

HENKEL & CIE. G.m.b.H.
Patent-Abteilung
Dr. Kae/Bo.

371

Verteilung

1. Exemplar
Kuratorium

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

2. Exemplar
Wissenschaftl. Beirat

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

3. Exemplar
Kuratorium
Wissenschaftl. Beirat

Firma BÖHME
Herr Dir. Feldrappe
Herrn Dr. Kling
Dr. Burgdorf

4. Exemplar

Firma DEHYDAG
Herren Dir. Dr. Henrich
Dir. Dr. Jung
Dr. Lütgert

Wissenschaftlicher Beirat:

Bericht Nr. 12

Sitzung am 26. November 1942 in Berlin

Anwesende Herren:

DR. MANCHOT
DIR. DR. BERTSCH
DIR. DR. WEBER
DIR. DR. HENTRICH
DIR. DR. JUNG
DIR. FELDRAMPE
DR. BLASER
DR. RAECKE
DR. KLING

DR. BURGDORF
DR. LÜTGERT
DR. HANNES
DR. KÜHLER
DR. GONDEL
DR. GRUNDMANN
DR. KIRSTAHNER
DR. GÖTTE

Tagesordnung

- 1.) Stand der Oxo-Synthese
Referent: Dr. Blaser
- 2.) Von den Oxo-Alkoholen abgeleitete Athercarbon-
säuren als Waschmittel.
Referent: Dr. Gütte
- 3.) Alkylierte Hexahydrobenzyl-alkohol-sulfonate
(Neosaptol)
Bericht über die Fortsetzung der Arbeiten
Referent: Dr. Gündel
- 4.) Zusammenfassendes Referat über vollsynthetische
Fasern unter besonderer Berücksichtigung der Ar-
beiten des Forschungslaboratoriums und der Dehydng
Referent: Dr. Kirstahler
- 5.) Sulfonamide zur Bekämpfung bakterieller Infek-
tionen unter besonderer Berücksichtigung der Ar-
beiten des Forschungslaboratoriums
Referent: Dr. Grundmann
- 6.) Die chemische Verarbeitung von Algen
Referent: Dr. Kühler
- 7.) Herstellung von Sulfonatpulvern unter besonderer
Berücksichtigung der dabei auftretenden Fettver-
luste
Referent: Dr. Burgdorf

Stand der Oxo-SyntheseReferent Dr. Blaser - Eigenreferat

Die Bauarbeiten der Oxo-G.m.b.H., Oberhausen Holten, haben gute Fortschritte gemacht, so daß mit dem Beginn der Inbetriebnahme für das Frühjahr 1943 gerechnet werden könnte, falls genügend Montagearbeiter zur Verfügung gestellt werden. Immerhin erfordert die eigentliche Oxo-Anlage und die Olefinsynthese-Anlage zusammen mit zusätzlich notwendigen Anlagen (z.B. Frischwasserleitung) soviel Arbeitskräfte, daß wohl mit einer weiteren Verzögerung zu rechnen sein wird.

Die regelmäßig stattfindenden Beiratssitzungen mit der Ruhrchemie und der I.G. geben Gelegenheit zu interessanten technischen Gesprächen. Insbesondere hat die I.G. in der letzten Zeit wesentliche Arbeiten zur Durchführung einer kontinuierlichen Synthese mitgeteilt. Das Ammoniak-Werk Merseburg hat die kontinuierliche Durchführung der Synthese mit aufgeschlammten Kobaltkontakt bearbeitet und einen Versuchsofen, der anstandslos drei Monate läuft, im Betrieb. Der Vorzug des kontinuierlichen Verfahrens liegt in der leichten Bedienbarkeit durch eine geringe Zahl von Arbeitskräften und in der weitaus größeren Leistung. Es wird angegeben, daß im gleichen Ofenraum die vierfache Menge an Reaktionsprodukten zu erzielen sei, gegenüber dem diskontinuierlichen Verfahren. Es ist allerdings zu beachten, daß die gesamte Leistung der Oxoanlage sich dadurch nicht erhöht, weil die notwendigen Nebenapparaturen die Leistung bestimmen. Immerhin ist es voraussichtlich möglich, Bedienungskräfte einzusparen und mehrere Syntheserohre in Reserve zu halten. Technisch ist es interessant, daß bei dem Merseburger Verfahren keine Korrosion der Ventile

beobachtet worden ist, obgleich das Reaktionsgut von 200 Atm auf normalen Druck entspannt werden muß und von dem Kobaltkieselgurkatalysator beträchtliche Schleifwirkungen zu erwarten waren. Als Ventile werden Bidia-Ventile benutzt. Leuna hat auf diesem Gebiet von der Kohlehydrierung her bei sandhaltigen Suspensionen, die von 200 Atm auf normalen Druck entspannt werden, besondere Erfahrung.

Ludwigshafen hat ein wesentlich anderes Verfahren zur kontinuierlichen Durchführung erprobt. Als Katalysator wird ein Standkatalysator benutzt, der aus Bimstein mit 1% Kobalt besteht. Bekanntlich verläuft die erste Stufe der Oxydation unter Anlagerung der Bestandteile des Wassergases an Olefine zu Aldehyden. Fein verteiltes Kobalt wird aber unter den Synthesebedingungen vom Wassergas teilweise in Kobaltcarbonyl übergeführt, welches anschließend leicht zu kolloidal gelöstem Kobalt zerfällt. Bei fest angeordnetem Katalysator wird also fortlaufend Kobalt aus dem Syntheseverfahren verschleppt. Ludwigshafen vermeidet diese Schwierigkeit indem dem als Ausgangsprodukt verwendeten Olefinparaffingemisch 0.05% Kobalt in Form des Vorlauffettsäuresalzes zugesetzt werden. Zur Herausnahme des Kobaltcarbonyls aus dem Aldehydparaffingemisch wird ein mit Bimstein gefüllter regenerierender Ofen, in dem mit reinem Wasserstoff gearbeitet wird, verwandt. Auf dem Bimstein setzt sich das Kobalt nunmehr in gröberer Form ab. Es ist vorgesehen, das Herauslösen des abgeschiedenen Kobalts mit Kohlenoxyd vorzunehmen. Die eigentliche Hydrierung des Aldehydes zum Alkohol soll mit Kupferkatalysatoren durchgeführt werden.

Bei der Diskussion beider kontinuierlicher Verfahren anlässlich der letzten Beiratssitzung ergab sich, daß

die Ludwigshafener Leistung wegen bisher mangelnder Kühlmöglichkeit nur etwa den zwanzigsten Teil des Mersburger Verfahrens beträgt.

Von allgemeinem Interesse ist ferner die Behauptung von Mersburg, daß während der Oxosynthese eine Verschiebung der Doppelbindung eintritt. Diese Beobachtung erinnert an die vor etwa einem Jahr im Forschungslaboratorium Rodleben von Herrn Dr. Kirstahler durchgeführte Arbeit, bei der es sich zeigte, daß Olefine, die aus Sekal mit Hilfe von Phosphorsäuren hergestellt worden waren, bei der Oxoreaktion beträchtliche Mengen endständiger Fettalkohole lieferten. Immerhin ließen die Rodlebener Versuche auch die Deutung zu, daß durch die Abspaltung mit Phosphorsäure eine starke Verschiebung der Doppelbindung eingetreten sein würde, was durch die in diesem Jahr erfolgten Veröffentlichungen von Asinger zur Gewißheit wurde. Die Bemerkung von Leuna ist für uns deshalb so wichtig, weil bei einer auftretenden Verschiebung der Doppelbindung während der Oxosynthese auch eine Lenkung bzw. Abschwächung der Doppelbindungsverschiebung durchzuführen sein müßte. Wir werden die Oxoreaktion unter diesen Gesichtspunkten eingehend überprüfen, sind jedoch nach bisherigen Versuchen der Meinung, daß die Verschiebung unter Laboratoriumsbedingungen nicht sehr erheblich sein kann. Beim C_{16} -Alkohol sind durch Arbeiten von Cox und Reed sämtliche 8 möglichen Isomere bekannt. Die Schmelzpunkte dieser Alkohole, deren Hydroxylgruppe nach der Molekülmitte verschoben ist, liegt schon bei dem 2-Äthyltetradecanol unter null Grad und nur der Cetylalkohol (+ 49°) und das 2-Ethylpentadecanol (+ 13°) schmelzen über 0°. Die C_{16} -Alkohole, die von Leuna und Ruhrchemie synthetisiert worden waren, wurden von uns einer Siede-

analyse unterworfen und die einzelnen Fraktionen auf ihren Schmelzpunkt untersucht. Es zeigt sich, daß bei dem Produkt der Fuhrchemie die tiefst siedenden Fraktionen einen Schmelzpunkt von $+ 18^{\circ}$ und die höchst siedenden Fraktionen einen Schmelzpunkt von $+ 35^{\circ}$ haben. Das Merseburger Präparat hatte bei den entsprechenden Fraktionen die Werte von $+ 5^{\circ}$ und $+ 41^{\circ}$. Wenn man bedenkt, daß die Schmelzpunkte der Oxoalkohole noch dadurch herabgedrückt sein müssen, daß Verzweigungen der Kohlenstoffkette bestehen, so kann eine wesentliche Verschiebung der Doppelbindung während der Oxosynthese als ausgeschlossen gelten. Immerhin zeigen die Unterschiede der beiden C₁₅-Alkohole, daß die Oxosynthese gewisse Qualitätsschwankungen der Produkte verursachen kann.

Die Frage des Verzweigungsgrades ist nach wie vor für uns außerordentlich wichtig, da die physikalischen Eigenschaften der Sulfonatpulver sehr davon abhängt. Bei großen Versuchsmengen, die wir von Merseburg erhielten und mit denen in Düsseldorf und Chemnitz Versuche durchgeführt wurden, hat sich gezeigt, daß Pulver in der Art des Feinwaschmittels in Chemnitz zwar befriedigend herzustellen waren, daß die Düsseldorfer Arbeitsweise jedoch, die bei natürlichen Fettalkoholen tadellose Pulver ergibt, zu unangenehmen plastischen Pulvern führt. Sogar kalt geblasene Pulver in der Art des Grobwaschmittels mit 10 - 15% Oxoalkoholsulfonatgehalt waren unbefriedigend in ihrer Qualität als Pulver mit entsprechendem Mersolgehalt. Auch bei einem Einsatz von Oxoalkoholsulfonaten in Handwaschstücker ist ein Griff zu erwarten, der klebriger ist, als bei Stücken aus Sulfonaten natürlicher Fettalkohole.

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

377

Anhangsweise sei erwähnt, daß die Analyse der Oxoprodukte immer noch auf erhebliche Schwierigkeiten stößt, insbesondere fehlt ein befriedigendes Verfahren, das die quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenwasserstoffen neben Alkoholen ermöglicht.

Diskussion

Dr. Jung meint, daß bei einem kontinuierlichen Verfahren dem Ludwigshafener Weg wohl der Vorzug gegeben werden müßte, da bei Entspannung kieselgurhaltiger Reaktionsprodukte auch Widia-Ventile angegriffen werden und erfahrungsgemäß nur eine Haltbarkeit von wenigen Tagen zu erzielen ist. Dr. Blaser weist darauf hin, daß auch Ludwigshafen und Ruhrchemie den Angaben von Merseburg gegenüber skeptisch waren, daß aber einerseits Merseburg von der Kohlehydrierung her große Erfahrung auf diesem Gebiet habe und andererseits durch einen 3 Monate lang laufenden Betriebsversuch die Brauchbarkeit von Widia-Ventilen bei der Entspannung kieselgurhaltiger Suspensionen erhärtet habe. Die kontinuierliche Arbeitsweise mit den von Ludwigshafen vorgeschlagenen fest angeordneten Katalysatoren ist aber dem bisherigen Stand der Merseburger Arbeitsweise dadurch unterlegen, daß nur etwa 5% der Leistung, berechnet auf den gleichen Ofenraum, erzielt werden. Anhangsweise wird erwähnt, daß die Ruhrchemie an die Verwendung von gelöstem Kobaltcarbonyl als Katalysator denkt. Dr. Hentrich weist nochmals auf die Identifizierung von verschiedenen Fettalkoholen durch die Nitrophenylurethane hin, deren meist weit auseinander liegende Schmelzpunkte die Bestimmung erleichtern. Dr. Blaser betont demgegenüber, daß das Düsseldorfer Laboratorium Bestimmungsmethoden angewendet hat, die sich der späteren technischen Arbeitsweise anschließen. Dr. Bartsch weist darauf hin, daß nach den Chemnitz Ergebnissen bei der Herstellung von Feinwaschmittelpulvern aus Merseburger Oxoalkoholen Pulver guter physikalischer Beschaffenheit erhalten wurden. Dr. Burgdorf erläutert diese Tatsache im einzelnen und verweist besonders darauf, daß Chemnitz eine größere Luftmenge als Düsseldorf anwendet. Er weist darauf hin,

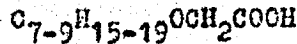
das besonders der Wassergehalt der versprühten Produkte für die Pulverbeschaffenheit wichtig sei und weniger der Gehalt an Unsulfoniertem. Dr. Blaser setzt auseinander, daß aus taktischen Gründen von der Henkel-Gruppe bei den Verhandlungen mit den Oxo-Partnern mit Nachdruck auf die ungenügenden physikalischen Eigenschaften der Sulfonatpulver hingewiesen wurde, weil in der Olofinsynthese gewissen Möglichkeiten liegen, den Verzweigungsgrad abzuändern. Tatsächlich haben bei den Düsseldorf Grobversuchen mit Leuna-Oxoalkohol sich nicht nur bei Pulvern vom Typ des Feinwaschmittels sondern auch bei kaltversprühten Grobwaschmittelpulvern mit geringem (10 - 15%) Gehalt an Fettalkoholsulfonat die plastischen Eigenschaften als wesentlich ungünstiger gezeigt als bei Produkten mit natürlichen Fettalkoholsulfonaten. Auch Handwaschstücker aus Oxosulfonaten sind im Griff klebriger. Die Diskussion dieser ungünstigen Eigenschaften haben wir ergänzt durch die Hervorhebung der günstigen waschtechnischen Eigenschaften, damit der I.G. keine Handhabe gegeben war, das Mersol über die Oxoalkoholsulfonate zu stellen. Auch Dr. Bertsch ist der Meinung, daß man mit den kritischen Äußerungen vorsichtig sein muß, damit die Oxoalkohole nicht für andere Verwendungszwecke eingesetzt werden müssen. Dr. Bertsch fragt ferner nach dem Grad der Seitenkettenverzweigung. Dr. Blaser setzt auseinander, daß die I.G.-Methode von Leithe starke Mängel zeigt, so daß eine genaue zahlenmäßige Angabe über den Verzweigungsgrad auch z.Zt. nicht möglich ist. Die im Referat angegebenen Schmelzpunkte der C₁₆-Oxoalkohole sprechen gegen eine stärkere Verzweigung, da sonst tiefere Schmelzpunkte vorliegen müßten. Anhangsweise wird darauf hingewiesen, daß zur Besprechung analytischer Fragen der Oxo-Produkte am 7.12.192 in Ludwigshafen eine Besprechung stattfindet. Dr. Jung fragt, ob die Oxo-

synthese Vorläufe an niedrigen Fettalkoholen liefere. Dr. Bertsch führt aus, daß die Alkohole unter C_{16} nicht unter den Oxo-Vertrag fallen. Dr. Blaser erläutert, daß bei der Holtener Anlage wegen des Einsatzes von scharf abgeschnittenen Olefinen über C_{10} mit einem Anfall niedriger Alkohole nicht zu rechnen ist, daß man aber gegebenenfalls mit Leuna sprechen könne, um niedrige Alkohole zu erhalten. Dr. Hentrich macht darauf aufmerksam, daß Hexahydrobenzylalkohol ausgezeichnete Weichmacher liefert und daß es deshalb wünschenswert wäre, diesen Alkohol, der durch Oxosynthese von Cyclohexen zugänglich ist, von der I.G. zu erhalten. Dr. Burgdorf macht auf das Chemnitzer Interesse an Mischungen von niedrigen Alkoholen mit Kohlenwasserstoffen aufmerksam.

Von den Oxoalkoholen abgeleitete Äthercarbonsäuren als
Waschmittel

Referent Dr. Cötte - Eigenreferat

Auf der letzten Beiratsitzung berichtete ich Ihnen ausführlich über die Anwendungsmöglichkeiten der Äthercarbonsäure K 295 von der Formel



die jetzt als Na-Salz unter dem Namen Carbonisal im großen hergestellt wird und in erster Linie mit Ammonsulfat stark verdünnt unter dem Namen Carbonisal A als Netzmittel für das Einheitsflammschutzsalz FM 1, also für Feuerschutzzwecke, eingesetzt werden soll. Es ist Ihnen weiter bekannt, daß unser K 295 als Bestandteil des Waschmittels Stefanol der Firma Stefan-Halle in Rodleben fortlaufend fabriziert wird, und daß die korrosionsverhindernden Eigenschaften des Natriumsalzes von K 295 sowie seine emulgierende Kraft Henkel veranlasst haben, eine neue Bohrölemulsion im großen Maßstabe zu erproben. Eine besondere Bedeutung scheint nach noch nicht ganz abgeschlossenen Arbeiten, die Herr Dr. Grundmann auf Veranlassung von Herrn Dr. Hentrich vorgenommen hat, das K 295 als Emulsionsträger für Häusebekämpfungsmittel zu bekommen, d.h. in Kombination mit gewissen schwefelhaltigen organischen Stoffen. Das neue Häuseschutzmittel scheint sich in der Praxis sehr gut zum Häusefestmachen von Uniformen, Wäsche etc. zu eignen.

Bei dem damals gegebenen Überblick über die homologe Reihe der normalen alkyl^{oxy}essigsäuren Salze zeigte ich Ihnen, daß das Kristallisationsvermögen bei einem Alkylrest mit 12 C-Atomen in linearer Kette bereits so ausgeprägt ist, daß das dodecyloxyessigsäure Natrium für Waschzwecke ungeeignet ist. Es fehlt der typische kolloidale Seifencharakter, sobald die Kette die Länge von C₁₂ erreicht hat. Die kürzerkettigen Produkte, insbesondere Carbonisal selbst, sind für Sonderzwecke von

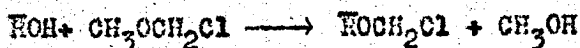
großem Interesse, als Waschmittel erwartungsgemäß jedoch nur in praktisch uninteressant hohen Konzentrationen brauchbar.

Nach wie vor kommt den carbonsauren Salzen allgemein gerade wegen ihrer Härteempfindlichkeit in der Weisswäschereipraxis eine Bedeutung zu, weil nur sie automatisch auf der Wäsche eine bis zum gewissen Grade erwünschte Kalkseifenappretur erzeugen und außerdem auf den Wandungen der Waschmaschinen im Laufe der Zeit einen schützenden Kalkseifen-Belag ausbilden. Deshalb sind wir weiter bemüht, synthetische Waschmittel aus noch zugänglichen Rohstoffen herzustellen, die als hydrophilen Rest die Carbonsäuregruppe tragen.

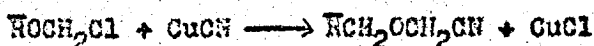
Die aus den Oxoalkoholen durch Oxydation, z.B. durch Alkalischmelze direkt erhaltenen Carbonsäuren liefern, wie in Kiedleben und Düsseldorf festgestellt, übelriechende Seifen, die schon aus diesem Grunde un verwendbar sind. Sie erinnern sich aus früheren Berichten betr. die Äthercarbonsäure K 295, daß sie wie ihre Salze geruchlos ist, ganz im Gegensatz zu dem zugehörigen Ausgangsstoff, den Vorlaufsäuren C₇₉ aus Witten.

Auf Veranlassung von Herrn Dr. Hentrich hat Herr Dr. Kraft nun ausgehend von Oxoalkoholen aus Crackolefinen der I.G. und aus Fischer-Tropsch-Olefinen der Ruhrchemie Äthercarbonsäuren hergestellt. Der eingeschlagene Weg zur Synthese dieser Produkte hat vorerst nur laboratorienmäßiges Interesse, und wir sind uns darüber im Klaren, daß ein technisch zugängliches Verfahren noch gesucht werden muß, womit sich z.Zt. Herr Dr. Hueter beschäftigt.

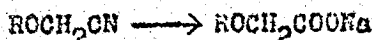
Die Oxoalkohole wurden mit Chlormethyläther umgesetzt



und aus dem Reaktionsprodukt mit Kupfercyanür das Nitril hergestellt



Verseift man das Nitril mit einem Überschuß von Natronlauge, so entsteht direkt die Äthercarbonsäure



Die von mir vorgenommene Prüfung der Produkte ergab nun folgendes:

Es wurden verarbeitet drei aus Crackolefinen gewonnene I.-C₁₂-Oxoalkohole, C₁₂-C₁₃, C₁₄-C₁₅ und C₁₆, ferner der aus Fischer-Tropsch-Olefin stammende Oxoalkohol der Ruhrchemie C₁₄. Auf dem geschilderten Wege wurden praktisch geruchlose Fettsäuren erhalten, deren Schmelzintervalle zwischen 22° und 43° liegen.

- Muster -

Die aus diesen Äthercarbonsäuren hergestellten unverschnittenen Seifen sind ebenfalls geruchlos und besitzen sämtlich eine Konsistenz, die ohne weiteres erlaubt, Seifenstücke daraus herzustellen.

Alle 4 Muster eignen sich für die Körperwäsche sehr gut und zeigen in der Schaumentwicklung nur ganz geringe Variationen. Sehr wesentlich ist die Tatsache, daß die Seifen neutral reagieren und die Haut nicht quillt, demzufolge ist das Gefühl nach der Wäsche ähnlich wie nach einer F.A.S.-Wäsche. Ich empfehle Ihnen, einen Versuch mit diesem Stück zu machen.

- Muster -

Offenbar entfetten die neuen Seifen relativ stark. Bei

geeigneter Zubereitung lassen sich sicher gut wirksame neutral waschende und auch hautschonende Stückseifen daraus herstellen. Die 4 Produkte wurden im üblichen Weisswaschtest mit Natriumlaurat, Palmitat und Oleat verglichen. Es zeigt sich, daß die auf Mineralölbasis aufgebauten neuen Seifen sämtlich etwas besser als Natriumlaurat waschen, jedoch die Wirksamkeit von Palmitat und Oleat nicht ganz erreichen. Die aus C_{14} -Alkohol der Ruhrchemie erhaltene Seife reinigt etwas besser als die entsprechenden Produkte aus C_{12} - C_{13} und C_{14} - C_{15} I.G.-Alkohol. Ich vermute daher, daß die Verzweigung beim Ruhrchemie-Alkohol etwas geringer ist als bei der gleichen Fraktion des I.G.-Alkohols.

Das Netzvermögen der neuen Seifen ist bei den Produkten aus Alkoholen bis C_{15} größer als bei Laurat und Oleat, bei C_{16} -Alkohol etwa im Rahmen der üblichen Seifen; die neuen Produkte sind keine ausgesprochenen Netzmittel, was von guten Waschmitteln ja auch nicht verlangt wird.

Das Schaumvermögen ist, unabhängig von der Länge der Alkylkette, gut und bei den neuen Seifen deutlich besser als bei reinem Laurat, etwa so wie bei Oleat, und es übertrifft bei kleinen Konzentrationen dasjenige des Palmitats.

Bei den neuen Seifen wird die durch Kettenverzweigung bedingte große Löslichkeit in günstiger Weise durch die Oxyessigsäuregruppe kompensiert, so daß Produkte entstehen, die mit hochwertigen, friedensmäßigen Seifen in ihren Eigenschaften konkurrieren können, obwohl sie auf Mineralölbasis aufgebaut sind. Dieser Befund dürfte für Henkel interessant sein. Sie bieten darüber hinaus noch

den großen Vorteil, neutral zu reagieren, was wir allgemein bei Äthercarbonsäuren feststellten, z.B. auch bei den Seifen aus K 295, besitzen aber sonst die typischen kolloidalen Seifeneigenschaften, neigen nicht zum Kristallisieren, insbesondere bilden sie auch unlösliche Kalkseifen, was ja, wie ich eingangs ausführte, bei Weisswaschmitteln aus verschiedenen Gründen vorteilhaft ist. Die freien "Ätherfettsäuren" sind ebenso wie die Seifen vollkommen geruchlos.

Diskussion

Dr. Bertsch weist auf die Schwierigkeiten der technischen Alkoholatherstellung hin, diese soll nach Dr. Hentrich sich gut mit Natriumamid ausführen lassen. Dr. Bertsch macht auf die Wichtigkeit der Geruchlosmachung von Naphthensäure aufmerksam. Da Sulfonate der Naphthenalkohole auch nicht ganz geruchlos sind, sei es interessant, die Äthercarbonsäuren der Naphthenalkohole zu untersuchen. Dr. Hentrich berichtet, daß früher zur Verwertung von Naphthensäure zahlreiche Arbeiten durchgeführt worden sind, daß aber wegen des enormen Preises die Arbeiten aufgegeben worden sind. In der weiteren Diskussion wird darauf hingewiesen, daß die hohen Naphthensäurepreise in Rumänien Inflationscharakter haben und daß das Problem der Naphthensäureverarbeitung auch kaufmännisch besonders für spätere Zeiten interessant ist. Dr. Mannes macht auf die DÜS-seldorfer UV-Apparatur aufmerksam, in der Kohlenwasserstoffe von den Säuren getrennt werden können. Dr. Haেকে lenkt die Aufmerksamkeit auf die aus den Säuren erhältlichen ester- oder amidartigen Karbonsäuren aus Naphthensäure und Vorlaufsäuren. Dr. Hentrich schlägt eine Patentanmeldung, durch die die korrosionsschützenden Eigenschaften solcher Verbindungen, deren Herstellung bereits von ihm in einem früheren I.G.-Patent beschrieben worden ist, geschützt werden, vor. Abschließend weist Dr. Bertsch darauf hin, daß bei Wiederkehr normaler Verhältnisse in unserer Gruppe mit großen Mengen Natriummetall und vor allem Chlor zu rechnen ist.

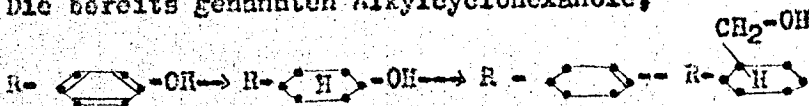
Alkylierte Hexahydrobenzylalkoholsulfonate
(Resaptol)Referent Dr. Gündel - Eigenreferat

Ich möchte Ihnen über eine Arbeit berichten, die bereits auf der letzten Beirats-Sitzung zur Sprache kam, und zwar über eine Reaktionsfolge, die zu neuen und fettfreien Sulfonatwaschmitteln führt. Rohstoffe sind, genau wie beim alten Saptaverfahren: olefinhaltiges Fischer-Tropach-Benzin (Kogasin I) und Phenol bzw. Kresole. Die neuen Waschmittel haben - wenn ich das Endergebnis der Untersuchung einmal kurz vorwegnehmen darf - keine Eigenschaften gezeigt, die sie als etwas besonderes, etwa den Fettalkoholsulfonaten weit Überlegenes herausstellen; sie sind aber den Fettalkoholsulfonaten gleichwertig. Die vorliegende Forschungsarbeit ist eine jener zahlreichen Arbeiten geblieben, die im Rahmen der Aufgaben des Rodlebener Forschungslaboratoriums auch bei geringen Erfolgsaussichten durchgeführt werden mußte, wenn man nicht Gefahr laufen will, Effekte zu übersehen, deren Auffindung und Auswertung durch Dritte uns mit Recht zum Vorwurf gemacht werden könnte.

Wenn ich meinen Ausführungen kurz vorausstellen darf, was Herr Dr. Henrich hierüber auf der letzten Beirats-Sitzung auszuführen Gelegenheit nahm, so sei dies mit wenigen Worten folgendes: Die Umsetzung von Olefinen mit Phenolen, bzw. Kresolen, im Beisein geeigneter Kondensationsmittel wie Schwefelsäure oder Überchlorsäure, führt, wie aus früheren Saptar-Arbeiten bekannt, in glatter Reaktion zu Alkylphenolen, bzw. Alkylkresolen, die ihrerseits ohne Schwierigkeit zu den entsprechenden Alkyl-cyclohexanolen hydrierbar sind. Die Herstellung derartiger Alkohole und der technische Wert der daraus erhältlichen

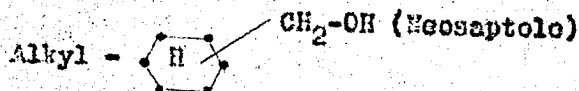
Sulfonate, wurden bereits vor einer Reihe von Jahren in Düsseldorf eingehend studiert, mit dem Ergebnis, daß die Eigenschaften dieser sogenannten Sapta-Produkte als synthetischer und fettfreier Ersatz für Fettalkoholsulfonate nicht ausreichen. Das Faschverhalten gegenüber den Fettalkoholsulfonaten war geringer, die Sulfonierung erwies sich als schwierig und kostspielig, und besonders erschwerend war, daß die zum Kleben neigenden Sulfonate nur schlecht in schüttige Pulver überzuführen waren. Auf Grund der Überlegung, daß viele der angetroffenen Mängel darauf zurückzuführen sind, daß es sich hier um Sulfonate sekundärer Alkohole handelt, wurde auf Veranlassung von Herrn Dr. Kontrich jetzt untersucht, ob analog gebaute primäre Alkohole bessere Sulfonate ergeben. Solche Alkohole mußten sich unter Einschaltung einer Dehydratisierung und der uns inzwischen bekannt gewordenen Cxoreaktion in die Reaktionsfolge herstellen lassen.

Der Weg, der zu den neuen Alkoholen, die wir zur leichteren Kennzeichnung intern als Neosaptole bezeichnen, führt, ist, wenn ich Ihnen das an Hand einiger Formeln nochmals kurz ins Gedächtnis zurückrufen darf, folgender: Die bereits genannten Alkylcyclohexanole,



die ihrerseits aus Olefinen bzw. Olefin-Paraffingemischen und Phenolen durch anschließende Hydrierung erhalten werden, werden zu den entsprechenden Alkylcycloolefinen dehydratisiert, eine Operation, die auf verschiedene Weise, z.B. mit Kaliumbisulfat, mit 70%iger Phosphorsäure oder katalytisch über Tonerde leicht durchführbar ist. Die Alkylcyclohexene werden der Cxoreaktion unterworfen, die, wie sich herausstellt, hier ebenso glatt verläuft, wie bei dem einfachsten Vertreter, dem Cyclo-

hexen. Die nunmehr entstandenen Alkyl-hexahydrobenzylalkohole



sind farblose Flüssigkeiten, die im Gegensatz zu den Saptolen absolut geruchlos sind und nun ohne jegliche Kniffe mit Chlorsulfonsäure sulfuriert werden können. Das erste Produkt dieser Reihe, das wir in die Hand bekamen, und dessen Eigenschaften uns veranlassten, dann noch weitere herzustellen, war das Sulfonat des Iso-octyl-methyl-hexahydrobenzylalkohols,



das heißt, des Alkohols, der entsteht, wenn man Octen mit o-Kresol umsetzt, das Isooctyl-o-Kresol nach der Hydrierung dehydratisiert und das Olefin mit CO und H₂ behandelt. Das Sulfonat dieses Alkohols erwies sich nach der Zerstäubung bei einem Fettgehalt von ca 20% als ein einwandfreies, geruchloses, schüttiges Pulver, dessen waschtechnische Eigenschaften mit denen des Dodecyl-Na-Sulfonates durch-aus einen Vergleich aushielten; es wäscht ebenso gut wie dieses, die Härteempfindlichkeit ist etwas größer, dafür das Schaumvermögen in weichem Wasser um einiges besser.

Bei einem Versuch, den Iso-octylrest durch den Dodecylrest zu ersetzen, zeigte sich eine beträchtliche Verschlechterung der Wascheigenschaften, die offenkundig darauf zurückgeführt werden mußte, daß dieser Alkohol als ganzes bereits zu hochmolekular ist. Bei der weiteren Ausgestaltung der Arbeit durch Variation des Alkylrestes konnte man sich daher auf Reste unter C₁₂ be-

schränken. Hergestellt und geprüft wurden zunächst 4
Produkte und zwar die Iso-butyl-Verbindung,
die Iso-octyl-Verbindung,
die Iso-decyl-Verbindung

und schließlich noch die Iso-C₇/C₉-Verbindung, wobei
der C₇-C₉-Rest zunächst den Olefinen aus Vorlaufalkoholen
entstammte. In allen Fällen wurde zunächst nicht mit
o-Kresol, sondern mit Phenol gearbeitet, so daß sich die
neu hergestellte Iso-octyl-Verbindung von der bereits
besprochenen durch das Fehlen einer Methylgruppe am cyc-
lischen Teil des Moleküls unterscheidet. Die Synthese
der genannten 4 Neosaptole und ihrer Sulfonate, die
Herr Dr. Kraft durchgeführt hat, boten in keiner Stufe
nennenswerte Schwierigkeiten und vollzogen sich meist
in besten Ausbeuten. Die Sulfonate, von denen Sie hier
Muster vor sich sehen, sind bei einem Gehalt von rd. 45%
recht hübsche geruchlose Pulver und sind in dieser Be-
ziehung den alten Sapta-Erzeugnissen, von denen Sie hier
eines sehen, weit überlegen.

Da die Zerklebung bei 90° vorgenommen wurde, ist anzu-
nehmen, daß bei höherer Temperatur noch bessere Pulver
erhalten werden können. Bei der von Dr. Götze in bewähr-
ter Weise vorgenommenen waschtechnischen Prüfung ergab
sich, wenn ich von der Schilderung von Einzelheiten ab-
sehen darf, in großen Zügen folgendes:

Die im Kern nicht methylierten Neosaptolsulfonate sind
den methylierten bezüglich der Härtebeständigkeit über-
legen und vorzuziehen. Für Feinwaschmittel am interes-
santesten ist das Gebiet mit einer Alkylkettenlänge von
C₇ bis C₁₀. Die Isobutylverbindung ist als Waschmittel
völlig wertlos. Das nicht methylierte Iso-decyl-neosap-
tol-sulfonat reinigt in hartem und weichem Wasser besser

als Dodecylnatriumsulfonat, das nicht methylierte Iso-octylneosaptol-sulfonat wäscht bei 0° und 12° Deutscher Härte ebenso gut wie das Dodecyl-Natrium-sulfonat, und ebenso gut ist auch das C_7/C_9 -Produkt. Das letztere ist auch im Schaumvermögen dem Dodecyl-Na-sulfonat völlig gleichwertig. Die Neosaptolsulfonate sind keine ausgesprochenen Netzmittel, wenigstens nicht in destilliertem Wasser, womit die alte Faustregel, daß gute Waschmittel mäßige Netzer sind, und umgekehrt, gute Netzer meist schlechte Waschmittel, erneut bestätigt wird. Die Frage, ob den Produkten als Netzmittel für konzentrierte Salzlösungen Bedeutung zukommt, ist inzwischen ebenfalls geprüft worden: Das Iso-butyl-neosaptol-sulfonat erwies sich als Netzmittel für das Flammenschutzsalz I als ebenso brauchbar wie das Äthercarbonsaure Salz K 295.

Im Vergleich zu den alten Saptol-sulfonaten stellen die neuen Sulfonate einen wesentlichen Fortschritt dar. Wir erinnern uns daran, und bei den nochmals mitdurchgeführten Vergleichsversuchen ergab sich erneut, daß die alten Sapta-Erzeugnisse erst bei unverhältnismäßig hohen Waschflottenkonzentrationen gut waschen und aus diesem Grund gar nicht als Waschmittel anzusprechen waren.

Abschließend können wir somit feststellen, daß sich durch Erweiterung des Saptol-Prozesses durch Einfügung einer Dehydratisierung und Oxosynthese, wodurch nunmehr nicht sekundäre sondern primäre Alkohole der Sulfonierung zugeführt werden, fettfreie Sulfonate erhalten lassen, bei welchen viele Mängel der Sapta-Produkte beseitigt sind und die im ganzen gesehen den Fettalkoholsulfonaten als gleichwertig angesprochen werden können. So erfreulich eine derartige Feststellung als solche klingt, haben wir uns bei dieser Arbeit stets vor Augen gehalten, daß angesichts des verlängerten Herstellungsweges schon

ein ganz besonderer und interessanter Wascheffekt hätte festgestellt werden müssen, wenn die auf diese Weise herstellbaren Waschmittel von bleibendem Interesse sein sollen. Man hat bei der Kritik der Fettalkoholsulfonate oft geäußert, daß diese Waschmittel "zu anorganisch" sind, und damit gemeint, daß die Produkte bei allen sonstigen guten Eigenschaften zu salzartig, zu wenig kolloid und wenig fettig sind. Es war keineswegs ausgeschlossen, daß der hydroaromatische Ring im organischen Teil des Moleküls der Neosaptol-sulfonate sich in einer dieser Beziehungen vorteilhaft bemerkbar gemacht hätte. Leider ist dies aber nicht der Fall.

In Anbetracht der Tatsache, daß die Neosaptole genau wie die alten Saptole von Olefinen $C_7 - C_{10}$ als Rohstoffe ausgehen, sind wir jetzt damit beschäftigt, an einem größeren Muster eines ca 40% Olefin enthaltenden Benzins (Kogasin I) der Ruhrchemie den Neosaptol-Prozess durchzuexerzieren, mit dem Ziele, das Verfahren in versuchstechnischer und kalkulatorischer Beziehung auszugestalten.

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

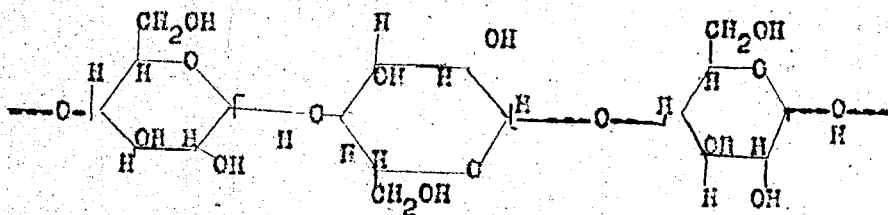
Diskussion

Dr. Bertsch drückt Befriedigung darüber aus, daß durch die vorliegenden Arbeiten Produkte von Sapta-Charakter mit besseren Eigenschaften zugänglich sind. Ausgangsmaterial und Reaktion werden allerdings eine Realisierung nur schwer zulassen. Dr. Bertsch fragt, ob das Produkt als Emulgator für Mineralöl anwendbar sei, da es in diesem Falle den Idealen der I.C. vor allen Dingen in der Standardschmelze entgegenzusetzen sei. Dr. Hentrich hat die emulgierenden Eigenschaften noch nicht besonders untersuchen lassen, schätzt sie aber in dem Größenbereich der Fettalkoholsulfonate. Dr. Kling weist ebenfalls auf die Wichtigkeit eines Emulgators für die Standardschmelze hin, der nicht auf Athylenoxyd aufgebaut ist.

Zusammenfassendes Referat über vollsynthetische Fasern
unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten des
Forschungslaboratoriums und der Dohydar
Referant Dr. Kirstahler - Eigenreferat

Für die Textilindustrie standen bis zum Ausgang des vorigen Jahrhunderts ausschließlich natürliche Fasern pflanzlichen und tierischen Ursprungs zur Verfügung.

Die pflanzlichen Fasern bestehen bekanntlich ganz oder größtenteils aus Cellulose. In der nativen Cellulose sind mehr als 2000 Glukosereste über Sauerstoffbrücken zu geradkettigen Riesenmolekülen aneinandergereiht.



Die tierischen Fasern, wie Naturside und Wolle, haben als Grundsubstanz das Eiweiß, das seinerseits aus α -Aminosäuren aufgebaut ist. In den genannten Proteinen sind viele Tausende solcher α -Aminosäuren aneinandergereiht.



Die Seitenketten stellen Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Reste dar, welche z.T. funktionelle Gruppen besitzen. Dadurch sind Vernetzungen mit entsprechenden Seitenketten benachbarter Fadenmoleküle möglich. Beim Keratin der Wolle sind die Ketten noch durch Schwefelbrücken miteinander verknüpft.

Neben den natürlichen Spinnstoffen werden seit etwa 5 Jahrzehnten künstliche Textilfasern in steigendem Umfang verwendet. Diese künstlichen Fasern werden aus natürlich vorkommenden Rohstoffen, wie Cellulose, Kasein oder Gelatine, auf dem Weg über eine mehr oder minder zähflüssige Lösung, z.T. unter einer gewissen chemischen Veränderung gewonnen. Je nach dem Herstellungsverfahren bezeichnet man sie als Kunstseide oder Zellwolle.

Hierbei werden also dem Pflanzen oder Tierreich entstammende makromolekulare Stoffe auf Textilfasern verarbeitet, ohne daß eine chemische Synthese erfolgt.

Polymerer natürl. Rohstoff $\xrightarrow[\text{versponnen}]{\text{gelöst}}$ Kunstfaden
(Cellulose oder Eiweiß)

Im Gegensatz dazu stehen nun die vollsynthetischen Fasern. Hierbei geht man nicht von den natürlichen Hochpolymeren aus, sondern man stellt die verspinnbaren Ausgangsstoffe durch Aufbau aus einfachen chemischen Verbindungen, also durch chemische Synthese her,

Einfache chemische $\xrightarrow{\text{polymerer}}$ aus
monomere $\xrightarrow{\text{Kunststoff}}$ Schmelze $\xrightarrow{\text{versponnen}}$ Kunstfaden

Ausgangsstoffe Synthese

Die einzelnen Glieder werden also bei diesem Aufbau zu Riesenmolekülen aneinandergefügt. Diese besitzen ebenso wie die Cellulose und Fibroine eine lineare Konstitution.

Erfinder der fadenbildenden superpolymeren Verbindungen ist der vor einiger Zeit verstorbene Chemiker der Du Pont de Nemours u.Co. W.H. Carothers. Er untersuchte

eingehend die Bildung und Eigenschaften von langkettigen Molekülen bei der Polykondensation und veröffentlichte diese Arbeiten seit dem Jahre 1929 als "Studien über Polymerisation und Ringbildung". Ende 1931 berichtete er bereits über besonders langkettige Moleküle, die er durch weiter fortgeführte Kondensation von Polykondensaten erhalten hatte und bezeichnete diese als Superpolyester, Superpolyanhydride und Superpolyamide. Diese Riesenmoleküle liessen sich zu elastischen Fasern verarbeiten.

Erst Ende des Jahres 1935 begannen diese Arbeiten in Patenten der Du Pont de Nemours ihren Niederschlag zu finden. Die Polyamide traten hierbei infolge ihrer technischen Bedeutung gegenüber den anderen Polykondensaten in den Vordergrund.

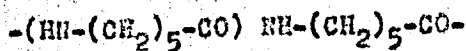
Zur Bildung von solchen linearen Riesenmolekülen ist prinzipiell folgendes zu sagen:

Kondensationspolymere können nur durch polyintermolekulare Kondensation entstehen. Sie erfordern als Ausgangsstoffe solche Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen im Molekül enthalten. Derartige Verbindungen, wie z.B. einerseits Glykole, Diamine und Dicarbonsäuren, andererseits Oxysäuren und Aminosäuren, welche also zwei gleiche oder zwei verschiedene funktionelle Gruppen enthalten, werden bifunktionell genannt.

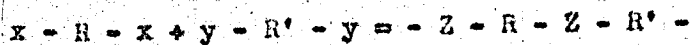
Typ $x - R - x$ bzw. $x - R - y$

Hierbei bedeuten x und y funktionelle Gruppen, die befähigt sind, miteinander zu reagieren.

Aus $x - R - y$ entsteht z.B. $- R - Z$, wobei $- R - Z$ die Struktureinheit darstellt, die im Polykondensat mehrfach vorhanden ist.



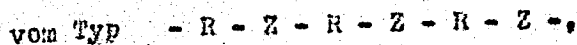
Reaktionen vom Typ:



werden zum Unterschied als bi-bi-funktionell bezeichnet.

Bifunktionelle Reaktionen können aber auch intra-molekular verlaufen und damit cyclische Verbindungen liefern. Diese Tendenz besteht jedoch nur, wenn sich ein 5- oder 6-Ring ausbilden kann.

Die bifunktionellen Reaktionen verlaufen dann intermolekular unter Bildung langkettiger Verbindungen



wenn die Struktureinheit des zu erwartenden Produkts aus mindestens 7 Gliedern besteht.

Die Superpolyester, z.B. aus 1,6-Hexandiol und Sebazinsäure und die Superpolymeren der Dicarbonsäureanhydride liefern zwar ziemlich feste und elastische Fäden mit hohem Seidenglanz; für die praktische Verwertung kommen beide jedoch nicht in Betracht. Die Schmelzpunkte von Superpolyestern liegen nämlich im allgemeinen unter 100° , während die Superpolymeren der Dicarbonsäureanhydride sehr leicht hydrolytisch gespalten werden.

Das wichtigste Ausgangsmaterial für vollsynthetische Fasern stellen die Superpolyamide dar. Ich möchte deshalb auf deren Herstellung und Eigenschaften etwas näher eingehen.

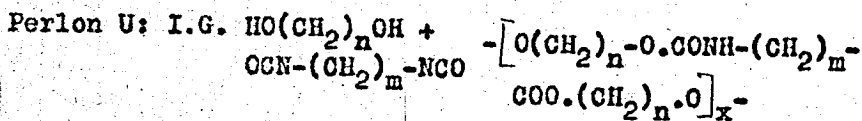
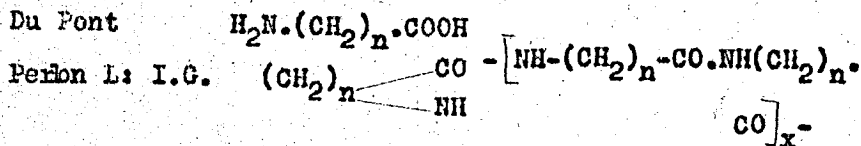
Ihre Herstellung kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen.

1. durch Kondensation von Diaminen mit mindestens einem freien H-Atom an jeder Amino-Gruppe und Dicarbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten.
2. durch Kondensation von ω -aminocarbonsäuren oder deren Lactamen.

Geeignete Diamino- und Dicarbonsäuren sind nun solche, in denen die aliphatische Kette mindestens 4 C-Atome aufweist. Die wichtigsten Ausgangsstoffe für die beiden Verfahren sind Hexamethyldiamin, Adipinsäure, ϵ -Aminocaproonsäure und deren Lactam.

Erhitzt man ein äquimolekulares Gemisch aus Diamin und Dicarbonsäure, so entsteht ^{primär} das entsprechende Salz. Bei mehrstündigem Erhitzen auf Temperaturen von 120° bis gegen 300° tritt unter Wasserabspaltung eine fortlaufende Kondensation ein. Es entsteht ein kettenförmiges Molekül, in welchem also immer ein Diaminrest mit einem Dicarbonsäurerest abwechselt.

	Monomere Ausgangsstoffe	Polymere Verbindungen
Du Pont		
Nylon	Diamine u. Dicarbonsäuren	$-[\text{HN}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_m-\text{CO}]_x-$
Peron T (I.G.)		



In analoger Weise wie aus Diaminen und Dicarbonsäuren entstehen Polyamide auch aus ω -Aminocarbonsäuren mit mindestens fünf Methylengruppen in der C-Kette. Die Polymerisation der Lactams, d.h. der inneren Anhydride der ω -Aminocarbonsäure, wird in Gegenwart von ringspalten-den Mitteln durchgeführt.

Vielfach ist es zweckmäßig, die Polykondensation in 2 Stufen zu unterteilen; d.h., man stellt zunächst durch Erhitzen auf etwa 220° , gegebenenfalls unter Druck, ein Vorkondensat her und kondensiert dieses Polyamid durch Erhitzen unter Luftausschluss auf etwa 270° bis zur Superpolyamidstufe weiter.

Der Verlauf der Kondensation wird durch Prüfen der Schmelze auf Fadenziehvermögen und durch Viskositätsmessungen der Schmelze selbst oder von Lösungen der Masse z.B. in m-Kresol kontrolliert.

Für die technische Herstellung der Superpolyamide ist es von großer Wichtigkeit, daß man durch Zusatz geringer Mengen von sogenannten Viskositätsstabilisatoren die Bildung von zu hochmolekularen und damit nicht mehr spinnfähigen Kondensationsprodukten vermeiden kann.

Auf spezielle Herstellungsverfahren wie auf besondere Variationen soll hier nicht näher eingegangen werden. Es liegt auf der Hand, daß durch gleichzeitige Polykondensation verschiedener Diamine, Dicarbonsäuren und Amino-carbonsäuren zahllose Mischpolyamide mit den verschiedenartigsten Eigenschaften zugänglich sind.

Die einfachen Superpolyamide weisen im allgemeinen folgende Eigenschaften auf:

Sie sind bei gewisser Temperatur harte, undurchsichtige, sehr zähe Massen, welche je nach dem verwendeten Ausgangsmaterial einen ziemlich scharfen Schmelzpunkt zwischen 150° und 270° und ein spez. Gewicht von 1,0-1,2 besitzen. Sie sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln z.B. Alkoholen, Benzin, chlorierten Kohlenwasserstoffen unlöslich. Sie lösen sich nur in heißen Phenolen, Formamid, Ameisensäure und anderen Säuren. Gegenüber Alkalien sind sie beständig, werden aber von starken Säuren hydrolytisch gespalten. Das Mol.Gewicht der Superpolyamide liegt zwischen 10 000 und 20 000. Das Röntgenspektrum weist scharfe Interferenzlinien auf, was für die kristalline Struktur spricht.

Was die Herstellung von Fasern betrifft, so ist das Polykondensat dann spinnfähig, wenn sich aus der geschmolzenen Masse endlose Fäden ziehen lassen. Durch das Kaltverstrecken der Fasern auf 200 bis zu 700% der ursprünglichen Länge werden kettenförmige Moleküle längs der Faserachse ausgerichtet. Aus röntgenographischen Untersuchungen geht hervor, daß bei völliger Orientierung die Co- und NH-Gruppen benachbarter Fadennoleküle einander gerade gegenüber stehen. Durch die Wechselwirkung dieser stark polaren Gruppen kommt die enorme Festigkeit der Superpolyamide in orientierter Form zustande.

Das Spinnen der Fasern erfolgt direkt aus der Schmelze. So wird beispielsweise das Polykondensat aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin auf 280° erhitzt und unter einem Stickstoffdruck von etwa 3 - 5 atü. aus dem Schmelzkessel durch eine Spindüse mit 10 Öffnungen von je 0,2 mm Durchmesser gepresst. Die erhaltenen Fäden werden z.B. mit einer Geschwindigkeit von 190 m/Min. auf eine Trommel gewickelt und von dort auf eine zweite Trommel mit höherer Geschwindigkeit, z.B. 310 m/Min. übernommen, wobei die Fäden um etwa 240% gestreckt werden. Bemerkenswert erscheint die hohe Spinnengeschwindigkeit aus der Schmelze; sie kann bis zu 1000 m/Min. betragen. Die Stärke der Fasern kann bis zu 0,2 denier heruntergehen.

Die wichtigsten Eigenschaften der vollsynthetischen Faser (z.B. Nylon und Perlon) im Vergleich zu Natur- und Kunstfasern sind folgende:

Sie ist leichter ($S = 1,1 - 1,2$) als Naturseide ($S = 1,37$) und Wolle ($S = 1,3$), Baumwolle ($S = 1,5$), Acetatkunstseide ($S = 1,25$), Viskose- und Kupferseide ($S = 1,5$).

Die Trocken- und Nassfestigkeit ist höher als diejenige irgendeiner Natur- oder Kunstfaser. Die Nassfestigkeit beträgt ca. 90% der Trockenfestigkeit. Weiterhin ist die Elastizität höher als die irgendeiner anderen Faser.

In der Scheuerfestigkeit übertrifft die vollsynthetische Faser in trockenem und nassem Zustand alle anderen bekannten Textilrohstoffe. So reißen z.B. daraus gefertigte Schnürsenkel erst bei wesentlich höherer Scheuerbeanspruchung als dreimal dickere Baumwollbänder. Das

gleiche Bild ergibt sich, wenn man bei Strümpfen die Spitzen und Fersen aus Superpolyamidfasern arbeitet. Durch Verwendung vollsynthetischer Fasern an besonders stark beanspruchten Stellen kann also die Tragfähigkeit von Textilien ausserordentlich verlängert werden.

In Bezug auf die Gesamtheit ihrer textilistischen Eigenschaften kann man die Superpolyamide, also z.B. die Nylonseide von Du Pont am besten mit der Naturseide vergleichen; wir bezeichnen nicht mit Unrecht die Fasern aus Superpolyamiden als "synthetische Naturseide".

Eine besonders kriegswichtige Verwendung findet die vollsynthetische Faser zur Herstellung von Fallschirmseide.

In Amerika und Deutschland werden heute bereits in mehr oder minder technischem Maßstabe vollsynthetische Fasern hergestellt.

Du Pont stellt seit etwa 1937 die Nylonfaser aus Hexamethylen-diamin und Adipinsäure her.

Die I.G.-Farbenindustrie gewinnt durch Polymerisation von Caprolactam für sich oder im Gemisch mit Adipinsäure -Hexamethylen-diamin ebenfalls eine Superpolyamid-faser, das Perlon L.

Ferner werden durch reine Additions-polymerisation aus aliphatischen Diisocyanaten und Glykolen neuerdings Polyurethane hergestellt, die ebenfalls hochwertige Textilfasern geben sollen. Die Polyurethanfaser, welche wahrscheinlich aus Hexamethylenglykol und Hexamethylen-diisocyanat aufgebaut wird, führt den Namen Perlon U.

Schließlich hat die I.G.-Farbenindustrie durch Erwerbung der Schutzrechte nach den Verfahren von Du Pont sämtliche bisher technisch erfolgreichen Verfahren zur Herstellung vollsynthetischer Fasern in der Hand. Es ist vielleicht interessant, daß die I.G. im Jahre 1938 zum Studium der Herstellung der Nylonfaser und ihrer Vorprodukte 6 Chemiker für ein halbes Jahr zu Du Pont geschickt hat.

In der Erkenntnis, daß mit der vollsynthetischen Faser eine neue Epoche auf dem Gebiete der künstlichen Fasern und der Textilwirtschaft beginnt, haben verschiedene Kunstseide- und Zellwollefabriken, wie z.B. die Glanzstoff A.G. der Thüringische Zellwolle A.G. und die Phrix Ges. dieses neue Arbeitsgebiet in Angriff genommen.

Für die Deutschen Hydrierwerke war hier die Möglichkeit gegeben, als wichtiger Rohstofflieferant aufzutreten. So kam es schließlich unsererseits im Jahre 1941 zu einer Arbeitsgemeinschaft mit der Phrix-Gesellschaft; diese begann vor etwa 3 Jahren mit ihren Arbeiten über vollsynthetische Fasern.

Man kann heute mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß es für Dehydag und Phrix im Jahre 1941 gerade noch Zeit war, in das Gebiet der vollsynthetischen Faser hineinzugehen, denn damals war dieses Gebiet noch nicht so mit Patenten versperrt, wie das heute bereits der Fall ist.

Die Vorarbeiten der Phrix-Gesellschaft sind heute soweit fortgeschritten, daß sie in einigen Wochen mit einer Produktion von täglich 20 kg Superpolyamidfaser auf Basis des bei der Dehydag erzeugten Caprolactams beginnen kann.

Ich komme damit zum zweiten Teil meines Referates, nämlich zu den von Herrn Dr. Hentrich veranlaßten und

disponierten Arbeiten des Forschungslaboratoriums und der Dehydag. Sachbearbeiter sind im wesentlichen die Herren: Dr. Stickdorn, Dr. Kirstahler, Hüllerer und für die Versuchsproduktion Dr. Mügert. Zunächst gehe ich auf die Herstellung der von der Phrix benötigten Zwischenprodukte, nämlich Hexamethyldiamin und Caprolactam, ein.

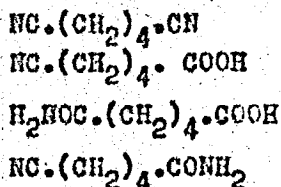
Hexamethyldiamin.

Die Herstellung des Hexamethyldiamins erfolgt zuerst durch Umsetzung von 1,6-Dichlorhexan mit der doppelten Gewichtsmenge Ammoniak, vorzugsweise in wässrigem Medium in Autoklaven bei 50-70°. Hierbei fielen jedoch beträchtliche Mengen von Nebenprodukten, nämlich Hexylenimin, höher siedende und undestillierbare Basen, an. Die Ausbeute an Hexamethyldiamin betrug nur gegen 30% der Theorie. Das Verfahren ist heute verlassen.

Das Ziel weiterer Versuche war deshalb die Herstellung von Adipinsäuredinitril und dessen Hydrierung.

Nach einem erloschenen Bayer-Patent kann aus adipinsäurem Ammonium bei 220° unter Durchleiten von Ammoniak das Adipinsäurediamid erhalten werden.

Es wurde nun ein sogenanntes Eintopf-Verfahren entwickelt, wobei der Inhalt des Reaktionsgefäßes nach Zusatz von ca. 4% Ammoniumphosphat einer Zersetzungsdestillation bei 300° im Ammoniakstrom unterworfen wurde. Das erhaltene Destillat enthielt ca. 50% Adipinsäuredinitril, 25% Adipinsäuremononitril, neben Adipinsäuremonoamid und ω -Cyanvaleramid.



Diese Nebenprodukte liessen sich durch Destillation im Ammoniakstrom über eine kurze Strecke glühenden Silicagels zum grösseren Teil in das Dinitril überführen.

Die diskontinuierliche Zersetzungsdestillation des Adipinsäurediamids stösst aber im grossen auf Schwierigkeiten infolge des hohen Diamid-schmelzpunktes (220°) und der hohen Destillationstemperatur von 300° .

Dieses diskontinuierliche Verfahren kam also nur so lange in Frage, als es noch nicht möglich war, auf kontinuierlichem Wege gute Ausbeuten an Adipinsäuredinitril zu erhalten.

Als Ausgangsmaterial diente zunächst wiederum Adipinsäurediamid oder adipinsäures Ammonium. Jetzt wird einfach Adipinsäure mit viel überschüssigem Ammoniak bei $300 - 350^\circ$ durch einen senkrechten Rohrofen aus V_2A über Silikagel geleitet. Nach längerem Studium der Reaktionsbedingungen ist es Herrn Dr. Stickdorn gelungen, die Ausbeute an Adipinsäuredinitril von anfangs 40% bis auf 70% der Theorie zu steigern.

Dieses Verfahren ist an sich bekannt und unter den von uns gewählten Bedingungen frei.

Für die Hydrierung des Adipinsäuredinitrils wurde ein Co-Cr-Katalysator entwickelt, der in Gegenwart von

Ammoniak 80% der Theorie an Hexamethylenimin liefert. Die kontinuierliche wie diskontinuierliche Hydrierung des Dinitrils, in flüssiger Phase, in Gegenwart von Ammoniak ist jedoch der I.G.-Farbenindustrie durch Patentanmeldung vorläufig geschützt. Diese Anmeldung wird von uns und der Phrix auf das heftigste bekämpft. Die patentrechtlich freie Hydrierung ohne Gegenwart von NH_3 führte nur zu einer Ausbeute von 50% an Hexamethylenimin und höheren Polyaminen. Gegenüber dieser ammoniakfreien Nitrilhydrierung ergab diejenige in Gegenwart von Hexamethylenimin eine Steigerung der Diaminausbeute von 50 auf etwa 63% der Theorie.

Adipinsäure.

Die Behldag stellt bekanntlich seit Jahren Adipinsäure aus Phenol über Cyclohexanol fabrikatorisch her. Angewandt wird dabei auch heute noch das Verfahren der Oxydation mit Salpetersäure in Gegenwart von Vanadinsäure als Katalysator. In den letzten Jahren erschienene Patentanmeldungen von der I.G. und Du Pont über Verbesserungsvorschläge an diesem Verfahren sowie über neue Wege zur Adipinsäure unter Vermeidung des relativ teuren und knappen Phenols als Rohstoff, veranlasste auch uns in Rodleben, die Gewinnungsmöglichkeiten der Adipinsäure erneut zu bearbeiten. Herr Dr. Rittmeister fand, daß man das durch Hydrieren von Benzol erhältliche Cyclohexan unter bestimmten Bedingungen sehr glatt zu Adipinsäure mit Hilfe von Salpetersäure oxydieren kann. Dieses neue Verfahren befindet sich z.Zt. in halbertechnischem Stadium. Noch besser wäre es, wenn man rohstoffmäßig die Produkte des Steinkohlenteeress, wie Benzol oder Phenol ganz vermeiden könnte. Dies scheint bei einem Verfahren zu gelingen, welches auf Veranlassung von Herrn Dr. Hontrich, Herrn Dr. Kaiser zur Zeit im

Forschungslaboratorium bearbeitet. Ausgangsstoff ist dabei das Äthylen, welches über β -Chlorpropionsäure in Adipinsäure verandelt wird. Die Ausarbeitung dieses neuartigen Prozesses ist laboratorienmäßig noch nicht abgeschlossen, erscheint jedoch nicht aussichtslos.

Eine andere Möglichkeit, Kohleprodukte als Rohstoffe für vollsynthetische Fasern ganz zu verlassen, besteht in Verfahren, die Herr Dr. Kaiser zur Zeit im Laboratorium nach Angaben des Herrn Dr. Hentrich bearbeitet. Es handelt sich dabei um den Einsatz des bei der Vorhydrolyse von Stroh, z.B. bei der Phrix anfallenden Furfurols als Rohstoff. Wir bearbeiten verschiedene Wege, um von Furfurol aus z.B. zur Pimelinsäure, die ein Ersatz für Adipinsäure ist, zu gelangen oder auch zum 1,7-Heptandiol, das ein interessantes Zwischenprodukt zur Erzeugung der noch zu besprechenden vollsynthetischen Faser der Polyurethanreihe vorstellt. Auch das aus Furfurol durch spaltende Hydrierung heute in ca. 70%iger Ausbeute erhältliche 1,5-Pentadiol ist hier zu nennen.

Caprolactam.

Zur Herstellung von Lactamen kommen als Ausgangsstoffe die cyclischen Ketone in Betracht, die bekannte Handelsprodukte darstellen und bei der Dehydraz seit langem fabriziert worden. Ihre Verarbeitung zu cyclischen Oximen ist aus der Literatur bekannt und durch Patentrechte irgendwelcher Art nicht behindert.

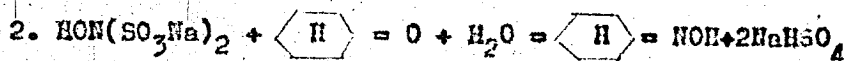
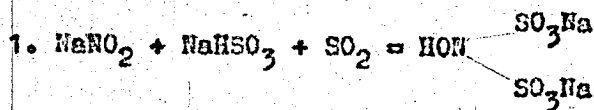
Ausgehend vom Cyclohexanon unterscheiden wir also bei der Herstellung des Caprolactams zwei getrennte Prozesse, nämlich:

die Herstellung des Cyclohexanonoxims und
die Umlagerung desselben zu Caprolactam.

Cyclohexanonoxim

Zur technischen Herstellung des Cyclohexanonoxims wird an Stelle des teuren Hydroxylamins auf Vorschlag von Dr. Henrich eine wässrige Lösung von hydroxylaminsulfosaurem Natrium verwendet, die nach bekanntem Verfahren leicht zugänglich ist.

Die Umsetzungen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



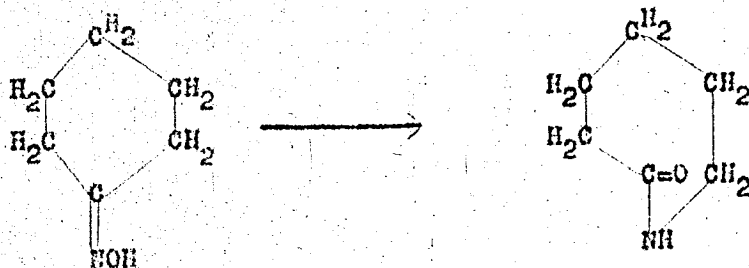
Die wässrige Lösung von Natriumnitrit wird unter Rühren bei 3 bis 5° mit Natriumbisulfitleösung versetzt und anschließend die erforderliche Menge SO₂ bei derselben Temperatur eingeleitet. In die Hydroxylaminlösung wird bei Raumtemperatur unter starkem Rühren das Cyclohexanon in kräftigem Strahl eingetragen, wobei die Temperatur von selbst auf 40 - 50° ansteigt. Nach beendeter Umsetzung wird mit Natronlauge bei ca 40° neutralisiert und das kristallin abgeschiedene Oxim abgesaugt. Nach diesem Verfahren wurde im Laboratorium eine Ausbeute von 94% der Theorie erhalten. Im Betrieb wird zur Zeit infolge ungenügender Rührwirkung nur eine solche von 80% erreicht.

Das technische, bräunlich gefärbte Rohoxim, welches noch etwa 2 - 5% Na₂SO₄ enthält, wird direkt auf Caprolactam verarbeitet. Die Reindarstellung, sofern sie erforderlich ist, erfolgt am besten durch Vakuumsublimation; die Destillation des Oxims ist gefährlich, da explosionsartige Zersetzungen auftreten können. Dagegen führt einmaliges Umkristallisieren aus Dekalin ebenfalls gut zum Ziele.

Umlagerung zu Caprolactam.

Die Beckmann'sche Umlagerung der Ketoxime zu den Säureamiden erfolgt bekanntermaßen mit sauren Mitteln, insbesondere mit Schwefelsäure. Sie wird im allgemeinen durch Auflösen des Oxims in der Säure und Erhitzen der Lösung vollzogen. Aus den Arbeiten von Wallach (A 309, S. 3 und A 312, S. 179), der erstmals das Caprolactam hergestellt hat, geht hervor, dass die Umwandlung des cyclischen Oxims in das energieärmere Strukturisomere ziemlich heftig und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung erfolgt.

Seit Anfang vorigen Jahres wurde diese Umlagerungsreaktion im Forschungslaboratorium und in den Laboratorien der Dehydag eingehend studiert mit dem Ziele, ein geeignetes, patentrechtlich freies Verfahren zur technischen Herstellung von Caprolactam auszuarbeiten.



I. Kontinuierliche Umlagerung mittels Schwefelsäure

Bei den ersten Versuchen auf diskontinuierlichem Wege, und zwar beim Erhitzen einer Lösung des Oxims in 80%-iger Schwefelsäure trat verschiedentlich explosionsartige Umwandlung ein.

Aus diesem Grunde führten wir die Umlagerung zunächst kontinuierlich durch. Das Oxim wurde in der doppelten Gew.-Menge 80%-iger Schwefelsäure bei Temperaturen von

höchstens 60-80° gelöst und die Lösung allmählich durch ein schrägliegendes und nur stellenweise auf 200° geheiztes Quarzrohr hindurchgeführt. Die Umlagerung verlief völlig gefahrlos, da jeweilig nur geringe Mengen der Oximlösung auf die Umlagerungstemperatur gebracht wurden. Die Caprolactamausbeute betrug 80% der Theorie.

Bei dem näheren Studium dieses Verfahren mußten wir jedoch feststellen, daß die kontinuierliche Umlagerung eines Oxim-Schwefelsäuregemisches der I.G.-Farbenindustrie bereits geschützt ist. (DRP 686 902). Trotzdem haben wir dieses "Rohrverfahren" und zwar in Ergänzung einer anderen Methode vorerst weiterbenutzt, um der Phrix das zu Versuchszwecken benötigte Caprolactam liefern zu können.

In einem langsam rotierenden Rotosilrohr von 2 m Länge und 120 mm Durchmesser werden pro Stunde 12 - 15 kg Schwefelsäureoximlösung, entsprechend 4 - 5 kg Oxim, umgelagert.

Die dabei anfallende, dunkelgefärbte Lösung von Caprolactam in Schwefelsäure wird mit Natronlauge neutralisiert und das dunkle Öl von der Sulfonatlösung abgetrennt.

Die Reinigung des technischen Rohprodukts erfolgt zweckmäßig durch zweimalige Destillation. Dabei fällt ein gut kristallines, schwach verfärbtes Caprolactam an. Die Ausbeute an zweimal destilliertes Caprolactam beträgt bei der versuchstechnischen Herstellung ca 60 - 62% der Theorie.

Für die Verwendungszwecke der Phrix genügt dieses Material jedoch noch nicht. Es verfärbt sich nämlich beim Lagern, besonders aber im Licht, und verursacht bei der Polymerisation eine starke Verbräunung der Endpolymerisate und eine beträchtliche Qualitätsverschlechterung der hieraus hergestellten Faserprodukte. Das zweimal destillierte Caprolactam muß deshalb aus wenig Xylol (auf 5 Teile Lactam 1 Teil Xylol) umkristallisiert werden. Hierbei gelingt es, die letzten durch Destillation nicht abtrennbaren Verunreinigungen zu entfernen.

Das so gereinigte reinweiße Caprolactam wird laufend der Phrix übersandt. Wie man sieht, ist dieses Verfahren recht behelfsmäßig und auf die Dauer nicht befriedigend.

II. Umlagerung mit Überchlorsäure.

Außer dem eben geschilderten kontinuierlichen Verfahren ist der I.G. auch die Umlagerung unter Eintragung des Oxims in vorgewärmte, mindestens 75%ige Schwefelsäure geschützt. Wir haben deshalb systematische Untersuchungen mit anderen sauren Mitteln durchgeführt, mit dem Zweck, die Schwefelsäure als Umlagerungsmittel ganz zu vermeiden.

So verwenden wir zunächst einmal eine Reihe von Salzen, wie z.B. SbCl_5 , HgCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 und MgCl_2 , jedoch ohne bemerkenswerten Erfolg.

Weitere Versuche mit Phosphorhalogeniden, wie z.B. PCl_5 , PCl_3 , POCl_3 , ferner mit Schwefelsäurederivaten, wie z.B. ClSO_3H , $\text{H}_2\text{BSO}_3\text{H}$, ferner Thionylchlorid und aromatischen Sulfonsäuren in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel verliefen ebenfalls unbefriedigend.

Salzsäure wirkte zersetzend. 85%ige Phosphorsäure lieferte nur 20 - 30% Caprolactam. Dagegen gelang es nur mit 70%iger Überchlorsäure oder genauer gesagt, mit dem Dihydrat der Überchlorsäure ($\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bei diskontinuierlicher Arbeitsweise Ausbeuten von 70 - 75% an Caprolactam zu erzielen.

Diese Versuche wurden allerdings nur mit Gemischen von maximal 100 g Oxim, 200 ccm Überchlorsäure und 200 ccm Eisessig durchgeführt.

Das Gemisch darf nur kurz auf die Reaktionstemperatur von etwa 110° erhitzt werden, weil sonst sekundär eine Aufspaltung des Caprolactamringes eintritt.

Die kontinuierliche Umlagerung in einer kleinen Laboratoriumsapparatur ergab eine Ausbeute von 85% Caprolactam. Für die technische Herstellung von Caprolactam kommt dieses neue Verfahren trotz der günstigen Ergebnisse nicht in Betracht, da das Arbeiten mit größeren Mengen Überchlorsäure unter den beschriebenen Bedingungen und für den angestrebten Zweck mit erheblichen Explosionsgefahren verbunden ist.

III. Umlagerung mit Schwefelsäure-eisessig.

Die diskontinuierliche Oximuzlagerung mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Eisessig ist aus der Literatur bekannt und durch Schutzrechte irgendwelcher Art nicht behindert.

Im Vergleich zum Überchlorsäureverfahren ist es hierbei jedoch wichtig, das Gemisch aus 2 Gew. Teilen Oxim, 5 Gew. Teilen Eisessig und 2,75 Gew. Teilen konzentrierte Schwefelsäure langsam auf 90 bis 95° zu erhitzen. Die Reaktion geht von selbst zu Ende, wobei das Gemisch in lebhaftes Sieden gerät.

Das Verfahren hat den Vorteil, daß die Reaktionstemperatur nicht über die Temperatur des siedenden Eisessigs ansteigen kann.

Der Verlauf der Reaktion wird durch entsprechende Rückflusskühlung und notfalls durch Zulauf von kaltem Eisessig gesteuert.

Das Verfahren wurde bisher nur im Laboratorium, und zwar mit Ansätzen von 200 bis 800 g Oxim ausgeführt. Die Aus-

heute an destilliertem Caprolactam betrug 65-70% d.Th. Das Verfahren erscheint technisch durchaus interessant; nicht ganz geklärt ist z.Zt. noch die Werkstofffrage für die Umlagerungsapparatur. Versuche, den Eisessig durch niedere Vorlaufssäuren aus Witten sowie durch Kühlerwasserkonzentrat zu ersetzen, sind z.Zt. im Gange.

IV. Umlagerung mit Oleum

Das bisher beste Verfahren zur Herstellung von Caprolactam besteht nach unseren Erfahrungen in der Oximumlagerung mit 20%igem Oleum. Nach Arbeiten des Herrn Hüllerer wird folgendermaßen verfahren: Die Lösung von 1 Gew. Teil Oxim in 3-4 Gew. Teilen Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel wird bei 40-50° unter Rühren in 1 Gew. Teil Oleum (20% SO₂) eingetragen.

Der Tetrachlorkohlenstoff wird schließlich abgelassen und die schwefelsaure Caprolactamlösung mit Natronlauge neutralisiert. Aus dem anfallenden, hellgelb gefärbten Öl wird bereits nach einmaliger Destillation ein sehr reines Caprolactam erhalten. Das Verfahren wurde bisher in Laboratoriumschargen von 1,5 bis zu 8 kg Oxim durchgeführt.

Die Ausbeute betrug bei Verwendung von technischen Oxim 80% d. Theorie, bei Verwendung von sublimiertem Oxim 85% d. Theorie.

Gegenüber den vorher genannten Verfahren weist die Oleummethode folgende wesentlichen Vorteile auf:

- 1.) niedrige Reaktionstemperatur 40 - 50°
- 2.) geringere Säuremenge zur Umlagerung
- 3.) einfache Abtrennung des Lösungsmittels
- 4.) qualitativ hochwertiges Rohcaprolactam
- 5.) höhere Ausbeute an Caprolactamdestillat
- 6.) einfache Apparatur.

Die Caprolactamproduktion für die Phrix soll daher in der nächsten Zeit nach diesem Verfahren durchgeführt werden. Hierbei wird der einzige Nachteil des Verfahrens, nämlich die Bildung von Phoxen bei der Einwirkung von Oleum auf Tetrachlorkohlenstoff, bewußt in Kauf genommen.

Wir werden auch diesen Nachteil beseitigen, und zwar durch Verwendung von Perchloraethylen als Lösungsmittel.

Laboratoriumsversuche mit diesem Lösungsmittel lieferten bereits Ausbeuten von 85-90% Caprolactam.

Das Verfahren wurde unsererseits zum Patent angemeldet. Ob die Anmeldung zum Erfolg führt, ist noch ungewiss.

V. Katalytische Umlagerung.

Ich berichtete bisher über Oximumlagerungen in der flüssigen Phase und möchte abschliessend noch kurz ein von Herrn Dr. Henrich vorgeschlagenes, von Herrn Dr. Stieckborn entwickeltes kontinuierliches, katalytisches Verfahren erwähnen. Hierbei wird das Oxim in der Dampfphase unter Vakuum über stark saure Kontakte geleitet. Ein Kontakt aus Natriumbisulfat oder noch besser Metaphosphorsäure auf Bimstein lieferte bis jetzt die besten Ausbeuten, nämlich bis zu 81% Caprolactam.

Dieses Verfahren, welches sich noch in der Ausarbeitung befindet, hätte den Vorteil einer äußerst einfachen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches. Das Caprolactam braucht nur mit Wasser herausgelöst und destilliert zu werden; bei allen anderen Verfahren müssen dagegen größere Mengen an Schwefelsäure neutralisiert werden.

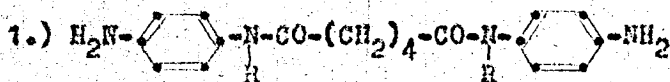
Zusammenfassend lässt sich sagen, daß der Entschluß der Dehydag, als erstes Verfahren der Phrix das Caprolactamverfahren zu empfehlen, absolut richtig war. Bei Beginn der Zusammenarbeit zwischen der Phrix und der Dehydag wies Herr Dr. Bentrich auf dieses Verfahren hin, weil seine technische Ausgestaltung unter den in Rodleben gegebenen Verhältnissen und seine Patentlage günstiger erschien, als bei dem eigentlichen "Nylon-Verfahren", d.h. der Bildung von Superpolyamiden aus Diaminen und Dicarbonsäuren.

Abschließend habe ich noch zu berichten über unsere synthetischen Arbeiten, welche sich mit neuen Zwischenprodukten zum Aufbau vollsynthetischer Fasern befassen.

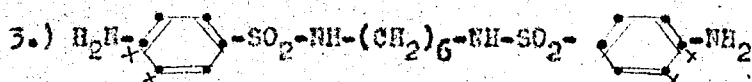
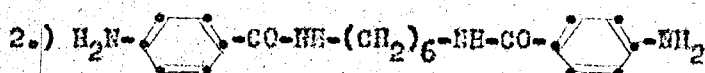
Auf Grund der von Du Pont und der I.C. seit 1935 angemeldeten Schutzrechte stehen uns hinsichtlich der Herstellung von Ausgangsstoffen, besonders aber hinsichtlich der Verarbeitung derselben auf superpolymere Verbindungen nur wenige Möglichkeiten offen. Die wichtigste ist, wie berichtet, z.Zt. das Caprolactamverfahren.

Nach Vorschlägen von Herrn Dr. Bentrich synthetisierte ich deshalb eine Reihe von Zwischenprodukten, welche als Komponenten für vollsynthetische Fasern im Schrifttum bisher nicht genannt waren und die möglicherweise neue Effekte versprechen.

Zunächst bauten wir Diamine mit aromatisch gebundener Aminogruppe auf, in denen die Carbamid- bzw. die Sulfonamidgruppe das Bindeglied zwischen den Benzolringen und der aliphatischen Kette darstellt. Es handelt sich z.B. also um folgende Typen:



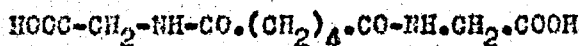
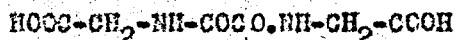
R = H bzw. Alkyl



Die Kondensation all dieser gut zugänglichen aromatischen Diamine mit Sebazinsäure, welche ich bei der Phrix in Hirschberg durchführte, ergab jedoch keine linearpolymeren Verbindungen. Die aus den Schmelzen bei Typ 1 und 2 gezogenen Fäden waren mehr oder minder spröde. Bei Typ 3 trat bei der Nachkondensation Zersetzung ein.

Aromatische Diamine mit eingebauten aliphatischen Ketten erscheinen damit zum Aufbau vollsynthetischer Fasern als nicht geeignet. Geprüft wird z.Zt. noch von Herrn Dr. Endres, ob diese aliphatisch-aromatischen Polyamide als Lackharze geeignet sind.

An neuen Dicarbonsäuren haben wir bis jetzt nur 2 aliphatische Vertreter mit Carbonsamidbrücken untersucht, nämlich die Oxamiddiessigsäure und die homologe Adipinamiddiessigsäure



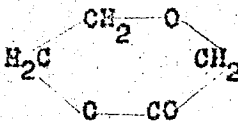
Die beiden Säuren erwiesen sich jedoch nicht genügend thermostabil, denn bei der Polykondensation mit Hexamethylendiamin trat Zersetzung ein.

Praktisch viel wichtiger zur Gewinnung von neuen Superpolyverbindungen sind offenbar unsere Arbeiten in der Urethanreihe. Wir synthetisieren, unter Heranziehung unserer Erfahrungen aus dem Waschmittelgebiet, eine Reihe von Glykolen, in welchen teils längere, teils kürzere Kohlenstoffketten durch verschiedenartige Brückenglieder

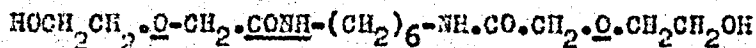
verbunden sind.

Als Heteroatome kamen z.B. Sauerstoff und Schwefel, als Heteroatomgruppen z.B. die Carbonamid- und die Sulfongruppe in Betracht.

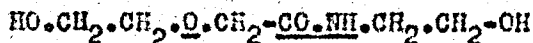
Zu langgestreckten Glykolen mit mehreren Brückengliedern gelangten wir durch die sehr glatt verlaufende Ringspaltung des auf katalytischem Wege zugänglichen β -Oxy-äthoxyessigsäure-lactons



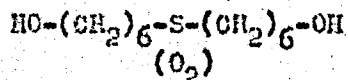
mit starken Basen. So wurde mit Hexamethyldiamin das Bis-(β -Oxyäthoxyacetyl)-1,6-hexamethylen-diamin



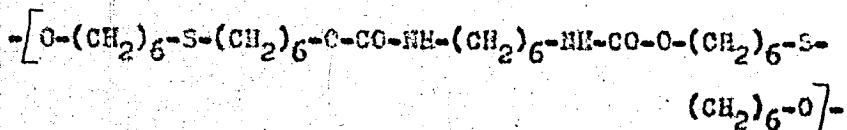
und mit Monoäthanolamin das β -Oxyäthylamid der β -Oxyäthoxyessigsäure



erhalten. Ferner stellten wir höhermolekulare Glykole mit einmaliger Unterbrechung der C-Kette dar, z.B. das 6,6'-Dioxydihexylsulfid und dessen Sulfon,



Diese eben genannten Glykole wurden zunächst durch Umsetzung mit Hexamethyldiisocyanat in die entsprechenden Polyurethane übergeführt, also Stoffe der Formel



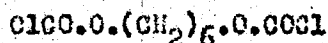
Vergleichshalber haben wir auch bekannte Glykole, wie das Thiodiglykol und das Triäthylenglykol der Polyurethanbildung mit Hexamethylen-diisocyanat unterworfen. Das Ergebnis aller dieser Versuche war nun folgendes: Alle Kombinationen, in welchen kurze Ketten von 1-3 Kohlenstoffatomen ein- oder mehrfach (durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen) unterbrochen waren, erwiesen sich als unbrauchbar. Aus den Schmelzen liessen sich entweder keine oder nur spröde Fäden ziehen.

Das Polyurethan aus Dioxy-dihexylsulfid und Hexamethylen-diisocyanat ergab dagegen ziemlich feste und kalt ver-streckbare Fäden. Hier wird jeweils eine Kette von 6 Methylengruppen durch Schwefel oder den Carbonsäurerest unterbrochen. In Analogie zum Aufbau der Wollfaser enthält dieser neue Superpolytyp neben Stickstoff auch noch organisch gebundenen Schwefel. Interessanterweise wurden ausgesprochen spröde Fäden erhalten, wenn anstelle des Thioethers das entsprechende Sulfon verwendet wurde.

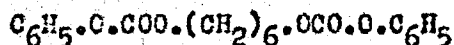
Wir erschen daraus wiederum, dass an sich geringfügig erscheinende Änderungen im Ausgangsmolekül die Eigenschaften der Endpolymerisate völlig ändern können, ein Befund, der die Bearbeitung des Gebietes der vollsynthetischen Faser für den Chemiker zwar sehr reizvoll macht, der aber andererseits die Arbeiten sehr erschwert. Die Darstellung von Polyurethanen durch Additionspolymerisation von Diisocyanaten mit Glykolen ist der I.G. Farbenindustrie durch Patentanmeldung geschützt (I.59 592 IVc/39c vom 12.11.1937).

Wir versuchten deshalb die Polyurethanbildung auf dem patentrechtlich freien und von uns angemeldeten Wege über den Dichlorkohlensäureester der Glykolkomponente.

Die Kondensation des Hexamethylen-dichlorkohlensäureesters

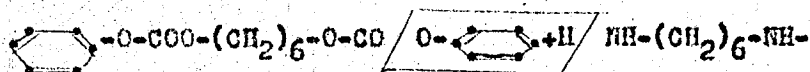


mit Hexamethyldiamin lieferte stark verfärbte Kondensate, verlief also wenig erfreulich. Wir tauschten oberhalb im Dichlorkohlensäureester die beiden Chlortome gegen den Phenozyrest aus. Die Kondensation dieses Diphenylcarbonats



mit Hexamethyldiamin verlief unter Phenolabspaltung. Aus der Schmelze liessen sich glänzende, kalt verstreckbare Fäden ziehen.

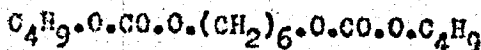
Rein formelmässig könnte also bei dieser Kondensationspolymerisation, abgesehen von der Endgruppe, dasselbe Polyurethan entstehen, wie bei der Additionspolymerisation nach dem I.G.-Verfahren.



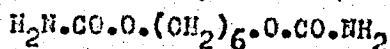
Wir sind z.Zt. sehr eingehend damit beschäftigt, das Verfahren auf seine praktische Brauchbarkeit näher zu prüfen.

Versuche, welche wir kürzlich in Hirschberg durchführten, ergaben bis jetzt, daß die Polykondensation noch nicht

genügend weit fortschreitet. Es wird also zwar eine fadenziehende, aber noch nicht spinnfähige Schmelze erhalten, weil die Viskosität des Polykondensates noch zu gering ist. Einige Schwierigkeiten bereitet a.Zt. noch die restlose Entfernung des abgespaltenen Phenols, das möglicherweise als unerwünschter Viskositätsstabilisator wirkt. Aus diesem Grunde müssen vergleichshalber die Umsetzungen von Hexamethyldiamin mit einem Dialkyl-dikohlensäureester

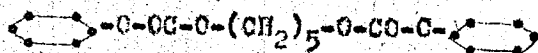


bzw. mit dem Biscarbazinsäureester des Hexandiols



näher geprüft werden. Die letztgenannte Kombination wurde von der Phrix zum Patent angemeldet.

Sollte eines dieser Verfahren sich als brauchbar erweisen, so ist die Möglichkeit gegeben, unabhängig von der I.G. Polyurethane herzustellen. Wir hoffen, bis etwa Januar auf diesem Gebiet endgültige Klarheit zu schaffen, und beurteilen heute die Aussichten des Phenolkohlensäureester-Verfahrens als günstig, u.a. auch deshalb, weil diese Kohlensäureester besonders leicht zugänglich sind und bereits kilogrammweise hergestellt werden. Hinzu kommt, daß man anstelle des aus Adipinsäure hergestellten Hexandiols bei diesem Verfahren ohne weiteres das 1,5Pentandiol, welches, wie schon erwähnt, dem Furfurol entstammt, einsetzen kann. Man gelangt dann unter Benützung des entsprechenden Diphenol-dikohlensäureesters



und Hexamethyldiamin zu Superpolyurethanen, in welchen

die Hälfte des Rohstoffs aus Furfurol, die andere Hälfte aus Phenol hergestellt wird.

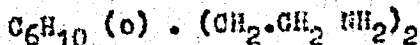
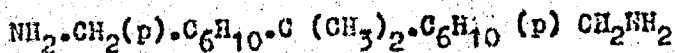
Abschließend ist festzustellen, daß durch geschäftliche Arbeit der Phrix und der Dehydag die Versuchsfabrikation der Caprolactamfaser schon sehr weit fortgeschritten ist. Wir fassen die Herstellung dieser Faser jedoch gewissermaßen nur als Sprungbrett auf; sie soll dazu dienen, rasch in das Gebiet der vollsynthetischen Faser einzusteigen.

Wie aus meinem Referat hervorgeht, sind wir zusätzlich weiter bemüht, neue vollsynthetische Fasern aufzubauen, die bei eindeutig klarer Patentlage auch noch bessere Eigenschaften aufweisen sollen.

Ein Nachteil der Nylon-Faser und der Lactamfaser besteht ja bekanntlich darin, daß diese Fasern zu stark wasserabweisend sind. Wir hoffen, mit unseren Faserprodukten, z. B. den nach unserem Verfahren hergestellten Polyurethanen usw. auch diesen Nachteil beseitigen zu können.

Diskussion

Dr. Bertsch meint, daß in der Chemie der vollsynthetischen Fasern gewisse patentfreie Wege zu finden sind, daß dagegen bei den Verarbeitungsvorgängen offensichtlich ein starker Patentschutz besteht. In Frankreich fabriziert Rhone Poulenc seit 1939 in spinntechnisch vorzüglicher Weise zirka 10 t vollsynthetische Fasern monatlich. Er fragte weiter nach den Ergebnissen der Rodlebener Arbeiten über die Fasern, die Sulfonamidgruppen und aromatische Kerne enthalten oder hydroaromatische Verbindungen enthalten. Dr. Hentrich führt hierzu aus, daß Verbindungen folgenden Typs nunmehr Interesse beanspruchen:



Dr. Kühler weist darauf hin, daß die Superspolyamide eine sehr hohe Haftfestigkeit an Glas und Metall haben, was von Dr. Kirstahler bestätigt wird. Dr. Hentrich macht in der Diskussion darauf aufmerksam, daß Schwarz die synthetischen Arbeiten auf diesem Gebiet eingestellt hat und daß die Phrix spinntechnisch ausgezeichnet eingerichtet ist, wodurch die Zusammenarbeit mit der Phrix sehr gefördert wird.

Über Sulfonamide, eine neue Klasse von Heilmitteln
unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten des
Forschungslaboratoriums der Henkel-Gruppe
Referent: Dr. Grundmann - Eigenreferat

Es sind bald 50 Jahre her, daß Paul Ehrlich die Chemo-
therapie als Wissenschaft begründet hat, das heißt, die
 Lehre der Bekämpfung von Krankheiten, die durch tieri-
 sche oder pflanzliche Erreger (Parasiten) hervorgerufen
 werden, dadurch, daß man dem kranken Organismus solche
 definierten chemischen Stoffe einverleiht, die eine
 möglichst geringe Affinität zu den Zellen des kranken
 Organismus haben, dagegen aber eine möglichst hohe Af-
 finität zu den Zellen der Krankheitserreger. Mit an-
 deren Worten: Solche Stoffe, die neben einem Höchstmaß
 an Verträglichkeit für den Menschen ein Maximum an Wirk-
 samkeit gegen den Krankheitserreger entfalten.

In der Chemotherapie, wie sie sich auf Grund dieses
 Arbeitsprogrammes entwickelte, ergab sich ganz natür-
 lich sofort eine gewisse Arbeitsteilung, gemäß der Stel-
 lung der Chemotherapie als Grenzwissenschaft zwischen
 Medizin und Chemie: Auf der einen Seite der Chemiker,
 der die neuen Stoffe mit den geforderten Eigenschaften
 zu synthetisieren hatte, das heißt aufzubauen aus den
 einfachsten Grundstoffen, auf der anderen Seite der Bak-
 teriologe und Pharmakologe, schließlich der Arzt, der
 die neu geschaffenen Stoffe auf ihre Wirksamkeit im Rea-
 genzglas, ihre Verträglichkeit und endlich auf ihre
 Brauchbarkeit am Krankenbett zu prüfen hatte.

Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß bei dieser
 Arbeitsteilung dem Chemiker die mühevollere und in ge-
 wissem Sinne auch undankbarere Rolle zugefallen ist.
 Ganz abgesehen davon, daß Enderfolg und äußerer Ruhm
 dieser so langwierigen und mühsamen Gemeinschaftsarbei-

ten, nämlich die geglückte Heilung bis dahin nicht oder nur schwer anzugehender Krankheiten, in erster Linie meist dem an letzter Stelle wirkenden Arzt zufällt, ist die Tätigkeit des Chemikers vor allem durch die Tatsache belastet, daß wir heute - nach fast 50 Jahren chemotherapeutischer Forschung trotz aller erlangenen Erfolge - noch keine allgemein gültige Beziehung zwischen chemischer Konstitution und medizinischer Wirksamkeit kennen!

Was das bedeutet, kann man sich am besten klar machen durch einen Vergleich mit den Verhältnissen auf dem Gebiet der künstlichen organischen Farbstoffe, ein Gebiet auf dem die chemische Arbeitstechnik in vielem der Arbeitsweise der Heilmittel-Synthese gleicht. Hier sind aber die allgemeinen Regeln, die den Einfluß der chemischen Konstitution auf die Farbe bestimmen, wohlbekannt. Ein Chemiker, der den Auftrag bekommt z.B. ein Grün oder ein Rot aus gewissen Grundstoffen aufzubauen, wird auch stets am Ende der geplanten Synthese diese Farben erhalten, wenn auch auf einem anderen Blatt steht, ob diese Farbstoffe nun durch Reinheit der Töne oder Echtheit der Färbungen wirklich wertvolle Neuerungen sind. Man stelle sich vor, wie weit die Farbstoffchemie heute wäre, wenn die Chemiker es dem Zufall überlassen müßten, ob sie ein Blau, Grün oder Schwarz oder gar ein völlig unbrauchbares, z.B. farbloses Produkt erhielten.

Vergegenwärtigt man sich diese Verhältnisse, so wird man Achtung bekommen vor den bisher erreichten Leistungen der Chemotherapie, aber auch zugleich erkennen, daß diese Erfolge erst ein Anfang sind im Vergleich mit dem, was noch zu tun bleibt.

Die erwähnte spezifische Arbeitsweise des Chemikers in der Arseneimittel-Synthese, der ohne bindende Gesetzmäßigkeiten sozusagen ganz dem Zufall oder sagen wir lieber seiner schöpferischen Intuition anheim gegeben ist, bildet auf der anderen Seite wiederum den großen Reiz der chemotherapeutischen Forschungsarbeit, die nur zu oft einem Lotteriespiel gleicht. Zugleich hat aber diese notwendige Breite der chemischen Arbeit eine andere Erscheinung mit sich gebracht: Das Schwergewicht der chemischen Seite der Arseneimittel-Forschung liegt heute - zumindest in Deutschland - in den Laboratorien der großen Unternehmungen der Chemischen Industrie. Nur diese sind in der Lage, auf längere Sicht und mit der nötigen Anzahl von Kräften erfolversprechende Arbeit zu leisten.

Mit einem Wort möchte ich noch auf das Verhältnis zwischen Chemiker und Arzt in der chemotherapeutischen Zusammenarbeit eingehen, wobei ich unter dem Begriff Arzt ganz allgemein nicht nur den Kliniker, sondern ebenso den Bakteriologen, Hygieniker und Pharmakologen verstehen will. Die Leistungsfähigkeit eines durchschnittlich befähigten Chemikers bei synthetischen Aufgaben mittlerer Schwierigkeit übersteigt in der Zeiteinheit stets die Leistungsfähigkeit des Arztes, wenn er nun diese Stoffe einigermaßen gründlich gegen alle in Betracht kommenden Infektionen prüfen will. Diese nun einmal gegebene Tatsache sollte zwangsläufig einer größeren Anzahl von Ärzten als Chemiker bei der gemeinsamen Bearbeitung chemotherapeutischer Probleme Rechnung tragen.

Tatsächlich aber ist es bisher fast in allen Fällen umgekehrt gewesen, wohl mit dadurch bedingt, daß, wie schon erwähnt, die Initiative der chemotherapeutischen Forschung bei der der Chemischen Industrie liegt. Diese Verhältnisse haben dazu geführt, daß auf viel bearbeiteten Gebieten die Zahl der bereits dargestellten

Körper nun ein Vielfaches größer ist als die Zahl der bisher auch nur flüchtig auf Heilwirkung geprüften Stoffe. So gibt auf dem hier zur Rede stehenden Gebiet der Sulfonamide Horthey in seiner Monographie 1941 die Zahl der bekannten Sulfanilamid-Abkömmlinge mit ca. 3000 an, davon sind pharmakologische geprüft etwa 600, klinisch erprobt nur etwa 40, was nicht in die Praxis eingeführt heißt. Es muß also möglich sein, chemotherapeutische Arbeit mit einem größeren Nutzeffekt zu betreiben, wenn im Verhältnis zum Chemiker mehr Bakteriologen und Pharmakologen als bisher üblich zur Mitarbeit herangezogen werden. Horthey, eine amerikanische Autorität auf dem Sulfonamid-Gebiet, gibt das notwendige Verhältnis wie 1 : 10 an! Wenn dies auch im allgemeinen etwas Übertrieben sein dürfte, so besteht doch - da die verfügbaren Kräfte der Hochschulen und sonstigen staatlichen Institute voll eingesetzt sind, - für die chemische Industrie die dringende Notwendigkeit, sich im eigenen Hause mehr als bisher die Mitarbeit von Bakteriologen, Pharmakologen, und Ärzten zu sichern.

Nachdem ich Ihnen so einen allgemeinen Überblick über einige Problemstellungen und Aufgaben der Arzneimittelforschung gegeben habe, möchte ich jetzt auf das spezielle Thema meines Vortrages, die Sulfonamide, eingehen.

Wenn man heute im Rückblick die Geschichte der Entdeckung der Sulfonamide als Heilmittel betrachtet, kann man nicht anders, als sie eine Komödie der Irrungen nennen! Heutzutage wird vielfach - insbesondere aus Kreisen, die der IG-Farbenindustrie nahestehen - versucht, die Entwicklung zu den heutigen imponierenden Erfolgen als einen von Anfang an konsequent und zielstrebig verfolgten geradlinigen Weg darzustellen.

Keines Erachtens wird aber weder das Verdienst der I.G. noch irgend eines anderen maßgeblich beteiligten Faktors durch das Eingeständnis der Irrtümer und Fehlspekulationen irgendwie geschmälert. Es scheint mir vielmehr besonders reizvoll, diesen vielfach verschlungenen Weg der Forschung noch einmal rückschauend zu verfolgen, nicht zum wenigsten deshalb, um auch Fernerstehenden die Eigenart chemischer Forschung nahezubringen, die oft genug wie Columbus auszog, Indien zu finden und Amerika entdeckte!

Den eigentlichen Anstoß zur Entdeckung der Sulfonamide gab im letzten Grunde P. Ehrlich durch die Idee, organische synthetische Farbstoffe in der Chemotherapie zu verwenden. Jedem Arzt war zu Ehrlich Zeiten bereits geläufig, daß man Feinheiten der Gewebestruktur, die normalerweise unter dem Mikroskop nicht mehr deutlich hervortreten, insbesondere auch Mikroorganismen (Bakterien) dadurch sichtbar machen kann, daß man das betreffende Präparat mit gewissen Anilinfarbstoffen "anfärbte". Es zeigt sich hierbei, daß die verschiedenen organischen Bestandteile des Präparates eine unterschiedliche Affinität zum Farbstoff haben, wobei insbesondere die Bakterien meist speziell gefärbt werden. So haben sie sich dann auffällig von der sonst hell gebliebenen Umgebung ab. Ehrlichs Gedankengang war nun folgender: Wenn es Farbstoffe gibt, die nur eine spezifische Affinität zum Krankheitserreger besitzen, so können solche Stoffe auf den menschlichen Organismus - mangels eines Angriffspunktes - nicht schädigend wirken. Man schaffe also Farbstoffe, die bei ausgesprochener Affinität für die Krankheitserreger zugleich auch für diese eine ausgesprochene Giftigkeit besitzen und man wird das Ideal

der Chemotherapie, die "gezielte" chemische Wirkung, die völlige Abtötung der Erreger ohne jede Schädigung des Wirtes, die sogenannte "Therapie magna sterilisans" erreichen.

In der praktischen Verfolgung dieses Weges kam P.Ehrlich jedoch über gewisse Anfangserfolge nicht hinaus. Er fand zwar Farbstoffe wie das Trypanrot und das Methyleneblau, die in vitro, d.h. im Kulturversuch im Reagenzglas die Erreger abtöten, allein bei der Anwendung in der Praxis, insbesondere am Menschen, versagten diese Präparate mehr oder weniger vollständig.

Die Chemotherapie ging in der Folge andere Wege, auf die hier einzugehen nicht nötig ist. Es soll jedoch festgehalten werden, daß es das große Verdienst der I.G. - insbesondere der Bayer-Werke, Elberfeld - ist, an diesem ursprünglichen Ausgangspunkt der Chemotherapie stehende, trotz jahrzehntelanger Mißerfolge, festgehalten zu haben, bis schließlich auf einem Umweg die Farbstofftherapie doch zum großen Erfolge führte.

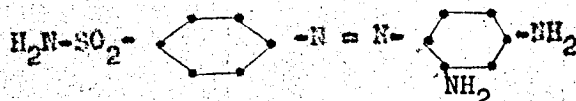
Ein anderer Gesichtspunkt der hierfür maßgebend war, muß an dieser Stelle allerdings noch erwähnt werden: Bis zum Jahre 1933 hatte die Chemotherapie wirkliche Erfolge nur gegen solche Krankheiten errungen, die durch höher organisierte Lebewesen, die alle dem Tierreich angehören, die sogenannten Protozoen oder Urtiere, verursacht werden. Solche Krankheiten sind z.B. die Malaria, die Schlafkrankheit, das Rekurrenzfieber, Kala-Azar us.w. Wie Sie aus dieser Aufstellung ersieht, handelt es sich fast ausschließlich um Tropenkrankheiten. Die einzige Seuche, die in den gemäßigten Zonen eine Rolle spielt und durch höhere Lebewesen hervorgerufen wird, ist die Syphilis, gegen die im Salvasan die damals noch junge Chemotherapie ihren ersten aufsehenerregenden Erfolg errang. Aber die meisten für den Be-

wohner der gemäßigten Zonen gefährlichen Infektionskrankheiten, wie Lungenentzündung (Pneumonie), der Tripper (Gonorrhoe), der Gehirnentzündung (Meningitis), der Schwindsucht (Tuberkulose), die mannigfachen Formen der Blutvergiftung (Sepsis), das Kindbettfieber u. a. werden durch wesentlich niedriger organisierte Erreger, die dem Pflanzenreich angezählt werden, die Bakterien, verursacht.

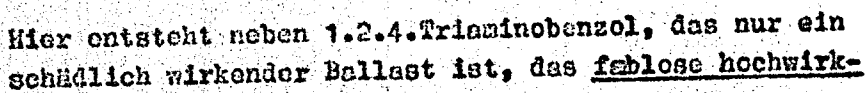
Gegen bakterielle Infektionen war nun die damalige Chemotherapie völlig machtlos, alle bisher geprüften organischen und anorganischen Verbindungen versagten. Eine einzige Ausnahme bildeten jene ersten von Ehrlich gefundenen oben erwähnten Farbstoffe, die wenigstens in Reagenz eine gewisse, wenn auch ungenügende Wirkung erkennen ließen.

Es ist daher verständlich, daß man immer wieder auf Farbstoffe zurückgriff, wenn man versuchte, gegen bakterielle Infektionen etwas zu finden.

Im Jahre 1932 gelang es der I.G., einen roten Farbstoff aufzufinden, der zum ersten Male nicht nur in vitro antibakterielle Eigenschaften zeigte, sondern auch im Tierversuch und schließlich bei klinischer Prüfung durch Fürster in Düsseldorf eine gute Wirkung zeigte. Dieser Farbstoff, der in der Folge unter dem Namen Prontosil-rubrum in den Handel kam, hat folgende Formel:



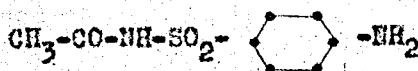
Neben der für den Farbstoffcharakter verantwortlichen Azogruppe $-\text{N}=\text{N}-$ ist die auffälligste Stelle im Molekül



same Sulfanilamid, das die Muttersubstanz fast aller heute vorhandenen Präparate darstellt! Vonkennel hat es kürzlich treffend den weissen Motor in der roten Karosserie des Frontosils genannt.

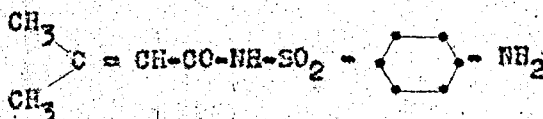
Es ist nicht ohne Reiz festzustellen, daß dieser chemische Körper bereits seit dem Jahre 1908 bekannt ist, ohne daß irgend jemand seine chemotherapeutischen Eigenschaften auch nur ahnte! Das Sulfanilamid ist somit eine gute Illustration für das vorhin erläuterte Missverhältnis zwischen chemischer Arbeit und pharmakologischer Prüfung. Es ist kaum vorzustellen, wieviel Leid der Menschheit erspart worden wäre, wenn die Wirkungen des Sulfanilamids zugleich mit seiner Darstellung bekannt geworden wären.

Das Sulfanilamid ist bald nach Kenntnis dieser Zusammenhänge als Frontosil album oder Frontalbin (I.G.) in den Handel gekommen. Noch besser hat sich eine Acetylverbindung des Sulfanilamids unter dem Namen Albucid (Schering)



eingeführt, die bei guter Wirksamkeit als besonderen Vorzug eine hervorragende Verträglichkeit und Ungiftigkeit besitzt.

Ein analoges Präparat ist das von der Firma I.R. Geigy in den Handel gebrachte Irgamid



das anstelle der Essigsäure die 33'-Dimethylacrylsäure enthält. Bei anscheinend guter Wirkung besitzt es aber doch wohl nicht ganz die Ungiftigkeit des Albucids. Ob

es sich daher halten wird, bleibt abzuwarten.

Es ist hier nicht meine Aufgabe, Ihnen die weitere historische Entwicklung der Sulfonamide in ihrer Gesamtheit vorzuführen, zumal ein großer Teil der damals entstandenen Präparate schon heute wieder aus dem Arzneischatz verschwunden ist. Es genügt hier festzustellen, daß die bis zu diesem Zeitpunkt auf dem Gebiet unstrittig führende Firma - die I.G. Farbenindustrie - noch längere Zeit an der Idee festhielt, daß der Farbstoffcharakter wesentlich für die Wirksamkeit der Produkte sei, und daß sie dadurch sowohl wie auch durch die weitere Richtung ihrer Arbeiten in weitem Ausmaß den Anschluß an die nunmehr führenden Spitzenpräparate verlor, an deren Schaffung auch das Forschungslaboratorium der Henkel-Gruppe maßgeblich beteiligt ist.

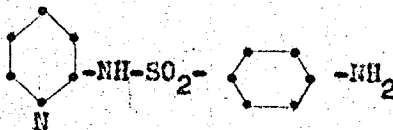
Wenn ich nunmehr auf unsere eigenen Arbeiten zu sprechen komme, so möchte ich damit beginnen, zunächst aufzuzeigen, auf welche Weise oder besser gesagt auf welchem Umwege wir zu der Beschäftigung mit diesem auf den ersten Blick unseren ursprünglichen Aufgaben fernerliegenden Gebiete gekommen sind. Ich tue dies nicht etwa in der Absicht, um daraus in irgend einer Form eine Rechtfertigung unserer Betätigung auf dem Gebiet der Arzneimittelsynthese abzuleiten, sondern Ihnen auch an diesem Beispiel zu zeigen, wie merkwürdig verschlungene Wege die Forschung oft gehen muß und wie sehr sich oft ein gelegentliches Abweichen vom ursprünglich ins Auge gefaßten Ziel lohnen kann.

Die Sulfonamidgruppe $\text{SO}_2\text{-NH}_2$ hat bekanntlich schwach saure Eigenschaften - eines der beiden am Stickstoff haftenden Wasserstoffatome ist durch Metall vertretbar - und ähnelt dadurch in vieler Hinsicht der ebenfalls schwach sauren phenolischen Hydroxylgruppe. Es ist seit längerem bekannt, daß sich auf der Basis von Phenolen insbesondere von alkylierten Phenolen auf verschiedene

Weise interessante neuartige kapillaraktive Stoffe bzw. Textilhilfsmittel aufbauen lassen. Es erschien deshalb lohnend, auch einmal zu untersuchen, inwieweit sich unter Benutzung der Sulfonamid-Gruppe als saurer wasserlöslich machender Rest neue kapillaraktive Produkte herstellen lassen. Der Erfolg hat die Richtigkeit dieser Überlegungen bestätigt, wenn auch bedauerlicher Weise die durch den Krieg geschaffenen besonderen Verhältnisse vorerst eine praktische Auswirkung dieser Erfindungen unmöglich gemacht haben. Die Resultate dieser Arbeiten sind von Ihnen, meine Herren, vor einiger Zeit bereits vorgetragen worden.

Einmal dabei, uns mit der Sulfonamid-Gruppe zu beschäftigen, haben wir auch daran gedacht, geeignete aromatische Sulfonamide als Chemotherapeutika herzustellen. Die schon bei den ersten mehr provisorischen Prüfungen teilweise zu Tage tretenden erstaunlichen Effekte einerseits, und das sofort vorhandene starke Interesse an unseren Präparaten von Seiten der Ärzte und der pharmazeutischen Großindustrie andererseits haben uns natürlich nur darin bestärken können, den einmal eingeschlagenen und als erfolgversprechend erkannten Weg unsererseits konsequent weiterzugehen.

Im Jahre 1938 tauchte in England zuerst ein neues Sulfonamid-Präparat auf, das den ersten Berichten zufolge insbesondere gegen Pneumonie (Lungenentzündung) gute Wirkungen entfaltete. Es ist dies das Sulfapyridin



das in der Folge unter verschiedenen Bezeichnungen

(Dagenan, Eubasinum, M. u.B. 693 usw.) in den Arzneischatz aller Länder Eingang gefunden hat. Dieses Präparat besitzt in der Tat gegenüber den bis dahin bekannten, teilweise vorhin erwähnten Mitteln eine ganz gewaltig gesteigerte Wirkung speziell bei Pneumonie, aber auch bei fast allen anderen Infektionen bakterieller Natur, insbesondere ihren schweren Formen. Das Sulfapyridin ist aber bei allen diesen Vorzügen mit einem großen Nachteil behaftet, es besitzt von allen in Gebrauch befindlichen Sulfonamiden die schlechteste Verträglichkeit, um nicht zu sagen die größte Giftigkeit. Die störenden Nebenwirkungen umfassen die ganze Skala von leichter Übelkeit bis zur Agranulocytose - einer schweren, fast immer tödlich verlaufenden Blutveränderung.

Noch ehe diese Nachteile des Sulfapyridins in ihrer ganzen Tragweite bekannt waren, erschien es uns im hohen Grade wahrscheinlich, daß man durch Ersatz des Pyridinkernes durch ihm verwandte Reste - sogenannte heterocyclische Ringsysteme - Produkte erhalten würde, die neben guter Wirksamkeit eine geringere Giftigkeit aufweisen. Es ist aus vielen Beispielen in der Chemotherapie bekannt, - wenngleich, wie bereits anfangs ausgeführt, allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten nicht existieren - daß gerade der Pyridinkern zu hoch toxischen Produkten führt.

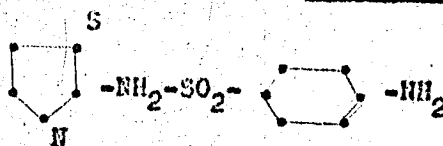
Aus diesen Gesichtspunkten heraus erwachsen die Arbeiten, die zu der deutschen Patentanmeldung D. 80 491 vom 29.5.1939 führten, in der heterocyclische Sulfonamide der allgemeinen Formel



worin R einen heterocyclischen Rest mit 2 und mehr

Heteroatomen bedeutet, von denen eines wenigstens Stickstoff sein soll, beschrieben werden. Unter heterocyclischen Verbindungen versteht man - um das hier kurz noch einmal in Erinnerung zu rufen - meist 5- oder 6-gliedrige Ringsysteme, in denen nicht, wie beispielsweise im Benzolkern, alle ringbildenden Atome gleicher Art, nämlich Kohlenstoffatome, sind, sondern die Kette der C-Atome durch ein oder mehrere Fremdatome, die sogenannten Heteroatome, unterbrochen wird. Als solche Heteroatome können in erster Linie Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel auftreten. Wir werden im folgenden noch einige Beispiele für diese heterocyclischen Verbindungen im Formelbild sehen.

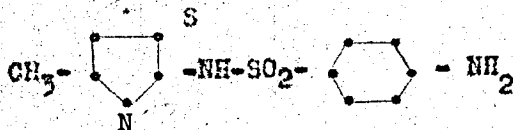
Das erste gemäß unserer Patentanmeldung D 80 491 dargestellte Sulfonamid ist das 2-Sulfanilamido-thiazol



das sich als eine der wertvollsten Bereicherungen des Arzneischatzes erwiesen hat, leider stellte sich bald heraus, daß wir in bezug auf dieses Produkt und seine Homologen nicht die Ersten waren: Die Ges. f. Chem. Industrie (Ciba) in Basel hatte bereits etwa 6 Monate früher diese Körperklasse zum Patent angemeldet. Die erschöpfende klinische Prüfung dieses Präparates hat ergeben, daß dieser Verbindung bei etwa gleicher Wirkung wie das Sulfapyridin den meisten Infektionen gegenüber eine weit bessere Verträglichkeit besitzt. So unangenehme und schwere Komplikationen wie nach Sulfapyridin sind bisher nie beobachtet worden.

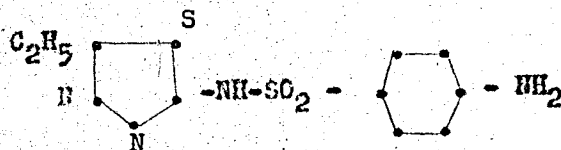
Das Sulfathiazol kam zuerst durch die Cibaunter der Bezeichnung Cibazol in den Handel; in Deutschland wird es auf Grund eines Lizenzvertrages von der I.G. unter dem Namen Eleudron hergestellt. In einigen außerdeutschen Ländern z.B. Ungarn ist auch noch das 4-Methyl-

derivat des Sulfthiazols als Ultra-septyl



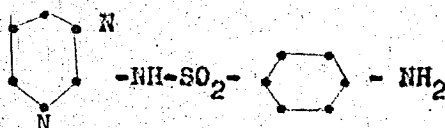
eingeführt worden, das bei starker chemotherapeutischer Wirkung aber auch zugleich gewisse Gefahren in bezug auf eine Schädigung des Nervensystems in sich zu bergen scheint, sodaß eine endgültige Brauchbarkeit noch nicht entschieden ist.

Glücklicherweise gelang es uns im weiteren Ausbau unserer Patentanmeldung, eine Klasse von Produkten zu finden, die mindestens die gleiche chemotherapeutische Wirkung wie das Sulfthiazol und seine Homologen besitzen, dabei aber den Vorteilen einer noch größeren Verträglichkeit haben. Es handelt sich hierbei um die Klasse der Sulfanilamido-thiadiazole, aus denen ich Ihnen im Formelbild das 2-Sulfanilamido-5-Ethylthiadiazol



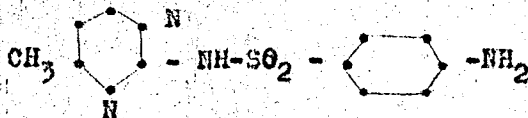
als das bisher beste Produkt dieser Art vorführen. Dieser Körper ist zugleich das erste von unseren Präparaten, das in den Handel gekommen ist und bereits in der Ärztenwelt eine sehr günstige Aufnahme gefunden hat. Auf Grund des mit der Firma Schering getroffenen Abkommens wird diese Verbindung als Globucid in den Handel gebracht. In Dänemark ist die entsprechende 5-Methylverbindung bereits unter dem Namen Lucosil eingeführt.

Ich muß hier einschalten, daß ohne Kenntnis unserer Arbeiten der hervorragende Kieler Dermatologe Vonkennel zeitlich nach uns diese und ähnliche Körper hergestellt und insbesondere auf ihre Wirkung gegen Gonorrhoe geprüft hat. Einen entscheidenden Schritt weiter hat uns dann der Ersatz des Pyridinringes durch das Ringsystem des Pyrimidins geführt. Die chemotherapeutische Prüfung zahlreicher Pyrimidin-Abkömmlinge hat ergeben, daß der wirksamste Körper zweifellos das 2-Sulfanilamido-pyrimidin, kurz Sulfapyrimidin oder Sulfadiazin genannt ist.



Wenig nach steht ihm in der Wirkung das

2-Sulfanilamido-4-methyl-pyrimidin



an welchem Körper wir zuerst die im Vergleich mit dem Sulfapyrimidin überragende Wirkung unserer neuen Produkte kennen lernten. Gegenüber dem Sulfapyrimidin hat dieser Körper den Vorteil einer bequemen Synthese; die Darstellung des 2-Aminopyrimidins, das als Zwischenprodukt bei der Herstellung des Sulfapyrimidins auftritt, scheint im großen noch Schwierigkeiten zu machen. Diese beiden Sulfapyrimidine scheinen nach allen bisher vorliegenden Mitteilungen tatsächlich sowohl in bezug auf chemotherapeutische Wirkung gerade den allerschwersten bakteriellen Infektionen, die wir kennen, gegenüber, wie auch in bezug auf eine besonders günstige Verträglichkeit das Optimum des bisher Bekannten darzustellen.

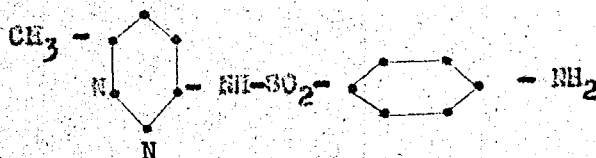
mi
Das Sulfapyridin - eventuell auch das 4-Methyl-derivat - sollen demnächst unter dem Namen Pyrimal von Schering als zweites unserer Produkte in den Handel gebracht werden, nachdem die nunmehr abgeschlossene gründliche klinische Prüfung solch glänzende Resultate ergeben hat.

Außer den bisher genannten Verbindungen haben wir nun in den letzten beiden Jahren noch eine große Anzahl weiterer heterocyclischer Sulfonamide dargestellt und zum größten Teil bereits pharmakologisch geprüft bzw. prüfen lassen. Mit einer vollständigen Aufzählung dieser Stoffe oder gar ihrer teilweise recht komplizierten und schwierigen Darstellungsmethoden will ich Sie hier nicht langweilen. In klinischer Prüfung sind diese neuen Stoffe noch nicht genommen worden, so daß man über ihren praktischen Wert noch nichts sagen kann.

Hierbei möchte ich ein Wort zur Bewertung der Tierversuche sagen. Vergleicht man beispielsweise das Standardpräparat Sulfapyridin mit Globucid und Pyrimal, so findet man bei der Heilung experimenteller Infektionen von Mäusen mit Streptokokken, Pneumokokken u.ä. nur eine geringe oder sogar keine Überlegenheit der neuen Mittel gegenüber Sulfapyridin. Dieses Versuchsergebnis beweist nur - was ich schon vorhin betonte - die hohe chemotherapeutische Wirkung des Sulfapyridins; es beweist aber nichts über die Überlegenheit oder Unterlegenheit dieser neuen Mittel beim Menschen gegenüber Sulfapyridin! Hier treten noch ganz andere Faktoren entscheidend in Erscheinung: Die Verträglichkeit der Präparate, ihre mehr oder weniger leichte Resorption oder Ausscheidung, ihre Neigung, störende oder gefährliche Nebenerscheinungen hervorzurufen usw.; alles Dinge, die im Tierversuch nur in untergeordnetem Maßstabe zu Tage treten, schon einfach aus dem Grunde, weil sich die Mäuse oder Meerschweinchen nicht beklagen

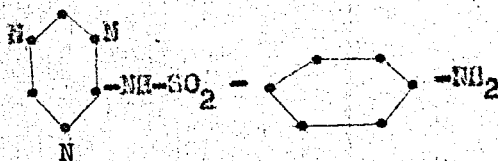
können, wenn ihnen schlecht ist, sie können sich nur hinlegen und sterben. Daß man nur recht grobe Wirkungen erfährt, ist klar. Unter den unllinget von uns dargestellten Präparaten befinden sich nun einige, die in Tierversuch dem Sulfapyridin gleichwertig erscheinen. Es bleibt abzuwarten, ob nicht eine klinische Überprüfung noch Vorteile in dieser oder jener Richtung gegenüber dem Bekannten aufzeigen wird. Zum Abschluß des chemischen Teils meiner Ausführungen möchte ich Ihnen noch die Formbilder zweier Verbindungen zeigen, von denen wir uns in dieser Hinsicht noch etwas versprechen:

1. Das 3-Sulfanilamido-6-methylpyridazin



Das Pyridazin ist ein sehr interessantes und bisher vergleichsweise zum Pyridin und Pyrimidin sehr wenig studiertes Ringystem. Im Gegensatz zum Pyridin enthält das Pyridazin 2 Stickstoffatome im Ring, die zum Unterschied von Pyrimidin nicht in 1.3 (meta)- sondern in 1.2 (ortho)-Stellung stehen. Im Tierversuch ist die Verbindung bisher insbesondere in bezug auf ihre Wirkung gegen Streptokokken-Infektionen günstig beurteilt worden.

2. Das 2-Sulfanilamido-1,3,5-triazin



Diese Verbindung, deren Darstellung allerdings bislang noch ausnehmend schwierig ist, erscheint besonders in-

teressant, wenn man sich vergegenwärtigt, welche außerordentliche Wirkungssteigerung der Übergang vom Sulfapyridin zum Sulfapyrimidin - also vom Heteroring mit einem N-Atom zum Heteroring mit zwei N-Atomen in meta-Stellung mit sich bringt; die Frage ist nun, was geschieht wenn ich noch ein drittes N-Atom ebenfalls in meta-Stellung in den Ring einführe?

Ich möchte anschließend an die chemische Betrachtung unseres Themas noch einige Worte über die Anwendung und Wirkung der Sulfonamide als Heilmittel bringen, ein Thema, das ja weit mehr als das bisher Gebrachte ein allgemeines Interesse für sich beanspruchen kann.

Eine bevorzugte Anwendungsweg der Sulfonamide ist die orale Darreichung. Nur in solchen Fällen wo sich das Einnehmen von Tabletten aus besonderen Gründen verbietet, greift man heute noch zur Injektion, beispielsweise bei gestörten Resorptionsverhältnissen im Magen-Darm-Trakt oder bei lebensbedrohlichen Zuständen, bei denen die schnelle Zuführung genügender Mengen des Sulfonamids im Vordergrund steht. Die Löslichkeit aller bisher besprochenen Sulfonamide - insbesondere der heterocyclischen Derivate - ist viel zu gering, um direkt die wässrigen Lösungen anwenden zu können. Man ist daher gezwungen, die gut wasserlöslichen Natriumsalze der Sulfonamide zu verwenden, die ihrerseits aber bei den früheren Präparaten den Nachteil haben, so stark alkalisch zu reagieren, daß ihre Anwendung zu Injektionszwecken nicht ohne weiteres ratsam ist. Es ist ein ganz besonderer Vorteil unserer neuen Präparate der Thiadiazol-Reihe - insbesondere des Globucids - fast neutral reagierende wässrige Lösungen der Natriumsalze zu liefern, die sich gerade für Injektionen besonders gut eignen. Auch in Form von Streichpuvern und Salben werden Sulfonamide für besondere Zwecke der örtlichen Behandlung angewandt.

Im Vergleich mit den meisten anderen als Arzneimittel verwendeten chemischen Stoffen - beispielsweise den Alkaloiden oder den Schlafmitteln - sind die zu einer erfolgreichen Behandlung notwendigen Mengen an Sulfonamiden verhältnismäßig hoch. Feste Zahlen lassen sich natürlich nicht angeben, doch kann man das Minimum etwa mit 6-7 g und das Maximum mit 40-50 g ansetzen, wohlge-merkt nicht etwa Einzel- oder Tagesdosen, sondern die für eine komplette Behandlung notwendige Menge. Es liegt aber in der Art der Wirkungsweise der Sulfonamide begründet, daß man stets danach strebt, die höchstmögliche Menge in der kürzesten Zeit zu applizieren, also den Organismus mit einem Schlage unter Sulfonamid zu setzen, die sogenannte Stoßtherapie anzuwenden.

Aus diesen Verhältnissen erklärt sich die besondere Bedeutung die die Ärztenwelt extrem gut verträglichen Sulfonamiden - wie sie unser Globucid und Pyrimal beispielsweise darstellen - beilegt, so daß hierfür sogar gelegentlich eine geringere chemotherapeutische Wirkung - wie beispielsweise bei dem Abucid - in Kauf genommen wird. Man darf eben nie vergessen, daß das Resultat Heilwirkung das Produkt der Faktoren antibakterielle Wirkung + Verträglichkeit für den Organismus - neben vielen anderen Faktoren natürlich - darstellt.

An den Anfang unserer Betrachtungen der klinischen Erfolge der Sulfonamid-Therapie möchte ich die Bekämpfung der Streptokokken und Staphylokokkeninfektionen setzen, das sind die Infektionen, die am häufigsten zu jenem Krankheitsbild führen, das volkstümlich kurz als Blutvergiftung bezeichnet wird. Eine schwere Streptokokkeninfektion, die bereits mit den ersten Protosilpräparaten erfolgreich bekämpft werden konnte, war das Erysipel oder Wundrose.

Namentlich bei Säuglingen betrug früher die Sterblichkeit an Erysipel bis zu 80%, die konnte durch die Sulfonamidtherapie entscheidend gesenkt werden.

Eine Krankheit mit früher fast immer tödlichem Verlauf ist die die Streptokokken-Meningitis (eitrige Gehirnhautentzündung), für die vor der Sulfonamid-Behandlung eine Sterblichkeit von 97-99% angegeben wurde! Hierbei hat die Sulfonamidtherapie, insbesondere mit dem schweren Geschütz der heterocyclischen Sulfonamide, einen ihrer schönsten Erfolge errungen, die Sterblichkeit konnte auf weniger als 20% herabgedrückt werden und sich vermutlich durch den Einsatz von Fyrimal noch weiter drücken lassen.

Schließlich muß man bei den Streptokokkeninfektionen noch des septischen Aborts und des Kindbettfiebers gedacht werden. Wenn auch seit Semmelweis die vorbeugende Antisepsis am Wochenbett die Sterblichkeit der Mütter gewaltig herabgesetzt hat, so standen die Ärzte diesen Infektionen, wenn sie erst einmal ausgebrochen waren, vor Beginn der Sulfonamidtherapie ziemlich hilflos gegenüber. Hier haben besonders die neuen hochwirksamen Sulfonamide wie Sulfapyridin, Cibazol, und namentlich Fyrimal gründlich Wandel geschaffen. Nach amtlichen Quellen betrug in Deutschland die Zahl der Todesfälle auf Grund von Infektionen die mit Geburt bzw. Fehlgeburt zusammenhängen, vor Einführung der Sulfonamide noch immer 3200 pro Jahr; ein Jahr später waren sie bereits auf 800 abgesunken.

Auf dem Gebiet der Staphylokokkeninfektionen möchte ich insbesondere die Furunkulose, die namentlich im Gesicht wie überhaupt am Kopf eine sehr ernst zu nehmende Krankheit ist, erwähnen, die durch Fyrimal geheilt oder doch wenigstens zu einem milderen und ungefährlicheren Verlauf abgeschwächt werden kann.

Die Beurteilung der Sulfonamide auf dem Gebiet der Wundinfektionen ist nicht einheitlich; neben Stimmen, die diese Behandlung als völlig nutzlos, ja schädlich ablehnen (Kirschner) findet man begeisterte Anhänger (Schreuss, Schlipfer). Wahrscheinlich hängt die unterschiedliche Beurteilung größtenteils damit zusammen, daß die verschiedenen Ärzte verschiedene Präparate in den Händen hatten, ohne sich über die mitunter eben ungeheure Differenz im Wert der einzelnen Mittel recht klar zu werden. Für viele Ärzte ist eben Sulfonamid gleich Sulfonamid; dabei kommen nach Ansicht von Prof. Schoeller, dem wissenschaftlichen Leiter der Schering A.G., die überlegenen Eigenschaften der "Könige" unter den Sulfonamiden ja gerade erst bei den allerschwersten Fällen wirklich zur Geltung. Während gegen leichte und auch mittelschwere Infektionen sich häufig zwischen den verschiedenen Präparaten kaum Unterschiede in der Heilwirkung zeigen, treten diese entscheidenden Differenzen erst bei den schwersten Erkrankungen in Erscheinung.

Das Thema der primären, wenn möglich vorbeugenden Behandlung der Wundinfektion spielt natürlich heute in Kriegzeiten eine ganz besondere Rolle. Es ist für uns besonders erfreulich, daß sich hier - soweit wie gesagt die Ärzte diese Behandlung anwenden - neben dem Cibasol unser Glabucid bereits bewährt hat. Die Anwendung geschieht meist in der Form, daß das Sulfonamid als Pulver möglichst bald nach erfolgter Verletzung bei der ersten Wundversorgung in und auf die Wunde gestreut wird.

Im Anschluß an die Wundinfektionen mit den normalen, sogenannten gerohen Erregern, den Streptokokken und Staphylokokken, möchte ich hier noch eine ganz besonders bösartige Gruppe von Wundinfektionen erwähnen, die auch

durch Keime hervorgerufen werden, die im Gegensatz zu den oben genannten nur in Abwesenheit von Luft bzw. Sauerstoff zu gedeihen vermögen und die man deshalb als Anaerobien zusammenfassend bezeichnet. Hierzu gehören in erster Linie die Erreger des im Kriege so gefürchteten Gasbrandes. Hier liegt eines der noch offenen Probleme der Chemotherapie der bakteriellen Infektionen, das ich Ihnen mit Absicht aufzeige, damit Sie nicht aus meinen Ausführungen den Eindruck gewinnen, es sei nun alles schon getan. Überzeugende Erfolge gegen Gasbrand hat noch niemand mit Sulfonamiden oder mit sonst einem chemischen Mittel erzielt, die einzige Rettung bleibt immer die rechtzeitige Radikaloperation der betroffenen Stelle, was meist gleichbedeutend mit Amputation ist. Die I.G. hat vor einem Jahr ein neues Sulfonamid speziell gegen Gasbrand herausgebracht, das Marfanil (früher auch Mosadin genannt)



dem eine spezifische Wirkung nachgerühmt wird. Das ärztliche Urteil über diesen Körper ist zumindest zurückhaltend. Es wird trotzdem an vielen Stellen angewendet unter dem Gesichtspunkt: Wenn es nichts nützt, so schadet es jedenfalls auch nichts, und bei Gasbrand muß man im Interesse des Verwundeten jede noch so kleine Chance wahrnehmen. Unter ähnlichen Gesichtspunkten wird auch von manchen Ärzten bei Gasbrand Sibasol und neuerdings von Schranz unser Globoid empfohlen.

Vom chemischen Standpunkt ist das Marfanil interessant, weil es im Gegensatz zu allen bisher betrachteten Produkten kein Derivat der Sulfanilsäure mehr ist; in para-Stellung ist eine Methylgruppe zwischen die Aminogruppe und den Benzolkern eingeschoben.

Die durch Pneumokokken hervorgerufene Lungenentzündung ist eine weitere Infektionskrankheit mit oft tödlichem Verlauf, gegen die man zuerst mit Sulfapyridin ein souveränes Mittel gefunden hat. Die modernen weniger giftigen Präparate Cibazol, Globucid und namentlich Pyrimal scheinen berufen zu sein, auch hier das Sulfapyridin abzulösen.

Ich möchte meine Betrachtung der wichtigsten Anwendungsgebiete des Sulfonamide abschließen mit der Besprechung derjenigen Krankheit, gegen die bisher die eindruckvollsten und nachhaltigsten Erfolge erzielt worden sind, so daß man erwarten kann, daß sie in absehbarer Zeit überhaupt zum Aussterben gebracht werden kann. Es handelt sich um die Gonorrhoe (Tripper), die zweitwichtigste Geschlechtskrankheit, deren Behandlung und namentlich endgültige und sichere Heilung bisher umständlich, mühevoll und für den Patienten schmerzhaft war. Hierin ist heute ein grundlegender Wandel geschaffen worden; durch die modernen heterocyclischen Sulfonamide gelingt die schlagartige Abheilung der Gonorrhoe durch eine ein- bis dreitägige Behandlung, die eigentlich nur in der Einnahme einer Reihe von Tabletten in bestimmten Zeitabständen besteht. Für diese Stoßtherapie sind in erster Linie unser Globucid und das Cibazol bzw. Blendron geeignet. Das Albucid hat ebenfalls in der Gonorrhoe-Bekämpfung seinen Platz behauptet; infolge seiner Harmlosigkeit war gerade dieses Präparat geeignet, zur vorhergehenden Behandlung ohne ständige ärztliche Kontrolle dem Laien in die Hand gedrückt zu werden. Man hat damit z.B. in Hamburg bei der Sanierung der Hafenprostitution bisher gute Erfahrungen gemacht.

Kürzlich hat ein bekannter Venerologe in München den durchaus ernst gemeinten Vorschlag gemacht, nach dem

Kriege die gesamte deutsche Bevölkerung innerhalb bestimmter Altersgrenzen schlingartig einer Sulfonamid-Stoß-Behandlung zu unterziehen und so auf einmal die Gonorrhoe auszurotten. An diesem etwas utopisch anmutenden Vorschlag sieht man aber immerhin, was den Sulfonamiden alles zugetraut wird!

Über den Mechanismus der Wirkung der Sulfonamide ist durch eine Anzahl jüngst veröffentlichter Arbeiten englischer Autoren und in Deutschland durch H. Kuhn und seine Schüler eine gewisse Klarheit geschaffen worden. Auch hier kam die entscheidende Einsicht in die Zusammenhänge über einen merkwürdigen Umweg zustande.

Es war seit langen aus der Industrie des Gärungsgewerbes bekannt, daß gewisse Hefenarten genau so Vitamine zu ihrem Gedeihen brauchen wie der Mensch. Die Erforschung dieser Wirkstoffe förderte die Erkenntnis zu Tage, daß einer von ihnen die dem Chemiker schon seit langen bekannte p-Aminobenzoesäure



ist. Eine eingehende Untersuchung zeigte bald, daß nicht nur Hefen, sondern auch fast alle anderen niederen Organismen, so auch die Bakterien, diese Verbindung zu ihrem Gedeihen brauchen. Teils sind sie in der Lage sie selbst herzustellen, teils sind sie auf Zufuhr von außen angewiesen. Auch höhere Organismen bis zu den Säugetieren brauchen wahrscheinlich p-Aminobenzoesäure.

Es zeigte sich nun überraschenderweise, daß die Wachstumswirkung der p-Aminobenzoesäure durch gleichzeitige Zugabe von Sulfanilsäure oder ihren Derivaten zu den Nährlösungen vollkommen aufgehoben, ja in ihr Gegenteil verkehrt wird. Die Sulfanilsäure



die sich formell von der Aminobenzoesäure nur durch den Ersatz der Carboxylgruppe durch die Sulfonamidgruppe unterscheidet, ist nun nichts anderes als die Stammabstammung der Sulfonamide!

Die Sulfanilsäure bzw. ihre Abkömmlinge wie die Sulfanilamide wirken als völlige Antagonisten der p-Aminobenzoesäure; es sind die ersten Antiwachststoffe oder, wenn man will, Antivitamine! Interessant ist, daß diese Wirkungen genau dem Massenwirkungsgesetz entsprechend umkehrbar sind: Man kann eine Bakterienkolonie, die mit etwas p-Aminobenzoesäure gut wächst, durch Sulfanilsäure in Wachstum heizen, dieses dann wieder durch Zugabe von mehr p-Aminobenzoesäure wieder in Gang bringen, abermals mit mehr Sulfanilsäure stillsetzen, wieder durch p-Aminobenzoesäure in Gang bringen u.s. fort.

Hieraus wird auch sofort die längst schon durch die Praxis erkannte Notwendigkeit klar, von Anfang der Behandlung gleich sehr hohe Dosen Sulfonamide zu geben, um nämlich eine so hohe Konzentration im Gewebe zu erreichen, daß der Austausch p-Aminobenzoesäure - Sulfanilsäure auf Grund des Massenwirkungsgesetzes stattfinden kann und die Bakterien gelähmt werden. Die eigentliche Vernichtung der so geschädigten Erreger besorgen dann die natürlichen Abwehrkräfte des Körpers.

Ein anschaulicher Vergleich für die Wirkung der Sulfonamide ist jene bekannte Vorrichtung, die man zur Sicherung von Schlössern in das Schlüsselloch hineinsteckt und die dann das Einstecken des richtigen Schlüssels verhindert. Der richtige Schlüssel ist die Aminobenzoesäure.

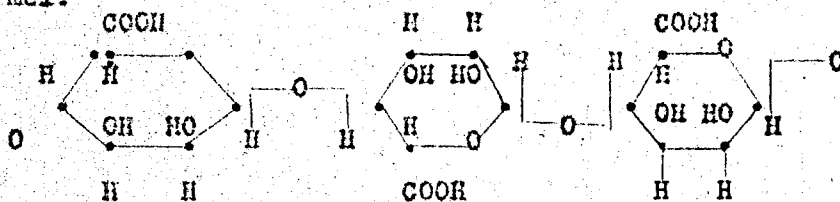
der Sperrschlüssel des Sulfonamid. So bestechend diese Theorie auf den ersten Blick erscheint, so soll doch nicht verschwiegen werden, daß sie manche wichtige Beobachtung nicht genügend zu erklären vermag. So z.B. ist hiernach nicht ohne weiteres einzusehen, wieso der gewaltige Unterschied in der Wirkung zwischen einzelnen Sulfonamiden, die ja alle Derivate der Sulfanilsäure sind, zustande kommt. Doch würde es hier zu weit führen, darauf noch näher einzugehen.

Meine Herren, ich habe mich in dem kurzen Zeitraum von einer Stunde bemüht, Ihnen einen Überblick über eines der interessantesten aber auch eines der schwierigsten Arbeitsgebiete moderner chemischer Forschung zu geben. Ich hoffe, es ist mir dabei gelungen, Ihnen zu zeigen, daß auch unser Konzern sich hier in ideeller wie in materieller Hinsicht erfolgreich betätigt hat.

Die chemische Verarbeitung von Algen
Referent Dr. Kühler - Eigenreferat

Von den zahlreichen Algenarten sind für die chemische Verarbeitung nur die Laminarien geeignet. Es kommen infrage: *Laminaria digitata*, *Laminaria saccharina*, *Laminaria hyperborea*. Diese Arten kommen in großen Mengen an felsigen ozeanischen Küsten vor, vor allem in Norwegen und Frankreich. Die Algen enthalten auf Trockensubstanz berechnet etwa 0,5% Jod, 20 - 30% Alginsäure, bis zu 15% Mannit und außer unlöslichen anorganischen und organischen Bestandteilen noch die hochpolymeren Kohlehydrate Laminarin und Fucollin. Für eine technische Verarbeitung kommen z.Zt. nur die Gewinnung von Jod und Alginsäure infrage. Die Zusammensetzung der Algen schwankt mit der Jahreszeit, die Ausbeute an Jod und Alginsäure ist im Frühjahr am höchsten.

Die Alginsäure ist eine Polymannuronsäure von der Formel:



In der Literatur werden für die Alginsäuren Molekulargewichte in der Größenordnung von 50 000 angegeben. Höchstwahrscheinlich hat aber die native Alginsäure eine sehr viel höhere Molekülgröße. Die Alginsäure ist als freie Säure unlöslich, ebenso sind die Salze mehrwertiger Metalle unlöslich. Die Alkalisalze sind wasserlöslich. Natriumalginat aus möglichst schonend hergestellter Alginsäure ergibt mit der 100- 200fachen

Wassermenge dicke gallertartige Pasten. Bei geringem Abbau der Alginsäure werden jedoch glatt fließende hoch viskose Lösungen erhalten. Ein Übergang der gallertartigen Pasten in fließende Lösungen findet auch bei Zusatz von Alkali statt.

Die Alginsäure kann den Algen durch Extraktion mit verdünnter Sodablösung und Ansäuerung des Extraktes gewonnen werden. Infolge der Schwierigkeiten der Filtration und der Notwendigkeit des Arbeitens mit sehr verdünnten Lösungen bietet die Herstellung großer Mengen reiner Alginsäure erhebliche technische Schwierigkeiten.

Die Jodgewinnung ist verhältnismäßig einfach. Durch Extraktion der Algen mit schwach angesäuertem Wasser gehen 90% des Jods in Form leicht löslicher Jodide in Lösung und kann durch Extraktion und Adsorption an aktiver Kohle gewonnen werden. Die Gewinnung der übrigen Algenbestandteile, insbesondere des Mannits, erscheint technisch nicht lohnend.

Da für die Verwendung von Alginaten als Klebstoffe die unlöslichen Bestandteile nicht schaden, ist folgendes vereinfachte Verfahren zur Aufarbeitung von Algen und zur Herstellung eines "Algenklebstoffes" ausgearbeitet worden.

Die Algen werden mit Wasser zur Gewinnung des Jodes extrahiert. Danach werden die feuchten gequollenen Algen mit einer geringen Menge Hypochloridlösung gebleicht mit Soda versetzt und gründlich verührt. Es entsteht eine dünne Paste, in der die unlöslichen Algenbestandteile äußerst fein verteilt sind. Durch Zugabe von Schwefelsäure wird die Alginsäure mit den unlöslichen

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

Bestandteilen ausgefällt, ausgewaschen, unter Zusatz von Alkohol mit Natronlauge neutralisiert und nach Abfiltrieren getrocknet. Es wird auf diese Weise ein hellgelb-braun gefärbtes Pulver erhalten, daß mit 50facher Wassermenge dünne kleisterartige Klebstoffe ergibt. Es ist vorgesehen, dieses Verfahren betriebsmäßig auszuüben.

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

Diskussion

Dr. Kling hebt hervor, daß die bisherigen Anwendungsversuche auf dem textilchemischen Gebiet sehr gute Resultate ergeben haben. Der Fortfall ungelöster Bestandteile macht sich angenehm bemerkbar. In weiteren Diskussionen werden noch verschiedene Gedanken zur technischen Aufarbeitung von Algen geäußert, wobei Dr. Kühler noch Versuche erwähnt, Algenmehl als solches der Verwertung zuzuführen.

Herstellung von Sulfonatpulvern unter besonderer
Berücksichtigung der dabei auftretenden Fettverluste
Referent Dr. Burgdorf - Eigenreferat

Bei der Herstellung von Sulfonatpulvern durch Zerstäubung handelt es sich darum, ein Pulver von einwandfreier Beschaffenheit bei möglichst geringen Substanz- und insbesondere Fettverlusten zu erreichen. Weiter werden hohe Leistung und wirtschaftliches Arbeiten der Zerstäubungsvorrichtungen gefordert.

Mit Rücksicht auf den Verwendungszweck der Produkte ist ein besonders hoher Sulfonierungsgrad nicht erforderlich. Bei der Zerstäubung in der Chemnitzer Krause-Anlage wird allerdings der Fettverlust durch die Menge der sulfonierten Anteile stark beeinflusst, was bei der Zerstäubung im Welterturm (Düsseldorf) weniger der Fall ist. Die Ursache hierfür ist darin zu sehen, daß in Chemnitz auf einen sehr geringen Wassergehalt (weniger als 1%) getrocknet wird, während in Düsseldorf Pulver mit einem Wassergehalt von 5% und darüber erzeugt werden. Das Heraustrocknen der letzten Wasseranteile bedingt höhere Verluste an unsulfonierten Anteilen. Die Beschaffenheit der Pulver kann auch bei einem Wassergehalt von 5% und darüber und bei relativ hohem Gehalt an Unsulfoniertem einwandfrei sein. Es ist noch ungeklärt, wie weit die Art des Ausgangsmaterials die Pulverqualität beeinflusst. In der Chemnitzer Anlage ließ sich bisher jedes Material zu einem einwandfreien Pulver verarbeiten, während dies in Düsseldorf nicht der Fall war.

Die Zerstäubungsverluste, die sich in Düsseldorf auf ca. 6% und in Chemnitz auf das Doppelte und mehr belaufen sind im Hinblick auf die großen Mengen, die verarbeitet werden, untragbar. Wenn auch bekannt ist, daß neben unsulfonierten bzw. unsulfonierbaren Anteilen auch Sulfonat und anorganische Salze flüchtig werden,

so sind doch weitere Untersuchungen über Art und Menge des mit der Abluft fortgetragenen Materials, sowie über seine Verwendbarkeit und die Möglichkeiten zu seiner Rückgewinnung erforderlich. Es ist weiter nötig, sich Klarheit zu verschaffen über die Möglichkeiten, die Zerstäubungsverluste durch die Anwendung einer abgeänderten Fahrweise oder Bauart der Türme einzuschränken.

Durch die Arbeiten in Chemnitz und in Düsseldorf darf es als endgültig bewiesen angesehen werden, daß die Sulfonierung primärer gesättigter Fettalkohole mit Schwefelsäure im diskontinuierlichen, wie im kontinuierlichen Verfahren ausreichend hohe Sulfonierungsgrade ergibt, wobei allerdings die Einschränkung gilt, daß für Chemnitz mit Rücksicht auf die Zerstäubung im Krauserturm ein hoher Sulfonierungsgrad erwünscht wäre (siehe oben). Gleichwohl sind noch verschiedene Fragen bezüglich der zweckmäßigsten Vorrichtung und des zweckmäßigsten Verfahrens bei der kontinuierlichen Sulfonierung mit Schwefelsäure offen. So ist beispielsweise ernstlich zu erwägen, die Neutralisation diskontinuierlich vorzunehmen und zwar in den für die Zerstäubungsanlagen bisher als unbedingt notwendig erachteten Zulaufgefäßen.

Weitere Probleme der Sulfonierung, die noch nicht befriedigend gelöst sind, sind die Sulfonierung sekundärer Alkohole und die von Olefinen mit Schwefelsäure. Auch die kontinuierliche Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure, die bereits in Hadleben bearbeitet worden ist, bedarf noch weiterer Bearbeitung. In diesem Zusammenhang ist auch immer wieder die Frage der Weiterverwendung des anfallenden Chlorwasserstoffes bzw. seiner Rückführung in den Fabrikationsprozeß von Interesse. In dieser Angelegenheit ist schon eine Reihe von Vorschlägen ergangen und sind Vorarbeiten geleistet worden, ohne daß deren Verwirklichung bisher möglich gewesen wäre.

Herr Dr. Blaser schlägt vor, eine "Sulfonierungskommission" ins Leben zu rufen, die unter Leitung von Dr. Burgdorf laufend die Fragen der Sulfonierung und der Herstellung von Sulfonatpulvern bearbeiten soll. Aufgabe der Kommission soll es sein, die Sammlung und Sichtung des bisher vorliegenden Erfahrungsmaterials, sowie die Aufstellung von Versuchsprogrammen zur Gewinnung weiterer Beiträge zu den Fragen der Pulverqualität, der vorteilhaftesten Art der Sulfonierung, der Fettalkoholverluste, der Art dieser Verluste vorzunehmen und Vorschläge zur Verbesserung der Verfahren, insbesondere zur Herabsetzung der Zerstäubungsverluste, zu machen.

Der Vorschlag von Dr. Blaser wird gutgeheißen und Dr. Burgdorf mit der Leitung dieser Kommission beauftragt.

Diskussion

Dr. Bertach betonte die Wichtigkeit von Arbeiten um den Versprühverlust bei der Herstellung von Sulfonatpulvern auf ein erträgliches Maß herabzudrücken. In Übereinstimmung mit dem Düsseldorfer Vorschlag soll eine kleine Kommission unter der Führung von Dr. Burgdorf gebildet werden, die dieses Thema zur besonderen Aufgabe hat, sich daneben aber auch mit den Methoden der Sulfonierung befassen soll. Insbesondere sollte die Abstimmung über eine Apparatur für die kontinuierliche Sulfonierung weiter gefördert werden. Dr. Blaser erwähnt den Neubau der kontinuierlichen Sulfonierungsanlage nach dem Scheibenprinzip in Düsseldorf. Die technischen Aussichten der Olefinsulfonate beurteilt Dr. Blaser als nicht hoch, weil bei einem Olefingehalt von 40% und einem Sulfonierungsgrad von 70 immer noch das technisch ungelöste Problem der befriedigenden Abtrennung der 70% betragenden Kohlenwasserstoffe besteht. Auch die Pulvereigenschaften der Olefinsulfonate sind derart, daß Nachrichten, nach denen z.B. Rheinpreussen Olefinsulfonate herstellen will, nicht allzu ernsthaft genommen werden sollten, obgleich die Patentlage auf diesem Gebiet Außenseitern die Herstellung möglich macht.

Die nächste Beiratssitzung soll Donnerstag, den 25.3.43 in Chemnitz stattfinden.