

1. Exemplar  
Kuratorium

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

2. Exemplar  
Wissenschaftlicher  
Beirat

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

3. Exemplar  
Kuratorium  
Wissenschaftlicher  
Beirat

Firma BÜHME  
Herren: Dir. Feldrappe  
Dir. Dr. Kling  
Dr. Burgdorf

4. Exemplar

Firma DEHYDAG  
Herren: Dir. Pfaff  
Dir. Dr. Hentrich  
Dir. Dr. Jung  
Dr. Lütgert

Wissenschaftlicher Beirat

Bericht Nr. 15

Sitzung am 29. März 1944 in Rodleben

Anwesende Herren:

DIR. DR. BERTSCH  
DIR. FUNCK.  
DIR. PFAFF (zeitweilig)  
DIR. DR. RIEHL  
DIR. DR. HENTRICH  
DIR. DR. JUNG  
DIR. FELDRAPPE  
DIR. DR. KLING  
DR. BLASER  
DR. SCHULZ

DR. RAECKE  
DR. BURGDOFF  
DR. SINNER  
DR. LIND  
DR. LÜTGERT  
DR. GÜNDEL  
DR. GÜTTE  
DR. RIETMEISTER  
DR. STICKDORN

T a g e s o r d n u n g

für die Mittwoch, den 29. März 1944, vormittags  
9 $\frac{1}{2}$  Uhr in Rodleben stattfindende 15. Sitzung des  
Wissenschaftlichen Beirates (Forschungslaboratorium)

Vormittags-Sitzung

- 1.) Die Oxydation des Cyclohexans zur Adipinsäure  
Referent Dr. Rittmeister - Eigenreferat
- 2.) Über den Stand der Versuchsarbeiten auf dem  
Gebiet der Zuckerhydrierung  
Referent: Dr. Stickdorn - Eigenreferat
- 3.) Über neue Arbeiten auf dem Gebiet der Polyamid-  
Weichmacher  
Referent: Dr. Gündel - Eigenreferat
- 4.) Versuche zur Überführung des Gesarolwirkstoffes  
in haltbare Emulsionen  
Referent: Dr. Götte - Eigenreferat
- 5.) Arbeiten der Abteilung 51, Düsseldorf  
Referent: Dr. Blaser - Eigenreferat
- 6.) Furfylestersulfonate  
Quaternäre Ammoniumverbindungen  
Arbeiten zum Ersatz von Chlorsulfonsäure  
Referent: Dr. Burgdorf - Eigenreferat

Die Oxydation des Cyclohexans zu Adipinsäure

Referent Dr. Rittmeister - Eigenreferat

In Rodleben wird seit vielen Jahren Adipinsäure durch Oxydation von Cyclohexanol mit Salpetersäure hergestellt. Die Fabrikation ist einfach in der Durchführung und in der Apparatur. Sie ist auch als betriebssicher zu bezeichnen, obwohl sich vor etwa Jahresfrist in diesem Betriebe eine schwere Explosion ereignete. Diese war jedoch durch einen Betriebsfehler bedingt.

100 kg Phenol, zu rd. 100 kg Cyclohexanol hydriert, ergeben theoretisch 146 kg Adipinsäure. Praktisch entstehen aus 100 kg Cyclohexanol und 220 kg 62%iger Salpetersäure 128 kg rohe Dikarbonsäure oder etwa 112 kg reine Adipinsäure. 100 kg Phenol kosten RM 98.--, die benötigte, oben genannte Menge Salpetersäure RM 34,50. Der Kostenanteil für die Rohstoffe beträgt RM 118.-- für 100 kg Adipinsäure = RM 132,50 für 112 kg Adipinsäure. Jeder, der sich mit diesem Fabrikationsprozeß befaßt, ist natürlich bestrebt, ihn zu verbilligen, und der hohe Anteil für die Rohstoffkosten zwingt dazu, zunächst hier den Hebel anzusetzen. Man kann statt mit Salpetersäure die Oxydation auch mit Luft durchführen. Ich glaube aber daß die Oxydation mit Salpetersäure wahrscheinlich nicht durch eine solche mit Luft ersetzt werden wird. Die Oxydation von Cyclohexanol mit Luft in der Dampfphase über Vanadinsäure-Katalysatoren führt primär zu einer Dehydrierung des Cyclohexanols zum Phenol. Phenol wird aber nach diesem Verfahren zu Maleinsäure oxydiert. Das Oxydationsprodukt ist also in diesem Falle immer Maleinsäure.

Die I.G.-Farbenindustrie brachte vor einigen Jahren ein Patent heraus, nach welchem sie Cyclohexanon mit Luft in essigsaurer Lösung zu Adipinsäure oxydiert. Wir fan-

den, daß die Oxydation des Ketons auch in anderen, neutralen Lösungen möglich ist. In allen Fällen entstehen jedoch neben Adipinsäure beträchtliche Mengen an hochsiedenden, pechartigen Kondensationsprodukten. Wir fanden auch vor einiger Zeit, daß es möglich ist, das Cyclohexanol statt des Cyclohexanons mit Luft zu Adipinsäure und zu Adipinsäure-Cyclohexylester zu oxydieren. Es ist jedoch schwierig, aus dem Oxydationsprodukt befriedigende Mengen an Adipinsäure zu gewinnen, und in allen Fällen ist es sehr schwer, Adipinsäure in genügender Reinheit herzustellen. Selbst die Nachoxydation des so gewonnenen Reaktionsproduktes mit Salpetersäure führt nicht zu guten Ausbeuten an Adipinsäure. Deswegen, so glaube ich, wird die Salpetersäure als Oxydationsmittel bei der Gewinnung von Adipinsäure aus Cyclohexanol wahrscheinlich ihr Feld behaupten.

Bei der Suche nach billigeren Rohstoffen als das Cyclohexanol kam ich auf, das Cyclohexan. Aschan hat wohl erstmalig von der Oxydation des Cyclohexans zu Adipinsäure berichtet. Er hat eine stark cyclohexanhaltige Erdölfraction 50 bis 60 Stunden lang mit der zehnfachen Menge Salpetersäure am Rückflußkühler gekocht. Die Ausbeuten an Adipinsäure betragen bei dieser Arbeitsweise rund 15% des eingesetzten Cyclohexans. Theoretisch entstehen aus 100 kg Benzol, die man praktisch zu 100 kg Cyclohexan weiterhydrieren kann, 174 kg Adipinsäure. Die Rohstoffkosten sind hier wie folgt. 100 kg Benzol kosten RM 48.-- und 500 kg Salpetersäure RM 62,50, zusammen RM 110,50. Bei theoretischer Ausbeute sind es auf 100 kg Adipinsäure RM 63,50, bei der später praktisch erreichten Ausbeute von 160 kg Adipinsäure aus 100 kg Cyclohexan RM 69.-- gegen RM 117.-- bei der Oxydation von Cyclohexanol. Diese Rohstoffpreise gaben einen starken Anreiz dazu, sich mit dem Cyclohexan als Ausgangsstoff näher zu befassen.

Beim Nacharbeiten des Verfahrens von Aschan erhielten wir auch keine besseren Ausbeuten. Beim Kochen unter Rückfluß schwimmt das Cyclohexan auf der Salpetersäure und kommt dadurch nicht in gründliche Berührung mit ihr. Aber auch dann, wenn wir durch intensives Rühren für eine innige Durchmischung des Cyclohexans mit der Salpetersäure sorgten, wurden die Ausbeuten nicht besser. Bei den Überlegungen, worauf dies zurückzuführen sei, kam ich zu der Erkenntnis, daß einmal das Cyclohexan von der Salpetersäure sehr schwer angegriffen wird, daß aber zum anderen die gebildete und in der Salpetersäure gelbete Adipinsäure schneller weiteroxydiert als das Cyclohexan angegriffen wird. Man muß also, wenn man zu besseren Ausbeuten kommen will, so arbeiten, daß man die Adipinsäure, sobald sie in hinreichender Menge aus Cyclohexan entstanden ist, schnell entfernt. Diesem Bestreben kommt der Umstand entgegen, daß die Adipinsäure in Salpetersäure in der Kälte schwer, in der Hitze aber leicht löslich ist. Ich arbeitete deshalb zunächst so, daß ich Salpetersäure bei etwa  $80^{\circ}$  durch eine Cyclohexanschicht tropfen ließ und in der Salpetersäure die gebildeten Mengen an Adipinsäure zu fassen suchte. Diese Versuche führten jedoch zu einem negativen Resultat, wahrscheinlich deswegen, weil ich das Ergebnis nicht mit der genügenden Geduld abwartete. Zur besseren Verteilung der Salpetersäure wurde das Reaktionsrohr mit Rabchigringen aus Glas gefüllt. Nach etwa achtmaligem Durchleiten der Salpetersäure durch das Cyclohexan war immer noch keine Adipinsäure in der Salpetersäure festzustellen. Deswegen wandte ich nicht zunächst anderen Rohstoffen zu.

Aus verschiedenen Anmeldungen der I.G.-Farbenindustrie geht hervor, daß auch dieses Unternehmen bestrebt ist,



Im übrigen ist diese Reaktion schon in einer japanischer Arbeit vorbeschrieben worden. Die Weiteroxydation des Cyclohexens zu Adipinsäure, die sich die Firma Raschig kürzlich hat schützen lassen, lieferte jedoch wieder schlechte Ausbeuten. Die Reaktion verläuft einmal sehr heftig, zum anderen entstehen Nitroprodukte des Cyclohexens und gleichzeitig Verluste dadurch, daß ein Teil des Cyclohexens als leicht flüchtiger Stoff mit den nitrosen Gasen sich der Reaktionszone entzieht. Wir versuchten weiterhin, ob sich Hexahydrophthalsäure mit Salpetersäure zur Adipinsäure oxydieren läßt. Der Versuch fiel negativ aus. Die Hexahydrophthalsäure ist selbst in kochender Salpetersäure sehr beständig.

Die I.G. hat sich noch die Oxydation von Hexahydroacetophenon zu Adipinsäure schützen lassen. Dies Verfahren ist von uns noch nicht nachgeprüft worden.

Wir gingen aber noch einer Beobachtung nach, die früher bei der Herstellung von Methyladipinsäure durch Oxydation von Methylhexalin gemacht wurde. Die dabei entstehende Methyladipinsäure enthält nämlich gewisse Mengen an Adipinsäure, die gewöhnlich bei etwa 10% liegen. Wir vermuten, daß sich *o*-Methylhexalin vielleicht außer zu Methyladipinsäure auch z.T. zu Adipinsäure oxydieren läßt. Die hier angestellten Versuche führten jedoch nicht zu mehr als 10% Adipinsäure neben 90% Methyladipinsäure.

Nach diesen verschiedenen Versuchen versuchte ich noch einmal die Oxydation von Cyclohexan mit Salpetersäure unter Durchleiten von Salpetersäure durch eine hohe Cyclohexanschicht. Diesmal wurde das Oxydationsrohr statt mit Raschigringen aus Glas mit feineren Ringen aus Porzellan gefüllt. Nach etwa viermaligem Durchleiten der Salpetersäure durch das Cyclohexan zeigten sich die ersten Ausscheidungen von Adipinsäure in der kalten Salpeter-

säure. Bei weiterem Durchleiten der Salpetersäure stiegen die Ausbeuten an Adipinsäure. Die Raschigringe aus Porzellan wurden dann durch Drehspläne aus  $V_2A$  ausgewechselt. Dadurch stieg der Umsatz des Cyclohexans in Adipinsäure erheblich an. Durch Verlängerung des Oxydationsrohres, d.h. also, durch Verlängerung der Cyclohexanschicht, und durch Vorwärmung der Salpetersäure gelang es dann stetig, den Umsatz des Cyclohexans in Adipinsäure zu verbessern. Die beste Ausbeute betrug bei einer 1,5mm hohen Schicht an Cyclohexan in einem Glasrohr von 40 mm Durchmesser in 24 Stunden 400 g Adipinsäure. Die Ausbeute an Adipinsäure auf 100 g verbrauchtes Cyclohexan betrug 150 bis 170 g. Die angefallene Adipinsäure ist sehr rein. Durch einmalige Umkristallisation wurde sie auf die theoretische Säurezahl und den theoretischen Schmelzpunkt von  $151^\circ$  gebracht. Der Salpetersäureverbrauch betrug pro 100 g Adipinsäure 250 g. Dieser läßt sich im Betrieb wahrscheinlich, z.T. durch Regeneration der anfallenden Stickoxyde, noch herabsetzen.

Entsprechend dieser Apparatur wurde eine halbertechnische aus  $V_2A$  konstruiert und bestellt, in welcher in 24 Stunden 12 kg Adipinsäure bei einem Durchsatz von 5 kg Salpetersäure pro Stunde hergestellt werden sollen.

Die erforderlichen Bestellungen wurden vor  $1/2$  bis  $1/4$  Jahren herausgegeben. Die Apparatur ist heute noch nicht vollständig angeliefert. Inzwischen lassen weitere Überlegungen die Apparatur schon wieder als überholt erscheinen. Nach meiner Ansicht muß eine technische Apparatur jetzt folgendermaßen aussehen.

Die Apparatur stellt einen Kasten dar, der eine Grundfläche von  $1 \times 3$  m hat und  $6/2$  m hoch ist. Die Höhe der

Cyclohexanschicht wird in diesem Kasten auf 3 m gehalten. Der Kasten ist von einer ganzen Reihe von Rohrbündeln durchzogen. Durch das untere Rohrbündel strömt Kühlwasser, welches die Aufgabe hat, die in beträchtlicher Menge entstehende Reaktionswärme abzuführen. Pro Mol Adipinsäure fallen nach der Berechnung 268 WE an. Die Apparatur wird nach meiner Schätzung 60 t Adipinsäure im Monat, das sind 84 kg pro Stunde, liefern. Pro Stunde sind also 157 000 WE abzuführen. Bei 5° Erwärmung würde das eine stündlich umzuwälzende Wassermenge von rund 32 cbm schaffen. Das über der Cyclohexanschicht liegende Rohrbündel hat die Aufgabe, die durchrieselnde Salpetersäure aufzuwärmen, bevor sie auf die Cyclohexanschicht trifft, und das am oberen Ende des Kastens liegende Rohrbündel stellt einen Kühler dar, mit dem Cyclohexan und Salpetersäure, die aus dem Reaktionsgemisch aufsteigen, gekühlt und kondensiert werden. In diesen Teil kann auch Sauerstoff oder Luft zur gleichzeitigen Regeneration von niederen Stickoxyden eingeleitet werden. Oben in den Kasten werden durch Pumpen Salpetersäure und Cyclohexan eingeleitet und verteilt. Die Zwischenräume der Apparatur sind mit Drehsplänen oder Raschigringen aus  $V_2A$  ausgefüllt. Die stündlich umzuwälzende Menge an Salpetersäure beträgt 1200 Liter, der Verbrauch rund 200 kg, der Verbrauch an Cyclohexan ungefähr 55 kg. Sollte ein solches Reaktionsgefäß, wie es hierbeschrieben ist, die Erwartungen, die ich darauf setze, erfüllen, so denke ich mir eine größere Adipinsäure-Anlage in der Weise ausgeführt, daß man mehrere solcher Kästen zu einer Batterie zusammenstellt. An die Reaktionskästen selbst schließen sich Kühler, Abscheid Gefäße, Nutschen usw. zur Abtrennung der Adipinsäure aus der Salpetersäure und Aufarbeitung an.

Diskussion

Dr. Bartsch hebt nochmals die Wichtigkeit der Herstellung von Adipinsäure für die verschiedenen Verwendungszwecke wie z.B. die Nylon-Faser hervor. Die I.G. stellt diese Säure ebenfalls aus Cyclohexanol her. Da die Oxydation von Salpetersäure hohe Kosten verursacht, muß unbedingt die Luftoxydation ausgearbeitet werden. Die Oxydation ist auf 1,4-Butadien nicht anwendbar. Nach einer Mitteilung von Dr. Ambros ist es möglich, die Adipinsäure für RM 70.-- auf den Markt zu bringen während der jetzige Preis bei RM 150.-- liegt. 1938 hat die I.G. noch keine Adipinsäure fabriziert. Es bestand damals die Absprache, daß die I.G. keine Adipinsäure und die Dehydag keine Phthalsäure herstellen sollte. Jetzt stellt die I.G. 10 - 12 000 Tates und die Dehydag 350 Tates her. Als Gegenmaßnahme ist die neue Phthalsäurefabrikation gedacht, die im Sommer anlaufen soll. Dr. Raecke weist nochmals auf die Möglichkeit der Verwendung von Zucker für die Adipinsäuresynthese hin.

Über den Stand der Versuchsarbeiten auf dem Gebiet  
der Zuckerhydrierung

Referent Dr. Stickdorn - Eigenreferat

Die hydrierende Spaltung des Rohrzuckers verläuft nach den bisher veröffentlichten Ergebnissen und eigenen Resultaten in folgenden Stufen:

Rohrzucker - Hexite (Mannit, Sorbit) - Glycerin -  
1,2 Propylenglycol - Isopropylalkohol.

Je nach den gewählten Hydrierbedingungen, insbesondere den anzuwendenden Temperaturen, überschneiden sich die verschiedenen Reaktions- bzw. Hydrierungsgeschwindigkeiten, so daß es nicht möglich ist, eine bestimmte Reaktionsstufe in quantitativer Ausbeute zu erhalten. Zweifellos verläuft die Hydrierung des Glycerins zum 1,2-Propylenglycol besonders schnell, so daß bei allen Versuchen bisher immer größere Anteile dieses Produktes gegenüber dem Glycerin erhalten wurden.

Vor dem wissenschaftlichen Beirat wurde bereits früher von mir ein Referat über Zuckerhydrierung gehalten, jedoch bestand damals eine andere Zielsetzung als bei den heutigen Arbeiten. Das früher verfolgte Ziel war die Gewinnung einer möglichst hohen Ausbeute eines destillierbaren Gesamtproduktes aus Glycerin, Propylenglycol und einigen anderen Nebenprodukten, das in der Hauptsache als Kühlerschutzmittel Verwendung finden sollte. Die für diesen Zweck angewendete Arbeitsweise war die Hydrierung unter Hochdruck mit Kupfer-Katalysatoren entweder in Äthylalkoholischer Lösung oder in dem erhaltenen Produkt selbst als Lösungsmittel. Damals wurde als Ausbeute erzielt aus 100 Teilen Zucker in Äthylalkoholischer Lösung

90 Teile Gesamtprodukt, bestehend aus

57% Propylenglycol-Lauf

30% Glycerinlauf

13% Undestillierbarem, Hexiten u.dgl.

Bei Verwendung von Gesamt-Lauf als Lösungsmittel wurden aus 100 Teilen Zucker erhalten:

85 Teile Gesamtprodukt, bestehend aus

18% Vorlauf, niederen Alkoholen und Wasser

66% Propylenglycol-Lauf

11% Glycerin-Lauf

5% Undestillierbarem, Hexiten

Diese Zahlenangaben sind lediglich technischer Art und geben nicht unbedingt einen genaueren Anhaltspunkt für z.B. die enthaltenen Glycerinmengen. Jedoch ist anzunehmen, daß z.B. in dem Glycerinlauf 70 - 75% Glycerin enthalten sind.

Eine ähnliche Zielsetzung lag den Arbeiten der I.G. zugrunde, die ebenfalls ein Sammelprodukt unter der Bezeichnung "Glycerogen" auf den Markt gebracht hatte und dessen Zusammensetzung ähnlich dem unsrigen war. Hierzu ist aber zu bemerken, daß u.w. die Hydrier-Bedingungen der I.G. etwas anders lagen, denn es wurde in wässriger Lösung mit nickelhaltigen Katalysatoren gearbeitet. Durch die Arbeiten von Natta wissen wir heute, daß beim Arbeiten in wässrigem Medium mit Nickel-Katalysatoren die Spaltung des Glucose-Moleküls nicht nur in der 3,4-Stellung, wie es beim Arbeiten mit Kupfer in alkoholischer Lösung der Fall ist, stattfindet, sondern auch in der 2,3-Stellung, so daß neben Glycerin und Propylenglykol erhebliche Mengen Methylglycerin und Athylenglykol und aus diesem auch etwas Athylalkohol erhalten werden. Es erfolgt also in diesem Fall eine Erweiterung des anfangs erwähnten

Reaktionsschemas, und es ist damit zu rechnen, daß außer den gesamten bisher genannten Produkten u.U. auch noch einige andere bei der Hydrierung auftreten können, wie z.B. Erythrit, Diglycerin, Diäthylenglycol u.a. Ein methylglycerinhaltiges Glycerin ist aber zur Herstellung von Nitroglycerin u.W. nicht brauchbar.

Die neugestellte Aufgabe für unsere jetzigen Arbeiten besteht darin, eine möglichst hohe Ausbeute an reinem Glycerin zu erzielen, das jetzt vor allem für kriegswichtige Zwecke gebraucht wird. Die bisher durch die Vergärung des Zuckers in Gegenwart von Sulfit erhaltenen Glycerinausbeuten sollen also durch das Hydrieren erstens verbessert werden und zweitens sind die bei dem Hydrierverfahren anfallenden Nebenprodukte wertvoller als die bei dem Gärverfahren erhaltenen. Nur müssen die in unseren bisherigen Angaben angeführten Zahlen über Ausbeuten an Glycerinlauf ebenso wie bei der Veröffentlichung von Natta einer kritischen Kontrolle unterzogen werden.

Aus dem Vorhergesagten über die Bildung von Methylglycerin und anderen Nebenprodukten beim Arbeiten in Wasser mit Nickel-Katalysatoren geht hervor, daß es zunächst als zweckmäßig erscheint, lediglich in Alkohol als Lösungsmittel und mit Kupfer-Katalysatoren zu arbeiten. Es ist weiterhin bekannt, daß beim Arbeiten mit Nickel in alkoholischer Lösung weitergehende Hydrierungen also an Propylenglycol bevorzugt auftreten, so daß die Auswahl der Katalysatoren zunächst auf Kupfer-Katalysatoren beschränkt werden muß, und wir fanden weiterhin, daß der von uns entwickelte HD III-Katalysator (Kupfer-Kieselgub) sich wesentlich aktiver verhält als der in weiten Kreisen bekannte Kupfer-Chromit-Katalysator von Adkins.

Bei den bisher durchgeführten Versuchen mit Alkohol als Lösungsmittel erhielten wir allerdings nur Höchstaubeu-

ten von 25% an einigermaßen reinem Glycerin und bei Verwendung von Propylenglycol bzw. Gesamtlauf als Lösungsmittel sogar nur Ausbeuten von 17% Glycerin. Das Arbeiten mit Propylenglycol als Lösungsmittel hat ferner noch einen anderen Nachteil, es läßt sich nämlich nicht vermeiden, daß ein gewisser Teil des Propylenglycols, das an sich schon in doppelter Menge, auf Zucker gerechnet, angewendet werden muß, zu Isopropylalkohol weiter hydriert wird, also auf diese Weise zu einem weniger wertvollen Produkt abgebaut wird. Die Versuche erstreckten sich auf die verschiedensten Variationen der Hydrierbedingungen, wie der Temperatur, der Zeit, der Katalysator-Menge und des Lösungsmittels. Die genannten bisher erzielten optimalen Ausbeuten wurden erhalten, wenn die Hydrierung mit 10% des HD-III-Katalysators unter Hochdruck ca. 1 Stunde bei 215° durchgeführt wird. Eine besondere Schwierigkeit lag zunächst in der Abtrennung des Glycerins von dem Undestillierbaren, also dem Hexit. Es wurde schließlich so gearbeitet, daß im Vakuum das Propylenglycol abdestilliert und der Rückstand einer Destillation mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum unterworfen wurde. Dabei verblieb der größte Teil des Hexits als Rückstand, während aus dem überdestillierten wässrigen Anteil durch nochmalige Vakuum-Destillation das Glycerin erhalten werden konnte.

Es wurden auch Versuche unter Anwendung von Nickel-Katalysatoren mit Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Die hieraus erhaltenen Glycerin-Ausbeuten lagen aber noch niedriger, und es zeigte sich dabei eine weitere Schwierigkeit, nämlich die der Bildung von korrodierenden Säuren. Nach den Arbeiten von Weidenhagen kann es sich bei diesen Säuren um die Milchsäure handeln, während andererseits nach Natta auch die Bildung von Gluconsäure möglich ist. Da also bei diesen Arbeiten ein korrodieren Angriff auf die Autoklaven zu befürchten ist, wurden Versuche in dieser Richtung vorläufig nicht fortgesetzt.

Die augenblicklich laufenden neuen Versuche gehen von der Annahme aus, daß es vielleicht zweckmäßig ist, die Hydrierung des Rohrzuckers zum Glycerin besser in zwei Stufen vorzunehmen, u.U. in verschiedenen Lösungsmitteln und mit verschiedenen Katalysatoren. Die Hydrierung des Zuckers, der vorher invertiert werden könnte, zu Hexit ist bereits an verschiedenen Stellen mit Erfolg bearbeitet worden, so daß die Hydrierversuche zunächst die Hydrierung von Hexiten, wie Mannit und Sorbit, zu Glycerin untersuchen. Hierzu ist mitzuteilen, daß wir bisher bei der Hydrierung von Mannit in alkoholischer Lösung mit Cu-Kieselgur-Katalysator eine Höchstaussbeute von 30% Glycerin erhielten, während ebensoviel Propylenglycol entstand und die entsprechende Menge unhydrierter Mannit zurückblieb.

Wir sind aufgrund der durchgeführten Versuche weiterhin zu der Erkenntnis gelangt, daß bei Anwendung der bisher benutzten Cu- und Ni-Katalysatoren immer die Hydrierung des Glycerins zum Propylenglycol bevorzugt verläuft. Die Erzielung höherer Glycerinausbeuten ist u.E. daher eine Katalysatorfrage, und es muß ein Katalysator gefunden werden, der wohl die spaltende Hydrierung des Hexits bewerkstelligt, aber weniger die Hydrierung der Alkoholgruppe zum Kohlenwasserstoff katalysiert. Bei meinen früheren Arbeiten über Mehrstoffkatalysatoren fand ich, daß die Kombination Kupfer-Zink bei der Hydrierung von natürlichen Fetten und Wachsen zu den entsprechenden Alkoholen ganz deutlich eine besonders geringe Tendenz zu gleichzeitiger Bildung von Kohlenwasserstoffen aufwies. Diese Kombination Kupfer-Zink ist dann später als Katalysator HD V für die kontinuierliche Herstellung benutzt worden.

Bei der Anwendung dieses Katalysators für die Hydrierung von Hexiten zu Glycerin in alkoholischer Lösung wurden bisher allerdings auch noch keine höheren Glycerinausbeuten als 30% erzielt, jedoch sind die Arbeiten noch nicht abgeschlossen. Wir beabsichtigen die Versuche mit neuen Katalysator-Variationen und unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel weiterzuführen.

Diskussion

Dr. Bertsch hält die Hydrierung in mehreren Phasen für vorteilhaft. Als Ausgangsstoff für die Herstellung von Glycerin und dergleichen ist der Zuckeralkohol besser als Zucker. Dr. Blaser weist daraufhin, daß nicht nur die Gewinnung von Glycerin sondern auch die eines Frostschutzmittels angestrebt werden soll. Wünschenswert ist ein kontinuierliches Verfahren in einer Röhrenapparatur. Dr. Blaser macht darauf aufmerksam, daß die Norddeutsche Hefeindustrie über die Schutzrechte zur Holzverzuckerung nach Darboven verfügt. Dieses Verfahren, über welches Nordhefe z.Zt. weitere Entwicklungsarbeiten durchführen will, liefert eine relativ konzentrierte Zuckerlösung, die gegebenenfalls nach einer Invertierung für die Hydrierung einzusetzen ist. Wenn möglich soll ein Muster für Dr. Stickdorn besorgt werden.

Über neue Arbeiten auf dem Gebiet der Polyamid-Weichmacher

Referent Dr. Gündel - Eigenreferat

Unsere Interessen auf dem Gebiete der Weichmacher sind sehr vielgestaltig, insofern als unsere Weichmacher zum Plastifizieren nahezu sämtlicher Kunststoffe dienen, die von der chemischen Industrie bisher herausgebracht worden sind. Sie dienen zum Plastifizieren von Nitrocellulose, Acetylcellulose, modifizierten Acetylcellulosen, wie z.B. Acetobutyratcellulose ebenso wie für die Weichhaltung von Gebilden aus Ohlorkautschuk, Phenoplasten und Igeliten. Wir partizipieren damit mengenmäßig an den Produkten der Kunststoffindustrie in einem beachtlichen Maße, ohne bisher selbst Hersteller der eigentlichen Kunststoffe zu sein.

Das Gebiet, das in den letzten Jahren für uns im Vordergrund der Bearbeitung stand, war die Schaffung allgemeiner und spezieller Weichmacher für Igelite. Wenn ich bezüglich dieser Arbeiten ein interessantes Moment aussprechen darf, war es hier so, daß, während der Kunststoffhersteller, also in diesem Falle die I.G., durch mühevollen und zeitraubende Arbeit der Schwierigkeiten der betrieblichen Herstellung von Igelit Herr zu werden versuchte, es uns gelang, eine Reihe erstklassiger und spezifischer Weichmacher für diese Produkte zu entdecken und unter Patentschutz zu stellen, so daß die Situation auf diesem Gebiet für uns heute eine recht günstige ist. So wie hier, wird es in jedem Falle gut sein, sobald ein neuer Kunststoff von sich reden macht und als Versuchsprodukt auf dem Markt erscheint, sich sofort mit der Frage der artgemäßen Weichmacher zu beschäftigen. Z.Zt. stehen, wie Sie alle wissen, die sog. Superpolyamide im Vordergrund des Interesses, die heute schon nicht mehr wie ursprünglich gedacht lediglich zur Herstellung von Gespinnstfasern dienen, sondern in steigendem Maße auch zur Herstellung von Filmen, Bändern, Scheiben und Anstrich-

mitteln, und dabei mit Weichmachern verarbeitet werden. Auch hier müssen wir, wie bei Igelit die Zeit ausnutzen, während der Hersteller sein Interesse fast ausschließlich dem Polyamid und seiner Fertigung zuwendet um auf die Suche zu gehen nach den richtigen Weichhaltungsmitteln und rechtzeitig die Hand auf solche zu legen. Es wäre ein großer Fehler, wenn wir, die wir hier selbst als Kunststoffhersteller bzw. als Hersteller der Ausgangsstoffe auftreten wollen, der Frage der arteigenen Weichmacher ungenügendes Interesse entgegen brächten. Wir haben uns aus diesen Überlegungen heraus schon seit längerer Zeit mit dieser Frage beschäftigt und ich möchte Ihnen heute in Kürze über diese Arbeiten berichten. Es sind zunächst nur Ansätze d.h. experimentelle meist synthetische Arbeiten, deren Ergebnisse, sofern sie günstig ausfielen, zum Patent angemeldet wurden; ob aus diesen Arbeiten einmal ein praktischer Erfolg herauspringen wird, muß die Zukunft zeigen, denn gerade auf dem Gebiet der Weichmacher wird das letzte Urteil immer erst durch eine längere Bewährung in der Praxis gefällt. Zunächst heißt es hier so viel wie möglich anmelden.

Wenn man für einen neuen Kunststoff nach geeigneten Weichmachern sucht, wird man zunächst einmal die Löslichkeit des betreffenden Kunststoffes in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchen und dann, wenn man solche gefunden hat, unter Beibehaltung der charakteristischen Gruppe die Lösungsmittel so verlieren, daß der Siedepunkt höher und damit die Flüchtigkeit geringer wird. Superpolyamide lösen sich, das ist eine Tatsache, die inzwischen auch in der Literatur mehrfach erwähnt und besprochen worden ist, besonders gut in Phenol und seinen Homologen einerseits und merkwürdigerweise auch in Benzylalkohol. Von dem Lösungsvermögen gewisser Lösungsmittelgemische, wie beispielsweise Methanol-Chloroform

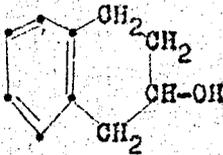
oder Methanol-Wasser, die in der Regel nur für niedere Polymerisationsstufen dieser Superpolyamide geeignet sind, möchte ich hier einmal absehen. Auf der Suche nach Weichmachern war es daher ein naheliegender Gedanke, dem an sich gar keine besondere Erfindungshöhe beizumessen ist, sowohl das Phenol als auch den Benzylalkohol wie ich oben schon sagte, entsprechend abzuwandeln. Da die Phenole im allgemeinen sehr lichtempfindlich und von der I.G. auch schon weitgehend zu patentiert sind, habe ich mich zunächst den Homologen des Benzylalkohols zugewandt, deren Herstellung auf einem neuen Wege <sup>mir</sup>immer schon als besonders reizvolle Aufgabe vorgeschwebt hat.

Ich hatte bereits auf der letzten Beiratsitzung Gelegenheit, Ihnen, wenn auch leider etwas in Eile, über diese Arbeiten zu berichten und konnte Ihnen mitteilen, daß es möglich ist, aus Tetralin, Formaldehyd und Salzsäure über das Chlormethyltetralin durch Verseifung im Beisein hydrotroper Substanzen leicht zum Tetrylalkohol also zu einem Homologen des Benzylalkohols zu gelangen. Wir haben die Synthese in der Zwischenzeit weiter studiert, auch hinsichtlich der Ausbeute weiter verbessert, so daß dieses uns auch rohstoffmäßig gut liegende Produkt nunmehr als bequem zugänglich bezeichnet werden kann.

Dieser Tetrylalkohol zeigt ein sehr starkes und ausgeprägtes Lösevermögen für Polyamide; er gibt Polyamidfilmen zu etwa 20-30% einverleibt eine sehr gute Weichheit, die auch bei längerer Lagerung nicht verloren geht. Das Produkt wurde in der Zwischenzeit verschiedenen Stellen bemustert, die Ergebnisse der Untersuchungen lauten durchweg günstig, so daß in mehreren Fällen bereits Versuche auf breiterer Basis mit größeren Mengen im Gange sind. Die weitere Entwicklung der Dinge muß nunmehr abgewartet werden.

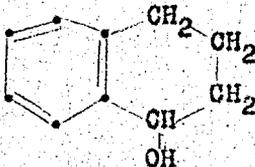
Zu Stützung unserer Anmeldung und auch um die Verhältnisse genauer kennenzulernen, habe ich außer den nachliegenden Homologen, wie den Naphthyl-methylalkohol und den Phenoxy-benzyl-alkohol, noch einige Verbindungen hergestellt, die am Benzolring zwei Methylolgruppen tragen. Es war die Frage, wird hierdurch die Verträglichkeit und der Weichmachungseffekt ein besserer, wenn die charakteristische Gruppe des Benzylalkohols mehrfach im Molekül vorkommt? Ausgehend vom p-Kresol-dialkohol habe ich dessen Butyläther hergestellt, dessen Formel ich Ihnen hier angeschrieben habe und der sich herstellen läßt und bei gutem Vakuum unzersetzt destilliert. Es ist eine farblose, in der Kälte kristallin erstarrende Substanz, die sich mit Polyamid sehr gut verträgt und den Filmen einen sehr weichen Griff gibt. Veräthert man das phenolische Hydroxyl mit längeren Alkylen, so nimmt die Verträglichkeit mit Igamid rasch ab, bereits der Oktyläther wird von Igamid nicht mehr in der erforderlichen Menge aufgenommen. Eine andere Möglichkeit auf eine unter Umständen auch technisch gangbare Weise aromatische Verbindungen mit mehreren Methylolgruppen herzustellen, besteht darin, aromatische Polychlormethylverbindungen im Beisein hydrotroper Lösungsmittel zu verseifen, analog der Herstellung des Tetrylalkohols. Auf diese Weise habe ich, ausgehend von Xylol, wo die Dichlormethylierung besonders leicht verläuft, ein Gemisch homologer Dimethyl-Xylole hergestellt, das obwohl es eine in der Kälte kristalline erstarrende Substanz ist, ebenfalls durch eine beachtliche Verträglichkeit mit Polyamiden ausgezeichnet ist. Die Herstellung dieser beiden zuletzt genannten Stoffe ist natürlich ungleich komplizierter als die des Tetrylalkohols, aber die Frage, was aromatische Verbindungen mit mehreren Methylolgruppen hier können, ist in dem Zusammenhang doch wichtig genug, um einmal nachgeprüft zu werden.

Ähnlich liegen die Verhältnisse mit einem Produkt, das Herr Hüllerer hergestellt und geprüft hat. Es handelt sich um das  $\beta$ -Tetralol, ein Produkt, das durch Hydrierung von  $\beta$ -Naphthol erhalten wird. Hydriert wird in dem Falle der die Oxy-Gruppe tragende Ring, so daß kein Phenol sondern ein sekundärer Alkohol entsteht.



Auch dieses einfach herzustellende Produkt besitzt eine gute Verträglichkeit mit Polyamiden, die Verwendung als Igamidweichmacher wurde unter Schutz gestellt und man muß auch hier wieder abwarten, zu welchem Ergebnis die Praxis kommt.

Interessant und ausbaufähig ist daran die Feststellung, das cyclische, sekundäre Alkohole eine Verträglichkeit mit Polyamiden besitzen. Bei dem entsprechenden Stoff aus  $\alpha$ -Naphthol



wäre es dann nicht weiter verwunderlich, da dieser als ein verkappter Benzylalkohol angesehen werden kann. Auf Veranlassung von Herrn Dr. Hentrich hat Herr Hüllerer noch eine Reihe weiterer Produkte hergestellt, die einen aromatischen Ring enthalten und sich vom 1,6-Hexandiol ableiten. Es handelt sich hierbei um die Monoaryläther dieses Alkohols, die, ausgehend vom 6-Chlorhexanol durch Umsetzung mit Phenolaten gut hergestellt werden können. Als Igamid-Weichmacher geprüft wurde aus dieser Reihe der Trikretyläther, der *o*-Chlorphenyläther, der 2,4,6-Trichlorphenyläther, der Mono- $\beta$ -naphthyläther, der *p*-Chlor-

-o-benzyläther und der o-Phenylphenyläther des Hexandiol. Diese Produkte zeigen neben einer guten Verträglichkeit mit Polyamiden auch eine solche mit Igamiden und Nitrocellulose und wären unter Umständen vielseitiger verwendbar, was den längeren Herstellungsweg rechtfertigen könnte.

Auch Dr. Endres ist z.Zt. nach dieser Richtung hin tätig und damit beschäftigt, seine zahlreichen Produkte auf ihre Verträglichkeit mit Polyamiden hin zu durchmühen. Es ist dies ein sehr umfangreiches Arbeitsvorhaben, dessen Durchführung leider dadurch erschwert wird, daß die I.G. die speziell für Filme geeignete Igamid-Sorte, es ist dies das Igamid 1 C, nicht herausgibt. Wir versuchen immer wieder durch befreundete Firmen, insbesondere über Kunstleder Wolfgang, an das Material, dessen genaue Herstellungsweise uns bekannt ist, heranzukommen. Es ist kaum zweifelhaft, daß die I.G. die Arbeiten fremder Firmen auf dem Gebiet der Igamid-Weichmacher erschweren will und aus dem Fall Igolit eine Lehre gezogen hat. Wenn uns durch persönliche Beziehung da irgendwie geholfen werden könnte, dann wäre es für den Fortgang der Arbeiten von großem Wert. Von den ED-Weichmachern scheint der ED 15, das ist der Phtalsäure-Adipinsäure-Propylenglycolester geeignet zu sein, ferner der ED 416, das ist ein Adipinsäuretriglycolester und ED 524 ein Mischester aus Adipinsäure, Triglycol und Vorlaufsäure C<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>.

Wie in anderen Fällen, so kann vorerst auch hier noch nicht gesagt werden, ob eines und welches der erwähnten Produkte zu besonderen Hoffnungen berechtigt. Die Arbeiten sind im Fluß und werden wegen ihrer Wichtigkeit für die Dehydag mit besonderem Interesse fortgeführt.

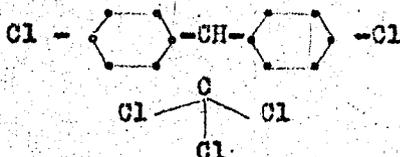
Diskussion

Nach Dr. Bertsch ist der bedeutend höhere Umsatz an I.G.-Weichmachern nicht dadurch zu erklären, daß die Dehydageprodukte technisch unterlegen sind, sondern einmal dadurch die Verknüpfung des I.G.-Verkaufs von Kunststoffen und Weichmacher und zum anderen durch eine größere Aktivität auf kaufmännischem Gebiet. Dr. Blaser erwähnt das Kühleröl als Ausgangsmaterial, hat jedoch Sorge, daß es uns später genommen wird. Er fragt nach den Prüfungsergebnissen für die Verseifungsprodukte. Dr. Bertsch hält die Tetralinbasis für sehr wichtig. Dr. Rittmeister verweist auf das Dekalinol. Dir. Funck weist auf die Wichtigkeit hin, sich auch von anderen Rohstoffen so viel wie möglich zu sichern. Dr. Hentrich hebt hervor, daß die neuen Produkte auch qualitätsmäßig gut sind. Dr. Bertsch mahnt, nicht die anderen Anwendungsmöglichkeiten außer Acht zu lassen, n.B. Pineölersatz und auf dem Ledergebiet.

Versuche zur Überführung des Gesarolwirkstoffes  
in haltbare Emulsionen

Referent Dr. Götte - Eigenreferat

Der Gesarolwirkstoff ist eine weisse kristalline Masse von charakteristischem Geruch, ihr Hauptanteil besitzt die Formel:



Diese chemische Verbindung ist bereits seit dem Jahre 1874<sup>1)</sup> bekannt, ohne daß man damals etwas von ihrer insektentötenden Wirkung ahnte. Der Firma Geigy blieb es vorbehalten, festzustellen, daß dieses Präparat ein insektizides Kontakt- und Fraßgift ist, das das Arsen aus der Schädlingsbekämpfungspraxis vollkommen verdrängen wird. Es ist für Mensch und Tier praktisch unschädlich und kann überall dort eingesetzt werden, wo Arsen bisher noch unentbehrlich war.

Das Produkt enthält rund 50 Gew.-% Cl. Seine Giftwirkung gegenüber Insekten hängt zweifellos mit diesem unter biologischen Bedingungen wohl teilweise labil gebundenem Chlor und einer gewissen Flüchtigkeit der Substanz zusammen

<sup>1)</sup> Bd. 7, 1181, Beilstein (4. Aufl.) Bd. V, 606

Gesarol ist nicht nur ein Fraßgift wie Arsenik sondern gleichzeitig ein hochaktives Nervengift für Insekten. Von Dr. Wiesmann in der Königsbüssischen Versuchsanstalt Wädenswil wurde festgestellt, daß Fliegen, die nur 30 Sek. auf einem 1%igen Gesarol-Spritzbelag saßen, in dem die Konzentration an Wirksubstanz 0,05% beträgt, nach 40 Min. Beinlähmungen zeigen und nach 35 Stunden tot sind. Bei höheren Konzentrationen wirkt das Gesarol erheblich rascher. Bringt man das Gesarol mit dem Kalkanstrich auf die Wand, so kann man es erreichen, daß z. B. Kuhställe für lange Zeit praktisch fliegenfrei bleiben, da die über Tage zugeflogenen Fliegen des Nachts, nachdem sie auf den Wänden und an den Decken saßen, vom Gesarol getötet werden. Selbstverständlich ist bei dem Artenreichtum der Insekten nicht zu erwarten, daß im Gesarol ein Universalmittel zu ihrer Vernichtung gefunden ist. Ein solches Mittel wäre auch unerwünscht, da man die nützlichen Insekten, wie die Bienen, schonen muß. Gesarol soll für Bienen tatsächlich unschädlich sein. Von Fall zu Fall müssen die Wirksamkeit des Produktes und die anzuwendende Menge gesondert studiert werden.

Die Gesarolwirksubstanz ist wasserunlösliche, jedoch mehr oder weniger gut löslich in organischen Lösungsmitteln.

Unsere Versuche, das Gesarol zu emulgieren, begannen damit, daß die Firma Geigy sich an uns wandte, mit dem Wunsche, ein verbessertes Gesapon herauszubringen. Gesapon ist ein 5% Gesarolwirksubstanz enthaltendes flüssiges Präparat, das als Spritzmittel bei 1-2%iger Anwendung zur Schädlingsvernichtung im Gartenbau und zur Fliegenbekämpfung in Ställen dient. Das von Geigy auf Seifen-

basis hergestellte Gesapon ist naturgemäß wenig härtebeständig. Werden nur 5% Wirksubstanz im Präparat verlangt, so ist die Auswahl an geeigneten Lösungsmitteln groß und auch die Frage nach einem härtebeständigem Emulgier- und Netzmittel kann auf verschiedenen Wegen gelöst werden. Für alle Verwendungszwecke, bei denen ein intensiver Geruch stören würde, ist z.B. die nahezu geruchlose Kombination von Tetrahydrofurfuralkohol mit Avirol AH extra geeignet. Für Anwendung im Freien ist eine Lösung von 18% Sekalsulfonat in Ketonen auf Basis  $C_4$ - $C_6$ -Vorläufersäure vorzuziehen, eine solche Kombination ist bereits früher unter dem Namen Lösungsmittel 7 bei Böhme als Extraktionsmittel für Rotenondrogen ausgearbeitet worden<sup>2)</sup> und hat sich im Pflanzenschutz bewährt. Pflanzenteile werden nicht angegriffen, aber ausgezeichnet benetzt, das Rotenon gut gelöst und beim Verdünnen mit Wasser in beständige Emulsion übergeführt. In der gleichen Weise eignet sich Lösungsmittel 7 auch zum Lösen und Feinverteilen von Gesarol.

Durch die vertraglichen Abmachungen mit Geigy verbleibt uns als Betätigungsfeld die Anwendung des Gesarols zur Mottenbekämpfung und zur Vernichtung von Insektenparasiten des Menschen auf dem Wege der Behandlung von Kleidungsstücken und sonstiger fertiger Textilien, sowie zur Entwesung von Wohn- und Lagerräumen bezüglich der genannten Insektenparasiten.

Wir stellten Stückseifen mit 5-50% Gesarolgehalt her, auf der Beobachtung aufbauend, daß sich das Gesarol in geschmolzenem wasserfreiem Carbonisal glatt löst und beim Erstarren der in Formen gegossenen Schmelze homogen im Stück als feste Lösung verteilt bleibt. Eine Überfettung dieser Stücke mit Cetiol, das ebenfalls in die Schmelze gegeben werden kann, ist möglich. Herr Jäger vom Institut für Hautumweltforschung bestätigte uns die Hautverträglichkeit dieser Seifenstücke und von Geigy erhielten wir das Urteil, daß bei Anwendung von 1 g/l des 5%igen Präparates Textilien motten- und läusefest imprägniert wer-

den und daß die Imprägnierung sogar waschfest sein soll. Leider steht das Carbonisal - vorlaufalkyloxyessigsäures Natrium - nicht in genügender Menge zur Verfügung.

Für die Herstellung von Cremes ist von Interesse, daß sich das Gesarol gut in Cetiol löst. Dr. Markert stellte Stückseifen her mit 20 und 50% Gesarolgehalt auf Fettalkoholsulfonatbasis, wobei das Gesarol vorher in dem zum Überfetten dienendem Paraffin gelöst wurde und beim Füllieren gleichmäßig in der Seifenmasse verteilt wird.

Die Frage der Stückseifen und Crèmes mit Gesarolgehalt wurde von uns vorläufig nicht weiter verfolgt und das Hauptaugenmerk auf die Entwicklung einer Gesarolemulsion zur käuse- und mottenechten Imprägnierung von Textilien gelegt. Da sich das Gesarol nur in gelöster Form emulgieren läßt, mußte ein Lösungsmittel ausgewählt werden, das auch bei dem vorläufig zu erwartenden Bedarf von ca. 200 motos bei einem Gehalt von 10% Gesarol im Produkt zur Verfügung steht. Praktisch kommen für uns wahrscheinlich nur Tetralin oder Dekalin in Frage. Es galt also, eine Lösung von Gesarol zu emulgieren. Diese Aufgabe kann auf den verschiedensten Wegen durchgeführt werden. Als Emulgatoren sind geeignet Fettalkoholschwefelsäureestersealze, Alkalisalze der C-Sulfonsäuren nach Art des Nekals oder Mersols, ferner Äthylenoxydkondensate und andere Emulgatoren, die am besten in Gegenwart von Schutzkolloiden, wie Leim, verwendet werden, sofern wässrige Stammemulsionen angestrebt werden. Man erhält mehr oder weniger beständige Gebrauchsemulsionen, die durchaus geeignet sind, Gesarolwirksubstanz homogen auf Textilien zu verteilen. Es ist vorteilhaft, die Emulsionen auf ~~am~~ mechanischem Wege zu homogenisieren. Auf dieser Basis sind die von Dr. Lietz in Chemnitz ausge-

arbeiteten Gesarolemulsionen aufgebaut. Sie enthalten Tetralin als Lösungsmittel für das Gesarol und als Emulgatoren die Handelsprodukte Stenolat CGA, Stenolat ML und Emulgade TO. Am rohstoffgünstigsten ist ohne Zweifel Stenolat CGA, das als wirksame Bestandteile PC-Lorolsulfonat und abgebauten Leim enthält. Stenolat ML und Emulgade TO enthalten neben freiem Ocenol das Diäthylcyclohexylaminsalz des Lorolsulfonats. Mit solchen Emulgatoren können auch klare Lösungen ohne Wasserzusatz hergestellt werden, die den Vorteil besitzen, unbegrenzt haltbar zu sein. Diese Lösungen ergeben erst beim Ein-gießen in Wasser Emulsionen.

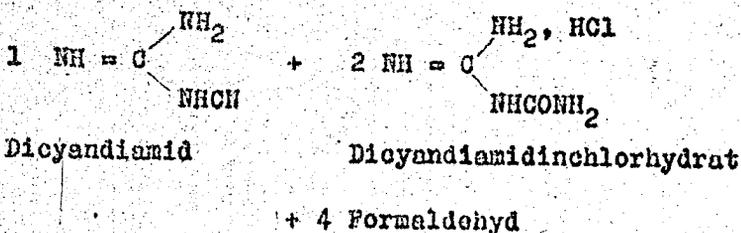
Für die Mäuse- und mottenfeste Imprägnierung sind derartige Zubereitungen noch nicht optimal, da in allen diesen Fällen die Ausnutzung des Gesarols mangelhaft und seine Haftfestigkeit auf der Faser begrenzt ist. Kationseifen als Emulgatoren führen wesentlich weiter. Verwendet man eine genau abgestimmte Menge an Kationseife, so kann man es erreichen, daß die disperse Phase - die in diesem Falle durch selektive Adsorption des Fettkations positiv geladen ist - an der stets negativ geladenen Oberfläche des gewaschenen und gespülten Textilgutes infolge des Ladungsausgleiches bricht. Bringt man Textilien in eine solche Emulsion, so reichert sich die disperse Phase in völlig homogener Verteilung auf dem Textilmaterial an, das Bad verarmt zusehends und wird schließlich wasserklar. Ist die verwendete Menge an Kationseife zu hoch, so bleibt der geschilderte Effekt aus es wird dann auf das Textilgut nur so viel disperse Phase aufgebracht, wie mit der durch kapillare Kräfte festgehaltenen Emulsion darauf verbleibt und dort ein-trocknet; es liegt dann derselbe Fall vor, wie bei den üblichen Emulsionen, die mit Anionseifen hergestellt sind. Die Kationseifen bieten gegenüber den Anionseifen ganz entschiedene Vorteile bei der Imprägnation von Textilien mit Gesarol. Ihre Anwendung ist jedoch nicht am Platze bei der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln

wo es darauf ankommt, wasserabweisende Pflanzenteile mit einem lückenlos hydrophilen wässrigem Häutchen der Schutzmittellösung durch Aufsprühen zu überziehen. Für solche Aufgaben sind Kationseifen als Emulgatoren schlecht geeignet, da sie der lückenlosen Benetzung beim Aufsprühen auf Oberflächen entgegenwirken.

Um das Problem im gewünschten Sinne zu lösen, mußten wir also versuchen, mit einer möglichst geringen Menge Kationseife auszukommen. Die Lösungen von Gesarol in Tetralin und Dekalin sind jedoch relativ schwer zu emulgieren, so daß nur bei Zusatz eines geeigneten Schutzkolloides ein ungünstig hoher Gehalt an Kationseife vermeidbar ist.

Als ich früher in Chemnitz die Radium-Mattino ausarbeitete, lag eine analoge Aufgabenstellung vor. Damals handelte es sich darum, Mattierungspigmente, wie Zinksulfid, mit einer kleinen Menge Kationseife zu emulgieren, um dieses Pigment quasi substantiv gegenüber Kunstseide zu machen. Die Stabilisierung wurde damals durch den Niederschlag von Anionkationseifen, den Fällungsprodukten äquivalenter Mengen Anion- und Kationseife, auf dem Pigment erreicht.

Im Falle der Gesarollösungen versagte dieser Weg, was verständlich wird, wenn man bedenkt, daß es sich hier nicht um ein festes Pigment, sondern um eine Flüssigkeit handelt, in der sich die Anionkationseifen selbst leicht lösen und damit als Schutzkolloide verloren sind, da sie aus den Grenzflächen verschwinden. Es ist ein glücklicher Umstand, daß vor längerer Zeit ein Kationharz hier im Hause hergestellt wurde, das in diesem Falle als Schutzkolloid eingesetzt werden kann. Das Kationharz G 129 entsteht bei der Kondensation von Dicyandiamid, Dicyandiamidinchlorhydrat und Formaldehyd.

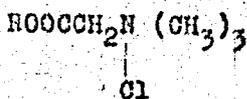


Ein kleiner Probeansatz wurde bereits früher im TRW hergestellt. Das Präparat gibt mit Sulfaten und mit Soda unlösliche Fällungen, die auch im Überschuß der Fällungsmittel unlöslich bleiben. Es war daher durch den Zusatz von G 129 eine erhöhte Echtheit der Gesarolimprägung bei der Feinwäsche und auch bei der Weißwäsche zu erwarten.

Die für die Stabilisierung der Emulsion notwendige Mengen sind jedoch so gering, daß eine praktisch ins Gewicht fallende Erhöhung der Waschechtheit der Imprägnierung ausbleibt. Würde man die Kationharzmenge wesentlich erhöhen, so ist nach allen bisherigen Erfahrungen mit diesem interessanten Produkt, mit einer ins Gewicht fallenden Verbesserung der Waschechtheit sehr wohl zu rechnen. Das Kationharz G 129 ist mit Kationseifen, die Cl als Anion enthalten, verträglich, aus den angeführten Gründen jedoch nicht mit Kationseifen, die Sulfatanionen besitzen. Das Repellat LTS (Laurylpyridiniumbisulfat) von Böhme kann also für das vorliegende Problem nicht eingesetzt werden. Geeignet ist die Kationseife H 118, das Dimethylaminoessigsäuredodecylesterchloromethylat, das auch den Vorteil bietet, unabhängig von Piridin zu sein.

Das homologe Setilonsalz wird aus Oktadecylalkohol hier laufend hergestellt. Die Fettalkohole werden mit Chlor-

essigsäure verestert und diese Ester durch Einleiten von



Trimethylamin quaternär gemacht.

Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Darstellung von H 118 im Gegensatz zum Setilonsalz sehr roh verfahren werden kann. Reinigung des Esters und restlose Entfernung des als Lösungsmittel eingesetzten Butylacetates können unterbleiben. Als Ausgangsmaterial ist PC-Lorol-gesamtlauf C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> brauchbar.

Während wir die kationsaktiv emulgierten Gesarollösungen bearbeiten, änderten sich die Auffassungen und Wünsche über den zweckmäßigsten Gehalt an Gesarol und hinsichtlich des zu wählenden Lösungsmittels mehrfach. Wir konnten diese Wünsche weitgehend erfüllen, ohne das Prinzip des farbstoffartigen Charakters der Gesarolemulsion aufgeben zu müssen.

Ursprünglich war man der Auffassung, daß die Verfrachtung von nicht läusowirksamen Ballast und Hilfsstoffen möglichst eingeschränkt werden müsse, also ein möglichst hoher Gehalt an Wirksubstanz in der Zubereitung anzustreben sei. Aus diesen Erwägungen heraus entstand das Präparat G8 56 mit 25% Wirksubstanz.

Bei der letzten Aussprache mit Geigy wurde betont, daß bei der außerordentlich hohen Wirksamkeit des Gesarols Zubereitungen mit höchstens 10% Wirksubstanz zweckmäßig sind. Weiter wurde von Geigy darauf hingewiesen, daß das Tetralin zu stark röche und es auch das Trocknen der Ware erschwere.

Wir stellten daher ein Präparat GT 57 mit nur 10% Gesarol her und verwendeten als Lösungsmittel Dekalin. Die Versuche mit andersartigen Lösungsmitteln wie Methylcyclohexanon, Sengajol und Tetrahydromenaphthylalcohol sind noch nicht abgeschlossen. Tetrahydromenaphthylalcohol dürfte wegen seiner Geruchlosigkeit besonders interessieren. Es ist aber heute schon sicher, daß der Aufwand an Emulgatoren größer sein wird als bei Tetralin oder Dekalin als Lösungsmittel.

Herr Dr. Reichmuth von der Biologischen Reichsanstalt vermutet offenbar, daß in Übereinstimmung mit den Erfahrungen von Geigy schon sehr kleine Mengen Gesarol noch wirksam genug sind und hat um eine Stammemulsion mit nur 1% Wirksubstanz gebeten. Wir haben ihm solches Präparat unter der Bezeichnung GT 58 zugesandt.

Die Tabelle gibt Ihnen eine Übersicht über die bisher dargestellten Gesarolzubereitungen mit Farbstoffcharakter:

Zeichen	GT 56	GT 57	GT 58
1/2 Gesarol	25,0	10,0	1,0
1/2 Tetralin	37,5	-----	-----
1/2 Dekalin	-----	50,0	59,0
1/2 H 118	2,5	3,5	3,0
1/2 G 129	5,0	5,0	5,0
1/2 Wasser	30,1	31,5	32,0

Bei der Herstellung dieser Emulsionen haben wir darauf geachtet, mit möglichst wenig Hilfsstoffen auszukommen. Es ließ sich aber nicht vermeiden, daß der Aufwand an

Lösungsmittel pro Einheit Gesarol größer wird, je geringer der Gehalt an Wirksubstanz im Stammpreparat gewählt wird.

Meines Erachtens ist eine hochkonzentrierte Emulsion, die sich beliebig verdünnen läßt und vom Verbraucher auch tatsächlich so hoch verdünnt wird, wie es die Wirksamkeit des Gesarols erlaubt, wirtschaftlicher, als eine von vorneherein schwächer gewählte Einstellung.

Die drei Präparate, deren Zusammensetzung in der Tabelle angegeben wurde, haben folgende kennzeichnende Eigenschaften:

Es sind glasbare bläulichweiße Stammemulsionen, die sehr gut lagerbeständig sind und mit Gebrauchswasser beliebiger Härte weiter verdünnt werden können. Auch Wasserhärten über  $30^{\circ}$  DH beeinträchtigen ihre Haltbarkeit nicht. Mengen unter 5 g/l ziehen aus dem kalten Bad wasserklar auf das Textilgut auf, sofern das Plottenverhältnis nicht größer als 1 : 30 gewählt wird. Erhöht man die Temperatur des Bades, so können auch größere Mengen restlos zum Aufziehen gebracht werden. Ich zeige Ihnen dieses farbstoffartige Verhalten mit der G8 56-Emulsion bei einer Konzentration von 0,5 g Wirksubstanz, entsprechend 2 g G8 56/1 gegenüber Zellwolle und reiner Wolle. Wie sie sehen, werden die Bäder nach kurzer Zeit wasserklar, ein Effekt, der mit Emulsionen der üblichen Art nicht eintritt, wie ich Ihnen an dem Beispiel einer mit Anionseife, Leim und Tetralin hergestellten Gesarol-emulsion mit gleichem Gehalt an Wirksubstanz vergleichsweise zeige.

Wie Sie sehen, sind derartig hergestellte Präparationen spülecht, Emulsionen der gewöhnlichen Art sind es nicht.

Die drei Präparate sind vollkommen härteunempfindlich, ihr farbstoffartiger Charakter erlaubt eine genaue Dosierung der Gesarolmenge auf dem Textilgut und ihre restlose Ausnutzung. Die Imprägnierung ist spülecht und somit auch rogenfest.

Muster der Präparate wurden zusammen mit den Produkten aus Chemnitz zur Prüfung an die Biologische Rechenanstalt in Berlin und an das Staatliche Institut für Hygiene nach Warschau gegeben. Es ist anzunehmen, daß auch die endgültigen noch ausstehenden biologischen Prüfungen günstig ausfallen, da ja die Wirksamkeit des Gesarols unbestritten ist. Für das Gebiet des Pflanzenschutzes wäre eine kationaktive Emulgierung nicht anzuraten, da sie die Benetzung wasserabweisender Oberflächen erschwert. Bei der Textilbehandlung im Bad bieten Kationseifen jedoch unbestreitbare Vorteile, wie unsere langjährigen Erfahrungen gezeigt haben.

Unseres Erachtens muß alles getan werden, die betriebsmäßige Herstellung der kationaktiven Hilfsstoffe H 118 und G 129 sicherzustellen, da die optimale Ausnutzung des Gesarols bei der läuse- und mottenfesten Ausrüstung von Textilien nur mit diesen Hilfsstoffen möglich ist und die Präparate insbesondere für den Großverbrauch in Entlausungs- und Waschanstalten und in Textilausrüstungsbetrieben geeignet sein dürften.

Diskussion

Dr. Bertsch bittet zunächst Dr. Lütgert um Auskunft über die Fabrikationsmöglichkeit für die Hilfsstoffe. Dr. Lütgert meint, die Fabrikation von 5 Motos G.129 sei möglich. Fern H.118 wird eine säurebeständige Apparatur benötigt. Dir. Feldrappé betont, daß die Konzentration, mit der die Mittel geliefert werden, wichtig sei. Der Verbraucher wünscht sich eine möglichst hohe Konzentration. Dr. Bertsch hält die Konzentration von 10% für zweckmäßig da u.a. auch das 25%ige Produkt nicht ohne weiteres auf 10% verdünnt werden kann. Die 10%ige ist bei der Anwendung 1 : 1000 zu verdünnen. Dr. Bertsch weist auf die Abwandlung der Wirksubstanz hin, wobei z.B. die Vermeidung von Chloral bei Aufbau derartiger Verbindungen zu untersuchen wäre. Auf eine Frage von Dr. Blaser nach dem Lösungsmittel erwähnt Dr. Bertsch Cyclohexanon und Sängajol. Er führt aus, daß die Ware, die mit den Mitteln behandelt ist, nicht geplättet werden darf. Sie muß durch Verhängen getrocknet werden. Auch die Herstellung der Puder wurde kurz gestreift. Dr. Blaser erwähnt die Herstellung durch Vermahlen in der Schwingmühle. Er erwähnt weiter die Arbeiten von Düsseldorf zur Herstellung neuer Wirkstoffe.

Arbeiten der Abteilung 51, Düsseldorf

Referent: Dr. Blaser - Eigenreferat

Über die in der letzten Zeit durchgeführten Düsseldorfer Entwicklungsarbeiten soll auf der nächsten Fortsitzung, die in Düsseldorf abgehalten werden soll, von den betreffenden Sachbearbeitern ausführlich berichtet werden. Es wurde deshalb nur in Grundzügen über die Arbeiten von Dr. Alfeld und Mitarbeitern über die Herstellung von Furfurol aus Material einjähriger Pflanzen berichtet, die sich in der letzten Zeit besonders auf die Herstellung von Furfurol aus Kessspindeln im diskontinuierlichen Einstufenverfahren bezogen haben. Die Arbeiten des Klebstofflabors waren besonders durch die Beschäftigung mit Alginaten und Kunstharzleimen gekennzeichnet. Aus kalkulatorischen Gründen, besonders aber auch um gewisse technische Nachteile (Sprödigkeit der reinen Melaminharzleime) zu beheben, wird z.Zt. über Mischkondensate aus Phenol, Melamin und Formaldehyd gearbeitet. Da z.Zt. eine besonders schwierige Rohstofflage bei Desinfektionsmitteln besteht und Düsseldorf zur Verwendung in P3-Produkten Interesse an Chloramin-Derivaten hat, werden Versuche zur Hypochlorierung des Mersolamides durchgeführt.

FurylestersulfonateReferent Dr. Burgdorf - Eigenreferat

Über diese Produkte, die aus Tetrahydrofurfuralkohol und Fettsäuren durch spaltende Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure gewonnen wurden, ist bereits auf der 14. Sitzung berichtet worden. Inzwischen wurden im Betrieb mehrere Chargen hergestellt und zwar sowohl mersolhaltiges als auch mersolfreies Pulver. Beim Vergleich mit WFF in der für dieses vorgeschriebenen Gebrauchskonzentration konnte bei fettgleichem Versuch eine Überlegenheit der Furylestersulfonate in diesem Falle nicht festgestellt werden. Die Produkte waren unter Verwendung von Witterer Fettsäure Hauptlauf hergestellt worden, die deshalb als Ausgangsmaterial wenig geeignet ist, weil sie zu viel hochmolekulare Fettsäuren enthält. Die Versuche sollen wiederholt werden unter Verwendung einer Fettsäure, in der nur die ersten 75% der Gesamt-PC-Fettsäure Witterer enthalten sind. Der Ester wird in Rodleben hergestellt werden.

Bei der Herstellung von Furylestersulfonaten als Waschmittel sollen gesättigte Fettsäuren über  $C_{16}$  nach Möglichkeit nicht verwendet werden. Ungesättigte Fettsäuren sind weniger geeignet, da sie selbst sulfoniert werden und damit einen erhöhten Verbrauch an Sulfonierungsmittel hervorrufen, ohne daß wirklich hinsichtlich der Löslichkeit, der Kalkbeständigkeit und der Schaumbeständigkeit einwandfreie Produkte erhalten wurden. Die Sulfonierung an verschiedenen Stellen im Molekül ist im Hinblick auf das Waschvermögen ebenfalls als ungünstig anzusehen.

Unter Verwendung eines von Herrn Direktor Dr. Böning beschafften Sonnenblumenkuchenöls wurde nochmals geprüft

wie ungesättigte Fettsäuren am besten für diesen Zweck eingesetzt werden können. Dies scheint am ehesten dadurch möglich, daß man zunächst eine Alkalischmelze nach Varrentrapp durchführt und die allerdings in schlechter Materialausbeute erhältlichen gesättigten, weniger hochmolekularen Fettsäuren mit Tetrahydrofurfuralkohol verestert und sulfoniert. Seinerzeit wurde eine Reihe von Patentanmeldungen getätigt, um das Gebiet der Furyl-estersulfonate möglichst umfassend unter Schutz zu stellen. Eine technische Bedeutung wird insbesondere den Estersulfonaten auf Mersolbasis zugesprochen werden können, sowie den Carbon- und Sulfoamiden aus Tetrahydrofurfurylamin. Von technischem Mersol ausgehend, sind derartige Produkte hergestellt worden, deren Löslichkeit, Kalkbeständigkeit und-Schaum nach den ersten Vorversuchen befriedigend erscheint. Eine eingehende Prüfung des Waschvermögens, insbesondere der Eignung für die alkalische Kochwäsche, hat noch nicht stattgefunden.

Es wurde auch die Herstellung analoger Verbindungen in der Pyranreihe bearbeitet. Dabei stellte sich heraus, daß einmal die P<sub>2</sub>-Derivate weniger leicht zugänglich sind und zum anderen sich zur spaltenden Sulfonierung weniger eignen als die Furanderivate.

Neuerdings wurden weiter Versuche aufgenommen, um von Olefinen ausgehend zu Furylestersulfonaten zu gelangen. Es werden z.B. olefinische Primäröle, wie sie für die Oxosynthese verwendet werden, mit Thioglykolsäure (es sind auch Versuche mit Thioäthansulfosäure vorgesehen) umgesetzt, die gesättigten Kohlenwasserstoffe von der Alkylmercaptosäure getrennt, diese mit Tetrahydrofurfuralkohol verestert und die Ester der spaltenden Sulfonierung unterworfen. Die sonst große Schwierigkeiten bereitende Trennung der Paraffine von den Olefinen bzw. ihren Derivaten läßt sich in diesem Falle leicht durch-

führen. Es bestehen jedoch noch gewisse Schwierigkeiten sowohl bei der Anlagerung der Thioglykolsäure als auch bei der spaltenden Sulfonierung. Die Anlagerungsfähigkeit von Thioglykolsäure an Olefine ist, ohne daß uns bis jetzt die Zusammenhänge bekannt wären, sehr verschieden. Es ist auch nicht ohne weiteres zu entscheiden, in welchem Maße Anlagerung erwartet werden soll, da in Gegenwart von Peroxyden - Olefine sind, wenn nicht besondere Maßnahmen getroffen werden, immer peroxydhaltig - die Jodzahl hierfür nicht maßgeblich sein wird.

Wir sind mit dem Versuch beschäftigt, die Zusammenhänge zwischen Jodzahl, Thioglykolsäurezahl und Peroxydzahl aufzuklären. Dieser wird erschwert durch das Vorhandensein mehrerer Arten von Peroxyden, deren Reaktionen nur zum Teil bekannt sind. Während man das Verhalten der Hydroperoxyde schon recht gut kennt, weiß man über das der cyclischen Alkylenperoxyde nur wenig. Das Ziel der Untersuchung ist weniger, unser theoretisches Wissen zu bereichern, als einen Weg zu finden, wie unter allen Umständen die Anlagerung von Thioglykolsäure an Olefine erzwungen werden kann.

Die spaltende Sulfonierung der Tetrahydrofurfurylester von Alkylmercaptoessigsäuren ist noch nicht einwandfrei gelungen. Die bisher erhaltenen Produkte befriedigen weder in der Löslichkeit, noch in der Kalkbeständigkeit und im Schaum. Es ist jedoch nicht einzusehen, weshalb die Reaktion in diesem Falle nicht gehen sollte, und es werden die Untersuchungen deshalb weiter fortgesetzt.

Was die Anwendungsmöglichkeiten der Furfurylestersulfonate anbetrifft, so soll im Hinblick auf ihre überragende Kalkbeständigkeit - einwandfreie Produkte sind in 1000° hartem Wasser ohne weiteres klar löslich - untersucht werden, ob sie als salzbeständige Netzmittel bzw. Emulgatoren verwendbar sind, beispielsweise als Netzmittel für Feuerschutzimprägnierung oder als chrombeständige Emulgatoren für die Gerberei.

Bei der Herstellung der Furfylestersulfonate ist der Neutralisation besondere Aufmerksamkeit zu widmen, da diese Produkte sowohl säure- als auch alkaliempfindlich sind. Die Neutralisation wird in der Weise durchgeführt, daß ein kleines Quantum einer in Wasser gelösten puffernden Substanz in einem mit Rührwerk versehenen Gefäß vorgelegt wird und dann saures Sulfonat und Natronlauge gleichzeitig in äquivalenten Mengen zulaufen gelassen werden. Es muß fortwährend kontrolliert werden, ob man bei der Neutralisation innerhalb des gedachten  $p_H$ -Bereichs bleibt. Dies kann durch die Entnahme von Proben, die mit Indikatoren geprüft werden, geschehen, wird aber besser kontinuierlich durch ein den  $p_H$ -Wert anzeigendes Instrument vorgenommen. Wir haben ein Aggregat zusammengestellt, das dem Neutralisationsgefäß fortwährend Neutralisat abpumpt und mittels einer Antimon- und einer rotierenden Bürste, der eine Bleibleisulfat-Normalelektrode gegenübersteht, den  $p_H$ -Wert anzeigt. [Diese Vorrichtung] Diese Vorrichtung ist in einem Arbeitsbericht Dr. Frottscher<sup>1)</sup> beschrieben.

#### Quartäre Ammoniumverbindungen

Im Anschluß an die Arbeiten des Jahres 1943 über die Herstellung von Kondensationsprodukten des Hexamethylentetramins wurde noch einmal eingehend untersucht, ob sich Chloressigsäureester von Fettalkoholen mit Hexamethylentetramin kondensieren lassen. Dabei sollte, wie in unseren früheren Versuchen, ein ohne weitere Aufarbeitung oder Reinigung klar wasserlösliches Produkt entstehen, das als Färbereihilfsmittel (Neofrit) verwendbar ist.

Es stellte sich heraus, daß nach den bei Alkylchloriden glatt zum Ziel führenden Verfahren mit Chloressigsäure-

1.) Arbeitsbericht 3145 vom 18.2.1944

estern kein befriedigendes Ergebnis erhalten wird. Zwar beschreibt Zschimmer & Schwarz in einem kürzlich erteilten DRP<sup>2)</sup> die Kondensation von Chloressigsäureestern mit Hexamethylentetramin, doch wird in diesem Fall auf eine quantitative Kondensation gar nicht abgezielt, sondern der Chloressigsäureester im Überschuß angewendet. Es werden Produkte hergestellt, die in Wasser nicht löslich, sondern nur emulgierbar sind und die als Avivagemittel dienen sollen. Soll also in Hoofrit ein Hexamethylentetramin-Kondensationsprodukt zur Verwendung kommen, so müßten Alkylchloride als Ausgangsmaterial verwendet werden, deren Herstellung als Fettalkohol und im Betrieb bei der Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure anfallenden Chlorwasserstoff ohne weiteres möglich ist.

Bei unserem Produkt LTS (saures Alkylpyridiniumsulfat) wird in einigen Fällen die saure Reaktion als unerwünscht empfunden. Neutral reagierende Produkte lassen sich natürlich aus Alkylhalogeniden herstellen, aber auch durch ein besonderes Verfahren aus LTS gewinnen. Dieses besteht darin, daß das saure Alkylpyridiniumsulfat, das äquivalente Mengen Pyridiniumchlorid enthält, in Aceton gelöst und Ammoniak eingeleitet wird. Es fällt dann der Schwefelsäurerest als Ammonsulfat aus, und der Alkylpyridiniumrest bleibt als Chlorid zurück. Überschüssiges Pyridin wird durch das Ammoniak ausgetrieben. Das Verfahren soll nochmals bearbeitet und zur technischen Reife gebracht werden, wobei nach Möglichkeit das Aceton durch ein besser zugängliches Lösungsmittel ersetzt werden soll.

Die Arbeiten zum Ersatz von Chlorsulfonsäure durch andere sulfonierende Mittel wurden weiter fortgesetzt. Es wurde die Herstellung von Gardinol OTS unter Verwendung von Schwefeltrioxyd statt Chlorsulfonsäure bereits im Betrieb durchgeführt. Die Qualität des erhaltenen Produktes war

einwandfrei. Das Verfahren bietet insofern Schwierigkeiten als das  $\text{SO}_2$ , das in eisernen Transportgefäßen mit engem Hals geliefert wird, eine sehr hohe Verdampfungswärme bei offenbar sehr schlechter Leitfähigkeit hat, so daß die Destillationsgeschwindigkeit außerst gering ist. Der von Herrn Direktor Dr. Bertsch gelegentlich geäußerte Vorschlag, das Schwefeltrioxyd am Ort seiner Gewinnung, also bei der Chemischen Fabrik von Heyden, in Pyridinbasen hineinzudestillieren, wird sich aus dem Grunde kaum verwirklichen lassen, weil mindestens die doppelte Menge Pyridinbasen angewendet werden muß, also sehr viel Ballast zu transportieren wäre, und bei diesen Mengenverhältnissen trotzdem nur ein erst bei ca.  $50^\circ$  gießbar werdendes, ebenfalls nicht leicht zu handhabendes Produkt entsteht.

Die Sulfonierung von Fettalkoholen mit Oleum ist, soweit Vorlaufalkohole in Frage kommen, ohne weiteres durchführbar. Die Sulfonierung von höhermolekularen Alkoholen für WA Paste ergibt etwas zu niedrige Sulfonierungsgrade und im allgemeinen keine klar löslichen Produkte. Sollte bei schlechter Versorgungslage mit Chlorsulfonsäure die Sulfonierung mit Oleum erforderlich werden, so könnten bezüglich der Löslichkeit und des Sulfonierungsgrades wohl gewisse Einschränkungen in Kauf genommen werden, sofern nur das Waschvermögen der Produkte ausreichend bleibt, was noch durch nähere Untersuchungen klargestellt werden muß.

Im Zusammenhang mit den letzten Arbeiten über Sulfonierungen wurden die Wärmetönungen einer Reihe von Reaktionen, die mit den verschiedensten Sulfonierungsmitteln in Frage kommen, festgestellt. Die Versuche sind noch nicht ganz abgeschlossen. Es soll hierüber bei späterer Gelegenheit berichtet werden.

Zum Schluß fragt Dr. Blaser noch nach der Saccharinsynthese. Dr. Bertsch erwähnt, daß das alte Verfahren seine Wirtschaftlichkeit durch die Nebenprodukte behalten habe und daß daher zur Zeit kein besonderes Interesse an einer neuen Synthese besteht.

-----

Die nächste Sitzung des Wissenschaftlichen Beirates soll Ende Juli Anfang August stattfinden.