der Abspaltung mit sauren Katalysatoren, wie z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, wie auch bei katalytischer Dehydratisierung, z.B. über Aluminiumoxyd. In Übereinstimmung mit der Literatur (Krafft, Cracking von Sperml; B. 16. 3020 /1883/) hält Leuna die thermische Abspaltung von organischen Säuren aus Estern für das einzig brauchbare Verfahren zur Herstellung von Olefinen definierter Doppelbindung. Für die Richtung der Doppelbindungsverschiebung vertritt Dr. Herold die Ansicht, dass nicht nur die Doppelbindung vom Ende nach der Molekülmitte zu wandere, sondern auch von der Molekülmitte nach dem Ende zu und dass sich je nach den Reaktionsbedingungen im Gleichgewicht ein Gemisch von Olefinen bilde, bei denen die Doppelbindung an verschiedenen Stellen des Moleküls sitze. Die Lage der Doppelbindung bestimmt Leuna durch Ozonisierung der Olefine, Eintragung der Ozonide in eine 70° warme alkalische Aufschlammung von Silberoxyd und Isolierung der gebildeten Fettsäuren. Dr. Herold warnt vor Schlüssen aus anderen Methoden, da bei diesen Methoden ausserordentlich leicht eine Verschiebung der Doppelbindung eintritt. Die Methode der Ozonisierung und anschliessenden Oxydation durch alkalische Silberoxyd-Suspension habe jedoch allen Nachprüfungen standgehalten.

2. Konstitution der aus F.T.-Olefinen hergestellten Oxoalkohole.

Um die wichtige Frage zu klären, ob die durch die Oxo-Synthese erhaltenen Alkohole verzweigt sind oder end-

ständige, gradkettige Fettalkohole darstellen, muß man sich vor Augen halten, dass 3 verschiedene Fälle von Verzweigungen auftreten können und selbstverständlich außerdem noch Kombinationen dieser 3 Ursachen zur Verzweigung.

- 1.) Das Ausgangsolefin hat eine endständige Doppelbindung, jedoch in seiner Kette Methylverzweigungen.
- 2.) Das Ausgangsolefin ist gradkettig, enthält die Doppelbindung jedoch nicht endständig.
- 3.) Die Oxosynthese verläuft bei einem endständigen Paraffin derart, dass die CH_2OH -Gruppe in die 2-Stellung eintritt.

Ich möchte zunächst auf die letzte Möglichkeit zu sprechen kommen. Durch Mitteilung von verschiedenen Seiten wissen wir, dass Propylen bei der Oxosynthese ein Gemisch von etwa 60 % Normal-Butanol und etwa 40 % Isobutanol liefert. Sicht man von der oben erwähnten Angabe von Dr. Leithe ab, nach der auch bei höheren Oxalkoholen dieses Verhältnis gewahrt bleibt, so liegen bis jetzt von I.G. oder Ruhrchemie keine weiteren Resultate vor. Wir haben auf folgende Weise versucht, eine Aufklärung zu bringen:

Nach der von J.v. Braun ausführlich geschilderten Methode von Tiffeneau haben wir aus natürlichem Dodecylalkohol das normale Dodecylbromid-1 hergestellt, dieses nach Grignard mit Allylbromid umgesetzt und ein Pentadecen-1 mit dem Erstarrungspunkt (-4°) der Literatur erhalten. Die Jodzahl zeigte allerdings nur einen Wert von 90 % der Theorie.

Dieses Material haben wir in einem Autoklavenversuch der Oxoreaktion unterworfen und den gebildeten Alkohol durch Destillation gewonnen. Es zeigte sich hierbei, dass das Reaktionsprodukt nicht einheitlich siedet und in 2 Fraktionen verschiedenen Erstarrungspunktes aufspaltbar war, obgleich die OH-Zahl beider Fraktionen den theoretischen Wert für einen C_{16} -Alkohol ergab. Die Schmelzpunkte lagen bei der 1. Fraktion, die mengenmäßig 90 % des Gesamtalkohols betrug, bei $+28^\circ$. Die

höchst siedenden 10 % hatten einen Erstarrungspunkt von 36° . Da der Erstarrungspunkt des reinen Cetylalkohols bei 46° liegt, könnte man aus diesem Versuch schliessen, dass bei der Oxo-Reaktion die Substitution überwiegend in β -Stellung vor sich geht. Allerdings haben wir gegen unsere eigenen Versuchsergebnisse einen Einwand zu erheben. Die Menge des Dicköls war, wie es bei allen Autoklavenversuchen im kleinen Maßstab der Fall ist, ziemlich erheblich und betrug 33 % des reinen destillierten C_{16} -Alkohols. Es scheint festzustehen, dass das Dicköl sich bei einer Nebenreaktion der Aldehyde bildet und zwar dass sowohl Disproportionierung des Aldehydes gemäß Cannizzaro zum Ester eintritt als auch Aldol-Kondensation unter Bildung von α -verzweigten bimolekularen Verbindungen. Es wäre möglich, dass endständige Aldehyde bevorzugt diesen Kondensationen unterliegen und daß das monomere Alkoholgemisch nicht die Zusammensetzung hat, wie das später technisch anfallende Produkt, das bei kontinuierlicher Arbeitsweise neben nur etwa 5-8 % Dicköl gewonnen werden soll. Wir haben mit Ruhrchemie über diese Angelegenheit gesprochen. Auch Ruhrchemie ist kaum in der Lage, in Kleinversuchen den Dicklenfall herabzusetzen. Um weitere Kondensationen des Aldehydes zu vermeiden, hat sie eine Vorrichtung geschaffen, um den Autoklaven schnell mit Wasser zu kühlen und die Dicklausboute auf diese Weise etwas zu senken. Zusammenfassend ist zur Frage der α - oder β -Substitution bei der Oxosynthese zu sagen, dass von keiner Seite aus einwandfreie präparative Feststellungen getroffen worden sind, dass jedoch wahrscheinlich α - und β -Anteile zu etwa gleichen Mengen vorliegen.

Die als 1. Grund für eine Verzweigung genannte Möglichkeit, dass die Olefine zwar endständig, aber Methylverzweigt sind, führt automatisch zu verzweigten Oxalkoholen. Es ist jedoch anzunehmen, dass eine Methylgruppe, die in größerer Entfernung von der OH-Gruppe steht, die Eigenschaften des Alkohols nicht wesentlich ändert.

Dagegen könnte es ausschlaggebend sein, falls die Doppelbindung nicht endständig ist. Ist die Doppelbindung z.B. in der Stelle 2, so tritt, falls die Oxosynthese in β -Substitution verläuft, eine der CH_2OH -Gruppe benachbarte Äthylgruppe auf und bei weiterer Verlegung der Doppelbindung nach der Mitte des Moleküls zu, wird die in δ -Stellung zur Alkoholgruppe stehende Alkylverzweigung immer langkettiger. Sulfonate solcher stark verzweigter Alkohole werden in ihren Eigenschaften besonders stark von Sulfonaten natürlicher Fettalkohole abweichen. Zusammenfassend ist festzustellen, dass zur Zeit keine einwandfreien zahlenmäßigen Angaben darüber vorliegen, wie ein Oxalkohol-Gemisch, das aus Primärolefinen gewonnen wurde, konstituiert ist, sondern dass nur Anhaltspunkte existieren.

Aufschlussreich ist ein Fraktionierungsversuch, den wir an einem C_{16} -Oxoalkohol aus Primär-Olefinen vorgenommen haben, der uns von der Ruhrchemie bemustert wurde. Durch fraktionierte Destillation haben wir den Alkohol in 4 Anteile gleichen Gewichtes aufgetrennt und die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser 4 Fraktionen untersucht: Die genaue Diskussion aller komplizierten Versuchseinzelheiten würde an dieser Stelle zu weit führen. Ich hebe deshalb nur die Haupttatsachen heraus.

Der Siedepunkt der 4 Fraktionen lag nicht beieinander. Im Vakuum von 1.3 mm siedeten die 4 Fraktionen zwischen 135 und 145° . Die OH-Zahl war bei allen 4 Fraktionen etwa gleich. Eine große Verschiedenheit trat jedoch im Erstarrungspunkt der Alkohole auf. Die tiefstsiedende Fraktion hatte einen Erstarrungspunkt von $14,5^\circ$, während der höchstsiedende Anteil bei 37° erstarrte. Wir haben von allen 4 Alkoholfraktionen die Sulfonate hergestellt. Es zeigte sich, dass der bei Zimmertemperatur flüssige Oxoalkohol-Anteil ein

stark klebriges Sulfonat-Natriumsulfatpulver bildete, dass dagegen der hoch schmelzende Anteil bei gleichem Sulfonierungsgrad ein Krausepulver liefert, das bei gleicher Konzentration in seinem plastischen Verhalten etwa dem Fewa entsprach. Diese Tatsache ist wohl nur dadurch zu erklären, dass die aus Primärololinen hergestellten Oxoalkohole Gemische von Isomeren sind, von denen der jeweilig tiefst siedende Anteil stärker verzweigt ist, sodass daraus hergestellte Sulfonatpulver stärker klebende Eigenschaften aufweisen als Sulfonatpulver aus den höhersiedenden Alkoholanteilen gleicher Kettenlänge.

C₁₆-Oxoalkohol aus Primärolefinen.

Fraktion Nr.	Kp °C	mm	%	OH.Z.	B.P. °C	Kalkzahl der Sulfo- nat-Na ₂ SO ₃ -Pulver. Sulfoniert mit Schwefelsäure. Sul- fonatgehalt 50 %
1	98-135	1,3	0,7	136,7		-
2	135-136	"	20,5	225,4	+ 14,5	>100, nur verformt (ausgethert: >100, nur verformt)
3	136-138	"	21,2	224,5	+ 19,5	(ausgethert: bei 80 zu 20 % zer- brochen)
4	138-139,5	"	23,2	226	+ 24,5	(ausgethert: bei 80 zu 20% zerbro- chen)
5	134,5-145	"	23,5	227	+ 37,5	8 (ausgethert: 6)
6	145-150	"	7,1	223,5	+ 41,0	-
Rückstand			4,0			-
Fewa						2 - 3

Zusammenfassend ist also festzustellen, dass die Oxoalkohole, die in technischem Ausmaß aus Olefinen der Fischer-Tropsch-Synthese hergestellt werden sollen, insofern von natürlichen Fettalkoholen abweichen, als sie zu einem gewissen Grade verzweigt sind. Es ergibt sich nun die Frage nach der Verarbeitbarkeit solcher Oxoalkohole auf Waschröhstoffe, insbesondere auf Sulfonatpulver und die physikalischen und waschtechnischen Eigenschaften dieser Pulver. Wegen mangelnder Belieferung mit Versuchsmaterial von Seiten der Ruhrchemie sind wir zurzeit nicht in der Lage, diese Fragen restlos beantworten zu können. Erst vor kurzem ist uns klar geworden, dass wir Oxoalkohole in der Beschaffenheit, wie sie technisch anfallen sollen, bisher noch nie zur Untersuchung erhalten haben. Bekanntlich setzt die Fabrikation der Oxoalkohole voraus, dass das als Ausgangsmaterial zur Verwendung kommende Olefin-Paraffin-Gemisch außerordentlich sorgfältig fraktioniert wird. Um scharfe Destillationsschnitte zu erhalten, sollen zwischen den einzelnen Fraktionen Zwischenläufe abgetrennt werden, die bei der Fabrikation erneut fraktioniert werden. Es ist anzunehmen, dass diese Zwischenläufe besonders reich an verzweigten Olefinen sind. Bei der Anfertigung von Versuchsmustern für uns hat Ruhrchemie diese Zwischenläufe bisher verworfen, sodass anzunehmen ist, dass die technisch zur Lieferung gelangenden Oxoalkohole etwas stärker sind als die bisherigen Versuchsmuster. Die Sachbearbeiter der Ruhrchemie glauben allerdings, dass der Unterschied zwischen den jetzigen und den späteren Produkten nicht sehr groß sein wird; immerhin wird sich eine Entscheidung erst dann treffen lassen, wenn wir im Besitz der von uns mit immer stärkerem Nachdruck geforderten verbindlichen Muster sein werden.

Bezüglich des Waschvermögens der Oxoalkoholsulfonate ist auch bei dem Material aus Primärolefinen festgestellt worden, dass die Sulfonate in ihrem Waschvermögen etwa den Sulfonaten natürlicher Alkohole gleicher Kettenlänge entsprechen. Die Verzweigungen der Oxoalkohole drücken sich also im Waschvermögen nicht ungünstig aus. Ebenso

wie bei Sulfonaten natürlicher Fettalkohole liegt das Optimum der Wascheigenschaften bei C_{14} - C_{15} . Bekanntlich ist das späterhin anfallende Alkohol-Gemisch in dieser Beziehung nicht optimal zusammengesetzt, sondern enthält große Mengen (25 %) des C_{12} -Alkohols und in starkem Abfall nach höheren Kettenlängen hin nur noch wenige Prozente (7 %) C_{18} Alkohol. Dieses Gemisch ist ebenfalls in den verschiedenen waschtechnischen Laboratorien unserer Gruppe untersucht worden und als etwa Pawa-gleich bewertet worden.

Bei der Ludwigshafener Besprechung zeigte Dr. Schwen Tabellen, in denen die Waschkraft der einzelnen Oxoalkoholsulfonate mit dem Waschvermögen des Kokosfettalkoholsulfonates und des Spermölkoholsulfonates verglichen wurde. Gewaschen wurde Wolle, die mit einem Öl angesmutzt worden war, in dem Sudan violett W B gelöst war. Der Farbstoff stellt keine Pigmentverschmutzung dar, sondern ist im Öl molekular dispers gelöst und dient lediglich als Indikator für die Ölmenge. Diese Waschmethode führte zu anderen Ergebnissen als die bei uns ermittelten. Die Waschkraft der einzelnen Oxoalkoholsulfonate steigt nach dieser Methode von C_{12} an, um bei C_{18} ihr Maximum zu erreichen. Das Waschvermögen des C_{18} -Sulfonates lag beträchtlich über den Werten des Kokosfettalkoholsulfonates. Wir haben vorgeschlagen, dass die Waschlleute der I.G. mit den Waschlleuten der Henkelgruppe gelegentlich einer Waschbesprechung diese Tatsache besprechen.

Die stärkere Verzweigung der Oxoalkohole hätte einen stärkeren Angriff auf die menschliche Haut bedeuten können. Durch Vermittlung von Dr. Kling hat Jüger, Frankfurt, das Verhalten der Oxo-Sulfonatpulver gegenüber menschlicher Haut unter den Bedingungen der Wäsche untersucht und bisher keinen stärkeren Angriff als bei Sulfonaten aus natürlichen Fettalkoholen festgestellt.

Am deutlichsten und gleichzeitig am unangenehmsten merken wir den Einfluss der Molekülverzweigung in den plastischen Eigenschaften der Sulfonatpulver. Steigend mit der Kohlenstoffzahl des Alkohols zeigen die Sulfo-

nate im üblichen Gemisch mit Natriumsulfat ein plastisches Verhalten, das bis zur Klebrigkeit gehen kann; auf jeden Fall jedoch ungünstiger als bei den Sulfonaten natürlicher Fettalkohole ist. Die Mengen, die wir bisher zu Versuchen zur Verfügung hatten, waren nicht ausreichend, um unter Betriebsbedingungen zu prüfen, ob bei Förderung oder Verpackung des Sulfonatpulvers Schwierigkeiten auftreten. Wie ich bereits vor einiger Zeit berichtet habe, hat Herr Dr. Wolter deshalb eine Laboratoriumsmethode ausgearbeitet, deren Einzelheiten wir Rodleben und Chemnitz bekanntgegeben haben. Das Prinzip dieser Methode besteht in der Pressung von Tabletten in bestimmter Zeit, unter bestimmtem Druck und der Bestimmung ihrer Zerfallsfreudigkeit bei einem Fall von 1 m Höhe. Als Zerfallszahl wird die Häufigkeit des Herabfallens angegeben, das notwendig ist, um die Tablette zu mehr als 50 % zerfallen zu lassen. Friedens-Fewa mit ungefähr 55 % Fettalkoholsulfonatgehalt braucht unter den angegebenen Bedingungen einen 3-4maligen Fall, hat also die Zerfallszahl 3-4. Die Werte sind verhältnismäßig gut reproduzierbar und streuen im allgemeinen nur um eine Einheit.

Sulfonate höherer Oxoalkohole zeigen in ähnlichen Verschnitten mit Natriumsulfat überhaupt keinen Zerfall in das ursprüngliche Pulver, sondern die Tablette wird auch bei 100 fachen Fallen nur zu einer Kugel verformt. Bei diesen Arbeiten hat sich herausgestellt, dass die Art der Sulfonierung einen großen Einfluss auf das plastische Verhalten der Pulver hat. Ich glaube, es ist bei Sulfonaten aus natürlichen Fettalkoholen nicht beobachtet worden, dass die Sulfonierungsmethodik auf das plastische Verhalten der Pulver Einfluss hat, falls nicht etwa ganz verschiedene Sulfonierungsgrade bewirken, dass höhere Mengen unsulfonierter Anteile ein Pulver klebrig machen. Bei den Oxoalkoholsulfonaten liegen die Verhältnisse anders: Selbst wenn man die unsulfonierten Anteile aus den Pulvern durch Aetherextraktion entfernt, sind Pulver, die mittels Schwefelsäure

hergestellt wurden, stürker plastisch als Pulver gleicher Zusammensetzung und gleicher Konzentration, die mit Chlorsulfonsäure hergestellt wurden. Die folgenden Angaben beziehen sich auf das Gemisch von Oxoalkoholen $C_{12}-C_{18}$, das späterhin technisch anfallen soll und welches also etwa 25 % C_{12} enthält. Eine diskontinuierliche Sulfonierung mit Schwefelsäure ergab bei diesem Gemisch ein Sulfonat, dessen 30%iges Pulver die Fallzahl 19 aufwies. Der gleiche Alkohol gab mit Chlorsulfonsäure ein gleich konzentriertes Pulver mit der Fallzahl 9. Diese Tatsachen sind annähernd reproduzierbar, auch Chemnitz hat festgestellt, dass die Chlorsulfonsäure-Methode Pulver besserer physik. Eigenschaften ergab, wir waren der Überzeugung, dass die technische Sulfonierung am besten mit Chlorsulfonsäure vorgenommen würde; erst in den letzten 10 Tagen hat sich gezeigt, dass bei kontinuierlicher Sulfonierung auch mit Monohydrat ein vorzügliches Pulver erhalten werden kann. Die von Herrn Perenthaler auf einer kleinen Versuchs Scheibe vorgenommene Sulfonierung ergab bei einem Sulfonierungsgrad von 88 ein Pulver, das bei einem Fettalkoholsulfonatgehalt von 32 % eine Zerfallszahl 2 aufwies. Eine Wiederholung des Versuches führte zum gleichen Resultat, sodass wir zurzeit glauben, dass die seit langer Zeit bekannte kontinuierliche Sulfonierung auf einer rotierenden Scheibe, die in letzter Zeit von Herrn Perenthaler mit besonderer Lebhaftigkeit wieder aufgenommen und entwickelt wurde, die Herstellung eines physik. befriedigenden Pulvers aus Oxoalkoholen ermöglichen wird.

			Fettgeh.	Fallzahl
Schwefelsäure	$C_{12}-C_{18}$	} diskontinuierliche Laboratoriumssulfonierung	29.5% nicht extrah.	19
Chlorsulfons.	" "		27.5% " "	9
Monohydrat	" "	kontinuierl. Scheiben-Sulf.	26.0% Extrahiert	7
"	" "	dto.	26.0% "	6
"	" "	" konz. zerstäubt.	32.0% nicht extrah.	2
Chlorsulfons.	" "	kont. Scheiben-Sulf. gelbes Pulver	30 % extrahiert	5

Daß die Oxoalkohole in ihrer Konstitution von natürlichen Fettalkoholen abweichen, zeigt sich auch in den Eigenschaften der durch Alkalischmelze hergestellten Seifen.

Die Oxoseifen als solche sind geruchlos bzw. geruchsschwach. Die mit diesen Seifen gewaschene menschliche Haut hat jedoch einen typischen unangenehmen, lang anhaltenden Geruch, der auf die durch menschlichen Schweiß freigemachten Fettsäuren zurückzuführen ist. In Ludwigshafen neigte man zu der Anschauung, dass dieser Geruch nicht einer Verunreinigung der Oxofettsäure zuzuschreiben sei, sondern dass er insofern konstitutiv sei, als verzweigte Fettsäuren unangenehm riechen. Es herrschte Übereinstimmung, dass der Geruch der niederen Oxofettsäuren bedeutend unangenehmer sei als bei den Seifen aus Fettsäure über C₁₄. In Düsseldorf hat das Textillaboratorium geprüft, ob Gewebe nach mehrmaligem Waschen mit Oxoseifen einen unangenehmen Geruch aufweisen. Es wurde festgestellt, dass Baumwollgewebe geruchlos bleiben, falls man nicht in sehr hartem Wasser wäscht, sodass größere Mengen Kläkseife auf den Geweben abgelagert werden.

Im Zusammenhang mit der Anschauung, dass verzweigte Fettsäuren unangenehm riechen, möchte ich Versuche erwähnen, die wir zur Geruchsfrage der Paraffinoxidationsseifen angestellt haben. Der Träger des unangenehmen Geruches der Wittener Seifen ist bisher nicht einwandfrei festgestellt worden und Versuche zur Desodorisierung Wittener Seifen, die wir in größerem Umfange durchgeführt haben, haben bis jetzt auch noch kein einwandfreies Ergebnis gehabt. Um festzustellen, ob Bestandteile des Gatsches, die nicht normalen gradkettigen Paraffinen entsprechen, an diesem unangenehmen Geruch schuld tragen, oder ob auch die üblichen Oxydationsbedingungen durch Bildung irgendwelcher Laktone oder Ketone aus normalen Paraffinen übelriechenden Stoffe erzeugen, haben wir Oxydationen an einem bestimmt gradkettigen C₃₀-Paraffin durchgeführt, das durch Elektrolyse von Natriumpalmitat in alkoholischer Lösung gewonnen wurde. Einzelheiten dieser Versuchsreihe gehen aus den entsprechenden Vierteljahresberichten hervor. Für die

Paraffinoxydation sind z.B. die Ausbeuten an den einzelnen Fettsäuren interessant. An dieser Stelle möchte ich nur erwähnen, dass die gewonnene Seife einen geringen Geruch aufwies und dass damitargeten ist, dass die Geruchsträger der Wittener Seife aus irgendwelchen nicht gradkettigen Bestandteilen des Gatsches durch Oxydation erzeugt werden.

3. Analyse.

Die Ludwigshafener Besprechung hatte zu einem wesentlichen Teil die Analytik der Oxoalkohole und ihrer Ausgangsstoffe zum Gegenstand. Wir haben das unschriftlich zugewogene Material Chemnitz und Rodleben jeweils zugänglich gemacht, und ich will hier nicht auf Einzelheiten eingehen. Als wesentlichen Punkt möchte ich hervorheben, dass es außerordentlich wichtig ist, bequem durchzuführende Methoden zu haben, die im Ausgangsöl die Menge der Olefine neben den Paraffinen zu bestimmen gestatten und außerdem die Menge des als Verunreinigung in Frage kommenden Paraffins im fertigen Oxoalkohol. Beide Werte können einwandfrei bestimmt werden durch Kombination einer exakten Siedeanalyse mit einer Jodzähl- bzw. OH-Zahl-Bestimmung. Es ist klar, dass eine laufende Durchführung exakter Siedeanalysen bei den hohen Anforderungen an Trennschärfe auf große Schwierigkeiten stößt. Ruhrchemie hat deshalb eine modifizierte Kattwinkel-Bestimmung vorgeschlagen. Die bisher in der Treibstoffchemie angewandte Kattwinkel-Bestimmung beruht auf den Tatsachen, dass paraffinische Kohlenwasserstoffe mit einer Schwefelsäure, die Phosphorperoxyd gelöst enthält, nicht reagieren; dass jedoch Olefine oder Alkohole in Form ihrer Schwefelsäureester in Lösung gehen. Aus apparativen Gründen haben wir bisher die Methode, die in der Literatur nur für Verbindungen niedrigen Molekulargewichts beschrieben ist, nicht kontrollieren können. Wir fürchten, dass in unserem Kohlenstoffbereich Emulgierungen der paraffinischen Kohlenwasserstoffe eintreten und damit zu einem falschen Analysenergebnis führen. Bei der ausschlaggebenden Bedeutung der Kattwinkel-Bestimmung für die Analytik der Oxoprodukte ist

es notwendig, dass alle Laboratorien unserer Gruppe sich mit dieser Methode und ihren Fehlerquellen beschäftigen.

Dr. Blaser erwähnt die Einzelheiten aus den Besprechungen mit I.G. und Ruhrchemie. Bei Vinylchlorid ist die Oxy-Synthese nicht zu erzwingen.

Bezüglich der Eigenschaften von Oxo-Sulfonaten erwähnt Dr. Blaser weiterhin, dass die Sulfonate zwar bisher auf der menschlichen Haut niemals einen unangenehmen Geruch hervorgerufen hätten, dass aber in Abhängigkeit von den Sulfonier-Bedingungen die Sulfonatpulver als solche, besonders wenn sie längere Zeit in verschlossenen Gefässen gelagert werden, unangenehm riechen können.

2) Guerbet-Kondensationen an Mono- und Diolen.
Referent Dr. Blaser - Eigenreferat -

Die Guerbet-Kondensation führt unter den Bedingungen der Literatur und nach den Angaben der Degussa im allgemeinen nur zu Umsätzen von etwa 30-35%. Das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial kann erneut eingesetzt werden, sodass die gesamte Ausbeute nicht schlecht, die Arbeitsmethode jedoch unbefriedigend ist. Dr. Paak hat dadurch, dass er das bei der Kondensation freiwerdende Wasser abgetrennt hat, in einer Stufe Umsätze von etwa 80% erreicht. Das Verfahren ist besonders gut anzuwenden auf höhere Alkohole. Aus Cetyl-Alkohol wurde in ebenfalls etwa 80%iger Ausbeute ein C 32-Alkohol erhalten, dessen Schmelzpunkt tiefer lag, als der Schmelzpunkt des Cetyl-Alkohols. Selbstverständlich sind solche höheren Alkohole für das Waschmittelgebiet uninteressant, dagegen lässt sich hoffen, dass sie z.B. als Weichmacher einzusetzen sind. Sie sind bisher in der Literatur nicht vorbeschrieben.

Orientierende Versuche zur Übertragung der Guerbet-Reaktion auf Diole führten zu dem unerwarteten

Ergebnis, dass sich hochpolymere Stoffe bilden. Aus Hexandiol bildet sich ein sprüdes Harz; aus Dekandiol eine zähe Masse von grosser Elastizität. Vermutlich liegt in diesem Falle ein Kondensationsprodukt vor, dass durch nicht umgesetztes Dekandiol weich gemacht ist. In der jetzigen Zeit haben diese Produkte aus Rohstoffgründen kein Interesse. Es soll Patentschutz angestrebt werden und die praktische Arbeit durchgeführt werden, sobald wieder die geeigneten Ausgangsmaterialien technisch zugänglich sind.

III. Arbeiten des wissenschaftlichen Laboratoriums Chemnitz.
Referent Dr. Burgdorf - Eigenreferat -.

Die Unterschiede in der Pulverqualität in Abhängigkeit von der Art der Sulfonierung der Oxalkohole können bei gleichem Ausgangsmaterial doch wohl nur auf das Vorhandensein von unsulfoniertem und etwaigen sonstigen Nebenprodukten zurückgeführt werden, also auf den Sulfonierungsgrad. Die Bestimmung des Sulfonierungsgrades ist nicht immer ganz zuverlässig, so dass keine Unterschiede oftmals nicht zutage treten.

Dr. Burgdorf fragt an, ob bei der kontinuierlichen Sulfonierung mit Schwefelsäure, die ein besseres Pulver als die Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure ergab, auch die Neutralisation kontinuierlich durchgeführt worden ist. In diesem Falle müsste bei Anwendung der auf der 8. Sitzung des Wissenschaftlichen Beirats geschilderten Verdampfungskühlung im Luftstrom mit der Fortführung unsulfonierter Anteile gerechnet werden. Die Anfrage wird von Dr. Blaser verneint. Die Neutralisation ist diskontinuierlich durchgeführt worden. In allen Fällen sind die Neutralisate durch Ausäthern vom unsulfonierten befreit worden.

Dehydraz ist von der Reichsstelle angefragt worden, ob sie im Interesse von Zschimmer und Schwarz 30 Motos Aldol entweder zu Butanol oder zu 1,3-Butylenglykol hydrieren

könne. Gewisse technische Möglichkeiten für die Durchführung dieser Aufgabe liegen in Düsseldorf vor, und eine Beschäftigung der zum Erliegen kommenden Fetthärtungs- und Fettdestillationsanlagen sind erwünscht. Aus Gründen des Verhältnisses zu Zschimmer und Schwarz entscheidet Dr. Bortsch die Ablehnung der Anfrage.

Die 10. Sitzung des Boirats soll am Freitag, den 13. Februar 1942 in Düsseldorf stattfinden.