

Aut. zu Fi-L. 259W

Wolffen, den 8. Nov. 1943

Dr. Hamann

Untersuchung spinnentechnisch wichtiger Eigenschaften der Xanthogenate  
von Oxo- und Synolalkoholen.

Das Ammoniakwerk Merseburg stellt höhere, rein primäre Alkohole her, die Oxo- und Synol-Alkohole genannt werden. Die Oxo-Typen bestehen überwiegend aus  $\alpha$ -alkylverzweigten Alkoholen; die Synol-Alkohole dagegen sind weitgehend geradkettig. Wir erhielten (Schr. v. 25.3.43) 5 Muster und zwar

- 1.)  $C_{12}/C_{13}$  Oxo-Alkohol
- 2.)  $C_{14}/C_{15}$  Oxo-Alkohol
- 3.)  $C_{16}/C_{17}$  Oxo-Alkohol

und

- 4.) Synol-Alkohol-Probe (Nr. 331)  $C_{12}/C_{13}$ ,
- 5.) Synol-Alkohol-Probe (Nr. 332)  $C_{14}/C_{15}$

Es sollte festgestellt werden, ob die Xanthogenate dieser Alkohole Eigenschaften besitzen, die eine Verbesserung des Viskosespinnprozesses bewirken könnten. Als solche Eigenschaften wurden in Betracht gezogen:

- a) Oberflächenaktivität,
- b) Beeinflussung des Fadenziehvermögens bei Zusatz zur Viskose,
- c) Lösungsvermögen für die in der Viskose suspendierten Verunreinigungen.

Für die Untersuchung wurden aus den Alkoholen durch Umsetzen mit Natrium die Alkoholate hergestellt, die weiter mit Schwefelkohlenstoff in die Xanthogenate übergeführt wurden. Diese wurden in  $\ln$ -Natronlauge gelöst und die Lösungen nach Abfiltrieren nicht umgesetzter Anteile zur Messung verwandt. Hierbei zeigten die Xanthogenate vom Typ  $C_{12}/C_{13}$  die grösste Löslichkeit, die mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome abnahm.

a) Messung der Oberflächenaktivität.

Die alkalische Xanthogenatlösung schäumt beim Schütteln mit destilliertem Wasser stark, was auf Oberflächenaktivität der Xanthogenate hin-

weist. Die Messung wurde bei 20° an etwa 5%igen Lösungen mit Hilfe eines Stalagmometers durch ~~Aussählen~~ der Tropfen eines vorgegebenen Volumens ausgeführt; dabei wird die Oberflächenaktivität durch eine gegenüber dem reinen Lösungsmittel erhöhte Tropfenzahl gekennzeichnet.

Folgende Zahlen wurden als Mittel mehrerer Bestimmungen gefunden:

<u>Substanz</u>	<u>Tropfenzahl</u>
Dest. Wasser	68
Xanthogenat des Oxo-Alkohols C <sub>12</sub> /C <sub>13</sub>	183
" " " " C <sub>14</sub> /C <sub>15</sub>	156
" " " " C <sub>16</sub> /C <sub>17</sub>	144
" " Synol- " C <sub>12</sub> /C <sub>13</sub> (Nr. 331)	170
" " " " C <sub>14</sub> /C <sub>15</sub> (Nr. 332)	152

Man erkennt hieraus, dass alle Xanthogenate erhebliche Oberflächenaktivität besitzen, die bei den niederen Gliedern noch stärker ist als bei den höheren. Ob die Substanzen auf Grund dieser Eigenschaft als Viskosezusatz die Düsenverschmutzung beim Spinnen hintenhalten können, müsste in einem Spinnversuche geprüft werden.

#### b) Fadenziehvermögen.

Zur Kennzeichnung des Fadenziehvermögens der in Viskose gelösten Xanthogenate liessen wir die Flüssigkeit aus einem senkrecht stehenden weiten Rohr mit enger Bodenöffnung ausfliessen. Der hydrostatische Druck (gemessen in cm Viskosehöhe), der gerade noch hinreicht, den austretenden Flüssigkeitsfaden bis zum Auftreffen auf eine unter dem Rohr befindliche Fläche am Abreißen zu hindern, wurde als Maß für das Fadenziehvermögen genommen. Er ist, gleiche Temperatur und gleiche Viskosität der Viskosen vorausgesetzt, für dieselbe Apparatur um so geringer, je grösser das Fadenziehvermögen ist. Die Messungen wurden zu Vergleichszwecken auch auf zusatzfreie Viskose und solche mit Cholsäure, die bekanntermassen das Fadenziehvermögen erhöht, ausgedehnt.

Die gemessenen Zahlen sind folgende:

Reine Viskose 8/6,5, Kugelfall 43,1	7,8 cm
Dieselbe Viskose mit 1% Cholsäure	3,3 "
" " " " Xanthogenat von Oxo-Alkohol C <sub>12</sub> /C <sub>13</sub>	6,0 "
" " " " " " " " C <sub>14</sub> /C <sub>15</sub>	8,5 "
" " " " " " " " C <sub>16</sub> /C <sub>17</sub>	8,8 "
" " " " " Synol-Alkohol C <sub>12</sub> /C <sub>13</sub>	7,8 "
" " " " " " " " C <sub>14</sub> /C <sub>15</sub>	8,0 "

Die Zahlen lassen erkennen, dass nur das Xanthogenat des Oxo-Alkohols  $C_{12}/C_{13}$  eine Erhöhung des Fadenziehvermögens bewirkt, dass die Wirksamkeit aber nicht an die der Cholsäure heranreicht.

c) Lösungsvermögen für in der Viskose suspendierte Verunreinigungen.

Die Trübung normaler Viskose, die man im durchfallenden Licht beobachtet, rührt von unlöslichen mikroskopischen Teilchen her, die darin suspendiert sind. Entfernt man diese Teilchen durch Hinzufügen einer lösenden Substanz, z.B. von Cholsäure, so wird die Viskose klar. Die Verringerung der Trübung kann mit Hilfe des Zeiß'schen Stufenphotometers messen und aus den Maßzahlen einen Rückschluss auf die Wirksamkeit der zur Viskose hinzugefügten Substanz ziehen.

In dieser Weise wurden die Xanthogenate der Oxo- und Synolalkohole untersucht. Sie wurden zu etwa 1<sup>o</sup>/100 zur Viskose gegeben und die Trübung der auf 20<sup>o</sup> temperierten Lösungen gegen die der zusatzfreien Viskose gemessen. Stellt man dabei die auf der Seite der reinen Viskose befindliche Meßtrommel auf 50, dann geben die Zahlen, die man an der Trommel auf der Seite der zusatzhaltigen Viskose bei Helligkeitsgleichheit des Beobachtungsfeldes abliest, eine Trübungsverminderung an, wenn sie über 50, eine Trübungserhöhung aber, wenn sie unter 50 liegen.

Die folgende Zusammenstellung bringt die Trübungsmessungen an xanthogenathaltiger und zum Vergleich, cholsäurehaltiger Viskose.

<u>Viskosezusatz</u>	<u>Trommelstellung</u>
Xanthogenat d. Oxo-Alkohol $C_{12}/C_{13}$	45
" " " " $C_{14}/C_{15}$	47
" " " " $C_{16}/C_{17}$	47
" " Synol " $C_{12}/C_{13}$	47
" " " " $C_{14}/C_{15}$	38
Cholsäure	85

Die Maßzahlen der Xanthogenate liegen, im Gegensatz zu der der Cholsäure, sämtlich unter 50, ein Zeichen, dass die Substanzen nicht die Fähigkeit haben, die trübenden Verunreinigungen der Viskose in Lösung zu bringen und dadurch die Viskose aufzuhellen.

Zusammenfassung.

Die Xanthogenate der Oxy- und Synolalkohole, die man über die Alkoholate mit Schwefelkohlenstoff herstellen kann, sind in alkalisch-wässriger Lösung sehr oberflächenaktiv, und zwar, da die aktivierende Gruppe im Anion sitzt, anionaktiv.

Sie haben, zur Viskose gegeben, bis auf das Derivat des Oxo-Alkohol C<sub>12</sub>/C<sub>13</sub>, keinen förderlichen Einfluss auf das Fadenziehvermögen. In dem einen positiven Fall reicht die Wirksamkeit aber nicht an die bekannten Substanzen heran.

Die untersuchten Xanthogenate sind nicht befähigt, die in der Viskose suspendierten Verunreinigungen aufzulösen und damit die Trübung der Viskose aufzuhalten.

26. NOV. 1943 02392

*H. Herold*

**I. G. Wolfen**

Kunstseidefabrik

An Titl.  
Ammoniakwerk Merseburg  
G.m.b.H.  
Stickstoff-Abteilung  
Leuna Werke

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Tag
S.-B./Hd./We.	25.3.43	Dr.Ess/St.	22.November 1943

Betreff

Xanthogenate von höheren Alkoholen  
Oxo- und Synol-Alkohole

Mit Schreiben vom 25. März 43 übersandten Sie uns Proben verschiedener Oxo- und Synol-Alkohole, die in Form ihrer Xanthogenate als Viskosezusatz untersucht werden sollten. Nachdem unsere Versuche abgeschlossen sind, überhändigen wir Ihnen in der Anlage einen Bericht unseres Wissenschaftl. Labors, aus welchem Sie ersehen wollen, dass die Versuche nicht ganz den erwarteten Erfolg gehabt haben. Lediglich das Xanthogenat vom Oxo-Alkohol C 12/C 13 hat ein günstiges Fadenziehvermögen nach dem Zusatz zur Viskose ergeben, das allerdings nicht an die Wirkung unserer Produkte, wie beispielsweise Gholsäure, heranreicht. Wir sind evtl. bereit, einen Spinnversuch mit dem vorgenannten Alkohol durchzuführen und bitten Sie um Mitteilung, ob Sie uns etwa 50 kg Xanthogenat oder, wenn möglich Sulfonat vom Oxo-Alkohol C 12/C 13 hierfür zur Verfügung stellen können.

Heil Hitler!

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlage

*Herold*

An  
I.G. Leverkusen, Herrn Prof. Groß/Bio-Labor Oppau  
Über  
Herrn Dir. Dr. Herold

00000778

Betr.: Verzweigte Fettsäuren und die Oxo-Synthese

In der Zeitschrift Hoppe-Seylers, Zeitschrift für physiologische Chemie, <sup>1943</sup> von diesem Jahre, wird auf Seite 76 - 86 ein Artikel <sup>gegeben</sup>, aus dem hervorgeht, daß Fettsäuren bestimmter Verzweigung und Kettenlänge Tuberkulose hervorrufen können. Nun interessiert uns dieses Gebiet aus folgendem Grunde:

Wir bearbeiten in Leuna die von der Ruhr-Chemie gefundene Oxo-Reaktion (Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine in Gegenwart von Kobalt bei hohem Druck und anschließende Hydrierung zu Alkoholen) und haben sie zu einem technischen kontinuierlichen Hochdruckprozeß durchgebildet. Aufgrund unserer Vorschläge soll <sup>inmündig</sup> die <sup>stelt</sup> diskontinuierlich geplante Anlage in Holten auf kontinuierlichen Betrieb <sup>umgebaut</sup> werden. Wir haben außerdem unsere technische Versuchsanlage in Leuna durch entsprechenden Umbau zum Teil auf eine Behelfsproduktion umgestellt, in der wir ebenfalls Olefine aus Leuna verarbeiten. Bei dieser Synthese entstehen nun auch verzweigte Aldehyde bzw. nach der Reduktion Alkohole. Es ist von Seiten der I.G. und noch mehr der Ruhr-Chemie eine Anzahl von Arbeiten gemacht worden, diese Produkte in Fettsäuren überzuführen. Man hat auch beim Reichsamt in Berlin <sup>bei</sup> gewissen Planungen, <sup>bereits</sup> diese Synthese <sup>bereits</sup> mit einzukalkulieren und sich zum Teil mit dem Gedanken getragen, die so erzeugten Oxofettsäuren als Grundlage für die Herstellung von synthetischen Speisefetten zu nehmen. Auf unser Abraten hin hat man diesen Gedanken dann wieder fallen gelassen, aber vorgesehen, die Oxofettsäuren für Waschw Zwecke einzusetzen und entsprechende Anteile von Paraffinoxidationsfettsäuren in den Fettsektor zu bringen.

Die oben erwähnte Arbeit <sup>lässt</sup> stellt nun schwerwiegendes <sup>Bedenken dagegen aufkommen</sup> Material dar, soweit es den Einsatz für Ernährungszwecke betrifft. Es erhebt sich jedoch auch die weitere Frage, ob die bei der Oxo-Synthese erhaltenen verzweigten Fettsäuren in Seifen für die Körperpflege unbedenklich sind. Man könnte sich vorstellen, daß die Fettsäuren als Kalkseifen auf der Haut resorbieren <sup>werden</sup> und durch die <sup>ausgelöst</sup> Reaktion der Haut immer <sup>vorliegen können</sup> etwas <sup>2. T.</sup> davon in freiem Zustand <sup>davon</sup> entstehen kann. Es könnte hierdurch bei längerer Benutzung eine Dauerschädigung hervorgerufen werden.

Durchschlag für:

Durchschlag

Es erhebt sich aber damit noch eine weitere Frage. Es ist bis jetzt geplant, die Produkte der Oxo-Anlage in Holten in Form von Alkoholsulfaten auf dem Waschmittelsektor einzusetzen. Wenn auch hierbei die Hautadsorption des Waschmittels als Kalkseife nicht in Frage kommt, da die Kalzium<sup>und</sup> Magnesiumsalze leicht löslich sind, so müßte man sich doch im Zusammenhang mit dem Gesamtproblem die Frage vorlegen, ob nicht auch hierbei eine physiologische Schädigung durch die verzweigten Alkohole erzielt werden kann, die ernster Natur ist und über das hinausgeht, was bei den geradkettigen Alkoholen beobachtet wird (starke Entfettung der Haut).

Wir möchten Sie nun bitten, zu dem angeschnittenen Problem Stellung zu nehmen und, falls Sie die Fragen auf Grund des jetzigen Standes der Erkenntnis nicht eindeutig beantworten können, zu prüfen, ob es möglich ist, durch Versuche Klarheit zu schaffen. Wir wären Ihnen sehr dankbar, wenn Sie dazu einmal Stellung nehmen würden und besonders im letzten Fall uns ungefähr einen Überblick geben könnten, welchen Umfang diese Versuche nehmen müßten und wie sich die Arbeiten gestalten würden.

Zu Ihrer Unterrichtung führen wir bezüglich der Konstitution der Oxo-Produkte noch folgendes aus:

Geht man von endständigen Olefinen aus, so kann das Kohlenoxyd an dem letzten oder vorletzten Kohlenstoffatom angelagert werden. Im ersten Falle entsteht ein völlig geradkettiger Alkohol, im zweiten Falle ein  $\alpha$ -methylverzweigter. Nun werden die Verhältnisse dadurch kompliziert, daß durch das sich bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf dem Kobaltkatalysator bildende Kobaltcarbonyl eine Verschiebung der Doppelbindung nach der Mitte der Kette bewirkt wird. Das Ergebnis ist, daß also außer  $\alpha$ -methylverzweigten auch andere  $\alpha$ -alkylverzweigte Produkte auftreten, deren Alkylänge bis zur halben Kettenlänge des Ausgangsolefins gehen kann. Das fertige Oxoprodukt stellt also im allgemeinen ein Gemisch von geradkettigen (etwa 40 - 50 %) mit  $\alpha$ -alkylverzweigten Produkten dar. Über genauere Verteilung wurde in dem Leuna-Bericht von Dr. Asinger/Dr. Berg vom 21.8.1942 "Über Konstitution von Oxo- und Synolalkohol und über den Verlauf der Oxo-Reaktion" berichtet. Geht man von vornherein von mittelständigem (Olefin) oder verzweigtem aus, wie das technisch in Zukunft wohl des öfteren in Frage kommen wird, so wird auf alle Fälle ein viel höherer Anteil an verzweigten Oxoprodukten erhalten.

Durchschlag für: *gen. Bergel* Durchschlag

I. G. Ludwigshafen  
Ammoniaklaboratorium Oppau

*H. K. Herald*

An Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.  
Stickstoffabteilung  
Leuna Werke (Kr.Merseburg)

Eingang: Stickstoff-Abt.  
15 FEB 1944 00320

Ihre Zeichen      Ihre Nachricht vom      Unsere Nachricht vom      Unser Hausruf      Unsere Zeichen      Ludwigshafen a. Rh.  
S.-B./Hd./We.      10.12.43 Ha.                Dr.GW./No.      9.Februar 44.

Betreff Verzweigte Fettsäuren und die Oxo-Synthese.

In der Anlage übersenden wir Ihnen unsere Stellungnahme zu Ihrem Schreiben vom 10.Dezember 1943. Wir bemerken, daß Tierversuche größeren Umfangs auf diesem Gebiet wegen der schwierigen Beschaffung und der knappen Futtermittellage zurzeit nicht ausgeführt werden können. Auch die saubere Durchführung solcher Versuche ist in der gegenwärtigen Zeit nicht zu gewährleisten. Einige orientierende Versuche könnten wohl durchgeführt werden.

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

*P. Wagner*

1 Anlage.



Oppau, den 7. Februar 1944

Betreff: Stellungnahme zu dem Schreiben der Leunawerke vom  
10.12.1943.  
"Verzweigte Fettsäuren und die Oxosynthese."

Zu dieser Anfrage möchte ich zunächst einleitend be-  
merken, dass die Auffassung, dass verzweigte Fettsäuren Tu-  
berkulose hervorrufen könnten, irrig ist. Verzweigte Fettsäuren  
des Typs, wie sie von Bau-Hoy und Cagniant angewandt wurden, er-  
zeugen keine Tuberkulose, sondern parenteral verabfolgt, erregen  
sie nur das pathologische Bild eines Tuberkels, d.h. einen äh-  
nlichen Abwehrzustand des Gewebes wie ihn auch Tuberkelbazillen  
erzeugen. Wenn diese Reaktion abgeklungen ist, so tritt keine  
weitere Schädigung des Organismus mehr ein, im Gegensatz zu  
Tuberkelbazillen, die nach ihrer Vermehrung weitere Entzündungs-  
stellen hervorrufen. Ob auch äusserlich auf die Haut applizierte  
Seifen solcher Fettsäuren die Reaktion hervorrufen, geht aus  
der Literatur nicht hervor.

Diese Säuren sind andererseits immer Säuren mit quartären C A-  
tomen, die bisher in Produkten der Oxosynthese und denen der  
Paraffinoxydation nicht aufgefunden wurden. Unsere Erfahrungen,  
die sich auf Produkte der Paraffinoxydation im wesentlichen  
beschränken, zeigen jedenfalls, dass Seifen aus Fettsäuren, die  
10-20% verzweigte Fettsäuren ( $\alpha, \beta, \gamma$  u.s.w. Methylverzweigungen)  
enthalten, als völlig harmlos gelten können. Selbst verfüttert  
in Form von synthetischem Fett in einer Menge von 10% der  
Trockennahrung bestehen bei solchen Fettsäuren gegenüber na-  
türlichen Fetten keine Unterschiede. Erst bei Mengen von  
20-30% in der Nahrung (also unphysiologisch hohen Dosen) tritt  
als Abweichung ein geringeres Wachstum der Versuchstiere auf,  
ohne dass Organschäden erkennbar wären. Andere Fütterungsver-  
suche, die mit methyl-, äthyl-, propylverzweigten Fettsäuren  
(ebenso  $\beta, \gamma, \delta$  verzweigten) unternommen wurden, zeigten, dass sol-  
che Säuren im wesentlichen einer  $\omega$  Oxydation unterliegen und  
im Gegensatz zu natürlichen Fettsäuren, als Dikarbonsäuren im  
Harn ausgeschieden werden. Bei all diesen Versuchen handelt es  
sich aber um Verabreichung von Mengen, wie sie als Calcium-  
seifenfilm auf der Haut nie in Betracht kämen. Deshalb halte  
ich solche Mengen für weitgehend harmlos. Etwas anderes ist es  
mit der Kettenlänge der Seifen. Nach hiesigen Versuchen wirken  
Seifen der Kettenlänge  $C_9-C_{14}$  reizend auf die Haut empfind-  
licher Personen, wie es von den Kokosfettseifen her ja auch  
bekannt ist. Solche Kettenlängen sollen also nie den Haupt-  
prozensatz von Hautwaschseifen ausmachen. Oxoalkohole sind  
in Salben gut hautverträglich und rufen keine Entzündungen  
hervor.

L. Böhm