

576

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
Herren: Dir. Feldrappe
Dr. Kling
Dr. Burgdorf

4. Exemplar

Firma DEHYDAG
Herren: Dir. Dr. Hentrich
Dir. Dr. Jung
Dr. Lüttger

Wissenschaftlicher Beirat
Bericht Nr. 14

Sitzung am 17. September 1943 in Chemnitz
Anwesende Herren:

DR. RICHTER
DR. HUGO HENKEL
DR. JOST HENKEL
DIR. DR. BERTSCH
DIR. FUNCK
DIR. PFAFF
DIR. DR. HENTRICH
DIR. DR. JUNG
DIR. FELDRAPPE
DR. BLASER
DR. RAECKE
DR. MANNES

DR. SINNER
DR. KLING
DR. BURGDORF
DR. GÜNDEL
DR. GRUNDMANN
DR. KIRSTAHLER
DR. KAISER
DR. SCHIRM
DR. BÖHNING
DIPL. ING ERBEN
DR. PRÜCKNER
DR. SCHMIDT

507

Tagesordnung

- 1.) Zwischenprodukte für vollsynthetische Fasern (Furon-faser Phrix) aus Furfurol
Anhang: Neue vollsynthetische Fasern aus Glykol-kohlensäureestern und Diaminen
Berichterstatter: Dr. Kirstahler und Dr. Kaiser
- 2.) Über ein neues technisches Verfahren zur Herstellung von Saccharin
Berichterstatter: Dr. Schirm
- 3.) Stand der Arbeiten des Forschungslaboratoriums über Läusebekämpfungsmittel
Berichterstatter: Dr. Grundmann
- 4.) Arbeiten der Abteilung 51 Düsseldorf
Berichterstatter: Dr. Blaser
- 5.) Derzeitiger Stand der Arbeiten der Abteilung 51 über die Gewinnung der Nebenprodukte der Paraffin-oxydation
Berichterstatter: Dr. Mannes
- 6.) Herstellung von Waschmitteln auf Basis Fettsäure und Furfurol
Berichterstatter: Dr. Burgdorf
- 7.) Neue Alkohol- und Aminkomponenten für Weichmacher
Berichterstatter: Dr. Gündel

Zwischenprodukte für vollsynthetische Fasern
(Furonfaser Phrix) aus Furfurol.

I. Referent Dr. Kaiser - Eigenreferat

II. Referent Dr. Kirstahler - Eigenreferat

I

Im November 1942 hat Dr. Kirstahler vor Ihnen "über vollsynthetische Fasern unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten des Forschungslaboratoriums und der Dehydag" gesprochen. Inzwischen sind diese Arbeiten fortgesetzt worden, insbesondere sind auf Veranlassung von Dr. Henrich von Dr. Kirstahler und von mir zwei Wege ausgearbeitet worden, um - vom Furfurol ausgehend - Zwischenprodukte für die Synthese solcher Fasern zu gewinnen. Daß wir dabei gerade Furfurol als Ausgangsstoff gewählt haben, hat verschiedene Gründe. Vor allem kann Furfurol innerhalb der Zellstoffbetriebe selbst als Nebenprodukt gewonnen werden; so wird die Phrix demnächst 3 Monatstonnen davon bei der Vorhydrolyse von Stroh erhalten. Außerdem sind bei der Dehydag von Dr. Rittmeister wichtige Vorarbeiten in dieser Hinsicht geleistet worden: bei der katalytischen Hydrierung des Furfurols entsteht, wie Ihnen bekannt ist, neben dem Lösungsmittel F 4, d.h. dem Tetrahydrofurylalkohol das Pentamethylenglykol-1,5, welches den Ausgangsstoff für den von Dr. Kirstahler beschrittenen Weg darstellt. Für meine Arbeiten, über die ich Ihnen jetzt berichten will, bildet dagegen das Furfurol selbst den Rohstoff.

Markwald hat 1887 gefunden, daß die Furfurakrylsäure, welche aus Furfurol durch Umsetzung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht, beim Behandeln mit Chlor-

wasserstoff und Alkohol nicht den Alkylester liefert, sondern eine sehr interessante Umlagerung erleidet: es entsteht der Diäthylester der δ -Ketopimelinsäure. Dabei wird das bei der Veresterung entstehende Wasser (2 Mol) in das Molekül eingebaut. Es war zu erwarten, daß aus diesem Ester bei der Hochdruckhydrierung mit Kupferkatalysatoren Heptamethylenglykol-1,7 entsteht und daß bei der Hydrierung mit Ni-Katalysatoren sich die Ketosäure zunächst in die entsprechende Oxysäure und diese dann in die Pimelinsäure werde überführen lassen. Sowohl die Pimelinsäure als auch das Heptamethylenglykol sind aber wichtige Zwischenprodukte für die Fabrikation vollsynthetischer Fasern; die Säure ist um eine CH_2 -Gruppe größer als die Adipinsäure und kann daher wie diese mit Polymethylenaminen kondensiert werden. Und wie aus Adipinsäure das Hexamethyldiamin hergestellt werden kann, so kann aus der Pimelinsäure das Heptamethyldiamin gewonnen werden.

Das Glykol aber kann als Ausgangsstoff für die von Dr. Kirstahler ausgearbeitete Synthese der Polyurethane dienen. Leider stellte es sich bald heraus, daß die Hydrierung der δ -Ketopimelinsäure völlig anders verläuft.

Bei der Hochdruckhydrierung entsteht nämlich das Glykol nur mit ca 10% Ausbeute, das Hauptprodukt ist der Tetrahydrofurylpropylalkohol. Unterwirft man diesen Alkohol selbst der Hochdruckhydrierung, so gehen wieder etwa 10% n-Heptamethylenglykol-1,7 über. Steigert man beim Hydrieren die Temperatur über 300° hinaus, um die Öffnung des gebildeten Ringes zu erzwingen, so entstehen Kohlenwasserstoffe. Zu diesen drei Stufen soll das Folgende bemerkt werden.

~~461~~

Was die Hydrierung in Gegenwart von Ni-Katalysatoren angeht so wird, wie erwartet, zunächst der Dialkylester der Ketopimelinsäure zum Dialkylester der Oxypimelinsäure reduziert, dieser spaltet aber sofort 1 Mol Alkohol ab und zwar schon bei 120° und bildet den Monoalkylester der Butyrolactonpropionsäure. Der Lactonring in demselben ist aber so beständig, daß es nicht gelingt, durch Hydrierung seine Aufspaltung zu erzwingen. Übrigens ist die Hydrierung von Ketopimelinsäure mehrfach in Schrifttum beschrieben worden - neuerdings noch von Tschitschibabine -, keinem der Autoren ist es aber gelungen, Ketopimelinsäure zur Pimelinsäure zu hydrieren. Es ist mir nun gelungen, katalytisch γ -Ketopimelinsäure zu Pimelinsäure zu reduzieren, indem ich weder den Ester noch die freie Säure, sondern das Natronsalz in wässriger Lösung der Hydrierung unterwarf. Das dabei in der ersten Stufe entstehende Natronsalz der Oxypimelinsäure kann als Natronsalz kein Lacton bilden; wird die Hydrierungstemperatur dann auf etwa 270° gesteigert, so wird die sekundäre Hydroxylgruppe abgespalten und die dabei entstandene Doppelbindung hydriert. Es gelingt nach dieser Methode leicht, aus γ -Ketopimelinsäuredibutylester Pimelinsäure mit 70-80% Ausbeute herzustellen.

Diese neue, zum Patent angemeldete Hydrierungsmethode ermöglicht es uns, vom Furfurol ausgehend Pimelinsäure herzustellen. Das Verfahren gliedert sich in drei Teile und zwar

- 1.) in die Herstellung von Furfurakrylsäure
- 2.) in die Überführung derselben in γ -Ketopimelinsäuredibutylester und
- 3.) in dessen Verseifung und in die Hydrierung des Natronsalzes.

Zu diesen drei Stufen soll das Folgende bemerkt werden.

1.) Die Kondensation von Furfurol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid verläuft mit 70-80 % Ausbeute. Es ist notwendig, möglichst frisch destilliertes Furfurol zu verwenden. Das Na-acetat muß wirklich wasserfrei sein und das Anhydrid muß praktisch frei von Essigsäure sein. Der Verbrauch an den beiden Reagenzien ist ziemlich hoch, auf 96 Teile Furfurol, welche 100-110 Teile Furfurakrylsäure liefern, werden 130 Teile Natriumacetat und 195 Teile Essigsäureanhydrid benötigt. Das Natriumacetat läßt sich allerdings zu ca 90% wieder gewinnen.

Das Essigsäureanhydrid muß von der entstandenen Essigsäure durch Kolonnendestillation getrennt werden.

Da dieser hohe Verbrauch von Essigsäureanhydrid nicht sehr befriedigt, wurde auch versucht, die Furfurakrylsäure nach Claisen durch Kondensation von Essigester mit Furfurol in Gegenwart von Natriumäthylat herzustellen, wobei natürlich der Furfurakrylsäureäthylester entsteht. Claisen selbst hat dabei eine Ausbeute von 40% erhalten, ich bin über 55% bis jetzt nicht hinausgekommen. Nach Hinz soll diese Kondensation allerdings mit 80% verlaufen.

Auf Veranlassung von Dr. Henrich hat Dr. John ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Furfurakrylsäure bearbeitet, das darin besteht, dass Furfurylidenaceton, welches nach Hinz mit ca 80% Ausbeute aus Furfurol und viel Aceton hergestellt werden kann, mittels Bleichlauge zu Furfurakrylsäure oxydiert wird. Die Herstellung des Furfurylidenacetons ist bei der Nachbearbeitung der Hinz'schen Vorschrift allerdings nur mit 67% Ausbeute verlaufen, die Oxydation von Furfurakrylsäure ging mit 65%.

Abgesehen von der Ausbeute, hat das Verfahren den Nachteil, daß sehr große Mengen Bleichlauge verbraucht werden.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, hat dieser 1. Teil des Verfahrens noch Schönheitsfehler, die wir durch intensive Bearbeitung zu beheben trachten.

2.) Was den 2. Teil - nämlich die Herstellung des δ -Ketopimelinsäureesters angeht, so liegen hier die Verhältnisse wesentlich ungünstiger, wir haben die Ausbeute, die beim Diäthylester nach Marckwald ca 55% betrug, dadurch auf 80% mehr gesteigert, daß wir nicht Äthyl- sondern Butylalkohol benutzten. Auf 138 Teile Furfurakrylsäure verwenden wir 444 Teile Butanol, von welchen 33% für die Veresterung verbraucht werden, der Rest wird durch Abdestillieren in schwachem Vakuum zurückgewonnen. Den Chlorwasserstoffverbrauch, der nach Markwalds Vorschrift enorm ist, konnte auf 40 Gew. Teile (auf 138 Teile Furfurakrylsäure) gesenkt werden; da es auch gelungen ist, die Bildung von Butylchlorid ganz oder fast ganz zu vermeiden, so kann der Chlorwasserstoff zum großen Teil, in dem abdestillierten Butanol gelöst, wiedergewonnen werden.

3.) Zum 3. Teil des Verfahrens ist zu bemerken: Der δ -Ketopimelinsäuredibutylester wird mit 5% weniger als der berechneten Menge 10 oder 20%iger Natronlauge bei 120° unter Druck verseift und dann das entstandene Butanol möglichst vollständig durch Abdestillieren entfernt. Zu der wässrigen Lösung wird der Katalysator und zwar NiKiKa zugesetzt und die Temperatur innerhalb einer halben Stunde auf 270° gebracht. Ein einstündiges Fahren bei dieser Temperatur genügt zur Durchführung der Hydrierung. Die Menge des Katalysators beträgt 3,5% des Esters, eine Wiederverwendung desselben unter Zusatz von etwas frischem Katalysator ist möglich, meist ist dann die Ausbeute einige Prozent geringer.

Nach Entfernung des Katalysators wird aus der konzentrisch wässrigen Lösung die Pimelinsäure mit roher Salzsäure abgeschieden. Die Ausbeute schwankt zwischen 70-80% der Theorie. Das so gewonnene Produkt enthält ca 3% Kochsalz das - wenn es für die Kondensation mit Polymethyldiamin notwendig sein sollte - durch Filtrieren der Schmelze entfernt werden kann.

Zur Ausbeute für den ganzen Weg sei gesagt: um 1 kg Pimelinsäure herzustellen, muß man z.Zt. noch von 1,16 kg Furfurol ausgehen.

Von der Pimelinsäure ausgehend ergeben sich verschiedene Möglichkeiten für die Herstellung vollsynthetischer Fasern. Bringt man diese Dicarbonsäure mit Hexamethyldiamin zur Umsetzung, so erhält man ein Produkt, das zur Hälfte aus Furfurol und zur Hälfte aus Phenol bzw. Benzol hergestellt worden ist. Will man aber nur Furfurol als Ausgangsstoff benutzen, so könnte man aus der Pimelinsäure ebenso das Heptamethyldiamin bereiten, wie man aus Adipinsäure das Hexamethyldiamin macht. Dr. Stickdorn hat die Bearbeitung dieses Prozesses übernommen.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung vollsynthetischer Fasern besteht in der Cyclisierung der Adipinsäure zu Cyclohexanon, aus dem dann das Caprolaktam nach den bekannten und von der Dehydag schon in größerem Maßstab bearbeiteten Methodengewonnen werden kann. Die Cyclisierung der Pimelinsäure ist aber rein stöchiometrisch sehr ungünstig, denn 160 G.T. Säure könnten bei 100%iger Umsetzung nur 98 G.T. Cyclohexanon liefern. Einige Versuche haben nur eine ca 50%ige Ausbeute erreicht, allerdings ist das Produkt 97-98%ig.

Die ersten beiden Zwischenstufen wurden von Dr. Rittmeister, die Überführung des 1,5-Pentandiols in das Pimelinsäurenitril von mir und die Hydrierung desselben von Dr. Stickdorn bearbeitet.

Die erste Zwischenstufe des Gesamtprozesses stellt der Tetrahydrofurfurylalkohol dar, der bereits seit mehreren Jahren von der Dehydag in technischem Maßstabe dargestellt wird. Die vorhandene Anlage gestattet eine Produktion von 10 Motos. Sein Hauptverwendungszweck liegt bis jetzt auf dem Gebiete der Weichmacher.

Die Hydrierung des Furfurols erfolgt kontinuierlich in der Dampfphase bei 140° und einem Druck von 200 Atü in Gegenwart eines stückigen Ni-Cr-Katalysators. Der Tetrahydrofurfurylalkohol fällt dabei in einer Ausbeute von 95% d.Th. an, nebenbei treten etwa 3% Pentandiole auf.

Für die hydrierende Aufspaltung des heterocyclischen 5-Rings zum aliphatischen Diol mit 5 Kohlenstoffatomen liegen bisher keine technischen Erfahrungen vor. Die Hydrierung im Laboratoriumsmaßstab wurde in zahlreichen Versuchen sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt.

Beim kontinuierlichen Verfahren wird der Tetrahydrofurfuryl-Alkohol in Dampfform bei 350° über einem stückigen Cu-Zn-Kontakt geleitet. Der Umsatz schwankt hierbei zwischen 20% und 35% bei einmaligem Durchgang durch die Apparatur.

Gegenüber dem kontinuierlichen Verfahren liefert die diskontinuierliche Hydrierung im rotierenden Autoklaven bei $200-210^{\circ}$ und einem Wasserstoffdruck von 200-300 Atü höher

Diolausbeuten. Dem Vorteil der besseren Ausbeute steht als wesentlicher Nachteil die erheblich längere Reaktionszeit, welche mehrere Stunden beträgt, gegenüber.

Nach beiden Methoden entstehen 1,5-Pentandiol und 1,2-Pentandiol im Verhältnis von etwa 3:1 bis 4:1. Das Gemisch, das außerdem noch unveränderten Tetrahydrofurfurylalkohol neben geringen Mengen von einwertigen Alkoholen, wie Amyl- und Butylalkohol enthält, wird durch fraktionierte Destillation getrennt. Die Maximalausbeute an 1,5-Pentandiol beträgt nach bisherigen Ergebnissen 50% d.Th. Bei der geplanten technischen Gestaltung des Prozesses wäre die kontinuierliche Pentandiolherstellung vorzuziehen. Der augenblickliche Stand der diesbezüglichen Versuche läßt aber noch nicht erkennen, ob hierbei wesentlich bessere, d.h. technisch brauchbare Ausbeuten erzielt werden können. Das nebenbei anfallende 1,2-Pentamethylenglykol könnte zur Herstellung von Weichmachern ohne weiteres Verwendung finden.

In anbetracht der geschilderten Schwierigkeiten bei der katalytischen Hydrierung des heterocyclischen 5-Rings führe ich z.Zt. Versuche zur Herstellung des Pentandiols aus F_4 auf chemischem Wege durch.

;5-Dichlorpentan.

Die Überführung des 1,5-Pentandiols in das 1,5-Dichlorpentan gelingt am besten mittels Thionylchlorid, nämlich in einer Ausbeute von 92-95% d.Th. Trotz dieser ausgezeichneten Ausbeute kommt dieser Weg technisch für uns nicht in Betracht; denn das Thionylchlorid stellt einen ziemlich teuren Rohstoff dar, der außerdem in den notwendigen Mengen kaum zu beschaffen wäre. Die Verwendung von Thionylchlorid käme nur dann in Frage, wenn es im eigenen Werk z.B. aus SO_2 und Phosgen hergestellt und im Kreisprozess aus dem bei der Dichloridherstellung anfallenden SO_2 regeneriert würde. Da hierzu die Voraussetzungen feh-

len, verwendeten wir in weiteren Versuchen das billigste Ausgangsmaterial, nämlich den Chlorwasserstoff und seine wässrige Lösung, die Salzsäure. Bekanntlich lassen sich die Fettalkohole in Gegenwart von $ZnCl_2$ als Katalysator mittels Chlorwasserstoff in guter Ausbeute in die entsprechenden Alkylchloride überführen.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Pentandiol unter Erwärmen auf $90-110^{\circ}$ erhält man aber - und zwar auch bei Mitverwendung von Katalysatoren wie Schwefelsäure oder $ZnCl_2$ - stets nur Gemische von Chlorpentanol und Dichlorpentan.

Durch die Anreicherung des Reaktionsgemisches an Alkylchloriden wird die Löslichkeit des Chlorwasserstoffes offenbar so weit herabgesetzt, daß die Konzentration zur weitgehenden Veresterung nicht mehr ausreicht. Ein nicht unbeträchtlicher Teil des Pentandiols geht außerdem der Veresterung verloren durch die Bildung des cyclischen Pentamethylenoxyds. Die Ausbeute an Dichlorprodukt beträgt günstigenfalls 35% d.Th. Wesentlich günstigere Ergebnisse erzielten wir durch Einwirkung von conc. HCl aus 1,5-Pentandiol.

Erhitzt man die Lösung des Diols in der 4-5 fachen Menge conc. HCl, etwa 5 Std. auf $90-100^{\circ}$, so scheidet sich das Rohchlorid auf der nunmehr verdünnten HCl ab. Die Salzsäureunterlage enthält aber noch unverändertes Pentandiol, das durch Einleiten von Chlorwasserstoff und weiteres mehrstündiges Erhitzen in Dichlorid übergeführt werden muß.

Dieses langwierige Verfahren liefert eine Gesamtausbeute von 62-65% d.Th. an destilliertem Dichlorpentan.

In dem Bestreben die Ausbeute zu steigern, führte ich weitere Versuche in einem emaillierten Autoklaven bei 150 -170 unter einem Druck von etwa 10 Atü durch. Das Diol wurde im Vergleich zur drucklosen Arbeitsweise nur noch in der 2,5-3,3 fachen Gewichtsmenge conc. HCl gelöst, was etwa demselben Molverhältnis von Diol zu HCl entspricht. Nach 5-stündigem Erhitzen auf 170° wurden die beiden Schichten getrennt und das Rohchlorid nach Neutralwaschen mit Kochsalzlösung destilliert. Das Verfahren ergab bei einem Einsatz von 2,5 Mol HCl pro Mol Diol eine Ausbeute von 73% d.Th. und bei Anwendung von 3,3 Mol HCl sogar 78% d.Th. an destilliertem Dichlorpentan.

Gegenüber dem drucklosen Verfahren konnte also die Reaktionszeit erheblich abgekürzt und trotz geringeren HCl-Einsatzes die Ausbeute an Dichlorprodukt beträchtlich verbessert werden.

Das Reaktionsgemisch setzt sich etwa wie folgt zusammen:

8-10 % Pentamethylenoxyd
84 % Dichlorpentan
ca 3 % Chlorpentanol
3% Destillationsrückstand

Das als Nebenprodukt anfallende Pentamethylenoxyd läßt sich in Analogie zum Tetramethylenoxyd sicherlich mittels HCl in Dichlorpentan und Dichlordipentyläther aufspalten. Die Reaktion erfordert aber höheren Druck, mußte also in einer besonderen Apparatur vorgenommen werden. Aus diesem Grunde dürfte es zweckmäßiger sein, es als Lösungsmittel in den Handel zu bringen.

Pimelinsäuredinitril.

Die Umsetzung von Alkylchloriden mit Alkalicyaniden verläuft in alkoholisch-wässrigem Medium beim Kochen unter Rückfl. im allgemeinen sehr langsam.

Mit Rücksicht auf eine technische Darstellung des Pimelinsäurenitrils wurde deshalb die drucklose Umsetzung des Dichlorpentans mit Natriumcyanid in wässrig-alkoholischem Medium nicht weiter verfolgt, nachdem festgestellt war, daß diese mit 70% Ausbeute verlaufende Reaktion etwa 30 Std. dauert.

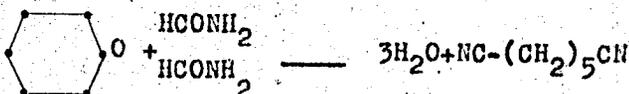
Zur Vermeidung von zusätzlichen Komplikationen in der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, wie sie z.B. durch die Trennung von Alkohol-Wassergemischen gegeben sind, haben wir die Umsetzung im Autoklaven ohne Zugabe von Katalysatoren in Gegenwart wasserfreier Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel durchgeführt. Am besten bewährt sich Methanol und der Tetrahydrofurfurylalkohol, da sie im Gegensatz zu Butanol oder den Vorlaufalkoholen C₄₆ und C₇₉ ein ausreichendes Lösungsvermögen für das Natriumcyanid besitzen. Das Gemisch aus 4,5 Mol NaCN, 2 Mol Dichlorpentan und 600 g Methanol oder Tetrahydrofurfurylalkohol wurde im 2 Liter-Rührautoklaven 5 Std. auf 190-200° erhitzt. Nach Absaugen vom NaCl wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Die Ausbeute an Pimelinsäuredinitril betrug bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel 74-80% d.Th., bei Verwendung von Tetrahydrofurfurylalkohol dagegen nur 70-72% d. Th.

Die Umsetzung in Gegenwart von Methanol ergibt zwar höhere Ausbeuten, erfordert aber Autoklaven, welche gegenüber der Verwendung von Tetrahydrofurfurylalkohol den 10-fachen Betriebsdruck, nämlich 40 Atü, gewährleisten müssen.

In dem Bestreben, das Verfahren möglichst zu vereinfachen, sind Versuche zur katalytischen Darstellung des Pimelinsäuredinitrils geplant.

Hierbei soll entweder das Pentandiol oder das Pentamethylenoxyd mit Blausäure oder dem analog reagierenden Formamid umgesetzt werden. Als Reaktionsprodukt könnte entwe-

der das Pimelinsäurediamid oder direkt das Pimelinsäuredinitril auftreten.

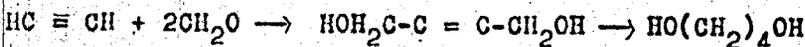


Heptamethylendiamin.

Die Hydrierung des Pimelinsäuredinitrils wird diskontinuierlich in flüssiger Phase in Gegenwart von Ammoniak bei 140° und einem Wasserstoffdruck von 200-300 Atm durchgeführt. Bei Verwendung eines Co-Cr-Katalysators werden 80-85% d.Th. an Heptamethylendiamin erhalten.

Die Synthese des Pimelinsäuredinitrils und Heptamethylendiamins auf dem Wege über das Pentandiol ist vor allem deswegen wichtig, weil dadurch die Darstellung des Diamins unabhängig von derjenigen der Pimelinsäure wird.

Aus demselben Grunde stellt auch die I.G. Farbenindustrie ihr Hexamethylendiamin aus dem für sie aus Acetylen leicht zugänglichen 1,4-Butylenglykol über 1,4-Dichlorbutan und Adipinsäuredinitril dar.



Die Ausbeute an Heptamethylendiamin beträgt bis jetzt 30% des eingesetzten Furfurols. Wir sind uns bewußt, daß das Verfahren in seiner jetzigen Form noch verschiedene Mängel aufweist, vor allem was die Ausbeute an 1,5-Pentandiol betrifft. Es wird deshalb versucht, dieselbe soweit wie möglich zu steigern.

472

Polymide.

Zum Schluß noch ein Wort über die in Frage kommenden Polyamidkombinationen. Ziehen wir also sowohl die aus Furfurol erhältlichen Verbindungen Heptamethyldiamin und Pimelinsäure, als auch die aus Phenol gewinnbaren Stoffe, nämlich das Hexamethyldiamin und Adipinsäure in Betracht, so sind außer der Nylonfaser folgende 3 Kombinationen möglich

- 1.) Heptamethyldiamin-Pimelinsäure (F.208-209°)
- 2.) Heptamethyldiamin-Adipinsäure (F.209-211°)
- 3.) Hexamethyldiamin-Pimelinsäure (F.223-224°)

Der Polyamidtyp 1.) ist zu 100% aus Furfurol aufgebaut
 " " 2.) zu 47% aus Furfurol u.zu 53% aus Phenol
 " " 3.) zu 58% aus Furfurol u.zu 42% aus Phenol

Die Schmelzpunkte der beiden mit Heptamethyldiamin hergestellten Polyamide liegen sehr nahe zusammen. Das Polyamid aus Hexamethyldiamin und Pimelinsäure schmilzt bei 223-224°, also etwas höher, als die von der Phrix versuchstechnisch hergestellte Caprollactamfaser vom F. 215°.

Von der Dehydag werden z.Zt. je 50 kg Heptamethyldiamin und Pimelinsäure für die Phrix hergestellt, damit diese drei Polyamide fasertechnisch näher geprüft werden können.

Neue vollsynthetische Fasern aus Glykol-kohlen-
säureestern und Diaminen

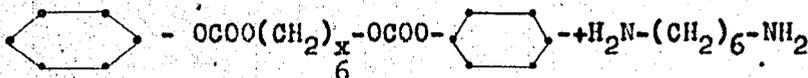
Referent Dr. Kirstahler - Eigenreferat

Neben den Superpolyamiden stellen die Superpolyurethane zweifellos die wichtigsten Ausgangsstoffe zur Herstellung vollsynthetischer Fasern dar.

Der bekannteste Vertreter dieser Körperklasse ist das von der I.G.-Farbenindustrie aus Hexamethylendiisocyanat und 1,4-Butylenglykol durch reine Additionspolymerisation gewonnene Perlon U.

Wie ich bereits bei meinem ersten Referat über vollsynthetische Fasern im November vorigen Jahres kurz schilderte, befassen wir uns eingehend mit der Chemie der Polyurethane.

Wir versuchten einen anderen unabhängigen Weg zur Polyurethanbildung, nämlich durch Umsetzung des Diamins mit dem Dichlorkohlensäureester bzw. dem daraus leicht zugänglichen Diphenyldikohlensäureester der Glykolkomponente. Diese Reaktion, welche wir am Beispiel des



Hexamethylen-Dikohlensäurediphenylesters und Hexamethylen-diamins näher studierten, verläuft unter Phenolabspaltung. Sie stellt im Gegensatz zum I.G.-Verfahren eine Kondensationspolymerisation dar.

Zwischen dem ersten Kondensationsversuch, der erstmals eine fadenziehende Schmelze ergab, und dem ersten spinnfähigen Kondensat waren aber doch eine Reihe von Schwierigkeiten zu überwinden, um so mehr, als man die Erfahrungen der Superpolyamidkondensation nicht ohne weiteres

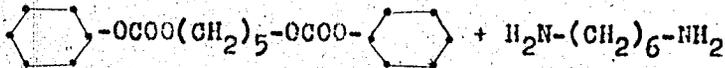
auf die Superpolyurethankondensation übertragen konnte. Dies gilt vor allem hinsichtlich der Kondensationstemperatur, die im allgemeinen tiefer ist als diejenige der Polyamide. Insbesondere aber war die Erkenntnis wichtig, daß die Superpolyurethane im Vergleich zu den Superpolyamiden bei niedriger Viskosität spinnfähig sind und auch bei tieferer Temperatur versponnen werden müssen. Hinsichtlich der Durchführung der Kondensation hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das Komponentengemisch bei ca 150° in CO₂- oder N₂-Atmosphäre vorzukondensieren und die Nachkondensation unter Abdestillieren des Phenols im Vakuum bei 15 bis ca 10 mm bei Temp. bei 220° direkt, also ohne Isolierung des Vorkondensates durchzuführen. Das Ausspinnen erfolgte mittels eines Laboratoriumsspinnviskosimeters dagegen bei 180° aus einer 1-Loch-bzw. 18-Lochdüse. Hierbei wurden seidenglänzende, kalt vorstreckbare Fäden von guter Festigkeit erhalten. Ihre Reißlänge wurde zu 35 km ermittelt.

Bei diesem Verfahren kann man nun anstelle des Hexandiols ohne weiteres das 1,5-Pentandiol einsetzen.

Die Darstellung des Pentamethylendichlorkohlensäureesters erfolgte wie beim Hexamethylenderivat durch Einwirkung von Phosgen auf das Pentamethylenglykol in einer Ausbeute von 90% d.Th.

Auch die Überführung in den Diphenylester mittels Naphenolat verlief mit 90%iger Ausbeute.

Durch Kondensation dieses Pentamethylen-1,5-dikohlen-säure diphenylesters mit Hexamethylen-diamin gelangten wir zu einem Superpolyurethan, in welchem der Rohstoff zur einen Hälfte aus Furfurol, zur anderen aus Phenol hergestellt wird.



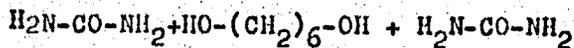
Die Polykondensation und das Ausspinnen erfolgte praktisch unter denselben, bereits genannten Bedingungen.

Vergleichshalber wurden anstelle des Hexamethyldikohlensäurediphenylesters der Dibutyldikohlensäureester mit Hexamethyldiamin umgesetzt. Diese Kondensation der Dialkylester verlief aber nicht so glatt und wurde deswegen nicht weiter verfolgt.

Schließlich ist noch ein anderes, von der Phrix zum Patent angemeldetes Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen zu erwähnen. Hierbei wird anstelle des Diphenyldikohlensäureesters der Biscarbamidsäureester der Glykolkomponente mit dem Diamin der Polykondensation unterworfen.



Der Biscarbamidsäureester seinerseits ist mit über 90%iger Ausbeute durch Umsetzung des Dichlorkohlensäureesters mit Ammoniak zugänglich; ferner bis jetzt mit etwa 60% Ausbeute durch Verschmelzen von Hexamethylenglykol mit Harnstoff.



Die unter Ammoniakabspaltung verlaufende Kondensationspolymerisation wurde zunächst bei 180°-235°, anfangs unter geringem Druck, begonnen und schließlich unter Vakuum beendet. Durch Ausspinnen bei 200° wurden sehr schöne rein weisse Fäden von mittlerer Verstreckbarkeit erhalten.

Die abs. Viskosität aller drei Polyurethanfasern wurde zu 0.55-0.58 ermittelt, während z.B. Superpolyamide eine innere Viskosität von 0,8 - 1 aufweisen.

~~470~~

Nach Herstellung genügender Mengen von Heptamethylendiamin und Heptadiol sind wir in der Lage, die noch fehlenden Polyurethankombinationen auf Furfurol- und Phenolbasis auf ihre Brauchbarkeit zur Herstellung vollsynthetischer Fasern oder als thermoplastische Kunststoffe zu prüfen.

Es handelt sich hierbei insbesondere um folgende Kombinationen:

- 1.) $C_6H_5-OCOO-(CH_2)_5-OCOO-C_6H_5 + H_2N(CH_2)_7NH_2$
- 2.) $C_6H_5OCOO-(CH_2)_7-OCOO-C_6H_5 + H_2N(CH_2)_7NH_2$
- 3.) $C_6H_5OCOO-(CH_2)_6-OCOO-C_6H_5 + H_2N(CH_2)_7NH_2$

Von diesen stehen natürlich die Kombinationen 1) und 2), welche zu 100% aus Furfurolderivaten aufgebaut sind, im Vordergrund des Interesses.

Durch Kondensations- und Spinnversuche in größerem Maßstabe wird es erst möglich sein, darüber zu entscheiden, welches der beiden genannten Verfahren das bessere ist. Durch Prüfung der einzelnen Kombinationen aber muß festgestellt werden, welcher Polyurethanfasertyp die besten Eigenschaften insbesondere im Vergleich zu den Polyamidfasern aufweist.

Diskussion

Dr. Henkel fragt nach den Gewinnungs- und Verwendungsmöglichkeiten von Furfurol.

Dr. Hentrich verweist auf den beginnenden Anfall bei der Praxis und skizziert die Verwendungen als Extraktionsmittel für Erdöle, die Verwendung des Tetrahydrofurfurylalkohols als Veresterungskomponente für Weichmacher für Ige-lite. Auf die Frage von Dr. Henkel nach der Rohstofflage der vollsynthetischen Fasern in USA und Deutschland bemerkt Dr. Hentrich, daß USA u.w. ausschließlich auf Phenolbasis arbeitet, die in Deutschland auch auf Acetylenbasis (Butindiol-Synthese).

Dr. Blaser geht näher auf die deutschen Beschaffungsmöglichkeiten für Furfurol ein. Bei technischer Durchführung der Vorhydrolyse im Phrix-Werk, Wittenberge, fällt zwangsläufig neben der Pentosenlösung, aus der Hefe gewonnen wird, eine gewisse Menge Furfurol an, welches als Hefegift entfernt werden muß. Sollte durch die Verwendungen des Furfurols der Anreiz gegeben sein, größere Mengen zu gewinnen, so könnte jeder Zeit nach dem in Düsseldorf von Dr. Alsfeld ausgearbeiteten Verfahren eine Anlage zur Verarbeitung der Pentosenlösungen auf Furfurol erstellt werden. Zur Zeit werden in unserer Pappfabrik INDEN halotechnische Versuche zur Gewinnung von Furfurol aus Vorhydrolysat durchgeführt, die die Phrix mit der Lieferung einiger Kesselwagen Vorhydrolysat ermöglicht hat. Im Zusammenhang mit der Schälung von ukrainischen Sonnenblumensamen in den deutschen Ölmühlen hat Düsseldorf die Gewinnung von Furfurol aus Sonnenblumenschalen im Direktverfahren, bei dem also die Pentosenstufe übersprungen wird, durchgearbeitet. Ebenso haben wir uns auf Anregung des Reichsamtes mit der Furfurolgewinnung aus Maisspindeln beschäftigt. In beiden Fällen kann man mit Furfurolausbeuten von etwa 10% rechnen. Das Reichsamt hat uns vor einigen Monaten mitgeteilt, daß die Erstellung einer Versuchsanlage durch uns mit einer Tagesproduktion von etwa 2 t Furfurol erwogen wird.

Dr. Bertsch zweifelt, ob die Herstellung von vollsyntheti-

sehen Fasern ein genügender Anreiz für die Bereitstellung von Furfurol ist; vor allem in Anbetracht der zahlreichen Verfahrensschritte.

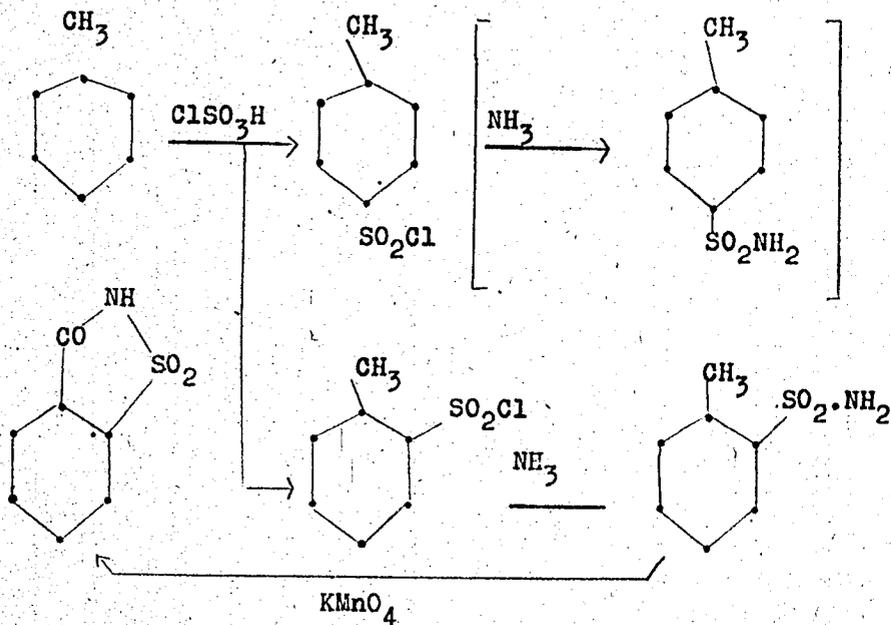
Dir.Funck vertritt die gleiche Meinung und fragt nach der Wirtschaftlichkeit der Caprolaktamfaser.

Dr. Hentrich erwähnt, daß auch die I.G. auf Basis Caprolaktam arbeitet und u.a. eine Mischfaser erzeugt, die zu 60% auf Basis Adipinsäure, zu 40% auf Basis Caprolaktam aufgebaut ist.

Über ein neues technisches Verfahren zur Herstellung von Saccharin

Referent Dr. Schirm - Eigenreferat

Saccharin oder Benzoesäuresulfimid wird noch heute nach einem Verfahren hergestellt, das Fahlberg und Remsen im Jahre 1879 aufgefunden haben und das durch v. Heyden im Jahre 1891 verbessert wurde. Dieses heute übliche Verfahren ist durch die folgende Formelreihe charakterisiert:

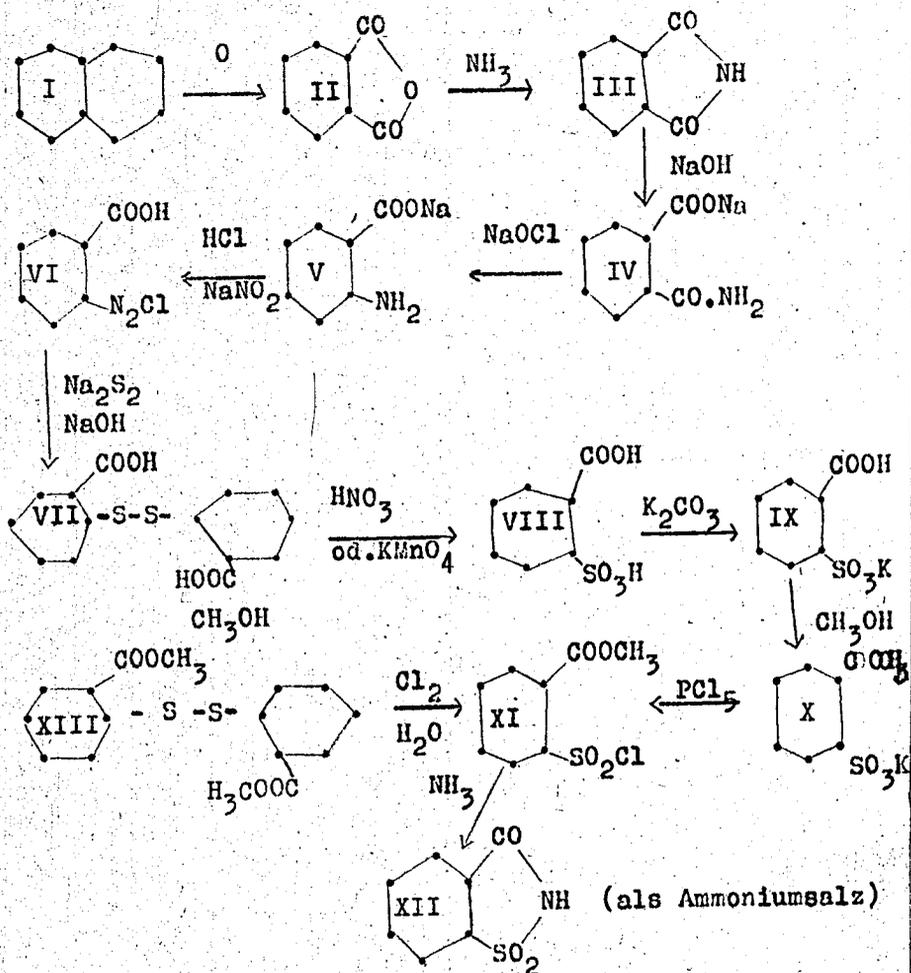


Man geht vom Toluol aus, das mit Chlorsulfonsäure unter Kühlung behandelt wird, wobei nebeneinander o- und p-Toluol-sulfochlorid entstehen, und zwar die Ortho-Verbindung in rd. 45% Ausbeute, die Para-Verbindung zu rd. 55%. Ein großer Teil des als Nebenprodukt gebildeten p-Toluol-sulfochlorids scheidet sich aus der mit Eis zersetzten Sulfonierungsmischung kristallinisch aus und kann durch Tiefkühlung und Abschleudern entfernt werden. Es hinterbleibt ein Öl, das zu etwa 75% aus o-Toluolsulfochlorid besteht, also noch rd. 25% Paraverbindungen enthält.

Dieses Gemisch wird bei nicht über 30° in Ammoniakwasser eingetragen. Es entsteht so in nahezu quantitativer Ausbeute ein Gemisch von o- und p-Toluolsulfamid. Die Trennung dieser beiden Isomeren gelingt nun durch fraktionierte Fällung aus alkalischer Lösung mit Säuren, wobei die Orthoverbindung als schwächere Säure zuerst ausfällt, oder durch fraktionierte Kristallisation der Natriumsalze. Das auf diese Weise in genügender Reinheit erhaltene o-Toluolsulfamid wird schließlich mit Permanganat in neutraler Lösung zum Benzoessäuresulfimid oxydiert, das aus dem Filtrat vom Manganschlamm durch Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure gefällt wird.

Dieses im Prinzip verhältnismäßig einfache Verfahren leidet bereits unter normalen Verhältnissen an dem Überstand, daß p-Toluolsulfochlorid und p-Toluolsulfamid als Nebenprodukte erhalten werden, für die eine Verwertung gesucht werden muß. Wenn die Verwertung auch gelungen ist, worauf ich hier nicht näher eingehen will, so bleibt doch die zwangsläufige Bildung der genannten Nebenprodukte als großer Nachteil bestehen. Dazu kommt nun noch, daß in Kriegzeiten immer mit einer Verknappung an den rüstungswichtigen Ausgangsstoffen Toluol, Permanganat und Chlorsulfonsäure gerechnet werden muß, wie es jetzt wieder der Fall ist.

Man hat sich daher schon am Ende des vorigen Jahrhunderts nach Verfahren für die Saccharinherstellung umgesehen, die von einem anderen Rohstoff ausgehen und leichter beschaffbare Hilfschemikalien benötigen. Naheliegender war der Gedanke, das in viel größerer Menge als Toluol zur Verfügung stehende Naphthalin als Fabrikationsbasis zu wählen. Hierauf gründet sich das durch die folgende Formelreihe gekennzeichnete Verfahren.



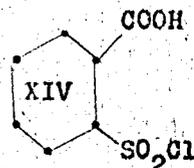
Aus Naphthanlin (I) erhält man durch Oxydation Phthalsäureanhydrid (II), das durch Einwirkung von Ammoniak quantitativ in Phthalimid (III) übergeführt werden kann. Dieses ergibt beim Lösen in kalter Natronlauge phthalamidsaures Natrium (IV), das bei Zusatz von Hypochloritlösung und Erwärmen den sogen. Hoffmann'schen Abbau zu Anthranilsäure (V) erleidet. Diese wird in üblicher Weise diazotiert und die Diazoniumverbindung (VI) mit Natriumdithioälsalicylsäure (VII) umgesetzt, wobei die sogen. Dithioälsalicylsäure (VII) entsteht, die mit Salpetersäure zur Benzoesäure-*o*-sulfonsäure (VIII) oxydiert wird. Das Kaliumsalz dersel-

ben (IX) wird mit Methanol verestert und das Estersalz mittels Phosphorpentachlorid in das Benzoessäuremethyl-ester-o-Sulfochlorid (XI) verwandelt, das durch Einwirkung von überschüssigem Ammoniak in Saccharin übergeführt wird. Aus der hierbei entstandenen wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes wird schließlich das freie Saccharin durch Ansäuern mit Mineralsäure gefällt.

Die Reaktionsfolge I-III ist schon sehr lange bekannt, wenn auch die katalytische Oxydation des Naphthalins mit Luftsauerstoff zu Phthalsäureanhydrid erst neueren Datums ist. Auch der weitere Gang der Synthese ist bereits durch Patente aus den 90 er Jahren des vorigen Jahrhunderts vorgezeichnet. So liegt die Reaktionsfolge III-V, der Hoffmann'sche Abbau, dem 1890 angemeldeten DRP 55 988 der badischen Anilin- und Soda-fabrik zugrunde, während der Abschnitt V-VIII der Synthese in dem DRP 69 073 der Höchstler Farbwerke aus dem Jahre 1891 niedergelegt ist. Die letzten, bis zum Saccharin führenden Schritte VIII-XII sind im Jahre 1895 durch das DRP 96 125 der Elberfelder Farbenfabriken bekannt gemacht worden.

Dieses Verfahren sowie verschiedene Variationen desselben, die ich hier übergehen kann, hat sich wegen seiner Umständlichkeit nicht in die Technik einführen lassen, trotzdem es den Vorzug besitzt, keine Nebenprodukte zu geben.

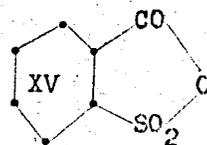
Auf Anregung von Herrn Dr. Hentrich wurde nun vor etwa Jahresfrist versucht, den eben geschilderten langen Weg der Synthese dadurch abzukürzen, daß man die Dithiosalicylsäure oder ihre Ester der chlorierenden Oxydation in Gegenwart von Wasser unterwarf, um zu dem Benzolsäure-o-sulfochlorid (XIV) zu gelangen, das mit Ammoniak Saccharin geben müßte. Die Beobachtung, daß aromatische Disulfide bei der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und Wasser in Sulfochloride übergehen, wurde schon im Jahre 1876 von Schiller und Otto



~~183~~

gemacht, die so aus Diphenyldisulfid das Benzolsulfochlorid erhielten. Das Verfahren wurde bei uns von Herrn Dr. Hueter mit Erfolg in die aliphatische Reihe übertragen und auch sonst von uns mehrfach mit Nutzen verwendet, besonders von Dr. Kaiser auf Veranlassung von Dr. Henrich bei der Herstellung von Waschmitteln aus Paraffin-disulfiden über die Paraffinsulfochloride zu den entsprechenden Sulfosäuren (Forlan).

Als nun das Verfahren auf die Dithiosalicylsäure angewendet wurde, stellte sich heraus, daß nur leicht wasserlösliche Produkte entstanden waren. Dieser Befund ist so zu erklären, daß wegen der Nähe der Carboxyl- und Sulfochloridgruppe im Benzoesäure-o-Sulfochlorid sich leicht Chlorwasserstoff abspaltet, unter Bildung des o-Sulfobenzoesäure-anhydrids (XV), von dem man weiß, daß es hydroskopisch ist, daß es also leicht in o-Sulfobenzoesäure übergeht. Auch der Zusatz von Tetrachorkohlenstoff als Verdünnungsmittel änderte nichts an dem Reaktionsverlauf. Es wurde dann noch von Dr. Kaiser versucht, den Dibutylester der Dithiosalicylsäure in Dibutyläther als Verdünnungsmittel mit Chlor und Wasser zu behandeln, um zum Benzoesäurebutylester-o-sulfochlorid zu gelangen, der ebenso wie der Methyl- oder Äthylester des Elberfelder Verfahrens mit Ammoniak Saccharin hätte geben müssen; doch blieb auch dieser Versuch ergebnislos. Als ich im Juli dieses Jahres die Bearbeitung des Saccharin-Problems übernahm, entschloß ich mich, trotz des erwähnten Mißerfolges und trotzdem noch mancherlei andere Möglichkeiten gegeben waren, in erster Linie doch noch den Weg über einen Ester der Dithio-salicylsäure zu versuchen, weil dieser Weg technisch besonders aussichtsreich erschien. Ich wählte den von Dr. Henrich bereits in Betracht gezogenen Methylester, weil es bekannt ist, daß allgemein Methylester sehr beständig gegen elementares Chlor sind. Da dieser Methylester, wie alle Ester der Dithiosalicylsäure, ein



fester Körper ist, wird für die Umsetzung mit Chlor und Wasser ein Lösungsmittel notwendig. Bei früheren Versuchen zur chlorierenden Oxydation von p,p'-Dinitrodiphenyl-disulfid zu p-Nitrobenzolsulfochlorid hatte mir das sehr chlorbeständige o-Dichlorbenzol wegen seiner hervorragenden Lösekraft für die verschiedensten organischen Verbindungen als Lösungsmittel ausgezeichnete Dienste geleistet, während der sonst meist bei Chlorierungen gebrauchte Tetrachlorkohlenstoff versagt hatte.

Der Methylester wurde also in o-Dichlorbenzol gelöst, Wasser zugegeben und unter Eiskühlung und energischem Rühren Chlorgas in geringem Überschuß eingeleitet. Nach Zerstörung dieses Überschusses durch etwas Bisulfit und einmaligem Waschen mit Kochsalzlösung wurde die erhaltene Dichlorbenzollösung ohne Isolierung des Zwischenproduktes in kaltes verdünntes Ammoniakwasser eingetragen. Nach mehrstündigem Rühren war die Umsetzung vollständig. Die wässrig-ammoniakalische Schicht wurde abgetrennt, mit Kohle entfärbt und aus dem Filtrat das Saccharin mit Salzsäure gefällt. So wurde gleich beim ersten kleinen Versuch eine Ausbeute von 83,6% d.Th., bezogen auf den angewandten Methylester, erzielt. Bei einem zweiten Ansatz mit rd. 100 g Methylester, wobei der künftigen Praxis entsprechend in möglichst konzentrierter Lösung gearbeitet wurde, stieg die Ausbeute auf 90,5% d.Th. Möglicherweise ist die Ausbeute durch Verwendung gasförmigen Ammoniaks noch weiter steigerungsfähig. Andererseits ist zu bedenken, daß der Ausgangsstoff kein reiner Dithioester ist, sondern dem Schwefelgehalt zufolge etwa 30% Trithiosalicylsäuremethylester enthält, dessen drittes Schwefelatom bei der chlorierenden Oxydation in Schwefelsäure übergeht; dadurch ergibt sich also eine scheinbare Ausbeuteverringerung.

Wie aus dem Formelschema hervorgeht, bedeutet der eben geschilderte Weg zum Saccharin eine erhebliche Abkürzung der

alten Weges: Die Zahl der Zwischenprodukte wird um zwei verringert, außerdem ist das untechnische Phosphor-pentachlorid als Hilfsstoff ausgeschaltet. Vergleicht man aber den neuen Gang der Synthese mit dem bisher üblichen Verfahren, so erscheint er auf den ersten Blick doch noch reichlich lang. Dieser Eindruck verschwindet aber sofort, wenn man nicht die Zahl der chemischen Umwandlungen überhaupt, sondern die Zahl der zu isolierenden Zwischenprodukte bei den beiden Verfahren miteinander vergleicht. Beim alten Verfahren sind o-Toluolsulfochlorid und o-Toluolsulfamid die Zwischenprodukte, die nicht nur zu isolieren, sondern auch von den Paraisomeren zu trennen sind, was ziemliche Mühe kostet. Beim neuen Verfahren können Phthalsäureanhydrid als Ausgangsstoff ansehen, da es ohnehin von uns fabriziert werden wird. Man verläuft aber die Operationen III-VII und XIII-XI-XII in einem Zuge ohne Zwischenstufen, so daß nur Phthalimid, Dithiosalicylsäure und Dithiosalicylsäuremethylester isoliert zu werden brauchen. Ist damit die Zahl der Zwischenprodukte auch um eins größer als beim alten Verfahren. So wird dies dadurch wieder aufgewogen, daß nur das erstrebte Endprodukt, das Saccharin, erhalten wird, und keine Nebenprodukte entstehen.

Eine Materialkalkulation kann heute leider noch nicht vorgelegt werden, da in der kurzen Zwischenzeit seit Beginn der Arbeiten die erzielbaren Ausbeuten an Dithiosalicylsäure und ihrem Ester noch nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnten.

Patentrechtlich gesehen ist die einzige aber grundlegend wichtige Neuerung bei unserem Verfahren der Schritt XIII-XI, d.h. die chlorierende Oxydation des Dithiosalicylsäuremethylesters zum Benzoesäuremethylesters-o-sulfo-

~~130~~

chlorid. Diesen Schritt haben wir daher zum Patent unter Berücksichtigung aller Umgehungsmöglichkeiten angemeldet.

Schließlich sei noch kurz erwähnt, daß mehrere Versuche unternommen wurden mit dem Ziel, auch noch die Veresterung der Dithiosalicylsäure zu vermeiden und damit die Zahl der Zwischenprodukte weiter zu verringern. Da aber ein befriedigendes Ergebnis hierbei bisher nicht erzielt wurde, will ich heute nicht näher darauf eingehen; die Versuche werden jedoch fortgesetzt.

Diskussion

Dr. Haacke fragt, ob die Möglichkeit besteht, Substanz anderer chemischer Konstitution herzustellen, wobei er insbesondere auf die Arbeiten von Verkürde verwies.

Dr. Henrich teilte mit, daß nach Arbeiten der Würzburger Universität diese Stoffe infolge ihrer hämolytischen Wirkung stark giftig seien.

Dr. Blaser fragt nach der Kalkulation des Verfahrens und danach, ob das Verfahren auch für Friedenszeiten Interesse besitzt.

Dr. Bertsch stimmt zu, daß die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens baldigst überprüft werden soll.

Dr. Henrich teilt mit, daß im Frieden 180 t hergestellt wurden, von denen die Hauptmenge exportiert wurde. Der jetzige Bedarf wird auf 400 t geschätzt, während jedoch nur 70 t lieferbar sind. Möglicherweise wird die Herstellung ganz zum Erliegen kommen, da kein Permanganat verfügbar ist.

Dr. Blaser setzt auseinander, daß der Permanganat-Mangel nicht auf dem Mangel an Mangan beruht, sondern auf dem Mangel an Produktionskapazität für Permanganat. Mangan ist zwar für Deutschland ein Mangelmetall; die für das Permanganat in Frage kommenden Mengen sind jedoch minimal gegenüber den zur Stahlbereitung in Frage kommenden Mengen.

Dr. Henkel macht darauf aufmerksam, daß die Saccharin-Herstellung staatlicher Kontrolle unterliegt und daß deshalb anzunehmen ist, daß eine jetzt begonnene Fabrikation auch im Frieden fortgeführt wird. Im Laufe der Diskussion wurde übereinstimmend die Meinung vertreten, daß die ersten Stufen der neuen Synthese, d.h. die Herstellung von Anthranilsäure, nicht selber durchgeführt zu werden braucht, da bei den Farbfabriken gewiss unausgenutzte Kapazitäten bestehen.

Stand der Arbeiten des Forschungslaboratoriums über
Läusebekämpfungsmittel

Referent Dr. Grundmann - Eigenreferat

Unsere Untersuchungen auf dem Gebiet der Läusebekämpfungsmittel haben sich organisch und folgerichtig aus den Arbeiten des Forlas über Desinfektionsmittel und Schädlingsbekämpfung im allgemeinen entwickelt.

Bereits nach Beendigung des Polenfeldzuges wurde es in kurzer Zeit offenbar, daß die Eingliederung und Verwaltung der neuen Gebiete eine Fülle von sanitären und hygienischen Maßnahmen sowohl für die dort ansässige Zivilbevölkerung wie für die deutsche Wehrmacht mit sich brachte. Hierunter standen mit an erster Stelle Maßnahmen zur Bekämpfung der Läuseplage und der eng damit verbundenen Fleckfiebergefahr.

Es war daher klar, daß sich die verantwortlichen Stellen für alle irgendwie geeignet erscheinenden Mittel interessierten, die zur Lösung dieser Aufgaben dienen konnten. So kam es, daß wir bereits 1940 mit unserem Präparat Phenol BP in die Läusebekämpfung miteintraten durch Vermittlung eines Hygienikers der Königsberger Universität, Doz. Dr. Burtscher. Alle Kombinationen auf Phenolbasis waren wenig befriedigend in ihrer Wirkung, insbesondere übertrafen sie die wesentlich billigeren Kresole nicht; ich kann daher darauf verzichten, die Präparate einzeln in ihrer Zusammensetzung hier zu bringen. Es ergab sich aber aus dieser ersten Phase der Untersuchungen bereits, daß in unseren Äthercarbonsäuren $R - O - CH_2COOH$ bzw. deren Salzen - früher als K 295, jetzt als Carbonisal bezeichnet - ausgezeichnete Lösungsvermittler für Phenole vorlagen, die auch ganz abgesehen von der derzeitigen Rohstofflage den eigentlichen Seifen vorzu-

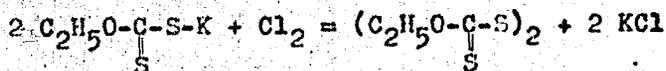
ziehen waren.

In ein neues Stadium traten unsere Arbeiten über Läusebekämpfungsmittel, als eines schönen Tages im Winter 1941/42 diese Flasche auf meinem Schreibtisch stand! Unter der Bezeichnung "Seife K" enthielt sie ein russisches Läusebekämpfungsmittel, das unseren Truppen auf ihrem Vormarsch in die Hände gefallen war.

Das Mittel wurde von den Russen mit gutem Erfolg angewandt und sollte vor allem die bemerkenswerte und damals völlig neue Eigenschaft haben, prophylaktisch zu wirken, d.h. die damit eingeriebene oder getränkte Kleidung für längere Zeit von Läusen gemieden, ist sozusagen läusefest imprägniert. Wie Sie sich selbst überzeugen können, muß man wohl furchtbar verlaust sein oder sehr starke Geruchsnerven haben, um zu diesem Mittel zu greifen!

Die Dienststellen der Deutschen Wehrmacht, die sich naturgemäß für die chemische Zusammensetzung dieses Stoffes interessierten, hatten durch Vermittlung von Herrn Dir. Dr. Hentrich auch uns ein Muster zur Untersuchung überlassen. Die von mir durchgeführte Analyse ergab, daß es sich um eine gewöhnliche Seife handelte, die als Wirkstoff schwefelhaltige Verbindungen vom Typ der Xanthogenate enthielt. Als wesentlicher Wirkstoff konnte späterhin das Bisäthylxanthogen $C_2H_5-O-C(S)-S-C-OC_2H_5$ ermittelt werden.

Dieser Körper entsteht aus Xanthogenaten durch Behandlung mit Halogenen, z.B.



und ist schon seit 1848 bekannt.

Es stellte sich heraus, daß dieser Stoff bereits vor 20 Jahren auch deutscherseits in seiner Eignung als Läusebekämpfungsmittel erkannt worden war. Die Firma G.F. Bühringer und Söhne, Ingelheim/Rhein, hat sich in ihrem DRP 433 752 und DRP 485 059 die Herstellung und Verwendung dieser Körperklasse als Schädlingsbekämpfungsmittel schützen lassen. Unter dem Namen Aulinogen ist das Bisäthylxanthogen in die Veterinärmedizin, namentlich zur Bekämpfung der Räude bei Hunden und Pferden eingeführt. Von einer Anwendung in der menschlichen Medizin hatte man seinerzeit wegen des unangenehmen Geruches abgesehen. Wie Sie sich überzeugen können, riecht das reine Präparat sehr schwach und nicht eigentlich unangenehm. Der Stoff ist aber nicht sehr beständig, und namentlich in Kombination mit Seifen entwickelt er in kurzer Zeit den fürchterlichen Geruch der K-Seife.

In Zusammenarbeit mit dem Leiter der Abteilung Läusebekämpfung im Institut für Wehrhygiene der Militärärztlichen Akademie - Herrn Dr. Reichmuth - wurde nun ein Arbeitsprogramm entworfen. Es sollten neue Stoffe von der Art des Bisäthylxantogens entwickelt werden, die

- 1) möglichst geruchlos
- 2) stärker wirken,
- 3) längere Wirkungsdauer haben und
- 4) keine hautreizende Wirkung zeigen.

Bevor ich nun auf Einzelheiten eingehe, muß ich noch etwas allgemeines über die Biologie der Läuse sagen. Am Menschen können drei Arten von Läusen schmarotzen, Kopfläuse, Kleiderläuse und Filzläuse. Die Kopflaus lebt, wie schon der Name sagt, ausschließlich im menschlichen Kopfhaar, ihre Beseitigung ist infolgedessen relativ einfach, nötigenfalls durch Rasur des Kopfhaares. Eine geringere Bedeutung hat ebenfalls die Filzlaus, die nur in der Körperbehaarung des Menschen, vorzugsweise in den Schamhaaren lebt, zumal diese beiden Läusearten nicht als Über-

träger des Fleckfiebers gelten. Am gefährlichsten und am häufigsten ist die Kleiderlaus, die auch auf dem Wege über/verschiedensten persönlichen Gebrauchsgegenstände, Kleidung usw. am raschesten verbreitet wird. Das Fleckfieber wird bekanntlich durch einen im Darm der Laus lebenden Parasiten, die Rickettsia prowazeki, verbreitet. Die Rickettsien werden mit dem Kot der Läuse ausgeschieden und durch Kratzen in die Haut eingerieben. Durch Blut-saugen an fleckfieberkranken Menschen nimmt die Laus wieder die Parasiten auf, und der Kreislauf ist geschlossen.

Nach Untersuchungen von Dr. Reichmuth wirken die Bisanzthogen-, ebenso wie die anderen, von uns neu dargestellten, noch zu besprechenden schwefelhaltigen Abkömmlinge der Kohlensäure als Atemgifte auf die Läuse. Solche Stoffe eignen sich in erster Linie für die Herstellung von Mitteln, die zur läusefesten Imprägnierung der Wäsche dienen sollen. Die Körperwärme verdampft langsam geringe Mengen des Stoffes, und in der abgeschlossenen Zone zwischen Kleidung und Haut, dem Aufenthaltsraum der Kleiderläuse, entsteht so eine giftgesättigte Atmosphäre. Solche Stoffe können in die Kleidung eingebracht werden als Streupuder oder als Imprägnierungen.

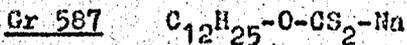
Die Verwendung von Streupuder bedingt im allgemeinen eine starke Materialverschwendung, Verschmierung und Verschmutzung der Wäsche. Wenn längere Zeit keine Möglichkeit besteht, sich zu waschen, ist die dauernde Verstopfung der Hautporen durch den Puder hygienisch nicht unbedenklich.

Vorzuziehen ist daher auf jeden Fall die Anwendung der Mittel in Form der Wäscheimprägnierung. Hierzu bedarf man aber, da alle bisher als wirksam befundenen Stoffe nicht wasserlöslich sind, eines Lösungsmittels bzw. Emulgators. Dr. Reichmuth hat auf der Basis von Bisäthylxanthogen

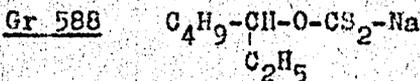
492

fast alle erhältlichen Emulgatoren durchgeprüft und als hervorragend geeignet unser eben schon erwähntes K 295-Carbonisat befunden. Ebenso gut ist auch noch unsere Emulgade F brauchbar, scheidet aber zur Zeit aus rohstoffmäßigen Gründen aus. Alle im folgenden zu besprechenden Präparate sind in Form von Emulsionen mit K 295 als Wscheimprägnierung durchgeprüft worden, was^{ich} an dieser Stelle vorausschicken möchte. Die Verwendung von S-haltigen Kohlensäurederivaten zusammen mit Äthercarbonsäuren als Läusebekämpfungsmittel ist in unserer deutschen Patentanmeldung D.88 878 IVa/45 I geschützt. Die Salze der Vorlauffettsäuren selbst lassen sich ebenso wenig wie die entsprechenden Sulfonate der Vorlaufalkohole als Emulgatoren für diese Zwecke gebrauchen. Ebenso ist Avirol All extra 0 nicht geeignet.

In unseren eigenen Arbeiten gingen wir zunächst von dem Gedanken aus, durch Einführung längerer, aliphatischer Reste in die Xanthogenate bzw. ihre Derivate, Präparate von geringerer Flüchtigkeit und damit schwächerem Geruch herzustellen. Von den Xanthogenaten mit längerer Kette erwies sich



als etwas wirksam, während



mit kürzerer Alkylkette praktisch ungenügend wirksam war, ebenso wie die niedriger molekularen Alkali-xanthogenate, wie z.B. Kaliummethylxanthogenat. Ich erwähne dies hier nochmals ausdrücklich, weil das von Professor Morell, dem früheren Leibarzt des Führers, geschaffene und auch in

der Wehrmacht in weitestem Umfange eingeführte Russla-
Läusepuder nach meinen Untersuchungen aus Kalium-Äthyl-
xanthogenat und Talkum besteht. Nach übereinstimmenden
Urteil aller Wehrmachtsstellen hat es völlig versagt.
Seine Produktion wurde bereits eingestellt.

Wir wandten uns dann den Xanthogensäureestern und anderen
geschwefelten Abkömmlingen der Kohlensäure zu.

Gr 636 $C_2H_5-O-CS_2-C_2H_5$ Äthylxanthogensäureäthylester

Gr 642 $C_2H_5-S-\underset{\text{S}}{\underset{|}{C}}-S-C_2H_5$ Äthyltrithiokohlensäureester

erwiesen sich als hoch insekticide Präparate, schieden
aber wegen zu starker Geruchsbelästigung aus der weiteren
Prüfung aus.

Gr 637 $C_2H_5-O-\underset{\text{O}}{\underset{||}{C}}-S-C_2H_5$ Äthylthiokohlensäureester

Gr 638 $C_2H_5-O-\underset{\text{S}}{\underset{|}{C}}-OC_2H_5$ Äthylthiokohlensäureester

waren bei gleichzeitig vorhandenen stärkerem Geruch wenig
wirksam. Es scheinen also wenigstens 2 S-Atome pro Mol für
die insekticide Wirksamkeit notwendig zu sein.

Von zwei dargestellten höhermolekularen Estern,

Gr 639 $C_{12}H_{25}-OCS_2-C_2H_5$ Dodecylxanthogensäureäthylester
und

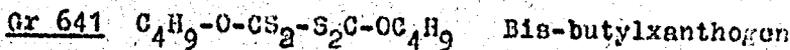
Gr 640 $C_2H_5O-CS_2-C_8H_{17}$ Äthylxanthogensäureoktylester

die beide gut wirksam sind, scheidet die erstere Verbin-
dung wegen Geruchsbelästigung aus. Das ist insofern inte-
ressant, als Gr 639 ein höheres Molekulargewicht als

104

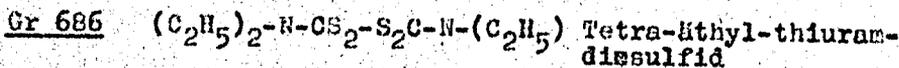
Gr 640 hat, also weniger flüchtig sein sollte. In der Tat riecht auch das frisch dargestellte reine Gr 639 fast überhaupt nicht, spaltet aber offenbar unter den Versuchsbedingungen langsam Äthylmercaptan ab. Das Gr 640 muß bei analogem Zerfall das natürlich viel geruchsschwächere n-Oktylmercaptan liefern. Dr. Reichmuth hat schon lange vermutet, daß die eigentlich wirksamen Substanzen Zersetzungsprodukte dieser geschwefelten Abkömmlinge der Kohlensäure sind, die sich laufend bilden und die Atmosphäre für die Läuse vergiften.

Interessant ist noch, daß

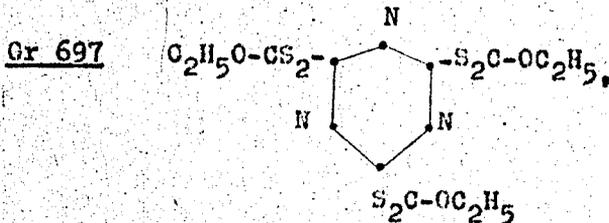


sehr viel schwächer wirkt als der entsprechende Äthylkörper.

In dem Bestreben, stärker wirksame Produkte herzustellen, kombinierten wir auch stickstoffhaltige Reste mit geschwefelten Kohlensäure-Abkömmlingen.

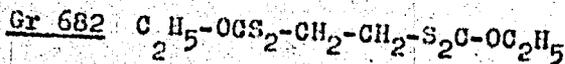


erwies sich, trotz seiner formalen Ähnlichkeit mit dem Bisäthylxanthogen, als wenig wirksam.

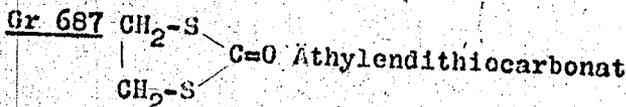


Das Umsetzungsprodukt von Cyanurchlorid mit Kaliumxanthogenat ist hoch wirksam, scheidet aber wegen Hautreizung aus.

Besonders geruchsschwache Präparate konnten durch Kombination von zweiwertigen Alkoholen mit Thio Kohlensäuren erzielt werden.



ist ein weißer, kristalliner, praktisch geruchloser Körper, aber zu wenig wirksam.

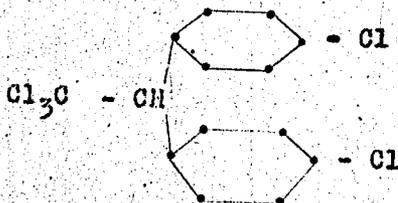


ist fast geruchlos, dabei aber hochwirksam. Zur Zeit wird in eingehenderen Versuchen geprüft, ob seine Hautverträglichkeit und Haltbarkeit genügend ist.

Was die Untersuchung von schwefelhaltigen Produkten anbelangt, ist hier zum ersten Mal ein wesentlicher Fortschritt gegenüber dem Vorhandenen zu verzeichnen, dadurch, daß bei voll erhaltener prophylaktischer Wirkung ein praktisch geruchloses Produkt geschaffen wurde. Sofern die Prüfung auf Haltbarkeit und Verträglichkeit auch befriedigend ausfällt, hat dieser Stoff Aussicht, praktisch eingesetzt zu werden.

Zum Schluß soll hier noch ein Produkt erwähnt werden, das nicht in diese Reihe der S-haltigen Kohlensäureabkömmlinge gehört, sondern vielmehr den Anfang einer neuen Untersuchungsreihe darstellt, in der insbesondere halogenhaltige Stoffe geprüft werden sollen. Es handelt sich zunächst um das Kondensationsprodukt von Chloral mit 2 Molekülen Chlorbenzol,

Gr 716



~~130~~

Dieser Stoff ist schon lange bekannt, seine hervorragende Eignung als Insekticid wurde zuerst von Geigy erkannt, der das Produkt auch bereits unter dem Namen Gesarol im Handel hat. Dieser Körper wirkt im Gegensatz zu den Xanthogenen offensichtlich nicht als Atemgift, sondern als Kontaktgift. Hierbei tritt die für Kontaktgifte charakteristische Erscheinung der "Spättodwirkung" in Erscheinung, d.h. die betroffenen Tiere gehen erst nach ca. 24 Stunden ein. Diese Wirkung wird bereits bei 5-minütlicher Einwirkung einer 2%igen Emulsion erreicht, also in wesentlich kürzerer Zeit als bei Xanthogenaten. Hingegen besitzt es keine nennenswerte prophylaktische Wirkung, was offenbar auf der mangelnden Atemgiftwirkung beruht. Hierdurch erscheint das Präparat zur fraktionierten Körperentlausung wie vor allem auch zur Scheuerentwesung geeignet.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit unseren beiden Präparaten Gr 687 (Äthylxanthogenat) und Gr 716 (Gesarol) auf verschiedenen Gebieten der Läusebekämpfung einander ergänzende wertvolle Präparate geschaffen worden sind, die gegenüber den bisher bekannten einen wesentlichen Fortschritt bedeuten.

Diskussion

Dr. Hentrich bemerkt, daß die Herstellung der in Frage stehenden Verbindungen seit langem bekannt ist, daß dagegen die Verwendung zur Läusebekämpfung neu ist und deshalb unter Patentschutz gestellt werden kann.

Dr. Böning fragt, ob die neuen Erzeugnisse auch gegen Rickettien wirksam sind. Dr. Grundmann verneint dieses; gegen die im Staub enthaltenden Rickettien muß man nach wie vor zusätzlich Kresolseife einsetzen.

Dr. Blaser fragt, ob die besondere Brauchbarkeit der Aetherkarbonsäure als Emulgatoren auf rein physikalische Ursachen zurückzuführen sind, oder ob auch eine spezifische Desinfektionswirkung sich bemerkbar macht.

Dr. Grundmann führt hierzu aus, daß die aetherkarbonsauren Salze besonders gute Emulgiermittel für die Wirkstoffe sind und außerdem hautschonende Eigenschaften aufweisen.

Dr. Hentrich ergänzt dieses durch die Mitteilung, daß eine große Klinik in Berlin seit Jahren die hautschonende Wirkung der aetherkarbonsauren Salze bestätigt.

Dr. Blaser fragt, ob Gesarol gegenüber Textilien substantiv Eigenschaften hat und wie hoch die wirksame Konzentration sein muß.

Dr. Grundmann führt dazu aus, daß ein gewisses Haftvermögen vorhanden ist. Nach Untersuchungen von Dr. Gütte soll eine gewisse Substantivität zu beobachten sein. Bei Berührung von mit Gesarol imprägnierten Textilfäden durch eine Laus geht das Tier innerhalb von 24 Stunden ein.

Arbeiten der Abteilung 51 Düsseldorf
Referent Dr. Blaser - Eigenreferat

Die immer größer werdende Möglichkeit in Deutschland, über technische Mengen Furfurol zu verfügen, hat Düsseldorf veranlasst, sowohl der Herstellung als auch der Verwendung von Furfurol größere Aufmerksamkeit zu widmen. Die von Dr. Alsfeld zur Herstellung von Furfurol durchgeführten Arbeiten sind bereits in der Diskussion erwähnt worden. Versuche zur Weiterverarbeitung haben sich besonders erstreckt auf die Aufspaltung des Furanringes durch Säuren und Säurechloride, wobei Derivate des Pentantriols-1,4,5 resultieren. Versuche von Dr. Mannes und Dr. Scherff sind ausgeführt worden über die Alkalischnmelze von Tetrahydrofurfurylalkohol zur Tetrahydrobrenzschleimsäure und zur anschließenden Aufspaltung des Furanringes, wodurch die Dioxovaleriansäure und ihre entsprechenden Derivate erhalten werden können. Weitere Arbeiten werden durchgeführt, um aus dem Pentantriol durch Veresterung mit Phthalsäureanhydrid oder aus dem Pentantriol-Triacetat durch Umesterung mit Phthalsäure Harze herzustellen. Ebenso sind Versuche im Gange, das Trinitrat des Pentantriols herzustellen. Besondere Aufmerksamkeit haben wir der Nacharbeitung des französischen Patentes Nr. 863 018 von der Firma Colgate gewidmet. Da Chemnitz unabhängig den gleichen Gegenstand bearbeitet hat, soll darüber in der Diskussion zum Vortrag von Dr. Burgdorf gesprochen werden.

Derzeitiger Stand der Arbeiten der Abteilung 51 über
die Gewinnung der Nebenprodukte der Paraffin-Oxydation
Referent Dr. Mannes - Eigenreferat

Vor etwa 1 Jahr habe ich über den damaligen Stand unserer Arbeiten zur Gewinnung und Verwertung der Nebenprodukte der P-Oxydation berichtet. Damals stand im Vordergrund des Interesses die Verwertung des Kühleröls, die Aufkonzentrierung und Isolierung der Säuren des Kühlerwassers und des Oxydatwaschwassers.

Das Kühleröl, das ist das bei der Abkühlung der Abluft von 110° auf etwa 35° entstehende ölige Kondensat, fällt in Witten in einer Menge von ca. 250 Motos an. Es wurde früher mit dem Hauptoxydationsprodukt auf Fettsäuren verarbeitet. Wegen der hohen hierbei entstehenden Verluste entschlossen wir uns, für dieses Produkt einen zweckmäßigeren Weg der Aufarbeitung und Verwertung zu suchen. Seit etwa 1 Jahr verarbeiten wir dasselbe in der Hauptsache auf Lederöl für die Firma DÖHME. Durch Zusage der RIF kann der gesamte Wittmer Anfall durch uns und durch die Märkische Seifenindustrie verarbeitet werden. Wir hätten bisher für Düsseldorf mehr als die Hälfte der Kühlerölmenge zur Verfügung, da die M.S.I. ihren Anteil nur zu einem Teil verwerten konnte. Doch hat ^{sich} leider diese für uns so günstige Situation in letzter Zeit geändert und unser Partner nimmt nun seinen Anteil voll ab, sodaß in Zukunft nur noch etwa 125 Motos für unsere Zwecke zur Verfügung stehen. Wir bedauern dies sehr, denn für unsere Abteilungen 12 und 41 ist die Kühlerölverarbeitung eine sehr begehrte Produktionsaufgabe.

Das Kühlerwasser, das ist das bei der Abkühlung der Abluft entstehende wässrige Kondensat, ist eine etwa 25 - 30%ige Säurelösung. Die Säuren sind Ameisensäure, Essigsäure,

Propionsäure, Buttersäure und einige höhere Homologe. In der vorliegenden Form wird das Kühlerwasser von der Firma BÖHME als Entkalkungsmittel an die Lederindustrie verkauft. Der Bedarf der Fa. BÖHME liegt bei etwa 50 bis höchsten 100 Motos und ist gegenüber dem Anfall von 1000 Motos gering. Wie ich bereits vor einem Jahr berichtete, haben wir vor, die Säuren des Kühlerwassers nach einem azeotropen Destillationsverfahren aufzukonzentrieren. Nachdem die Baugenehmigung für die Anlage und die Bewilligung des erforderlichen Eisens und der legierten Stähle durch das Reichsamt für Wirtschaftsausbau erteilt war, wurde die Anlage Anfang d. Js. bei der Firma Canzler bestellt. Vor einiger Zeit erhielten wir dann allerdings ein allgemeines Bauverbot durch das Amt Speer.

Ähnlich liegen die Verhältnisse für den Bau der Konzentrationsanlage für Oxydatwaschwasser. Auch hier wurde die Genehmigung durch das Reichsamt für Wirtschaftsausbau zunächst ausgesprochen, dann aber durch das Amt Speer zurückgezogen.

Wir haben uns nun mit dem Problem der Rohseifenzeretzung eingehender beschäftigt. Wie Ihnen bekannt, werden die in der Oxydationsstufe gebildeten Fettsäuren zwecks Isolierung verseift und dann aus der Seife der nicht zu Fettsäure umgesetzte Gatsch und die übrigen nichtsauren Bestandteile abgetrennt. Die Abtrennung erfolgt zunächst aus der wässrigen Seifenlösung und dann in der sogenannten U-V-Anlage bei Temperaturen von ca. 320° durch Dampfdestillation. Die Rohseife verläßt hierbei die Destillationsanlage schmelzflüssig und gelangt dann in Verleierungsgefäße, in denen sie in Wasser gelöst wird. Wie Sie wissen kann die Rohseife nicht direkt als Seife Verwendung finden, sondern muß wegen ihres Gehaltes an niederen und zu hoch molekularen Fettsäuren ausgesäuert werden. Aus der hierbei anfallenden Rohfettsäure wird dann die Seifenfettsäure durch Destillation abgetrennt. Die Aussäuierung der wässrigen Seifenlösung wird mit der Schwefelsäure vorgenommen. Dabei

entsteht neben der wasserunlöslichen Fettsäure eine wässrige, fast gesättigte Lösung von Natriumsulfat, die erhebliche Mengen wasserlöslicher Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren enthält. Das Natriumsulfat geht ebenso wie die niederen Fettsäuren, deren Menge durch die Wasserwäsche der Rohfettsäure noch erhöht wird, bis heute restlos verloren. Bei dem Umfang der Wittener Produktion beträgt der Verlust an Natriumsulfat rund 20.000 ts pro Jahr, während die Menge der an dieser Stelle verlorengehenden niederen Säuren zwischen 2-300 ts liegt.

Zur Gewinnung des Natriumsulfats dachten wir zunächst an eine Eindampfung des wässrigen Zersetzungswassers. Bei näherer Überprüfung wandten wir uns jedoch von diesem Verfahren, bei dem auch kein gangbarer Weg zur gleichzeitigen Gewinnung der niederen Fettsäuren gefunden wurde, als unrentabel und wegen des für die Wittener Verhältnisse undiskutablen Dampfbedarfs ab.

Angeregt durch ein Patent der Hansa-Mühle, Hamburg, die sich ein Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Fettsäuren aus Seifenstocklösungen hat schützen lassen, versuchten wir dann, die Bildung des Natriumsulfats vollständig zu vermeiden und untersuchten die Möglichkeit der elektrolytischen Spaltung der Wittener Rohseifenlösung. Die Lösung des vorliegenden Problems der Rohseifenzersehung von dieser Seite her war sehr verlockend, hätte man doch auf diese Weise große Mengen Schwefelsäure einsparen können. Gleichzeitig wäre bei diesem Verfahren Natronlauge angefallen, die zur Verseifung des Oxydats hätte wieder eingesetzt werden können. Der jährliche Verbrauch der D.F.W. an Schwefelsäure von 60° Bé beläuft sich auf rund 18.000 ts. Die Nachprüfung des Patentes der Hansa-Mühle zeigte jedoch, daß bei der Elektrolyse verdünnter wässriger Seifenlösung nach kurzer Zeit die Anode sich mit einer schlecht leitenden Fettsäureschicht bedeckt, wodurch die

Badspannung stark ansteigt. Um die Elektrolyse fortsetzen zu können, und um zu einem praktisch befriedigenden Ergebnis zu gelangen, sind mindestens 20 Volt-Spannung erforderlich, wodurch das Verfahren sehr unwirtschaftlich wird. Nach den im Ausführungsbeispiel des Patentees genannten Zahlen beträgt der Bedarf an Bäderstrom pro 1 kg Fettsäure über 6 kW.

Wir fanden nun, daß die Badspannung und damit der Stromverbrauch bedeutend zu erniedrigen ist, wenn man die Elektrolyse in Gegenwart organischer Lösungsmittel durchführt, wobei gleichzeitig für gute Durchmischung durch Rühren oder Umpumpen zu sorgen ist. Nach diesem abgeänderten Verfahren, auf das uns ein Patent erteilt wurde, ließ sich der Stromverbrauch auf 1,6 - 1,8 kW/1 kg Fettsäure erniedrigen. Bei der Durchrechnung dieser Methode nahm die zu erstellende Anlage aber einen derartigen Umfang an, daß sie für die Wittener Verhältnisse nicht in Frage kam. Der tägliche Bedarf an elektrischem Strom betrug dabei rund 10.000 kW. Es hätten weiter pro Tag ca. 1000 m³ einer etwa 10%igen Seifenlösung elektrolysiert und etwa 200 t Lösungsmittel destilliert werden müssen. Wir blieben daher bei der Seifenversetzung mit Schwefelsäure.

Zur Gewinnung des Natriumsulfats hat die I.G. in ihrem deutschen Patent 707 227 einen interessanten Weg aufgezeigt. Die Durcharbeitung dieser Idee führte zur Planung einer kontinuierlich arbeitenden Anlage, die, wie wir in der letzten Besprechung in Oppau erfuhren, mit der in dem Fettsäurewerk Heidebreck bereits durch die I.G. errichteten technischen Anlage weitgehend übereinstimmt. Die Arbeitsweise ist kurz folgende:

Die Verleimung bzw. Auflösung der aus der U-V-Anlage kommenden Seifenschmelze wird nicht mit Wasser, sondern mit einer gesättigten Natriumsulfatlösung vorgenommen. Die so entstehende wässrige Lösung fließt in einen Zersetzer, wo sie mit konzentrierter Schwefelsäure gespalt-

ten wird und von dort in ein Abscheidegefäß. Hier setzt sich nun auf dem Boden des Gefäßes, der mit einer Schnecke versehen ist, das bei der Spaltung entstandene feste Natriumsulfat ab. Darüber bildet sich eine Schicht gesättigter Sulfatlauge und als oberste Schicht erscheint die Rohfettsäure. Das feste Natriumsulfat, das sich bekanntlich bei Temperaturen oberhalb $32,5^{\circ}$ C kristallwasserfrei aus seiner wässrigen Lösung abscheidet, wird zusammen mit Sulfatlauge fortlaufend abgezogen und in einer Zentrifuge trocken geschleudert. Noch anhaftende Wasserreste werden endgültig in einem Umlauftrockner entfernt.

Die aus der Zentrifuge ablaufende Sulfatlauge wird den Lösegefäßen für die Seifenschmelze erneut zugepumpt und führt damit einen ununterbrochenen Kreislauf durch.

Die Rohfettsäure wird ebenfalls fortlaufend aus dem Abscheider abgezogen und einer Destillationsblase zugeführt. Hier wird nur ein niederer Vorlauf abdestilliert. Die dann resultierende Rohfettsäure wird nun auf dem bisher üblichen Weg weiter verarbeitet, d.h. sie wird mit Wasser gewaschen und in Vorlauffettsäuren, Destillatfettsäuren usw. aufdestilliert.

Der hier abdestillierte niedere Vorlauf ist ein Gemisch wasserlöslicher Monocarbonsäuren, die in der gesättigten Sulfatlauge nicht löslich sind und in die Rohfettsäure übergangen. Es handelt sich um einen jährlichen Anfall von etwa 2500 ts, der neben 35 - 40% Wasser vornehmlich aus Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure besteht. Er soll zusammen mit dem früher genannten Kühlerwasser durch azeotrope Destillation auf wasserfreie Säuren konzentriert werden. Ameisensäure^{enthält}/der niedere Vorlauf praktisch nicht. Sie wird vom Natriumsulfat nicht ausgeschieden und bleibt in der Sulfatlauge gelöst. Wie Laborver-

suche zeigen kann die Konzentration der Ameisensäure in der gesättigten Sulfatlösung auf 30% und mehr anwachsen, ohne daß wesentliche Mengen der Säure in die Rohfettsäure übertreten. Unter diesen Bedingungen ist die Sulfatlauge, die zum Verleimen der Seifenschmelze in den Lösebehältern vorgelegt wird, nach einem gewissen Kreislauf so Ameisen-sauer, daß bereits gleichzeitig mit der Verleimung die Seifenspaltung und Rohfettsäureabscheidung in den Lösebehältern stattfindet. Dieses hat zur Folge, daß sämtliche Apparate aus säurebeständigem Material hergestellt werden müssen. Nachteilige Einwirkungen der Ameisensäure auf die Rohfettsäure wurden nicht beobachtet.

Da wir das Natriumsulfat vor allem bei unserer Wasserglasherstellung zu verwenden gedenken, interessiert uns dessen Eisengehalt besonders. Da die Rohseife dauernd Eisen aus dem Betrieb mitbringt, haben wir uns entschlossen, fortlaufend einen kleinen Teilstrom Sulfatlauge aus dem Kreislauf wegzuführen. Dadurch erreichen wir erstens, daß der Eisengehalt des Natriumsulfatsalzes in erträglichen Grenzen bleibt, zweitens, daß die Ameisensäurekonzentration nicht zu hoch steigt, sondern zu einem Gleichgewicht kommt, das bei etwa 10-15% liegt, und drittens, daß wir nicht mit konzentrierter Schwefelsäure, sondern mit der bedeutend billigeren Säure von 60° Bé wie bisher spalten können. Der durch diese Abzweigung eintretende Verlust wird sich nur auf etwa 600 t Sulfatsalz und etwa 400 t niedere Säuren, in der Hauptsache Ameisensäure und Oxalsäure, neben geringeren Mengen Essigsäure, belaufen. Legt man späterhin Wert auf die Gewinnung auch dieser letzten Reste an Säuren, so müßte man hierfür noch ein weiteres Verfahren ausarbeiten, das wahrscheinlich auf eine Extraktion dieser abgetrennten Sulfatlauge hinauslaufen wird.

Die Dicarbonsäuren, die bisher im Zersetzungswasser und in den Rohfettsäure-Waschwässern festgestellt wurden,

werden allerdings bei diesem Verfahren nicht gewonnen. Sie verbleiben bei der Abdestillation der niederen Monocarbonensäuren in der Rohfettssäure, werden dann allerdings durch die abschließende Wasserwäsche größtenteils entfernt.. Es bleibt noch zu untersuchen, ob sie aus dem Wasser in wirtschaftlicher Weise gewonnen werden können.

Die zur Konstruktion und Errichtung dieser Anlage notwendigen Unterlagen sind alle vorhanden. Ein Antrag auf Baugenehmigung beim Reichsamt für Wirtschaftsausbau ist allerdings wegen der unter den derzeitigen Verhältnissen zu erwartenden Ablehnung noch nicht gestellt worden.

Das letzte, größere Problem, das uns bei Ausbau des Wittener Werkes noch gestellt ist und das wir zur Zeit intensivst bearbeiten, stellt die Abluft dar. Wie unsere Untersuchungen ergeben haben, enthält die Abluft nach Abscheidung des Kühleröls und des Kühlerwassers noch etwa 25 g flüchtige organische Substanzen pro m³. Bei einem stündlichen Anfall von rund 21.000 m³ Abluft sind daher an Öl mindestens 10 t/Tag oder 3.500 t/Jahr zu gewinnen. Die quantitative Analyse dieser organischen Substanzen steht noch aus. Ihr Siedepunkt liegt für die Hauptmenge zwischen 40 bis 150°. In den Fraktionen unter 100° sind vor allem Ketone und Aldehyde, dann Ester und Alkohole vertreten. In den höheren Fraktionen sind Säuren stärker angereichert, doch liegt der Alkoholgehalt noch über dem der Säuren, sodaß eine Veresterung ohne zusätzlichen Bedarf an Alkoholen möglich ist. Durch Verestern und evtl. Hydrieren zwecks Beseitigung der Aldehyde lassen sich sehr interessante Lösemittelgemische herstellen. In den niedrigsten Fraktionen konnten Stoffe, wie Aceton, Methyl und Aethylalkohol, sowie Formaldehyd und Acetaldehyd in nennenswerten Mengen nachgewiesen werden. Genauere Ausbeutezahlen hoffen wir in Kürze durch Tiefkühlver-

~~500~~

suche in Witten zu ermitteln.

Die Abluft, die mit Wasserdampf vollkommen gesättigt ist, zeigt im übrigen folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

- ca. 10 % Sauerstoff
- 2-3,5% Kohlensäure
- um 1% Kohlenoxyd
- Rest Stickstoff.

Das Problem der Abluft trat schon gleich zu Beginn der technischen Durchführung der P.O. in Erscheinung und drängte wegen des unangenehmen und die Umgebung stark belästigenden Geruches zur Lösung. Eine vorläufige, aber auf die Dauer unbefriedigende Lösung des Problems wurde zunächst darin gefunden, daß man die Abluft in die Feuerungszone der Kesselanlage blies. Durch ihren geringen Sauerstoffgehalt kommt man jedoch, ohne die Feuerung im Kesselhaus zu gefährden, nicht ohne Zumischung erheblicher Mengen Frischluft aus. Der Kohlebedarf ist jedoch trotz der großen Luftmenge in Folge des hohen Ölgehaltes nicht erhöht, sondern es wurde bisher immer wieder ein guter Wirkungsgrad des Dampfkessels festgestellt. Trotzdem bleibt die bisherige Lösung des vorliegenden Problems, schon wegen der Korrosionsgefahr für die Kesselanlage unbefriedigend und wir halten die weitere Bearbeitung des Abluftproblems auch unter den heutigen Verhältnissen von wirtschaftlichem Interesse.

Die I.G. verbrennt die Abluft katalytisch über Pyrolusit. Der Ölgehalt der Abluft ist so hoch, daß die Verbrennung ohne äußere Wärmezufuhr, sobald sie einmal in Gang gebracht ist, vonstatten geht. Sie verläuft bei 600-700°. Eine restlose Geruchseseitigung wird jedoch im allgemeinen nicht erreicht, sondern es verbleibt noch ein schwa-

cher Aldehydgeruch. Wir nehmen an, daß auch bei der Verbrennung im Kesselhaus keine restlose Geruchsbeseitigung stattfindet, jedoch sind die restlichen Geruchsstoffe so stark verdünnt, daß sie nicht mehr zur Beanstandung führen.

Versuche, die organische Stoffe der Abluft durch chemische Mittel zu binden, blieben bisher fast alle ohne Erfolg. Derartige Verfahren arbeiten im allgemeinen auch sehr unwirtschaftlich, sodaß wir nur gelegentlich den einen oder anderen chemischen Stoff auf seine desodorisierende Wirkung untersuchten. Wiederholt versuchten wir dagegen die Abluft durch Adsorption zu reinigen. Schon im Jahre 1936 hatten wir in der halbtechnischen Versuchsanlage einen Adsorptionsturm eingebaut, der mit A-Kohle gefüllt war. Nach kurzer Benutzung mußten wir denselben jedoch abschalten, weil er so heiß geworden war, daß Brandgefahr bestand. Im Jahre 1941 wiederholten wir dann die Versuche mit einem kleinen Versuchsadsorber der LURGI unter Verwendung verschiedener A-Kohlensorten systematisch. Unsere früheren Beobachtungen wurden auch hier bestätigt. Während der Beladung wird die Kohle sehr heiß und trotz intensiver Kühlung des Adsorbergefäßes ist die Füllung nach einigen Beladungen verbrannt. Bei diesen Versuchen zeigte sich ferner, daß sich eine vollkommene Geruchsbeseitigung der Abluft mit A-Kohle, auch solange dieselbe noch wirksam ist, überhaupt nicht erzielen läßt. Auch wenn wir A-Kohle durch Silikagel ersetzten, schlägt der Geruch der Abluft nach Ketonen und Aldehyden sehr bald durch. Wenn auch eine Brandgefahr bei Anwendung des Silikagels nicht besteht, so zeigen sich doch bei einer verhältnismäßig geringen Adsorptionswirkung, vermutlich infolge des hohen Feuchtigkeitsgehaltes der Abluft, vor allem folgende unangenehme Nebenerscheinung. Das eingesetzte grobkörnige Silikagel verringert durch Zerplatzen der einzelnen Teilchen dauernd sein Volumen und zeigt harzige Ablagerungen, die vermutlich durch Kondensation von Aldehyden während der Beladung entstanden sind. Ein baldi-

ges Nachlassen des Adsorptionsvermögens ist die Folge dieser Erscheinungen. Wir haben daher die Adsorption verlassen und erproben z.Zt. folgende 2 Verfahren, von denen wir glauben, daß sie zur Lösung des vorliegenden Problems geeignet sind, ohne jedoch im Moment schon sagen zu können, welchem wir den Vorzug geben.

Wir haben uns bei unseren derzeitigen Versuchen die Gewinnung des Benzols aus den Kokereigasen zum Vorbild genommen und hoffen, daß unser Problem, soweit es die Gewinnung von organischen Substanzen aus der Abluft betrifft sowohl durch ein Waschverfahren mit Ölen ^{wie} durch ein Tiefkühlverfahren zu lösen ist. Eine restlose Geruchs- beseitigung ist von beiden Verfahren nicht zu erwarten, so daß vermutlich auch weiterhin am zweckmäßigsten die Abluft in der Feuerungsanlage des Kesselhauses verbrannt wird.

In Kokereigas ist Benzol zu etwa 30 g/m^3 vorhanden, also liegt die Menge nur um wenig höher als die der organischen Substanz in der Abluft. Das Benzol wird fast ausschließlich aus dem Gas durch Auswaschen mit einer Teerölfraktion gewonnen, wobei die Wäsche bei $20-25^\circ$ vornehmlich in Horden- oder Stufenwäschern durchgeführt wird. Auf den ersten Blick sieht das Verfahren sehr umständlich aus, denn das Waschöl nimmt nur 2% bis höchstens 3% Benzol auf, das dann im Anschluß an die Wäsche aus dem Öl durch Destillation isoliert wird.

Will man die organischen Substanzen aus der Wittener Abluft nach einem solchen Waschverfahren gewinnen, so kommen vor allem betriebseigene Öle in Frage. Wie Versuche gezeigt haben, ist Kühleröl, dessen Vorlauf bis etwa 200° entfernt ist, als Waschöl geeignet. Da die Substanzen der Abluft keinen geringeren Dampfdruck als Benzol besitzen, ist keinesfalls mit einer besseren Anreicherung im Waschöl zu rechnen.

Bisher durchgeführte Laborversuche ergaben eine Aufnahme von etwa 2% Substanz. Das bedeutet also, daß rund die 50-fache Ölmenge im Umlauf sein muß. Bei der Benzolwäsche spielt für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens die Beständigkeit des Waschöls eine große Rolle. Viele Waschöle mit an sich gutem Lösevermögen verdicken und verharzen nach einer gewissen Umlaufzeit und sind als Waschöl ungeeignet. Bei dem hohen Aldehydgehalt der Abluft sind ähnliche Schwierigkeiten auch für unser Verfahren zu erwarten und erst ausgedehntere Versuche können über die Eignung des einen oder anderen Öles entscheiden.

Die andere noch in Betracht kommende Möglichkeit, organische Substanz aus der Abluft zu gewinnen, ist die Kondensation durch Tiefkühlung. Bisherige Laboratoriumsversuche zeigen, daß Temperaturen ^{zwischen} -35° bis -50° in Betracht kommen. Ein Tiefkühlverfahren hätte vor einem Waschölverfahren einige Vorteile, z.B. daß kein Waschöl und keine so umfangreiche Destillationsanlage mit dem damit verbundenen hohen Dampfbedarf erforderlich wäre, insbesondere, da elektrischer Strom in Witten leichter zu beschaffen ist, als den notwendigen Dampf zu erzeugen. Ferner tritt bereits eine gewisse Fraktionierung durch die Kondensation infolge stufenweiser Abkühlung ein. Die Betriebsweise der Tiefkühlanlage würde allerdings durch den hohen Feuchtigkeitsgehalt der Abluft stark erschwert sein. Außerdem übersteigen die Betriebskosten eines solchen Verfahrens das 2-3fache eines Waschölverfahrens. Nach vorläufiger Kalkulation schätzt man die reinen Betriebskosten einschließlich Bedienung, allerdings ohne Amortisation, Kapitaldienst und Generalien, für ein Waschölverfahren unter Berücksichtigung der Wittener Verhältnisse auf etwa RM 30.-/t ausgebrachten Produktes.

Wir sind zur Zeit bestrebt, in vergrößertem Versuchsmaßstab in Witten selbst einen Überblick zu gewinnen, welcher der beiden Verfahren für uns das günstigste ist und hoffen, Ihnen in einiger Zeit genauere Angaben über unsere Ergebnisse machen zu können.

Diskussion

Dr. Bertsch fragt, ob man versucht hat, mit Kühlerwasser die Rohseifenzersetzung vorzunehmen.

Dr. Mannes weist darauf hin, daß ein solcher Vorschlag schon überprüft worden ist und aus technischen Gründen (Geruch, Vermehrung des Unverseifbaren) nicht gangbar erscheint.

Herstellung von Waschmitteln auf Basis Fettsäure und Furfurol

Referent Dr. Burgdorf - Eigenreferat

Es ist immer wieder versucht worden, technisch befriedigende Wege zur Herstellung von Ätheralkoholsulfonaten zu finden, einmal, weil diese bei ausgezeichneter Waschwirkung die Fettalkoholsulfonate in der Kalkbeständigkeit und im Kalkseifendispergiervermögen wesentlich übertreffen, zum anderen, weil die damit verbundene Vergrößerung des Moleküls eine bessere Ausnützung des Fettrohstoffes bedeutet. Da niedermolekulare mehrwertige Alkohole oder Alkylenoxyde nicht zur Verfügung stehen, wurden in letzter Zeit nochmals Versuche durchgeführt, aus dem aus Furfurol erhältlichen Pentandiol Ätheralkoholsulfonat herzustellen. Dabei traten die den üblichen Verfahren zur Gewinnung derartiger Produkte anhaftenden Nachteile, die im wesentlichen durch die Symmetrie des mehrwertigen Alkohols bedingt sind, in so starkem Maße hervor, daß ein Weg gesucht wurde, der ausschließlich zu den gewünschten unsymmetrischen Derivaten mehrwertiger Alkohole führt.

Es wurde - unabhängig von FP 863 018 - gefunden, daß Äther und Ester des Tetrahydrofurfuralkohols durch sulfonierende Mittel in einem Arbeitsgang gespalten und in Schwefelsäureester übergeführt werden. Da es darauf ankam, ein möglichst einfaches Verfahren zu finden, wurde die Herstellung der Estersulfonate besonders intensiv bearbeitet mit dem Ergebnis, daß durch Einwirkung von wenig mehr als der stöchiometrischen Menge Chlorsulfonsäure auf die leicht erhältlichen Ester des Tetrahydrofurfuralkohols Produkte erhalten werden, die hinsichtlich ihrer Löslichkeit und Seifenfreiheit die nach den Beispielen des FP mit Schwefelsäure gewonnenen Produkte

Übertreffen. Die in Chemnitz hergestellten Chlorsulfonsäureprodukte waschen und schäumen vorzüglich und sind von ganz überragender Kaltbeständigkeit. Sie lassen ein sehr gutes Kalkseifendispergiervermögen erwarten.

Es konnte bisher nicht festgestellt werden, daß ein dem FP 863 018 entsprechendes deutsches Schutzrecht aufgrund der amerikanischen Priorität vom 11.2.1939 angemeldet worden wäre. Unseren eigenen Anmeldungen wird das FP entgegengehalten werden.

Es sind noch eine Anzahl von Patentanmeldungen in Arbeit, die die spaltende Sulfonierung von Derivaten von cyclischen Athern möglichst vollständig decken sollen. Als technisch möglicherweise wichtige Abänderung des ursprünglichen Verfahrens ist vielleicht die Umsetzung von Tetrahydrofurfurylamin mit Sulfochloriden (Mersol) mit anschließender spaltender Sulfonierung anzusehen. Für die Qualität der Produkte ist es wichtig, die Neutralisation so durchzuführen, daß keine Seife entsteht. Es ist eine Patentanmeldung in Vorbereitung, die das nach unseren Erfahrungen einzig anwendbare Verfahren der Neutralisation in Gegenwart geringer Mengen puffernder Substanzen schützen soll.

Sulfonierungskommission

Aus der 2. Sitzung der Sulfonierungskommission, die am 24. und 25. August in Chemnitz stattfand, ist zu berichten, daß in Düsseldorf Versuche zur vollkontinuierlichen Sulfonierung von Fettalkohol mit Schwefelsäure durchgeführt wurden. Unter "vollkontinuierlich" wird ein Verfahren verstanden, bei dem das kontinuierlich hergestellte saure Sulfonat sofort kontinuierlich mit Natronlauge gemischt wird - Düsseldorf führt dies nacheinander auf einem mehrstufigen Düsendrehteller durch - und das ro-

tierende Mischaggregat das Neutralisat im Trockenturm zerstäubt. Die Versuche sind bisher befriedigend verlaufen. Das Verfahren stellt natürlich hohe Anforderungen an die Genauigkeit der Dosierung. Es wird aber angenommen, daß es für alkalisch eingestellte Produkte anwendbar sein wird.

In Chemnitz ist die diskontinuierliche Sulfonierung von Fettalkoholen mit 80 - 90 Gewichts-% Schwefelsäure nochmals eingehend bearbeitet worden. Dabei wurden bei PC-Lorol C 1214, C 1218 und C 12181618 mit 97 - 98 %iger Schwefelsäure Sulfonierungsgrade zwischen 70 und 75, mit Monohydrat Sulfonierungsgrade von 75 - 80 erreicht. Die frühere Annahme, daß auf diese Art und Weise Sulfonierungsgrade von etwa 85 erhalten werden können, ist also nicht bestätigt worden. Sie läßt sich auch aus älteren Arbeitsberichten und Versuchsprotokollen nicht belegen. Lediglich bei der kontinuierlichen Sulfonierung, d.h. schneller Sulfonierung bei hoher Temperatur, und bei der Tieftemperatursulfonierung, die sehr lange Reaktionszeiten erfordert, sind höhere Sulfonierungsgrade erzielt worden.

In der Nacht vom 1. zum 2. September 1943 geriet in Chemnitz die Zerstäuberanlage I in Brand und zwar von der Filterkammer aus. Dies gibt Veranlassung, der Frage der elektrostatischen Aufladung in den Filterkammern erhöhte Aufmerksamkeit zu widmen. Die Filterschläuche bzw. deren Ringe, die in Anlage I in einem betonisierten Gehäuse untergebracht sind, sollen geerdet werden. Es ist weiter geplant, eine automatische bzw. mit wenigen Handgriffen zu bedienende Löschanlage einzubauen, die bis jetzt fehlt. Der Brandschaden beschränkte sich auf das denkbare Minimum, indem Filterkammer, Turm, Abluftleitung und Wärmeaustauscher ausbrannten.

Diskussion

Dr. Blaser unterstreicht die Wichtigkeit der neuen Synthese für die Herstellung härtebeständiger Waschmittel. Beim gegenwärtigen Stand der Kenntnis erscheint die Gefahr, daß Außenseiter härtebeständige Waschmittel auf Basis von Oleinsulfonaten erzeugen, geringer als die Gefahr, daß von Außenseitern Produkte nach dem Colgate-Verfahren erzeugt werden. Der wesentliche technische Mangel, den die Produkte aufweisen, ist die Unbeständigkeit gegen Alkali. Nach Messungen von Dr. Colonius sind die Sulfonate, zu deren Herstellung eine Oktansäure benutzt wurde, unbrauchbar. Das Optimum der Eigenschaften liegt bei Derivaten der Dodekan- und Tetradekansäure, während das Derivat der Hexadekansäure wegen Schwerlöslichkeit in der Kälte als Feinwaschmittel abfällt. Die von Düsseldorf mit Hilfe von Monohydrat hergestellten Sulfonierungsprodukte sind nur trübe löslich, während die von Chemnitz mit Hilfe von Chlorsulfonsäure hergestellten Erzeugnisse klarlöslich sind. Der textilstische Vergleich der von beiden Stellen hergestellten Produkte wird wohl eine Schlußfolgerung über die beste Herstellungsart ermöglichen.

Dr. Bartsch hält ebenfalls die neue Synthese für sehr beachtenswert, verweist jedoch auf das Schutzrecht der Dohydg zur kontinuierlichen Hydrierung von Furfurol und hält es deshalb für möglich, daß deutsche Außenseiter nur schwierig zum Tetrahydrofurfurylalkohol kommen werden.

Neue Alkohol- und Aminkomponenten für Weichmacher
Referent Dr. Gündel - Eigenreferat

Durch den Ausbau der Methanolsynthese wird in absehbarer Zeit die Erzeugungskapazität für Hochdruckalkohole eine nicht unbedeutende Schwächung erfahren, ein Umstand, der sich besonders auf dem Gebiet der Weichmacher insofern auswirken muß, als ja mehrere der wichtigsten Weichmacher, wie z.B. ED 242 und ED 356 unter Verwendung von Vorlaufalkoholen aufgebaut sind. Aus diesem Grund erschien es geboten, rechtzeitig Ausschau zu halten nach neuen Möglichkeiten der Alkoholgewinnung, bei deren Herstellung die Hochdruckhydrierung vermieden werden kann. Es ist dies eine sehr allgemein gestellte Aufgabe und es sei mir daher gestattet, wenn ich in dem Zusammenhang der Vollständigkeit halber auch über Versuche berichte, deren Vorarbeiten in mehr oder minder großem Umfang nicht von mir durchgeführt worden sind.

Dies gilt beispielsweise für eine Möglichkeit der Herstellung eines Glykolegemisches aus Acrolein, mit der ich mein Referat über das Thema beginnen möchte. Die Degussa hat in Nombach eine Anlage zur Herstellung von monatlich 5 t Acrolein und hat im Zug ihrer Bemühungen für dieses Produkt eine zweckmäßige Verwertung zu finden, sich auch mit der Frage der Hydratisierung zu Hydracrylaldehyd befaßt, und zwar mit dem Ziel, durch Hydrierung daraus das 1,3-Propylenglykol zu erhalten. Der erste Schritt dieses Verfahrens, die Hydratation, ist befriedigend gelöst, wie in wässriger 1%iger schwefelsaurer Lösung bei 25-30° durchgeführt. Da die Löslichkeit von Acrolein in Wasser ca. 20% beträgt, kann die Hydratisierung von Acrolein nur mit einer 20%igen Lösung begonnen werden. In dem Maß, wie sich Hydracrylaldehyd gebildet hat, erhöht sich die Löslichkeit der Reaktionslösung für Acrolein, so daß die Acroleinkonzentration bis auf 60% und mehr gesteigert werden kann. Die Hydratisierung einer 20%igen Lösung ist bei 30°

innerhalb 45-48 Stunden bis zu 95% fortgeschritten, die einer 40%igen Lösung innerhalb 60 Stunden und die einer 60%igen innerhalb 80-100 Stunden ebenfalls bis zu einem annähernd gleichen Prozentsatz. Es ist jedoch möglich, durch nur geringfügige Temperaturerhöhung (35-40°) und rascheres Hinzufügen der gesamten Acroleinmenge in etwa 60 Stunden eine 60%ige Acroleinlösung bis zu 95% zu hydratisieren. Eine solche Lösung kann nach der Neutralisation auf ein pH von 6,3-6,5, dann der Hydrierung unterworfen werden. Das Verfahren hat sich bei der Nacharbeitung - die Herr Dr. Frückner vorgenommen hat - im wesentlichen bewährt, so daß grundsätzliche Änderungen für eine Durchführung im betrieblichen Maßstab nicht notwendig sind.

Anders ist dies bei dem zweiten Schritt der Synthese, bei der Hydrierung, die bei der Degussa in Gegenwart von Raney-Nickel bei 50-80° und 80-100 atü durchgeführt wurde. Raney-Nickel ist nun großtechnisch ungünstig, wenn es sich nicht gerade um Feinprodukte von besonders hohem Wert handelt, und Dr. Frückner hat darum geprüft, inwieweit sich diese Hydrierung bei Einhaltung niederer Drucke mit unseren technischen Katalysatoren durchführen läßt. Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen, es läßt sich aber bereits sicher sagen, daß unser bewährtes Mischpulver bei 180° und 30 atü voll seine Aufgabe erfüllt. Mit unserem Ni-Cr- und Pyridin-Katalysator kommt man ebenfalls hin, jedoch sind die Möglichkeiten, vom letzterem größere Mengen bereitzustellen, z.Zt. erschwert, so daß wir bei Mischpulver bleiben werden. Die Hydroxylzahl der vom Wasser befreiten Hydrierungsprodukte liegt zwischen 500 und 700 und nur wenig tiefer als die des mit Hilfe von Raney-Nickel gewonnenen Erzeugnisses der Degussa. Da sowohl für die Hydratation als auch für die Hydrierung in Rodleben geeignete Apparate vorhanden bzw. frei zu machen sind, sieht die Sache, auf diese Weise ein gut verwertbares Glykolgemisch herzustellen, eigentlich recht günstig aus.

gefunden wurden. Es wäre also durchaus nützlich und zweckmäßig, sich dieser Alkoholquelle zu versichern, die, wenn ihre Ergiebigkeit z.Zt. auch noch begrenzt ist, doch eine Entlastung bei der ausfallenden Hochdruckkapazität bedeuten würde.

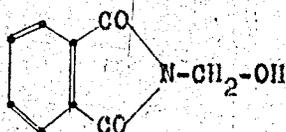
Wenn ich bis jetzt, gewissermaßen als Einleitung, über die Entwicklungsarbeiten anderer gesprochen habe, allein weil die Frage interessiert, inwieweit die Produkte für unsere Weichmacherproduktion in Betracht kommen, komme ich jetzt zu unseren eigenen Arbeiten und möchte zunächst über eine interessante Synthese von Benzylamin sprechen.

Die Amine sind ja, wie wir durch neuere Arbeiten von Dr. Endres wissen, vielfach geeignet, die Alkohole in den Weichmachern zu vertreten und die Amid-Weichmacher haben vielfach die zusätzliche Eigenschaft, auch mit Phenoplasten verträglich zu sein. Ich möchte hier an die Anilide, Toluide und Xylidide der Vorlaufsäuren erinnern, über die in diesem Kreis bereits gesprochen wurde, die eigentlich nur wegen der z.Zt. schwierigen Beschaffbarkeit der einschlägigen aromatischen Amine bisher keine große Bedeutung als Weichmacher trotz ihrer beachtlichen Eigenschaften erlangt haben. Aus dieser Überlegung heraus bot es einigen Anreiz, aus werkseigenen Ausgangsstoffen ein für diese Zweck einsetzbares Amin aufzubauen, denn auch ein solches kann eine Alkoholeinsparung und damit eine Entlastung unserer Hochdruckkapazität bedeuten.

Bei der Erläuterung der Synthese, die Dr. John auf Veranlassung Dr. Hentrichs durchgearbeitet hat, darf ich mich auf das wesentlichste beschränken; Sie geht aus vom Phthalimid, das seinerzeit auf einfachste Weise aus Phthalsäureanhydrid durch Umsetzung mit wässrigem Ammoniak herstellbar ist. Dieser Schritt, mit dem wir in Rodleben beginnen müssten, ist ein in bester Ausbeute verlaufender und genau bekannter Prozess, der keinerlei technische Schwierigkeiten bereitet; Die Ausgangsstoffe werden in wässriger Lü-

sung unter Druck erhitzt, wobei das in Wasser schwer lösliche Phthalimid in reiner und schön kristallisierter Form entsteht und nur abfiltriert werden muß.

Dieses noch feuchte Phthalimid wird in wässriger Lösung bei 100° mit einer berechneten Menge Formalin umgesetzt, wobei kurze Zeit alles in Lösung geht, bis am Ende, vollständig dann beim Erkalten, das gebildete Methylolphthalimid ausfällt. Dies ist ein schön kristallisierter Stoff vom F=138 $^{\circ}$. Die Ausbeute ist fast quantitativ.



Dieses Methylolphthalimid wird in konz. HCl eingetragen und mehrere Stunden bei $40-50^{\circ}$ verrührt, wobei ohne sichtbare äußere Veränderung das entsprechende Chlormethylphthalimid vom F=127 entsteht. Die Ausbeute ist auch hier ausgezeichnet und der Prozess technisch denkbar einfach. Nach dem Trocknen, das wie bei allen Chlormethylverbindungen, mit der entsprechenden Vorsicht zu geschehen hat, folgt eine Umsetzung mit Benzol zu Benzylphthalimid



Ausgeführt wird dies in der Weise, dass man das Chlormethylphthalimid mit überschüssigem Benzol im Beisein von ca. 5% $ZnCl_2$ zur Reaktion bringt und bei 80° solange aufeinander einwirken lässt, bis keine HCl-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Nach dem Abblasen des unverbrauchten Benzols hinterbleibt das gebildete Benzylphthalimid als fester Kristallkuchen vom Schmelzpunkt F=110-111, der dann anschließend bei $160-170^{\circ}$ mit 15%iger Natronlauge behandelt wird, wodurch im Verlauf von etwa 8 Stunden die

Spaltung in phthalsaures Natrium und Benzylamin praktisch vollständig durchgeführt wird. Aus Gründen, deren Erörterung hier zu weit führen würde, gibt man nach einem von Dr. Henrich gemachten Vorschlag bei der Spaltung etwas CaO hinzu und erreicht in erster Linie eine leichtere und vollständigere Wiedererfassung der Phthalsäure, die bei dem Prozess natürlich nicht verloren gehen darf. Die Ausbeute an reinem dest. Benzylamin (Muster) ist bezogen auf den ganzen Prozess über 70%, also schon recht gut und dürfte durch Studium der einzelnen Stufen noch um einiges zu steigern sein. Da die Phthalsäure, ebenso wie das unverbrauchte Benzol, fast vollständig wieder erfaßt werden, wird das Benzylamin letzten Endes nur aus seinen Bestandteilen, aus Benzol, Formaldehyd und NH_3 aufgebaut. Das ist eine recht gute Rohstoffbasis und ein großer Fortschritt, wenn man bedenkt, daß Benzylamin bislang aus Benzylchlorid gewonnen werden mußte, das ja bekanntlich auf Toluol steht wobei überdies noch ein erheblicher Ausfall an Di- und Tribenzylamin in Kauf zu nehmen war. Es ist geplant, die Synthesen mit Hilfe des N-Chlormethyl-phthalimids weiter auszubauen, indem man diese Verbindung auf andere Kohlenwasserstoffe als Benzol oder auf geeignete Substitutionsprodukte einwirken läßt.

Weichmacher auf Basis Benzylamin sind erst vor kurzem hergestellt und in Prüfung genommen worden, so daß sich noch nichts Endgültiges sagen läßt, welche Säurekomponente zu den besten Produkten führt. Gegenüber den Toluididen und Xylididen sind die Benzylamide, beispielsweise der Vorlaufsäuren etwas höher schmelzend, was an sich weniger erwünscht ist. Aber wie gesagt, wird man nach der geeignete Säurekomponente noch suchen und sicher auch eine geeignete finden. Auf jeden Fall haben wir ein neues, auf einfache Weise herstellbares, bisher sehr schlecht zugängliches Amin in der Hand, und das^{ist} unter allen Umständen schon ein Fortschritt, der sich zu irgendeiner Zeit sicher einmal rentiert. Einer weiteren Arbeit,

ohne Hydrierung zu Weichmacherkomponenten zu kommen, lag die von mir gemachte Überlegung zugrunde, daß es theoretisch und auch praktisch möglich sein muß, ausgehend von aromatischen Chlormethylverbindungen, durch alkalische Verseifung direkt zu Alkoholen zu kommen.

Es ist bekannt, daß man aus Tetralin, Formaldehyd und Salzsäure in anständiger Ausbeute Chlormethyltetralin herstellen kann. Ein diesbezügliches Patent von Wolfen ist seit langem erloschen und die Reaktion ist frei; die Umsetzung mit wässrigen Alkalien, in der Absicht, den Tetrylalkohol herzustellen, eine Reaktion, die auf dem Papier so einfach aussieht, hat schon viele beschäftigt. Ich selbst habe mich schon zweimal mit dem Thema befaßt, zum ersten Mal in meiner früheren Stellung bei Heyden, wo ich gern den Phenoxybenzylalkohol auf analoge Weise hergestellt hätte, und zum zweiten Mal im Jahr 1938 nach meinem Eintritt bei Dohydag, d.m.E. der Tetrylalkohol als hochsiedendes Lösungsmittel sich gut in das Sortiment eingefügt hätte.

Der Tetrylalkohol ist als solcher bekannt: Man kann ihn herstellen aus dem Tetrylchlorid, wenn man dieses mit Natriumacetat in das Tetrylacetat verwandelt und dieses dann verseift. Der Umweg über das Acetat kompliziert das Verfahren derart, daß der Alkohol ziemlich teuer wird, denn die Veresterung muß in überschüssigem Eisessig vorgenommen werden, der nur z.T. unverdünnt wiedergewinnbar ist, und die Verseifung geht vollständig nur mit alkoholischem Alkali, eine Methode, die für einen so einfacheren Stoff, der billig sein soll, nicht schön ist.

Der Grund, weshalb die bisherigen Versuche, den Alkohol durch direkte Verseifung herzustellen, immer wieder gescheitert sind, lag in der absoluten gegenseitigen Unlös-

lichkeit von Tetrylchlorid und wässrigem Alkali. Man kann die chemisch so überaus reaktiven Reaktionspartner tagelang miteinander kochen, ohne daß die geringste Umsetzung eintritt, wenn man dabei von der allein temperaturbedingten Zersetzung des Tetrylchlorids absieht. Der Umstand, daß der einfachste Vertreter der Reihe, das Benzylchlorid, relativ leicht, sogar schon mit wässriger Sodalösung zu Benzylalkohol umzukochen ist, zeigt, daß schon eine ganz geringfügige gegenseitige Löslichkeit ausreichend ist, um die gewünschte Umsetzung zu realisieren und die Aufgabe spitzt sich somit auf die Auffindung eines geeigneten Reaktionsvermittlers zu, der die einander lösungsfremden Reaktionspartner molekular dispers zusammenführt. Daß organische Lösungsmittel, wie Aceton oder Alkohol u.a.m., als Vermittler versagen, war schon bekannt, teils aus der Literatur, teils aus eigener Erfahrung, denn in vielen Fällen reagiert die Chlormethylverbindung mit dem Vermittler (bei Alkoholen), während in anderen letzter gegen Alkali nicht die erforderliche Beständigkeit besitzt (bei Ketonen).

Die Aufgabe konnte ich aber dann doch lösen, und zwar unter Zuzutmachung der Erscheinung, die wir nach einem Vorschlag von Neuberg Hydrotropie nennen. Sie wissen, daß die konzentrierten wässrigen Lösungen einer Reihe von Stoffen, wie z.B. von Seifen, die Eigenschaft haben, indifferente organische Verbindungen zu lösen, wenn auch teilweise nur in geringen Mengen, aber diese kleinen Mengen genügen bereits, um die an sich so eindeutige Reaktion wie es die Überführung eines Benzylchloratoms in eine Hydroxylgruppe darstellt, hier glatt zum Ablauf zu bringen. Bestens bewährt haben sich für diesen Zweck die Vorläufersäuren $C_{4/6}$ bzw. deren Natriumsalze, so daß das Herstellungsverfahren für Tetrylalkohol in Praxi etwa folgendermaßen aussieht: Tetralin, Formaldehyd, und Salzsäure werden in bekannter Weise unter Durchleiten von gasförm. HCl bei 70° unter Rühren 10 Stunden zur Reaktion gebracht;

nach dieser Zeit zieht man die, übrigens mehrfach wieder verwendbare Salzsäure ab und vermischt das rohe, noch überschüssiges Tetralin enthaltende Chlormethyltetralin mit einer konz. wässrigen Lösung von C_4-C_6 -vorlaufsaurem Natrium. Zu diesem Gemisch gibt man bei 100° in kleinen Anteilen die ber. Menge Soda, wobei sich die Verseifung des Chlors glatt vollzieht. Als Nebenprodukt entsteht eine kleine Menge Ester, Tetrylalkoholvorlaufsaurester, etwa 3-4%, der durch eine Nachverseifung bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur aufgespalten werden muß. Die Abtrennung der Vorlaufsauren erfolgt durch Auswaschen mit Natronlauge und Wasser, die Reinigung des Tetrylalkohols und die Abtrennung von dem nicht umgesetzten Tetralin durch Destillation. Neben dem Tetrylalkohol (Muster), dessen Ausbeute auf Tetralin bezogen etwa 80% beträgt, entsteht eine kleine Menge, ca. 5% Dimethyltetralin, ein zähes Öl von Glycerinkonsistenz (Muster), dessen Entstehung sich aber wahrscheinlich noch weiter zurückdrängen lassen wird.

Eine Reihe von Estern werden z.Zt. als Weichmacher geprüft, so der Oxalsäure-, Adipinsäure- und der Phthalsäureester. Das Endergebnis steht noch aus. Interessanter dürfte der Alkohol jedoch als solcher sein, da er ein ausgezeichnetes Lösungsmittel bzw. Weichmacher für superpolymere Amide, Urethane und Harnstoffe darstellt. Er wird für diese Zwecke z.Zt. von der Heeresrohstoffstelle geprüft, die uns einen recht günstigen Zwischenbescheid zukommen ließ und größere Muster für weitere Untersuchungen erhalten hat.

Das hier angewandte Prinzip, eine Reaktion zwischen an sich nicht mischbaren Reaktionsteilnehmern dadurch zu fördern, daß man als Reaktionsmedium eine konz. wässrige Lösung von vorlaufsauren Salzen wählt, dürfte sich sicher

noch wesentlich allgemeiner anwenden lassen und es ist kaum fraglich, daß uns von den Anwendungsmöglichkeiten die eine oder andere interessieren wird. Aus diesem Grunde habe ich hier noch weitere Arbeiten laufen, über die zu gegebener Zeit zu berichten sein wird.

Ferner sei erwähnt, daß wir auch die Oxosynthese zum Aufbau neuer Alkohole für den Weichmachersektor herangezogen haben. Dr. Olsen hat auf Veranlassung von Dr. Henrich die Herstellung des anderweitig nur schwer zugänglichen Hexahydrobenzylalkohols und seinen Homologen ausgearbeitet.

von
Ausgehend/Cyclohexanol gewinnt man durch eine Wasserabspaltung das Cyclohexen, analog das Methylcyclohexen, ein Prozess, dessen Ausführungsmöglichkeit im Rahmen der Neosaptolarbeiten hier schon eingehend besprochen worden ist und der sich idealerweise kontinuierlich durch eine Destillation durch ein mit Aluminiumoxyd beschicktes Rohr bewerkstelligen läßt. Diese Cycloolefine liefern bei der hier besonders glatt verlaufenden Oxosynthese dann sinngemäß die Hexahydrobenzylalkohole, wie schon früher Dr. Rittmeister feststellte. Zu dem Prozess ist an sich nicht viel Neues zu sagen.

Diese Cycloalkohole von 7 bzw. 8 C-Atomen, die also auf Phenol bzw. Kresol stehen, haben sich als Weichmacherkomponente als recht interessant erwiesen. Wir haben außer denjenigen Estern, wo ein Ersatz der Vorlaufalkohole ins Auge gefaßt werden muß, eine große Anzahl noch anderer Ester hergestellt und prüfen lassen. Eine Aufzählung würde zu weit führen. Es hat sich gezeigt, daß eine ganze Anzahl von Estern mit den verschiedensten Mono- und Dicarbonsäuren wertvolle Weichmacher vorstellen. Mit am besten schnitt der Sebacinsäureester ab, da er neben einer sehr

guten Verträglichkeit mit den Igelitmarken und mit Nitrocellulose eine sehr gute Isolationsfähigkeit und ebenfalls eine bemerkenswerte Kältefestigkeit besitzt. Diese Vielseitigkeit der Eigenschaften ist nicht häufig.

Da in Rodleben in absehbarer Zeit die Methanol-Produktion aufgenommen wird, lag es nahe, auch das Methanol selbst als Alkoholkomponente für die Synthese neuer Weichmacher heranzuziehen. Selbstverständlich sind die Methylester der üblichen Mono- und Dicarbonsäuren infolge ihrer hohen Flüchtigkeit als Weichmacher wenig geeignet; es mußte sich also für uns darum handeln, genügend hochmolekulare und zweckmäßig mehrbasische Carbonsäuren ausfindig zu machen, deren Methylester neben den sonst für Weichmacher verlangten Eigenschaften eine entsprechend niedrige Flüchtigkeit besitzen. Wir gingen dabei auf Veranlassung von Dr. Hentrich zum ersten Male in die Reihe der aliphatischen Tetracarbonsäuren, vor allem interessierte uns die sogenannte Methylendiadipinsäure, deren Tetraäthylester nach früheren Arbeiten von Julius von Braun einen für Weichmacher günstigen Siedepunkt aufweist. Die Bearbeitung dieses ziemlich umfangreichen Themas, der Methylester von Tetracarbonsäuren für Weichmacher, ist noch in vollem Gange. Sie wird von Dr. John durchgeführt.

Die nächste Sitzung soll Mitte Februar 1944 voraussichtlich in Berlin stattfinden.