

Gutschrift für den Rückstand (Pech) aus der Teerdestillation und der Paraffinraffination nicht eingesetzt, obwohl der Heizwert derselben mit Überschuss zur Deckung der Wärmekosten für die Destillation und Raffination ausreicht.

2.) Kälteanlage. Der Kältebedarf ergab sich aus der Stoffbilanz (Anlage 10a) zu ca. 600 000 Kcal/h bei -25°C Soletemperatur für die Weichparaffingewinnung und zu ca. 780 000 Kcal/h bei -10°C Soletemperatur für die Hartparaffingewinnung. Die Anlagekosten wurden aufgrund einer Mitteilung von Herrn Dipl. Ing. Putterer eingesetzt. Nach Angabe von Herrn Dr. Keunecke ist eine Kühlung bis auf -15° bzw. 0°C ausreichend. Der Überschuss von 10°C wurde als aktives Temperaturgefälle und zur Sicherheit eingesetzt.

3.) Löse- und Kühlanlage. Zur Auflösung der Paraffinmasse M I bzw. M II (vgl. Anlagen 9 und 10) in Aceton wurden geschlossene Rührbehälter vorgesehen. Zum Auflösen dient das bei der zweiten Filtration verwendete Aceton. Die Kühlung erfolgt zunächst mit Kühlwasser bis auf ca. $+30^{\circ}\text{C}$, dann mittels Kühlsole auf -20° bzw. -5°C . Es wurden 12 Taschenkühler, System Porges-Neumann, von je 157 qm Kühlfläche vorgesehen. Die Zahl der Kühler und damit die Anlagekosten sind von der Wärmedurchgangszahl stark abhängig, für welche mit unseren Betriebsverhältnissen keine sicheren Zahlen vorliegen. Schätzungsweise wurde k zu $100\text{ Kcal/m}^2\cdot\text{h}\cdot^{\circ}\text{C}$ angenommen. Eine Kälteregeneration wurde nur zum Vorkühlen des zurückgewonnenen reinen Acetons im Gegenstrom mit der abfiltrierten Lösung bei der Filteranlage vorgesehen.

4.) Drehfilteranlage. Für diese Fabrikationsstufe können Filterpressen, gekapselte Schleudern (wie bei Riebeck in Gerstewitz) und nach

dem von Herrn Dr. Keunecke beschriebenen und im Laboratorium gezeigten Verhalten der Suspension voraussichtlich auch geschlossene Drehfilter in Betracht kommen. Eine überschlägige vorläufige Rechnung zeigte, dass die Anlagekosten für eine Drehfilteranlage wesentlich geringer als die einer Schleudieranlage und besonders einer Filterpressenanlage werden, wenn man nicht abnormal niedrige Filtriergeschwindigkeiten der Drehfilter voraussetzt. Zu einer weiteren Prüfung der Filterfrage wäre eine Untersuchung des Filtriergutes an einem grösseren Laboratoriumsdrehfilter zweckmässig. Vor der versuchsmässigen Klärung der Filterfrage ist das Ergebnis der Schätzung für diese Fabrikationsstufe naturgemäss verhältnismässig unsicher. Zur genügenden Auswaschung des an Filterkuchen mit der Acetonlösung anhaftenden Paraffinöles wurde nach der ersten Filtration ein Anteigen mit dem gesamten zurückgewonnenen und tiefgekühlten Aceton vorgesehen. Möglicherweise genügt es, nur einen Teil des Acetons zum Anteigen bzw. Auswaschen des anhaftenden Öles zu verwenden.

5.) A - Kohleanlage. Für die Leistung der A-Kohleanlage wurde angenommen, dass eine Gasmenge von etwa 40%, bezogen auf das stündliche Hubvolumen der Vakuumpumpen der Drehfilteranlage, ^{ab-}gesaugt wird. Diese Annahme ist natürlich willkürlich, aber wahrscheinlich anreichend. Unterlagen für eine Berechnung stehen z.Zt. nicht zur Verfügung. Statt einer A-Kohle-Anlage oder wenigstens zur wesentlichen Verminderung ihrer Ausmaße könnte eine Waschanlage mit noch unbehandelter Paraffinmasse in die Saug- oder Auspuffleitung der Elmopumpen eingeschaltet werden. Ein Teil der Acetondämpfe könnte dadurch aus dem Gaskreislauf der Vakuumpumpen entfernt werden. Der für die A-Kohle-Anlage geschätzte Betrag ist entsprechend den gemachten Annahmen unsicher.

6.) Verdampfer-Anlage. Das Abdampfen des Acetons aus der abfiltrierten Lösung von Paraffinöl in Aceton verursacht durch die Dampfkosten einen namhaften Anteil an den Fabrikationsspesen. Die Zahl und Grösse der Verdampfer ist durch die Grösse der Wärmedurchgangszahl an der Verdampferheizfläche wesentlich bestimmt. Für dieselbe konnte nur ein vorläufiger Wert aus einem Laboratoriumsversuch zugrundegelegt werden. Sicherere Zahlen müssten aus einem Versuch in grösserem Masstabe noch gewonnen werden. Zum Austreiben der letzten 10% des Acetons wurden 2 Austreibekolonnen für Betrieb mit direktem Dampf vorgesehen. Die weitgehende Rückgewinnung des Acetons aus dem Paraffinöl wie auch aus dem Paraffin ist zur Einschränkung der die Kalkulation stark belastenden Lösungsmittel-Verluste eine Notwendigkeit. Ein Gehalt von 1 Gew.% Aceton im abgehenden Paraffinöl und Paraffin würde allein schon ca. 0,42 % des Lösungsmittelkreislaufes entsprechen.

7.) Paraffin-Schmelzen,- Vorverdampfen und Acetonaustreiben.

Nach Angabe von Herrn Dr. Keunecke verbleibt im Paraffinfilterkuchen eine etwa dem Paraffingewicht gleiche Menge Lösungsmittel. Es wurde angenommen, dass dieselbe zunächst mit indirekter Heizung ausgetrieben wird. Zum Entfernen der letzten 10% wurden wie beim Paraffinöl Glockenbodenkolonnen zum Betrieb mit direktem Dampf vorgesehen (Anlage 9).

8.) Aceton-Destillation. Ein Teil des wiedergewonnenen Acetons fällt durch die Austreibung mit direktem Dampf bei der A-Kohle-Anlage, sowie bei der Austreibung aus dem Paraffinöl und Paraffin in wässriger Lösung an und ist in einer Acetondestillation zu entwässern. Der Verdünnungsgrad und die absolute Menge stehen vorerst noch nicht genau fest, doch dürften die in der Stoffbilanz (Anlage 10) eingesetzten

Zahlen wahrscheinlich als reichlich gelten können.

9.) Paraffinraffination. Die Paraffinreinigung ist ein an sich bekannter Prozess (Riebeck). Er kann entweder mit Schwefelsäure und Tonsil oder durch Destillation durchgeführt werden. Letzteres wurde hier angenommen. Da die Anlage- und Betriebskosten hierfür hier nicht bekannt waren, wurden dieselben in entsprechender Weise wie für die Teerdestillation vorläufig zugrundegelegt. Die Betriebskosten wurden aufgerundet.

10.) Lager. Für die Lagerung des Rohsieres, des Vorlaufs und des Acetons wurde ein Vorrat von 10 Tagen vorgesehen. Für die Paraffinmasse und das Paraffinöl ist ein Lagerbestand von 2 Tagen eingesetzt. Der Lagerbestand für die übrigen Produkte bzw. Zwischenprodukte ist aus der Kostenschätzung (Anlage 9) zu entnehmen. Für das Paraffin wurde nur ein Vorrat von 2 Tagen vorgesehen, da eine Weiterverarbeitung (Oxydation) in einer angegliederten Anlage vorausgesetzt wurde. Wie bei den übrigen Anlagen wurde vorausgesetzt, dass das Lager vollständig neu zu erstellen ist. Die Anlagekosten für das Lager machen fast 20% der gesamten Anlagekosten aus. Hier wurde vorausgesetzt, dass die gesamten Lagerspesen auf das Paraffin zu verrechnen sind. Gegebenenfalls wäre zu prüfen, ob ein Teil derselben von der mit der Anlage verbundenen Hydrierung zu übernehmen ist.

IV. Anlagen.

Paraffin aus Braunkohlenschwefel.

37 000 Tonne Paraffin
 bzw. 200 000 Tonne Braunkohlenschwefel;
 360 Betriebstage.

Fabrikationspesen zur Stufe I : Teerdestillation.

	Kosten je 1 t Paraffin (bei 18,5% gewinnbarer Paraffinmenge)		Kosten je 1 t Schwel- teer bei einer Aus- beute von 18,5%	
	Menge	Kosten(RM)	Menge	Kosten(RM)
Gehaltsanteil		0,234		0,043
Löhne		0,888		0,164
Energien:				
Strom, KWh	31,95	0,479	5,92	0,089
H.D.Dampf, t	0,725	1,813	0,134	0,335
Heisgas, 1000 Kcal	1444	8,664	267	1,604
Speisewasser, t	1,44	0,144	0,266	0,027
Flusswasser, t	35,6	0,427	6,59	0,079
Pressluft		0,300		0,055
Betriebsmaterial		0,093		0,017
Reparaturen		3,340		0,618
Labor-Unkosten		0,074		0,014
Allg. Fabrikunkosten, Büreaukosten, Feuerschutz		0,880		0,163
Steuern		0,421		0,078
Amortisation		3,512		0,650
Sa.		21,269		3,936

Die hier ermittelten Fabrikationspesen je 1 t Teer, ebenso wie die des Lagers (Anlage 6) dienten als Grundlage zur Berechnung der Fabrikationspesen für veränderliche gewinnbare Paraffinmenge. Die Energiekosten, Lohnkosten, Amortisationen wurden demgemäss umgerechnet und die Destillationskosten entsprechend dem veränderten Teerdurchsatz je 1 t Paraffin eingesetzt.

Paraffin aus Braunkohlenschwefel.

besw. 37 000 Jato Paraffin
200 000 Jato Braunkohlenschwefel;
360 Betriebstage.

Fabrikationsspesen zu den Stufen

II: Kälteanlage

III: Lö-sen u. Kühlen

Kosten je 1 t Paraffin

Kosten je 1 t Paraffin

	Menge	Kosten(RM)	Menge	Kosten(RM)
Gehaltsanteil		0,080		0,133
Löhne		0,308		0,511
Energien:				
Strom, KWh	152,2	2,28	10,8	0,162
N.D. Dampf, t			0,283	0,708
Flusswasser, t	54,2	0,65	14,5	0,174
Pressluft		0,05		0,150
Betriebsmaterial		0,032		0,053
Reparaturen		1,155		1,336
Labor.-Unkosten		0,026		0,043
Allge. Fabrikunkosten, Bürounkosten, Feuer- schutz		0,305		0,443
Steuern		0,146		0,169
Amortisation		1,216		1,406
Sa.		6,248		5,290

200000368

Anlage 3

Paraffin aus Braunkohlenschwelteer.

37 000 Jato Paraffin
 bzw. 200 000 Jato Braunkohlenschwelteer;
 360 Betriebstage.

Fabrikationspesen zu den Stufen

	IV: Drehfilter-Anlage Kosten je l t Paraffin		V: A-Kohle-Anlage Kosten je l t Paraffin	
	Menge	Kosten(RM)	Menge	Kosten(RM)
Gehaltsanteil		0,188		0,080
Löhne		0,722		0,308
Energien:				
Strom, KWh	29,6	0,444	1,4	0,021
N.D.Dampf, \$	0,650	1,625	0,035	0,088
Heizgas, 1000 Koal.			23	0,138
Flusswasser, t	0,500	0,006	2,5	0,030
Pressluft		0,500		0,200
Betriebsmaterial		0,075		0,032
Reparaturen		1,488		0,757
Labor.-Unkosten		0,060		0,026
Allge. Fabrikunkosten, Bürounkosten, Feuerschutz		0,587		0,263
Steuern		0,188		0,096
Amortisation		1,566		0,797
Sa.		7,449		2,836

Die Fabrikationspesen der beiden Stufen IV und V sind wegen der im Anhang genannten Voraussetzungen verhältnismässig ungleich.

300000369

Anlage 4

Paraffin aus Braunkohlenschwefel.

37 000 Jato Paraffin
 bzw. 200 000 Jato Braunkohlenschwefel;
 360 Betriebstage.

Fabrikationsgespen zu den Stufen

 VI: Verdampfer-Anlage
 Acetonaustreibung
 aus Öl

 VII: Par.-Schmelzen,
 Verdampfen und
 Austreiben

Kosten je l t Paraffin

Kosten je l t Paraffin

	Menge	Kosten (RM)	Menge	Kosten (RM)
Gehaltsanteil		0,161		0,129
Löhne		0,616		0,493
Energien:				
Strom, kWh	0,8	0,012	0,9	0,013
W.D. Dampf, t	2,313	5,780	0,415	1,038
Flusswasser, t	56,0	0,672	12,4	0,149
Pressluft		0,150		0,080
Betriebsmaterial		0,065		0,052
Reparaturen		1,246		0,680
Labor.-Unkosten		0,052		0,041
Allge. Fabrikunkosten, Bürounkosten, Feuerschutz		0,498		0,365
Steuern		0,217		0,086
Amortisation		1,311		0,716
Sa.		10,720		7,617

Die Dampfkosten in den Stufen VI und VII machen einen hohen Anteil der Spesen dieser Stufen aus. Eine Verringerung des Dampfverbrauches würde sich in einer Verminderung der Dampfkosten der Stufe VI bemerkbar machen.

Paraffin aus Braunkohlenschwefel.

37 000 Jato Paraffin
 bzw. 200 000 Jato Braunkohlenschwefel;
 360 Betriebstage.

Fabrikationsspesen zu den Stufen

VI: Verdampfer-Anlage
 Acetonaustreibung
 aus Öl

VII: Par.-Schmelzen,
 Verdampfen und
 Austreiben

Kosten je l t Paraffin

Kosten je l t Paraffin

	Menge	Kosten (RM)	Menge	Kosten (RM)
Gehaltsanteil		0,161		0,129
Löhne		0,616		0,493
Energien:				
Strom, KWh	0,8	0,012	0,9	0,013
H.D. Dampf, t	2,313	5,780	0,415	1,038
Flusswasser, t	56,0	0,672	12,4	0,149
Pressluft		0,150		0,080
Betriebsmaterial		0,065		0,032
Reparaturen		1,246		0,680
Labor.-Unkosten		0,052		0,043
Allge. Fabrikunkosten, Bürounkosten, Feuerschutz		0,498		0,363
Steuern		0,157		0,086
Amortisation		1,311		0,716
Sa.		10,720		7,893

Die Dampfkosten in den Stufen VI und VII machen einen großen Teil der Spesen dieser Stufen aus. Eine Verringerung des Dampfverbrauches würde sich in einer Verminderung der Dampfkosten in Stufe VI bemerkbar machen.

Paraffin aus Braunkohlenscheitelpaar

37 000 Tonne Paraffin
bzw. 200 000 Tonne Braunkohlenscheitelpaar
360 Betriebstage

Fabrikationskosten zu den Stufen

	VIII: Aceton-Destillation		II: Paraffin-Refining	
	Kosten je 1 t Paraffin		Kosten je 1 t Paraffin	
	Menge	Kosten RM	Menge	Kosten RM
Gehaltsanteil		0,052		0,129
Löhne		0,238		0,493
Energien:				
Strom, kWh	0,05	0,001	7,0	0,105
H.D.Dampf, t	0,461	1,153	0,160	0,400
Heizgas, 1000 Kcal			350	2,100
Speisewass., t			0,35	0,035
Flußwasser, t	14,1	0,169	8,0	0,080
Preßluft		0,080		0,150
Betriebsmaterial		0,025		0,050
Reparaturen		0,398		0,900
Labor. Unkosten		0,020		0,040
Allg. Fabrikkosten, Bürokosten, Feuer- schutz		0,183		0,390
Steuern		0,050		0,100
Amortisation		0,419		0,800
Sa.:		2,798		5,200

Paraffin aus Braunkohlenschwefel

37 000 Tonne Paraffin
bzw. 200 000 " Braunkohlenschwefel
360 Betriebstage

Fabrikationsspesen zur Stufe I : Lager

Kosten je 1 t Paraffin

	Menge	Kosten RM
Gehaltsanteil		0,117
Löhne		0,449
Energien :		
Strom, KWh	2,83	0,042
H.D.Dampf, t	0,256	0,640
Flußwasser, t	2,3	0,028
Preßluft, t		0,120
Betriebsmaterial		0,047
Reparaturen		2,800
Labor.Unkosten		0,057
Allg.Fabrikunkosten, Bürounkosten,Feuerschutz		0,561
Steuern		0,353
Amortisation		2,944
Sa.:		8,138

Die Lagerkosten wurden hier vollständig auf das Paraffin verrechnet. Gegebenenfalls ist zu prüfen, ob ein Teil derselben einer angegliederten Hydrieranlage zuzurechnen ist.

Paraffin aus Braunkohlenschwefel.

37 000 Jato Paraffin
 bzw. 200 000 Jato Braunkohlenschwefel;
 360 Betriebstage.

Lohnstunden - Verrechnung.

S t u f e	Lohnstunden pro Tag		Lohnstunden je 100 kg Paraffin
	ohne Res.	mit Res.	
I. Teerdestillation	96	104	0,101
II. Kälteanlage	24	36	0,035
III. Lösen und Kühlen	48	60	0,058
IV. Drehfilter-Anlage	72	84	0,082
V. A-Kohle-Anlage	24	36	0,035
VI. Verdampfer-Anlage (Acetonaustreibung aus Öl)	64	72	0,070
VII. Paraffin Schmelzen, Vorverdampfen und Austreiben	48	56	0,056
VIII. Aceton-Destillation	24	28	0,027
IX. Paraffin-Raffination	48	56	0,056
X. Lager	48	52	0,051
Sa.	496	584	0,571

Paraffin aus Braunkohlenschwelteer.

37 000 Jato Paraffin
 bzw. 200 000 Jato Braunkohlenschwelteer; 200000373
 360 Betriebsstage.

E n e r g i e n f u r l t P a r a f f i n

S t r o m	Strom		Hiederd. Dampf	Speisewasser		Flusswasser		Heizgas		Preissluft	
	KW	RM		kg	RM	m ³	RM	in 1000 Koal.	RM	m ³	RM
I. Teerdestillation (mit Anheute 18,5 Gew.-%)	31,95	0,479	725	1,813	1,44	0,144	35,6	0,427	1444	8,664	0,30
II. Kälteanlage	152,2	2,28	283	0,708			54,2	0,65			0,05
III. Leeren u. Kühlen	10,8	0,162	650	1,625			14,5	0,174			0,15
IV. Grobfilter-Anlg.	29,6	0,444	35	0,088			0,5	0,006	23	0,138	0,50
V. Kohle-Anlage	1,4	0,021	2313	5,780			2,5	0,030			0,20
VI. Verdampfer-Anlage: Kochwasserer- zeugung aus Öl	0,8	0,012					56,0	0,672			0,15
VII. Umschmelzen, Verdampfen u. Abtreiben	0,9	0,013	415	1,038			12,4	0,149			0,05
VIII. Destillat.	0,05	0,001	461	1,153			14,1	0,169			0,05
IX. Paraffin-Abflinat.	7,0	0,105	160	0,400	0,35	0,035	8,0	0,096	350	2,10	0,15
X. Filter	2,83	0,042	256	0,640			2,3	0,028			0,05
Gesamt	237,53	3,559	5298	13,245	1,79	0,179	200,1	2,401	1817	10,002	1,10

Paraffin aus Braunkohle

37 000 tate Paraffin
bzw. 200 000 tate Braunkohleschwelze
350 Betriebstage.

Schätzung der Anlagekosten

(Hiesu Anlage 11)

I. Teerdestillation.

	RM
Pos. 1) 2 Destillationskolonnen 1 ata je 3,0 m ϕ ~ 20 m hoch, je 20 Glockenböden 0,8 m Boden- abstand, Eisen, isoliert	80 400.--
2) 2 Destillationskolonnen f. Vakuum v. 0,1 ata, wie oben	85 000.--
3) 2 Destillationskolonnen f. Vakuum v. 0,1 ata, wie oben, mit Dampfmantel am Unterteil	87 000.--
Leitungen mit Isolierung	56 000.--
Bautechn. Beihilfe, elektr. Instal- lation, Meßinstrumente u. Geräte, Unvorhergesehenes	<u>61 600.--</u>
Apparatur Sa.: RM	<u>273 000.--</u>
Eisengerüst mit Podesten	50 000.--
Unvorhergesehenes	<u>5 000.--</u>
Gebäude Sa.: RM	<u>55 000.--</u>
Gesamt Sa.: RM	<u>483 000.--</u>

Dephlegmation und Kühlung

Pos.	4) 3 Rückfluskkühler je 100 m ²	12 000.-
	5) 1 Flüssigkeitskühler 250 m ² mit Dampfraum 2 atü	25 000.-
	6) 2 " " je 100 m ² mit Dampfraum 5 atü	30 000.-
	7) 1 Speisewasser-Reinigung kompl.	20 000.-
	8) 1 Badkühler 20 m ²	1 500.-
	9) 1 Scheideflasche 4 m ³	1 200.-
	10) 3 + 2 Rückfluspumpen je 12 - 20 m ³ /h, H. 25 m	6 000.-
	3 + 2 Motoren je 5 KW	3 500.-
	Leitungen mit Isolierung	18 000.-
	Hautechn. Beihilfe, elektr. Installation, Meßinstrumente und Geräte, Unvorhergesehenes	<u>21 800.-</u>

Apparatur Sa.: RM 199 000.-

Eisengerüst mit Podesten 18 000.-

Unvorhergesehenes 2 000.-

Gebäude Sa.: RM 20 000.-

Gesamt Sa.: RM 159 000.-

Lagerbehälter.

- Pce. 11) 2 Behälter je 60 m³ Inhalt, 3,2 m ø, 8 m lg, Stahl, Heisschlange, Wasserstandglas, isoliert 14 000.-
- 12) 3 Behälter für Destillate je 25 m³, Heisschlange, isoliert 14 000.-
- 13) 1 Behälter für Pechrückstand 10 m³ Heisschlange, isoliert 2 500.-
- 14) 3 + 2 Pumpen je 30 m³/h H = 15 7 500.-
3 + 2 Motoren je 4 KW 3 000.-
- 15) 1 + 1 Pechpumpen je 6 m³/h, H = 25 2 500.-
1 + 1 Motoren je 4 KW 1 200.-

Leitungen mit Isolierung 10 000.-

Bautechn. Beihilfe, elektr. Installation, Meßinstrumente und Geräte, Unvorhergesehenes 12 500.-

Apparatur Sa.: RM 67 500.-

Lagergrube u. Gebäudeanteil f. Pumpen 13 500.-

Unvorhergesehenes 1 000.-

Gebäude Sa.: RM 14 500.-

Gesamt Sa.: RM 115 500.-

Ofenanlage.

16)	1 + 1 Pumpen 26 - 30 m ³ h, 10 at bei ~ 60°	3 000.-
	1 + 1 Motoren je 22 KW	3 100.-
17)	1 + 1 Pumpen je 18 - 23 m ³ /h, 4 at bei ~ 260°	2 500.-
	1 + 1 Motoren je 7 KW	1 700.-
18)	1 + 1 Pumpen je 11 - 15 m ³ /h, 4 at bei ~ 260°	2 000.-
	1 + 1 Motoren je 4,5 KW	1 200.-
19)	3 Röhrenhitzer: Gesante Heisfläche 1260 m ² gesante Röhrlänge 7100 m, Röhre 2 1/2" mit Flanschen u. Doppelbogen, Muffel mit Brenner für 8000 m ³ Kraftgas, Mauerwerk, Schlackenwolle, Blechmantel, Ofenkonstruktion	} 105 000.-
	1 Dampferhitzer im Abgaskanal, 100 m ² Rohr 50 Ø	
20)	1 + 1 Frischluftgebläse je 10 000 m ³ /h	6 000.-
	1 + 1 Motoren je 12 KW	2 500.-
21)	2 + 1 Waltingebläse je 20 000 m ³ /h, 350°	15 000.-
	2 + 1 Motoren je 25 KW	5 500.-
	Leitungen mit Isolation	32 000.-
	Bar techn. Beihilfe, elektr. Installa- tion, Meßinstrumente und Geräte, Unvorhergesehenes	41 500.-
	Apparatur Sa.: RM	<u>221 000.-</u>
	1 Gebäude für Ofenanlage	65 000.-
	Gebäudeanteil f. Pumpen	4 000.-
	Unvorhergesehenes	7 000.-
	Gebäude Sa.: RM	<u>76 000.-</u>

Gesamt Sa.: RM

Kondensation und Vakuumanlage.

	RM
Pos. 22) 1 Waschturm 1,2 m ϕ , 8 m hoch	5 000.-
23) 1 Einheitenbehälter 250 m ²	16 000.-
24) 1 + 1 Pumpen je 72 - 90 m ³ /h, H = 25	3 000.-
1 + 1 Motoren je 18 KW	3 000.-
25) 1 Scheideflasche 3 m ³	1 000.-
26) 1 Beruhigungsgefäß 25 m ³	3 500.-
27) 1 Einspritzkondensator ca. 1,8 m ³	900.-
28) 1 Fallwasserkasten 1 m ³	400.-
29) 2 + 1 Vakuumpumpen je 2500 m ³ /h	30 000.-
2 + 1 Motoren je 40 KW	7 200.-

Leitungen 14 500.-

Bautechn. Beihilfe, elektr. Installation, Meßinstrumente und Geräte, Unvorhergesehenes 17 500.-

Apparatur Sa.: RM 102 000.-

Gebäudeanteil 13 000.-

Unvorhergesehenes 1 000.-

Gebäude Sa.: RM 14 000.-

Gesamt Sa.: RM 116 000.-

Zusammenstellung der Teerdestillation.

		% Anteil
Destillation	427 000.-	39,5
Dephlegmation und Kühlung	159 000.-	14,7
Lagerbehälter	81 000.-	7,5
Ofenanlage	297 000.-	27,5
Kondensation u. Vakuumanlage	116 000.-	10,8
	<hr/>	
Sa.: RM	1 080 000.-	100 %

200000330

- Blatt 7 -

II. Kalteanlage.

Pos. 30) kompl. Anlage

Ba. : RM 575 000.—

III. Lösen und Kühlen.

	RM
Pos. 31) 4 Vorratsbehälter für Paraffin M I u. M II je 50 cbm, 3 m Ø, 7,2 m lang, Eisen, Heisschlan- gen, isoliert	32 000.-
32) 2 + 2 Pumpen 30 - 40 cbm/h, H = 15 m	9 200.-
2 + 2 Motoren je 5 KW, schlagwetter sicher	9 200.-
33) 2 Behälter für Aceton (Kreislauf) je 50 cbm, 3 m Ø, 7,2 m lang, Eisen	12 000.-
34) 2 + 1 Pumpen 40 - 50 cbm/h, H = 15 m	2 400.-
2 + 1 Motoren je 6 KW, schlagwetter sicher	2 500.-
35) 2 Dosierapparate	5 000.-
36) 4 Rührgefässe je 5 cbm für P M I, mit Rührwerk, Antrieb mit Motor, Heisschlangen, isoliert	14 000.-
37) 4 Rührgefässe je 8 cbm für P M II, mit Rührwerk, Antrieb mit Motor, Heisschlangen, isoliert	17 000.-
38) 8 + 4 Schnellkühler (Porges-Neumann) je 157 cm	120 000.-
Leitungen	45 000.-
Bautechn. Beihilfe, elektr. Installa- tion, Meßinstrumente und Geräte, Unvorhergesehenes	<u>55 700.-</u>
Apparatur Sa.: RM	<u>310 000.-</u>
Gebäudeanteil 3000 m ³ umbauten Raum	110 000.-
Unvorhergesehenes	<u>10 000.-</u>
Gebäude Sa.: RM	<u>120 000.-</u>

Gesamt Sa.: RM 430 000.-

IV. Drehfilteranlage.

Pos. 39)	2 + 1 Drehfilter je 10 m ² 2 + 1 Motoren je 4 KW, schlagwettersicher	
40)	2 + 1 Förderschnecken 250 mm ϕ , 5 m lg., s.Fl. geheizt	4 500.-
41)	3 Kälteanwärmer je 200 m ² für Weichparaffin- Anlage	24 000.-
42)	1 Gegenstromkühler für Sole 100 m ² , 60000 Kcal	4 500.-
43)	2 Anteiggefäße je 15 m ³ , mit Rührwerk, Einzel- antrieb, Heisschlangen, isoliert	14 000.-
44)	4 Kälteanwärmer je 200 m ² für Hartparaffin- Anlage	32 000.-
45)	2 Gegenstromkühler für Sole je 100 m ² , 110000 Kcal	9 000.-
46)	2 Anteiggefäße je 25 m ³ , mit Rührwerk, Einzel- antrieb, Heisschlangen, isoliert	18 000.-
47)	1 + 1 Pumpen je 20 - 25 cbm/h, H = 10 m 1 + 1 Motoren s.d.Pumpen je 3 KW, schlagwetter- sicher	1 000.- 1 300.-
48)	1 + 1 Pumpen je 35 - 40 cbm/h, H = 10 m 1 + 1 Motoren s.d.Pumpen je 4 KW, schlagwetter- sicher	1 600.- 1 400.-
49)	2 + 1 Drehfilter je 10 m ² 2 + 1 Motoren je 4 KW, schlagwettersicher	45 000.- 2 100.-
50)	2 + 1 Förderschnecken 250 mm ϕ , 5 m lg., s.T.geheizt	4 500.-
51)	3 + 2 Vakuumumpen je 2000 m ³ /h (Elasto-Pumpen) 3 + 2 Motoren s.d.Vakuumumpen je 50 KW, schlagwettersicher	22 500.- 13 000.-
52)	2 Behälter für Öl & Aceton je 50 m ³ , 3 m ϕ , 7,2 m lang	12 000.-
53)	1 + 1 Pumpen je 46-55 cbm/h, H = 20 m 1 + 1 Motoren je 10 KW, schlagwettersicher	1 600.- 1 100.-

Überschlag :

251 500.-

200000383

- Blatt 10 -

Übertrag : 261 900.-

Pos. 54) 1 Behälter für Frischschotter 15 cbm, 2,4 m Ø,
3,6 m lang, Eisen 2 500.-

55) 1 + 1 Pumpen je 0,3 - 0,5 cbm/h, H = 15 m 900.-

1 + 1 Motoren je 1 KW, schlagwettersicher 1 000.-

Leitungen 57 100.-

Bautechn. Beihilfe, elektr. Installa-
tion, Meßinstrumente und Geräte,
Unvorhergesehenes 67 000.-

Apparatur Sa.: 390 000.-

Gebäudeanteil 3600 m³ ungebauter Raum 86 000.-

Unvorhergesehenes 9 000.-

Gebäude Sa.: 95 000.-

Gesamt Sa.: EM 485 000.-

V. A-Kohle-Anlage.

	RM
Pos. 56) 6 + 2 A-Kohle-Türme, je 2,2 m \varnothing , 1,6 m hoch, Eisen, Füllung mit A-Kohle 1 m hoch = 3,6 cbm A-Kohle je Turm	26 400.-
57) 1 Kondensator 50 m ² , 0,8 m \varnothing , 2,5 m lg., 259 Rohre 25 x 30 mm \varnothing	2 500.-
58) 1 Muffel mit Brenner für 100 m ³ Kraftgas	800.-
59) 1 Ansaug-Ventilator 2500 m ³ /h zur A-Kohle- Trocknung	1 600.-
1 Motor zum Ventilator 4 KW	700.-
60) 1 Ventilator 2600 m ³ /h für Gas n. Gasometer	3 000.-
1 Motor 4 KW	700.-
61) 1 Gasometer für Inertgas J = 3000 cbm	110 000.-
Leistungen	27 300.-
Bautechn. Beihilfe, elektr. Installa- tion, Meßinstrumente und Geräte, Unvorhergesehenes	<u>35 000.-</u>
Apparatur Sa.:	<u>208 000.-</u>
Gebäudeanteil 1400 m ³ unbauten Raum	34 000.-
Unvorhergesehenes	<u>3 000.-</u>
Gebäude Sa.:	<u>37 000.-</u>
Gesamt Sa.: RM	<u>245 000.-</u>

VI. Verdampfer-Anlage.

Pos. 62)	5 + 1 Verdampfer je 110 qm	132 000.-
63)	5 + 1 Kondensatoren je 100 qm	24 000.-
64)	1 Zwischenbehälter 30 m ³ (ca. 2 h Vorrat)	4 000.-
65)	1 + 1 Pumpen je 12-15 cm ³ /h, H = 15 m	1 000.-
	1 + 1 Motoren je 2 KW, schlagwettertauglich	1 500.-

Aceten-Anstreihung aus d. Öl.

66)	1 Vorwärmer 50 qm	2 500.-
67)	2 Anstreibekalotten je 1,75 m Ø, 20 Böden, ca. 12 m hoch	28 000.-
68)	2 Kühler je 30 qm	3 900.-
69)	1 Acetenvorlage 10 m ³ (4 1/2 h Vorrat)	2 000.-
70)	1 + 1 Pumpen je 1,5 - 2 m ³ /h, H = 15 m	1 400.-
	1 + 1 Motoren je 1 KW (schlagwettertauglich)	1 000.-
71)	1 Zwischenbehälter 30 m ³	4 000.-
72)	1 + 1 Pumpen, 30 - 40 m ³ /h, H = 15 m	1 500.-
	1 + 1 Motoren je 3 KW, schlagwettertauglich	1 500.-
	Leitungen	44 700.-
	Montechn. Beihilfe, elektr. Installation, Meßinstrumente und Geräte Unvorhergesehenes	12 000.-

Apparatur Summe: 302 000.-

Gebäudeanteil 3700 m³ neubauten Raum 91 000.-
 Unvorhergesehenes 9 000.-

Gebäude Summe: 100 000.-

Gesamt Summe: 402 000.-

RM

VII. Schmelzen und Verdampfen.

Pos. 73)	3 Verdampfer (Vogelbusch) je 50 qm	42 000.-
74)	3 Kühler je 40 qm	6 500.-
75)	3 Behälter je 10 cbm Eisen mit Heisschlangen, isoliert (4 h Vorrat)	8 400.-
76)	1 + 1 Pumpen je 2,6 - 3,5 cbm/h, H = 15 m	1 400.-
	1 + 1 Motoren je 2 KW, schlagwettersicher	1 300.-
77)	1 + 1 Pumpen je 4,2 - 6 cbm/h, H = 15 m	1 000.-
	1 + 1 Motoren je 2,5 KW, schlagwettersicher	1 300.-

Austreibung.

78)	1 Glockenbodenkolonne 1 m Ø, ca. 12 m hoch, mit 20 Böden, Dampf Ein- & Austritt an jeder Bodenkammer, isoliert	10 000.-
79)	1 + 1 Glockenbodenkolonne je 1,25 m Ø, ca. 14 m hoch, mit 20 Böden, Dampf Ein- u. Austritt an jeder Bodenkammer, isoliert	26 000.-
80)	1 Zwischenbehälter 10 cbm (~ 4 h Vorrat)	2 000.-
81)	1 Zwischenbehälter 15 cbm (~ 4 h Vorrat)	2 500.-
82)	1 + 1 Pumpen je 30 cbm/h, H = 15 m (~ 4 h Vorrat)	1 600.-
	1 + 1 Motoren je 3,5 KW, schlagwettersicher	1 400.-
83)	1 + 1 Pumpen je 40 cbm/h, H = 15 m	1 600.-
	1 + 1 Motoren je 5 KW, schlagwettersicher	1 600.-

Leitungen

25 000.-

Beutechn. Beihilfe, elektr. Installation, Mesinstrumente und Geräte, Unvorhergesehenes

28 300.-

Apparatur Sa.:

162 000.-

Gebäudeanteil 2200 m³ umbauten Raum
Unvorhergesehenes

53 000.-

5 000.-

Gebäude Sa.:

58 000.-

Gesamt Sa.

RM 280 000.-

VIII. Aceten - Destillation.

RM

Pos. 84) 2 + 1 Glockenbodenkolonnen, je 1,75 m ϕ , ca. 18 m Gesamthöhe 20 Böden, Klass 2 m ϕ , 2,5 m hoch mit Heisschlan- gen 50 qm	60 000.-
85) 2 + 1 Rückflusskondensatoren je 50 qm	7 500.-
86) 2 + 1 Kühler je 20 qm	4 500.-
Leitungen	13 000.-
Bautechn. Beihilfe, Meßinstrumente, Geräte, Unvorhergesehenes	<u>15 000.-</u>
Apparatur Sa.:	<u>100 000.-</u>

Gebäudeanteil 1100 m ³ unbauten Raum	27 000.-
Unvorhergesehenes	<u>3 000.-</u>
Gebäude Sa.:	<u>30 000.-</u>

Gesamt Sa.: RM 130 000.-

IX. Paraffin - Raffination.

Dieselbe wurde in entsprechender Weise wie eine
Teerdestillationsanlage angenommen und die Anla-
gekosten demgemäß überschlägig wie folgt ge-
schätzt : -

Pos. 87) kompl. Anlage

Sa.: RM 300 000.-

I. L.S.G.F.

	MM
Pos. 88) 2 Behälter für Reaktor je 3100 m^3 (10 Tage Vorrat) mit Heisschlangen, Eisen	290 000.-
89) 1 + 1 Pumpen je $40 - 50 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 15 \text{ m}$	2 200.-
1 + 1 Motoren s.d. Pumpen je 6 KW, schlagwetter-sicher	1 700.-
90) 1 Behälter für Vorlauf $2 900 \text{ m}^3$ (10 Tage Vorrat), mit Heisschlangen, Eisen	85 000.-
91) 1 + 1 Pumpen je $40-50 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 15 \text{ m}$	2 200.-
1 + 1 Motoren s.d. Pumpen je 6 KW, schlagwetter-sicher	1 700.-
92) 1 Behälter für Frischgase 120 m^3 (10 Tage Vorrat) Eisen	15 000.-
93) 1 + 1 Pumpen je $25-30 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 15 \text{ m}$	1 600.-
1 + 1 Motoren s.d. Pumpen je 5 KW, schlagwetter-sicher	1 600.-
94) 1 Behälter für Fech 25 m^3 (1 Tag Vorrat), mit Heisschlangen, Eisen, isoliert	5 000.-
95) 1 + 1 Fechpumpen je $15 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 25 \text{ m}$	1 200.-
1 + 1 Motoren s.d. Pumpen je 10 KW, schlagwetter-sicher	2 500.-
96) 2 Behälter für P H I u. P H II je 440 m^3 (2 Tage Vorrat), mit Heisschlangen, Eisen, isoliert	62 000.-
97) 2 + 2 Pumpen je $30-40 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 15 \text{ m}$	4 400.-
2 + 2 Motoren s.d. Pumpen je 5 KW, schlagwetter-sicher	3 200.-
98) 1 Behälter für Lösung von P H I 120 m^3 ($\sim 5 \text{ h}$ Vorrat) mit Heisschlangen, Eisen, isoliert	17 000.-
99) 1 + 1 Pumpen je $22 - 25 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 20 \text{ m}$	1 600.-
1 + 1 Motoren s.d. Pumpen je 4,5 KW, schlagwetter-sicher	1 600.-
100) 1 Behälter für Lösung von P H II 200 m^3 ($\sim 5 \text{ h}$ Vorrat) mit Heisschlangen, Eisen, isoliert	21 000.-
101) 1 + 1 Pumpen je $36-40 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 20 \text{ m}$	2 200.-
1 + 1 Motoren s.d. Pumpen je 6 KW, schlagwetter-sicher	1 700.-
102) 2 Behälter für Paraffinöl je 350 m^3 (2 Tage Vorrat), mit Heisschlangen, Eisen, isoliert	28 000.-

Übersumme: 290 400.-

I. L. S. S. F.

Pos.	Bezeichnung	MM
88)	2 Behälter für Rohrzucker je 3100 m ³ (10 Tage Vorrat) mit Heisschlangen, Eisen	290 000.-
89)	1 + 1 Pumpen je 40 - 50 m ³ /h, H = 15 m	2 200.-
	1 + 1 Motoren s.d. Pumpen je 6 KW, schlagwetter-sicher	1 700.-
90)	1 Behälter für Verlauf 2 900 m ³ (10 Tage Vorrat), mit Heisschlangen, Eisen	85 000.-
91)	1 + 1 Pumpen je 40-50 m ³ /h, H = 15 m	2 200.-
	1 + 1 Motoren s.d. Pumpen je 6 KW, schlagwetter-sicher	1 700.-
92)	1 Behälter für Frischsaft 120 m ³ (10 Tage Vorrat) Eisen	15 000.-
93)	1 + 1 Pumpen je 25-30 m ³ /h, H = 15 m	1 600.-
	1 + 1 Motoren s.d. Pumpen je 5 KW, schlagwetter-sicher	1 600.-
94)	1 Behälter für Fech 25 m ³ (1 Tag Vorrat), mit Heisschlangen, Eisen, isoliert	5 000.-
95)	1 + 1 Fechpumpen je 15 m ³ /h, H = 25 m	1 200.-
	1 + 1 Motoren s.d. Pumpen je 10 KW, schlagwetter-sicher	2 500.-
96)	2 Behälter für P H I u. P H II je 440 m ³ (2 Tage Vorrat), mit Heisschlangen, Eisen, isoliert	62 000.-
97)	2 + 2 Pumpen je 30-40 m ³ /h, H = 15 m	4 400.-
	2 + 2 Motoren s.d. Pumpen je 5 KW, schlagwetter-sicher	3 200.-
98)	1 Behälter für Lösung von P H I 120 m ³ (~ 5 h Vorrat) mit Heisschlangen, Eisen, isoliert	17 000.-
99)	1 + 1 Pumpen je 22 - 25 m ³ /h, H = 20 m	1 600.-
	1 + 1 Motoren s.d. Pumpen je 4,5 KW, schlagwetter-sicher	1 600.-
100)	1 Behälter für Lösung von P H II 200 m ³ (~ 5 h Vorrat) mit Heisschlangen, Eisen, isoliert	21 000.-
101)	1 + 1 Pumpen je 36-40 m ³ /h, H = 20 m	2 200.-
	1 + 1 Motoren s.d. Pumpen je 6 KW, schlagwetter-sicher	1 700.-
102)	2 Behälter für Paraffinöl je 350 m ³ (2 Tage Vorrat), mit Heisschlangen, Eisen, isoliert	22 000.-

Übersung : 220 400.-

	RM
Übertrag :	520 400.-
Pos.103) 1 + 1 Pumpen je 25 - 30 m ³ /h, H = 15 m	1 600.-
1 + 1 Motoren je 5 KW	1 600.-
104) 1 Behälter für Weichparaffin 120 m ³ (2 Tage Vorrat), mit Heisschlangen, Eisen, isoliert	17 000.-
105) 1 + 1 Pumpen je 25 - 30 m ³ /h, H = 15 m	1 600.-
1 + 1 Motoren je 5 KW, schlagwettersicher	1 600.-
106) 1 Behälter für Hartparaffin 150 m ³ , (2 Tage Vorrat), mit Heisschlangen, Eisen, isoliert	18 000.-
107) 1 + 1 Pumpen je 25-30 m ³ /h, H = 15 m	1 600.-
1 + 1 Motoren je 5 KW	1 600.-
Leitungen	110 000.-
Deutsche Beihilfe, elektr. Installation, Meßinstrumente und Geräte, Unverhergesehenes	<u>145 000.-</u>
Apparatur Sa.:	<u>820 000.-</u>

1 Pumpenhaus 850 m ³ umbauten Raum	17 000.-
1 Lagergrube	65 000.-
Unverhergesehenes	<u>8 000.-</u>
Gebäude Sa.:	<u>90 000.-</u>

Gesamt Sa.: RM 910 000.-

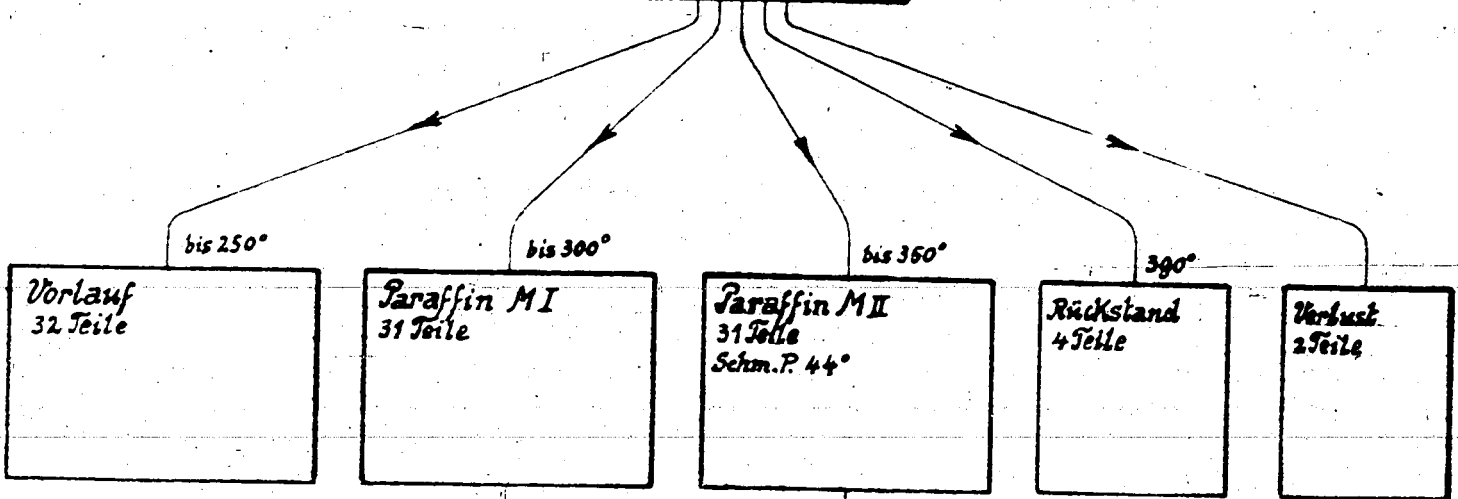
Braunkohlenschwefel (Riebeck)
100 Teile Gem.

200000391

Stoffbilanz

nach Laboratoriums-Versuchen
(Dr. Keundtke)

Destillieren
(im Vak. 100 mm B.S.)



Aceton 46 Teile

Aceton 93 Teile

Lösen
Kühlen bei -15° (-20°)
Frennen
Verdampfen
(Kristallisationsbeginn
geschätzt bei ca. $+10^\circ$)

Lösen
Kühlen bei 0° (-5°)
Frennen
Verdampfen
(Kristallisationsbeginn
geschätzt bei ca. $+30^\circ$)

(Zahlenangaben
sind vorläufig)

Weich-Paraff.
7,5 Teile
Schm.P. 35-40°

Öl
23,5 Teile

Öl
17,5 Teile

Hart-Paraffin
13,5 Teile
Schm.P. 50-55°

Destillieren oder
Raffinieren

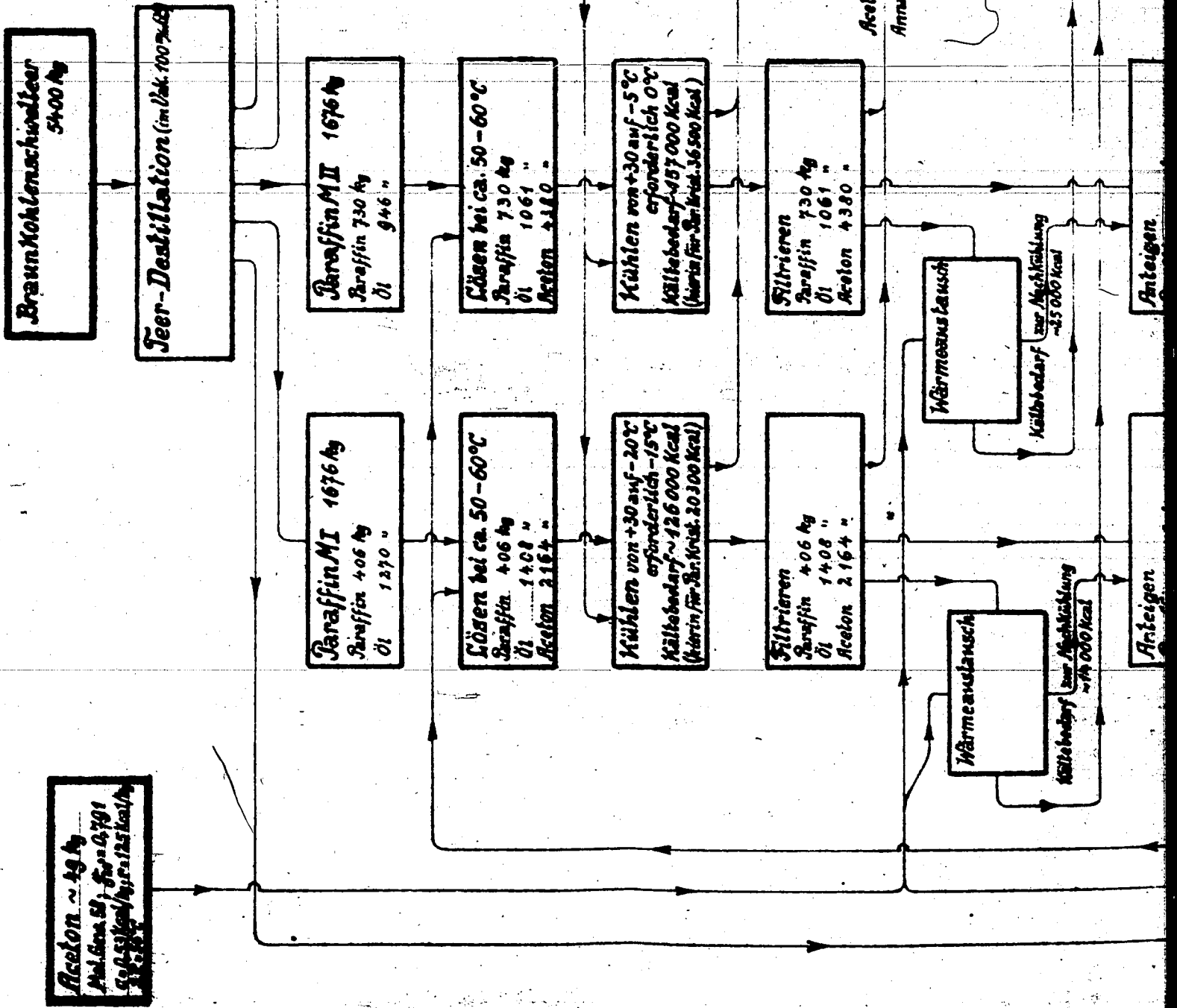
Paraffin
11,2 Teile

18,7%
Ausbeute bezogen auf Teer

Stoffbilanz

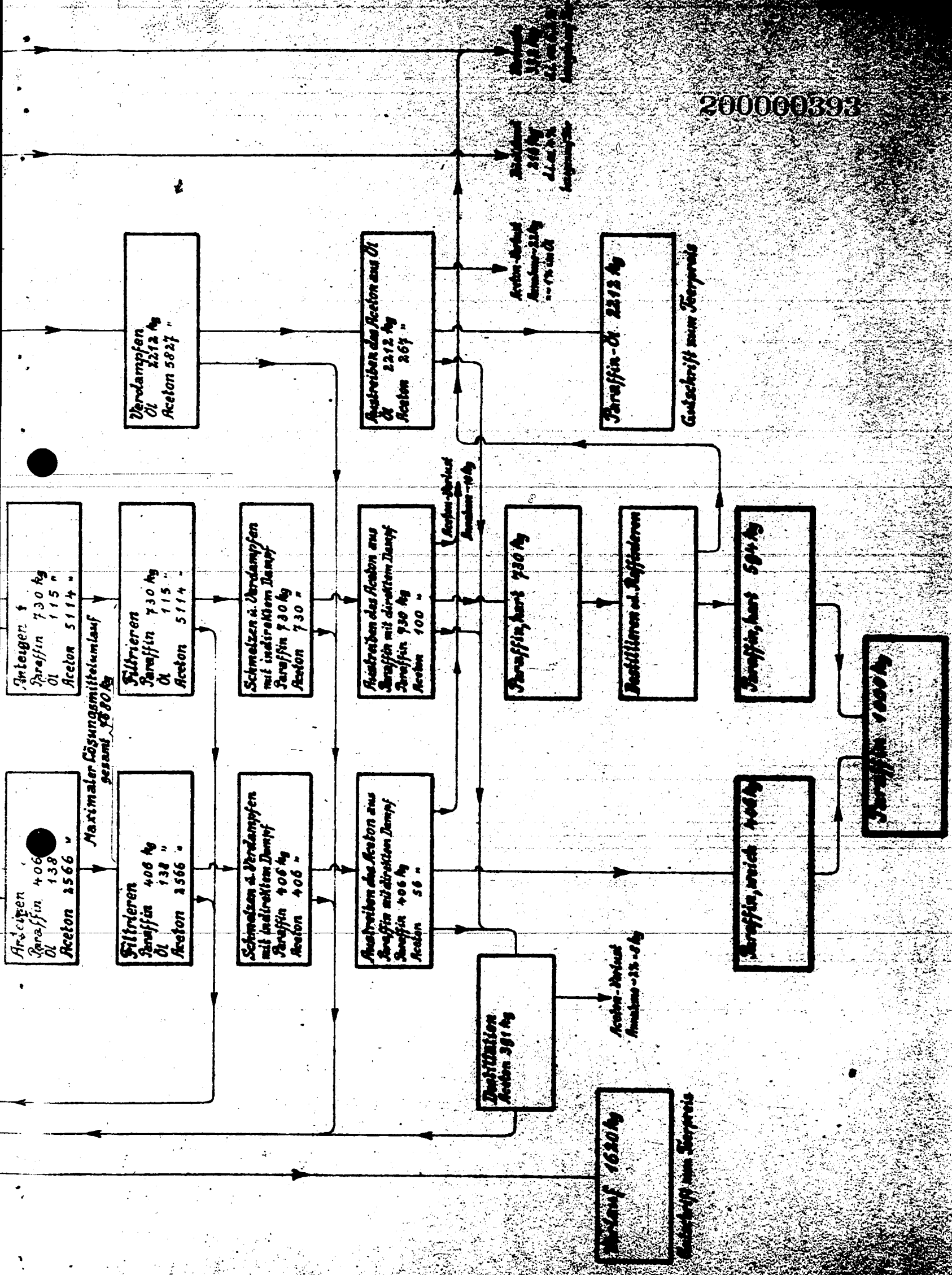
als Kalkulationsgrundlage

200000392



Aceton ~ 19 kg
 Mol. Gew. 58; Smp. 0,791
 59,053 kcal/kg; 125 kcal/kg

200000393

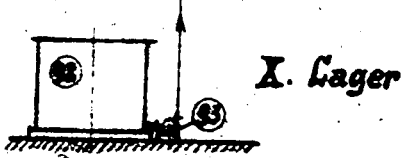
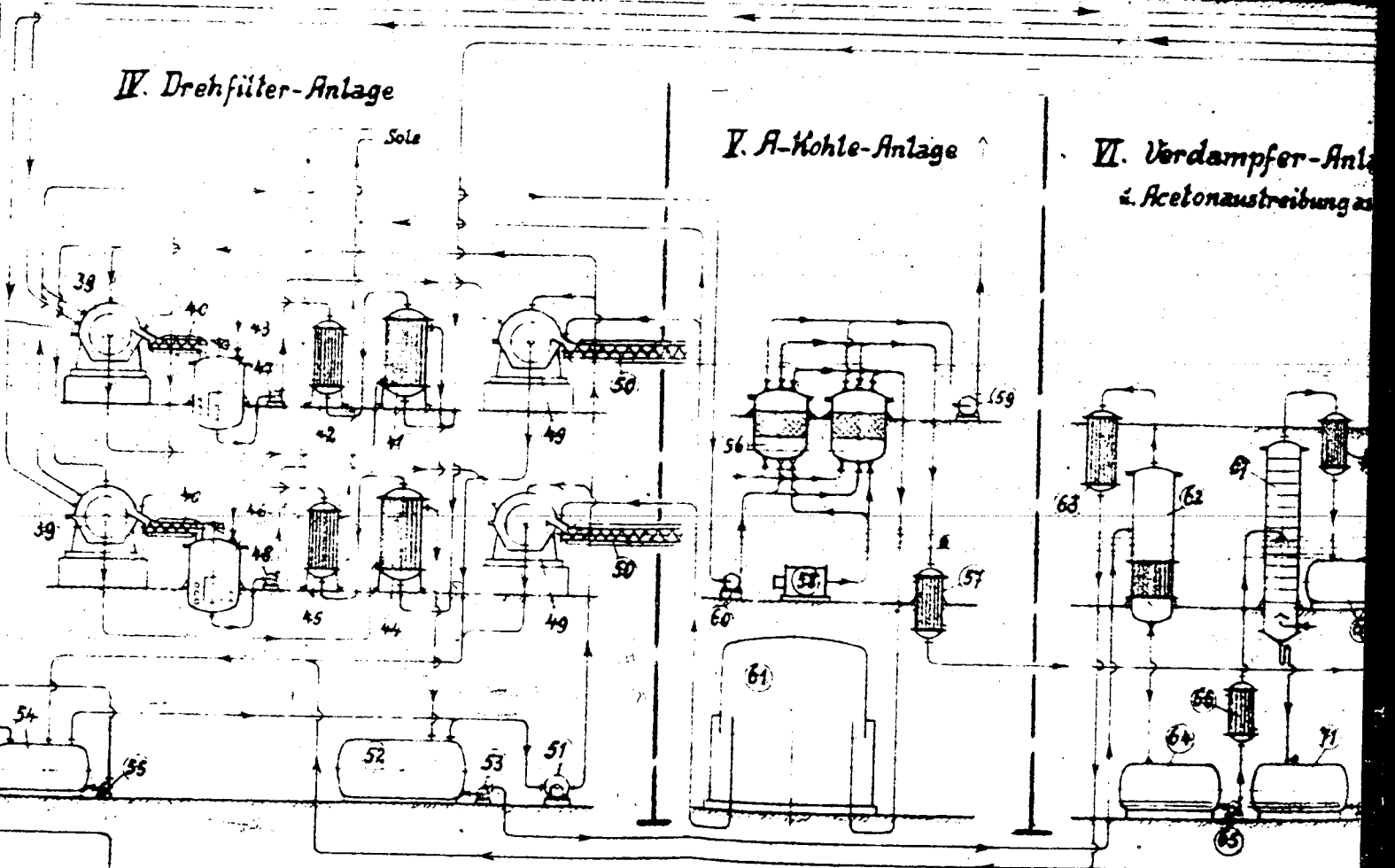
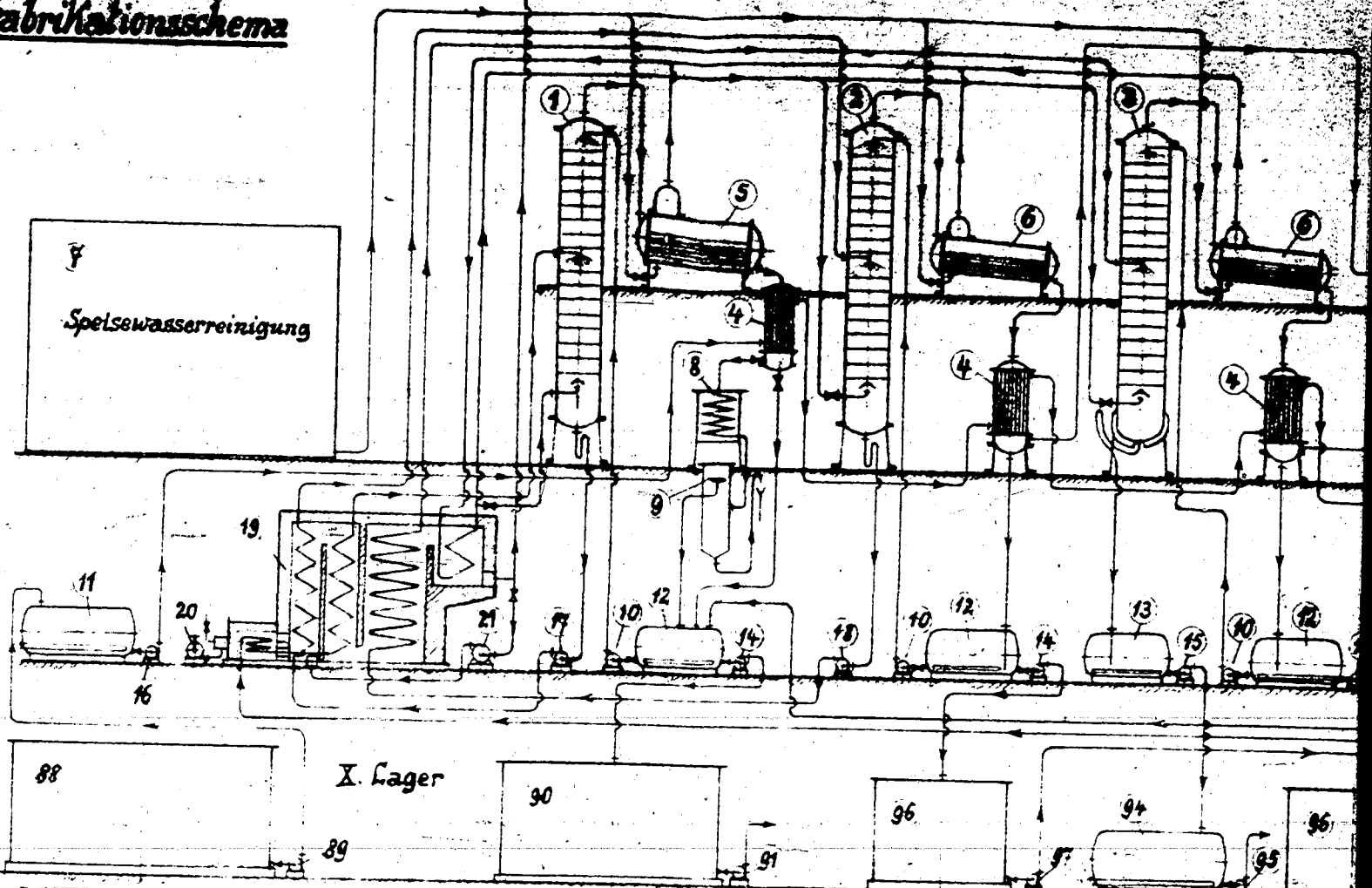
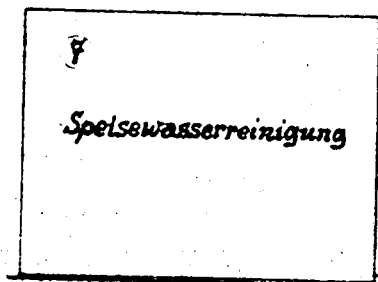


Prozess...

Fabrikationsschema

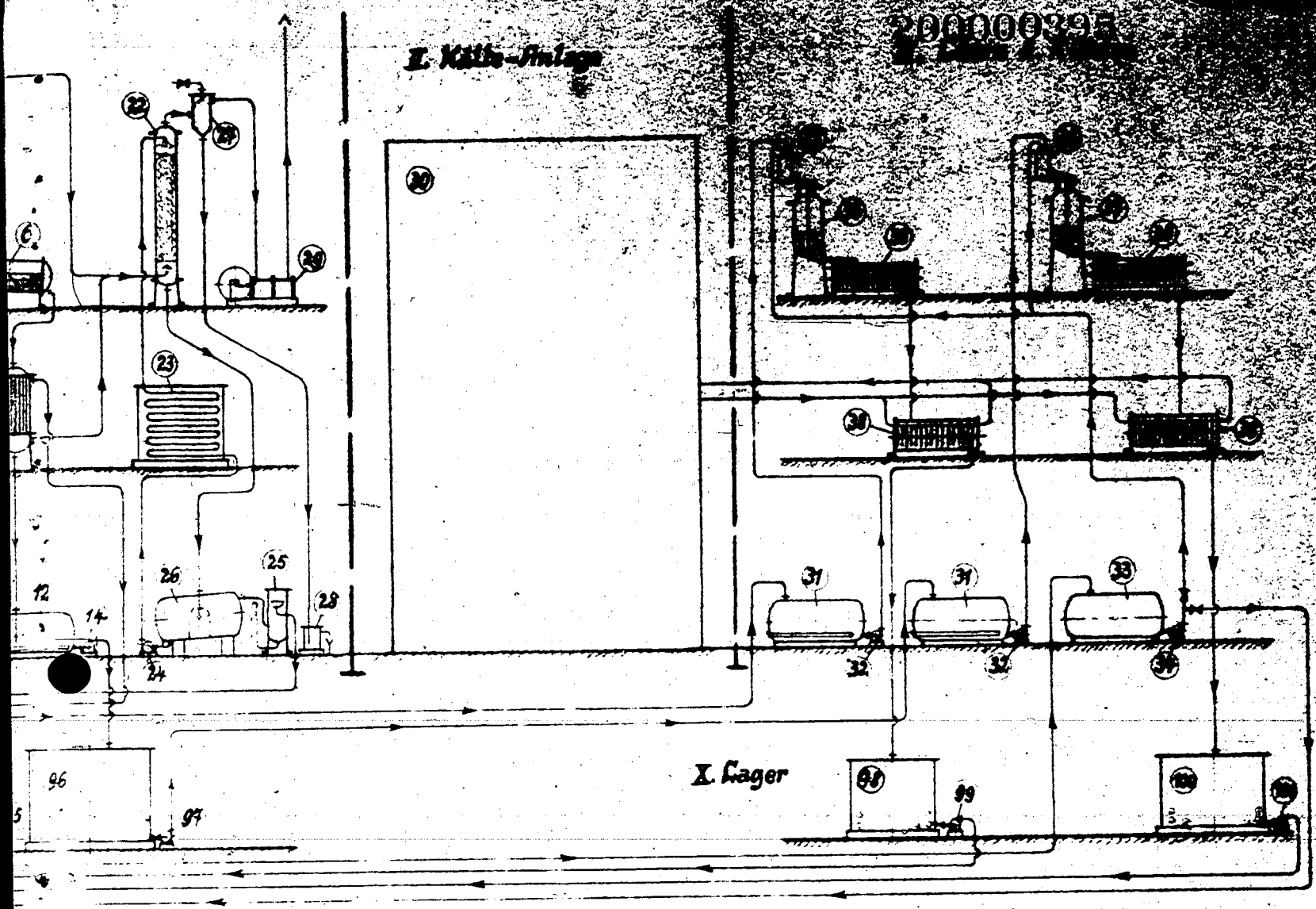
I. See-Desillation

200000394



200000395

I. Kälte-Anlage

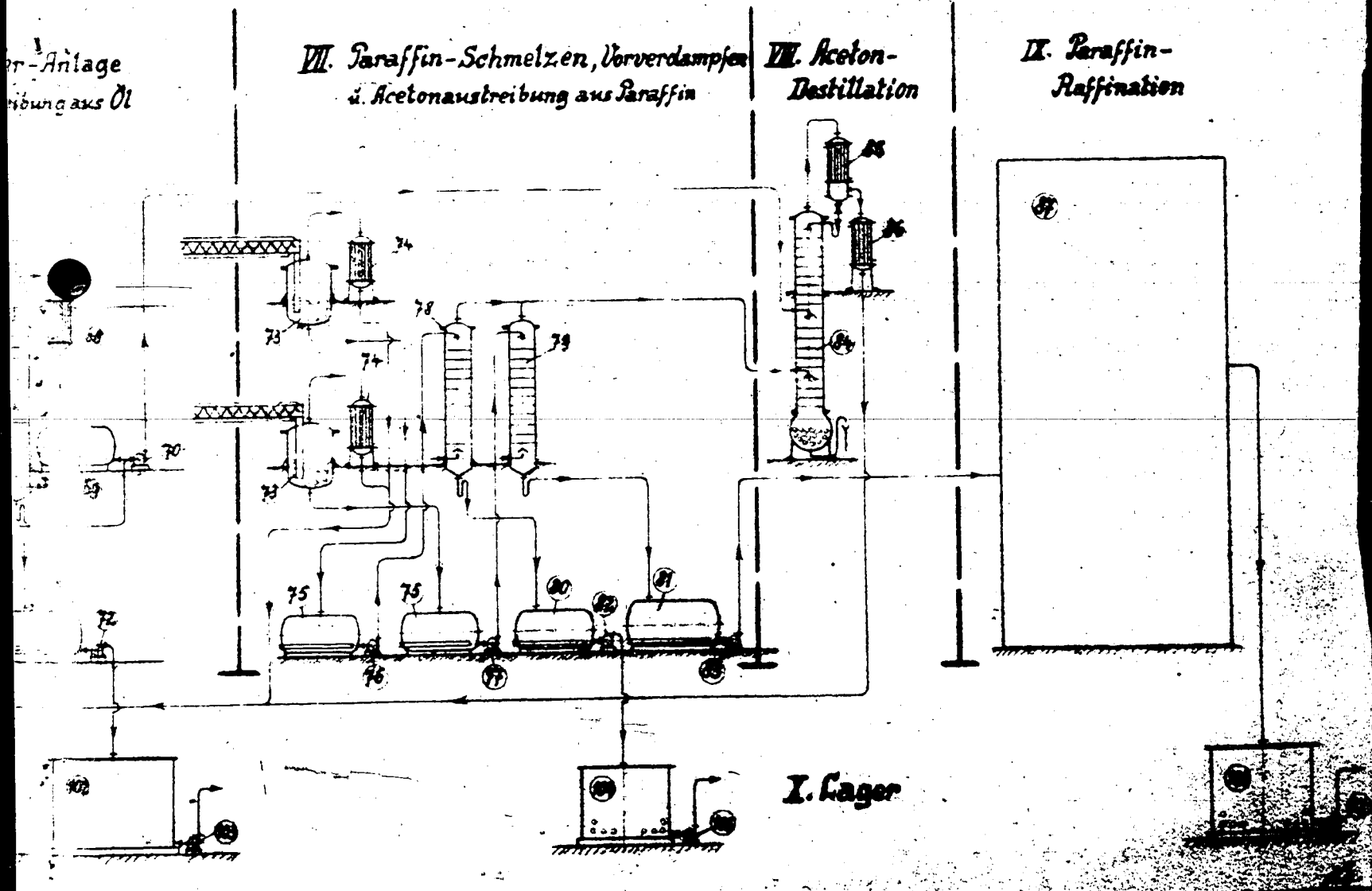


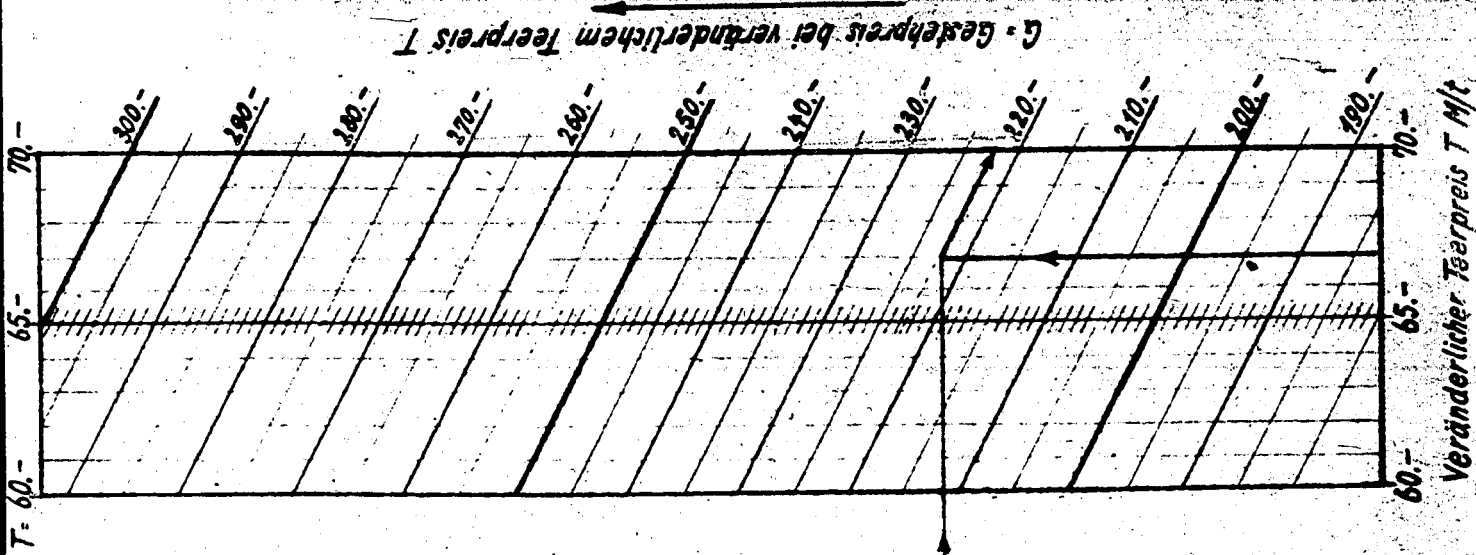
er-Anlage
reibung aus Öl

**VII. Paraffin-Schmelzen, Vorverdampfen
u. Acetonaustreibung aus Paraffin**

**VIII. Aceton-
Destillation**

**IX. Paraffin-
Raffination**





Gestehpreis G in M./t Paraffin

abhängig von: A = Gewinnbare Paraffinmenge in % des eingesetzten Teeres
 $l = \text{Lösungsmittelverlust in \% der umlaufenden Lösungsmittelmenge}$
 T = Teerpreis M./t

Beispiel: Gegeben A = 14% ; l = 0,6% ; T = M. 67.-
 Lösung siehe Pfeile G = M. 222,50

Lösungsmittel - Verlust l = 1,5% : konst.

Gestehpreis G beim Teerpreis T = M. 65.-/t

A = Gewinnbare Paraffinmenge % bezogen auf Braunkohlenschwefel

210000397

3045 - 21 - 30, Inclusive

30/4,02

Reports on sulfonated
paraffins and derivatives.

Misc Organic Chemical
30/4.02

3045-21-6

30/4.02

Bericht Nr.: 895 / II

Datum: 11.12.43

Betrieb: Hauptlaboratorium

Überschrift: Herstellung und kapillarchemische bzw. wasch-
technische Prüfung höhermolekularer Nitroalkyl-
sulfate.

Verfasser: Asinger, Richter

210000399

895

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B. 429/43 e

Leuna Werke, den 11. 12. 1943
Wa.

Dr. Asinger, Dr. Richter

Herstellung und kapillarchemische bzw. waschtechnische Prüfung
höhermolekularer Nitroalkylsulfate

Ø Herrn Dir. Dr. v. Staden
" Dir. Dr. Giesen
AWP
HBS
Hauptlabor (Versuche)

Inhaltsangabe

	Seite
Einleitung	1
Die Stellung der Nitrogruppe in durch direkte Nitrierung gewonnenen Mononitroparaffinkohlenwasserstoffen	1
Folgerungen aus der Tatsache der angeblich bevorzugten Substitution in Stellung 2	1
Ergebnisse der eigenen Untersuchungen	1
Folgerungen aus der Tatsache keiner bevorzugten Substitution in irgend einer Stellung	2
Weiterverarbeitung der Nitroprodukte	2
Amine	2
Nitroalkohole und deren Sulfate	2
Ergebnis der kapillarchemischen und waschtechnischen Untersuchung	3
Abschließendes Urteil über die Bedeutung der Nitroalkylsulfate	3
<u>Versuchsteil</u>	
Nitrodecylsulfat	4
I. Alkoholherstellung	4
II. Sulfierung	4
Nitrotetradecylsulfat	4
Nitrohexadecylsulfat	5
Nitrooktadecylsulfat	5
Waschtechnische Ausprüfung der Nitroalkylsulfate	5
Äußere Eigenschaften	5
Netzvermögen	5
Schaumvermögen	6
Weißwaschvermögen	6
Wollstückwäsche	8

Einleitung

Vor einiger Zeit wurde vom Forschungslabor Rodleben der Henkelgruppe ein Verfahren zur Nitrierung höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe bekanntgegeben¹⁾, welches darauf beruht, daß man in flüssige Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen zwischen 150 und 200° dampfförmige überhitzte Salpetersäure in fein verteilter Form eingast. Es werden dabei in recht glatter Weise, bei nur geringem Abbau des Kohlenwasserstoffmoleküls zu Fettsäuren, die entsprechenden Nitroverbindungen gebildet, eine Tatsache, die von uns experimentell durchaus bestätigt werden konnte.

Die Stellung der Nitrogruppe in durch direkte Nitrierung gewonnenen Nitroparaffinkohlenwasserstoffen

Von dem Erfinder dieses neuen Nitrierungsverfahrens (Grundmann) wurde angegeben, daß die Mononitrierungsprodukte der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe zum größten Teil aus dem 2-Substitutionsprodukt bestehen, d. h., daß die Nitrogruppe bei den geradkettigen, nur verhältnismäßig wenig verzweigten Kohlenwasserstoffen, wie sie z. B. im Mepasin vorliegen, bevorzugt in die Methylengruppe neben der Methylgruppe eintritt.

Folgerungen aus der Tatsache der angeblich bevorzugten Substitution in Stellung 2

Diese Feststellung einer eigenartigen Bevorzugung der Stellung 2 in höhermolekularen Kohlenwasserstoffen gegenüber der Nitrogruppe als Substituenten ließ es als möglich erscheinen, daß bei Einführung einer zweiten Nitrogruppe diese sich an die noch freie andere 2 Stellung des Moleküls, nämlich an die 2' Stellung festsetzt, so daß auf diese Weise bifunktionelle Derivate entstehen würden, die in mancher Hinsicht für das Kunststoffgebiet (Diamine, Diketone, Dirole) von Bedeutung sein könnten.

Aus n-Dekan C₁₀H₂₂ sollte bei Vornahme einer Dinitrierung auf diese Weise also bevorzugt 2,8-Dinitrodekan entstehen, welches bei der Reduktion in 2,8-Diaminodekan bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln in alkalischem Medium in 2,8-Dekandion bzw. bei der Reduktion dieses in 2,8-Dekandiol übergeführt werden könnte, alles Produkte, die gerade für die Herstellung von Diaminkomponenten zum Aufbau von Polykondensationsprodukten vom Typus der Igamide äußerst wertvoll sein könnten, zumal durch die leichte Variationsmöglichkeit in der Kettenlänge des Kohlenwasserstoffs große Mannigfaltigkeit gewährleistet sein würde²⁾.

Ergebnis der eigenen Untersuchungen

Da Arbeiten im hiesigen Laboratorium ergeben hatten, daß bei der Chlorierung und Sulfochlorierung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen eine statistische Verteilung des Substituenten über den ganzen Molekülbereich eintritt³⁾, und durch Oppauer Arbeiten ein ähnlich statistischer Angriff bei einer sicher ganz anders verlaufenden Reaktion, nämlich der Paraffinoxydation, wahrscheinlich gemacht wurde, tauchten sofort Zweifel über die Richtigkeit der Behauptung des bevorzugten Eintritts der Nitrogruppe in Stellung 2 des Kohlenwasserstoffs auf, die eine Kontrolle der Grundmannschen Angaben notwendig machten.

¹⁾ Chemie 56, 159 (1943) F.P. 874 721 (C 1943 I. 677)

²⁾ Dabei muß allerdings noch die Tatsache Berücksichtigung finden, daß verzweigte Diamine oder Dirole bisher meist nicht zu Polykondensationsprodukten mit befriedigendem Erweichungspunkt geführt haben.

³⁾ Vergl. Laborbericht Dr. Asinger: Über die Konstitution der Mepasinsulfonate. Nr. 141, Versuchslabor vom 29.10.41

210000399

895

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B. 429/43 e

Leuna Werke, den 11. 12. 1943
Wa.

Dr. Asinger, Dr. Richter

Herstellung und kapillarchemische bzw. waschtechnische Prüfung
höhermolekularer Nitroalkylsulfate

Ø Herrn Dir. Dr. v. Staden
" Dir. Dr. Giesen
AWP
HBS
Hauptlabor (Versuche)

Inhaltsangabe

	Seite
Einleitung	1
Die Stellung der Nitrogruppe in durch direkte Nitrierung gewonnenen Mononitroparaffinkohlenwasserstoffen	1
Folgerungen aus der Tatsache der angeblich bevorzugten Substitution in Stellung 2	1
Ergebnisse der eigenen Untersuchungen	1
Folgerungen aus der Tatsache keiner bevorzugten Substitution in irgend einer Stellung	2
Weiterverarbeitung der Nitroprodukte	2
Amine	2
Nitroalkohole und deren Sulfate	2
Ergebnis der kapillarchemischen und waschtechnischen Untersuchung	3
Abschließendes Urteil über die Bedeutung der Nitroalkylsulfate	3
<u>Versuchsteil</u>	
Nitrodecylsulfat	4
I. Alkoholherstellung	4
II. Sulfierung	4
Nitrotetradecylsulfat	4
Nitrohexadecylsulfat	5
Nitrooktadecylsulfat	5
Waschtechnische Ausprüfung der Nitroalkylsulfate	5
Äußere Eigenschaften	5
Netzvermögen	5
Schaumvermögen	6
Weißwaschvermögen	6
Wollstückwäsche	8

Einleitung

Vor einiger Zeit wurde vom Forschungslabor Rodleben der Henkelgruppe ein Verfahren zur Nitrierung höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe bekanntgegeben, welches darauf beruht, daß man in flüssige Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen zwischen 150 und 200° dampfförmige überhitzte Salpetersäure in feinverteilter Form eingast. Es werden dabei in recht glatter Weise, bei nur geringem Abbau des Kohlenwasserstoffmoleküls zu Fettsäuren, die entsprechenden Nitroverbindungen gebildet, eine Tatsache, die von uns experimentell durchaus bestätigt werden konnte.

Die Stellung der Nitrogruppe in durch direkte Nitrierung gewonnenen Nitroparaffinkohlenwasserstoffen

Von dem Erfinder dieses neuen Nitrierungsverfahrens (Grundmann) wurde angegeben, daß die Mononitrierungsprodukte der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe zum größten Teil aus dem 2-Substitutionsprodukt bestehen, d. h., daß die Nitrogruppe bei den geradkettigen, nur verhältnismäßig wenig verzweigten Kohlenwasserstoffen, wie sie z. B. im Mepasin vorliegen, bevorzugt in die Methylengruppe neben der Methylgruppe eintritt.

Folgerungen aus der Tatsache der angeblich bevorzugten Substitution in Stellung 2

Diese Feststellung einer eigenartigen Bevorzugung der Stellung 2 in höhermolekularen Kohlenwasserstoffen gegenüber der Nitrogruppe als Substituenten ließ es als möglich erscheinen, daß bei Einführung einer zweiten Nitrogruppe diese sich an die noch freie andere 2-Stellung des Moleküls, nämlich an die 2-Stellung festsetzt, so daß auf diese Weise bifunktionelle Derivate entstehen würden, die in mancher Hinsicht für das Kunststoffgebiet (Diamine, Diketone, Dirole) von Bedeutung sein könnten.

Aus n-Dekan $C_{10}H_{22}$ sollte bei Vornahme einer Dinitrierung auf diese Weise also bevorzugt 2,8-Dinitrodekan entstehen, welches bei der Reduktion in 2,8-Diaminodekan bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln in alkalischem Medium in 2,8-Dekandion bzw. bei der Reduktion dieses in 2,8-Dekandiol übergeführt werden könnte, alles Produkte, die gerade für die Herstellung von Diaminkomponenten zum Aufbau von Polykondensationsprodukten vom Typus der Igamide äußerst wertvoll sein könnten, zumal durch die leichte Variationsmöglichkeit in der Kettenlänge des Kohlenwasserstoffs große Mannigfaltigkeit gewährleistet sein würde²⁾

Ergebnis der eigenen Untersuchungen

Da Arbeiten im hiesigen Laboratorium ergeben hatten, daß bei der Chlorierung und Sulfochlorierung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen eine statistische Verteilung des Substituenten über den ganzen Molekülbereich eintritt¹⁾, und durch Oppauer Arbeiten ein ähnlich statistischer Angriff bei einer sicher ganz anders verlaufenden Reaktion, nämlich der Paraffinoxidation, wahrscheinlich gemacht wurde, tauchten sofort Zweifel über die Richtigkeit der Behauptung des bevorzugten Eintritts der Nitrogruppe in Stellung 2 des Kohlenwasserstoffs auf, die eine Kontrolle der Grundmannschen Angaben notwendig machten.

1) Chemie 56, 159 (1943) F.P. 874 721 (G 1943 I. 677)

2) Dabei muß allerdings noch die Tatsache Berücksichtigung finden, daß verzweigte Diamine oder Dirole bisher meist nicht zu Polykondensationsprodukten mit befriedigendem Erweichungspunkt geführt haben.

3) Vergl. Laborbericht Dr. Asinger: Über die Konstitution der Mepasinsulfonate. Nr. 141, Versuchslabor vom 29.10.41

Diese Arbeiten, über welche demnächst berichtet werden wird, zeigten, daß auch bei der Nitrierung äquimolare Gemische aus den einzelnen theoretisch möglichen isomeren Monosubstitutionsprodukten entstehen und daß keine bevorzugte oder gar ausschließliche Substitution am C-Atom 2 stattfindet.

Folgerungen aus der Tatsache keiner bevorzugten Substitution in irgend einer Stellung

Dieses Ergebnis, dem sich auch das Forschungslabor der Henkelgruppe anschließen mußte, war für die I. G. insofern wertvoll, als damit gezeigt wurde, daß bei der Dinitrierung keine 2,2'-Disubstitutionsprodukte entstehen und damit ein eventueller Einbruch von Seiten Henkels in das Kunststoffgebiet aus dieser neuartigen Richtung nicht zu befürchten war.

Weiterverarbeitung der Nitrierungsprodukte der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe

Amine

Die obigen höhermolekularen Nitroverbindungen lassen sich auf katalytischem Wege leicht zu den entsprechenden Aminen reduzieren, die natürlich dann ebenfalls als Amingemische vorliegen. Da die höhermolekularen primären Amine technisch befriedigend bereits seit langer Zeit in Merseburg durch hydrierende Amidierung von Fettsäuren gewonnen werden, so bestand naturgemäß hier ein Interesse, die Eigenschaften und die Verwendungsfähigkeit der aus den Produkten der direkten Nitrierung gewonnenen Amine kennenzulernen.

Das Gebiet befindet sich in Bearbeitung. Nach Abschluß der Arbeiten und nach Kenntnis der Anwendungsmöglichkeiten solcher Amine wird darüber besonders berichtet werden.

Nitroalkohole und deren Sulfate

Bekanntlich lassen sich aliphatische Nitroverbindungen im alkalischen Medium mit Formaldehyd zu Nitroalkoholen kondensieren und zwar reagiert das Formaldehydmolekül mit dem am Nitro-C-Atom gleichzeitig sitzenden Wasserstoffatom nach der allgemeinen Gleichung:



Die höhermolekularen, im kapillarchemischen und waschtechnischen Bereich liegenden Nitroverbindungen der Paraffinkohlenwasserstoffe, wurden von Henkel auf diese Weise in Nitroalkohole übergeführt⁴⁾ und diese durch Sulfierung mit Chlorsulfonsäure in wasserlösliche Sulfate umgewandelt.⁵⁾

Um nun die Leistungsfähigkeit dieser Nitroalkylsulfate in waschtechnischer Hinsicht kennen zu lernen, andererseits auch um den Verlauf des chemischen Teils der obigen Reaktionsfolge zu prüfen, wurden aus Mepasinfractionen mit etwa 12, 14, 16 und 18 C-Atomen die Mononitroprodukte hergestellt und diese dann in die Nitroalkylsulfate übergeführt. Da in solchen Produkten ähnliche Isomergemische vorliegen, wie in den Mersolaten bzw. in den Oxoalkoholsulfaten wurden sie in ihren kapillarchemischen und waschtechnischen Eigenschaften mit diesen verglichen.

⁴⁾ Vergl. F.P. 874 902

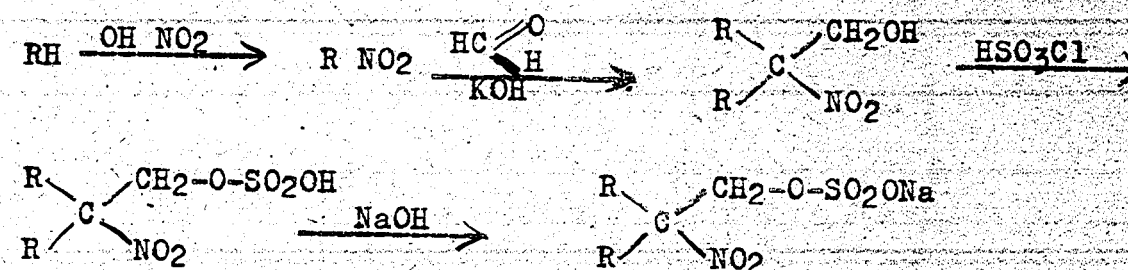
⁵⁾ Vergl. F.P. 876 422

Ergebnis der kapillarchemischen und waschtechnischen Untersuchung

Die Nitroalkylsulfate sind sowohl im Schaum- als auch im Netz- und Wollwaschvermögen den Oxoalkoholsulfaten gleicher Kettenlänge und dem Mersolat 30 beträchtlich unterlegen. Im Weißwaschvermögen tritt diese Unterlegenheit nicht mehr so stark hervor. Sie sind jedoch weniger wirksam als die entsprechenden Oxoalkoholsulfate, reichen aber an das Mersolat 30 ziemlich heran.

Abschließendes Urteil über die Bedeutung der Nitroalkylsulfate

Das vom Henkelkonzern entwickelte Verfahren zur Gewinnung von Nitroalkylsulfaten nach folgendem Schema:



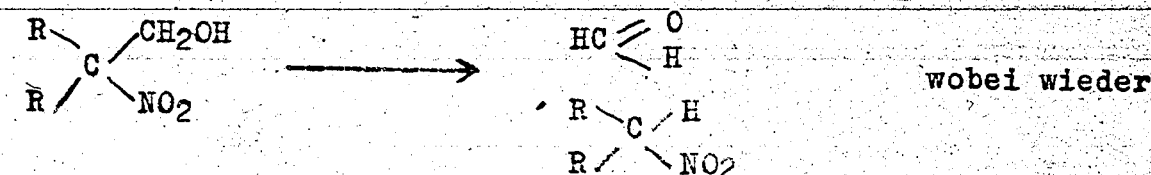
geht vom Mepasin aus und führt über 3-Stufen, die zudem teilweise mit sehr unbefriedigenden Ausbeuten verlaufen.

Schon bei der Nitrierung entstehen Nebenprodukte in Form von Karbonsäurebruchstücken, Alkoholen und Ketonen. Die Alkohole und Ketone verbleiben im Neutralöl, welches wieder der Nitrierung zugeführt werden muß, und bewirken einen erhöhten Salpetersäureverbrauch, was an der Bildung von Stickstoffdioxid zu erkennen ist.

Die Nitroverbindungen müssen vom Neutralöl durch Alkali, in dem sie löslich sind, getrennt werden. Diese Trennung hat aber eine Nachbehandlung der Alkalilösung mit niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen zur Folge, um die beträchtlichen Neutralölteile zu entfernen! Der Prozentsatz an Dinitroverbindungen ist höher als der Disulfochloridanteil bei der Sulfochlorierung, gleichen Umsatz selbstverständlich vorausgesetzt.

Während die Herstellung der Nitroalkohole durch alkalische Kondensation des Formaldehyds mit der Nitroverbindung noch mit verhältnismäßig guten Ausbeuten erfolgt geht die anschließende Sulfierung mit Chlorsulfonsäure in ätherischer Lösung, die bei den anderen primären aliphatischen Alkoholen nahezu quantitativ verläuft, nur mit schlechteren Ausbeuten vor sich.

Der Grund hierfür liegt darin, daß aus dem recht metastabilen Molekül des Nitroalkohols bei der Chlorsulfonsäurebehandlung eine Rückbildung von Formaldehyd nach folgender Gleichung eintritt,



die Nitroverbindung entsteht, die mit Chlorsulfonsäure nicht in Reaktion tritt, und als Neutralöl erscheint. Auch die Anwendung anderer organischer Lösungsmittel, z. B. Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, brachte keine besseren Ergebnisse, während Arbeiten ohne Lösungsmittel eine weitere Verschlechterung mit sich bringt. Am günstigsten sind die Ausbeuten, wenn die Sulfierung in ätherischer Lösung bei möglichst tiefen Temperaturen durchgeführt wird.

Alles in allem: der Chemikalienverbrauch ist wesentlich höher als bei der Mersolatherstellung; während die Waschkraft der Nitroalkylsulfate in der Weißwäsche gerade an das Mersolat 30 heranreicht. Die Hygroskopizität ist etwas geringer als die des Mersolat 30 aber noch deutlich größer als die der Oxoalkoholsulfate. Nach persönlicher Mitteilung von Seiten Dr. Grundmanns hat auch Henkel keine Hoffnung, mit den Nitroalkylsulfaten gegen die Oxosulfate und Mersolate in Konkurrenz treten zu können.

Versuchsteil

Nitrododecylsulfat

I. Alkoholherstellung

107,5 g Nitrododekan (1/2 Mol), gewonnen durch Nitrierung einer Dodekanfraktion aus Mepasin nach dem Verfahren von Grundmann, wurden durch 85 ccm 50 %ige Natronlauge und 50 ccm Methanol in Lösung gebracht und diese Lösung nachher mit 1,2 l Wasser verdünnt. Hierauf wurden bei 70 - 80° 100 ccm Formalinlösung 40 %ig auf einmal zugegeben. Die erst klare Lösung trübt sich sofort und der Nitroalkohol scheidet sich aus. Er wird in Pentan aufgenommen.

II. Sulfierung

100 g Nitrododecylalkohol werden in 800 ccm Äther gelöst und in diese Lösung 59 g Chlorsulfonsäure eingetropft, so daß die Temperatur nicht über 15° steigt. Hernach wird die ätherische Lösung des Nitroalkylschwefelsäureesters langsam in 800 ccm 2 n Sodalösung einlaufen gelassen, so daß der Äther dabei durch die Reaktionswärme gerade langsam abdestilliert.

Nach Abtreiben des Äthers wird die sodaalkalische Lösung mit Methanol versetzt und mit Pentan vom Nichtsulfierbaren getrennt, Neutralöl 53 g. Nach dem Eindampfen und Trocknen erhält man ein Produkt folgender Zusammensetzung:

- 48,6 % Nitroalkylsulfat C12
- 11,2 % Kochsalz
- 27,2 % Sulfat
- 13,0 % Soda

Nitrotetradecylsulfat

Dieses Produkt wurde auf die gleiche Weise wie das Nitrododecylsulfat hergestellt. Da das Nitrododecylsulfat mit verhältnismäßig viel Kochsalz verunreinigt war, wurde der Äther nach der Sulfierung mit Chlorsulfonsäure unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei praktisch der gesamte Chlorwasserstoff mitging. Der Rückstand wurde dann wieder in 2 n Sodalösung eingegeben.

Aus 121,5 g Nitrotetradekan (1/2 Mol), 85 ccm 50 %ige Natronlauge, 50 ccm Methanol, 1500 ccm Wasser und 100 ccm 40 %ige Formalinlösung wie oben insgesamt 122 g Alkohol.

Aus 100 g Alkohol, 800 ccm Äther und 50 g Chlorsulfonsäure wurden 52,8 g Neutralöl erhalten, während das Sulfat folgende Zusammensetzung aufwies:

- 54,5 % Nitroalkylsulfat C14
- 0,7 % Kochsalz
- 29,8 % Sulfat
- 15 % Soda

Nitrohexadecylsulfat

Aus 135,5 g Nitrohexadekan (1/2 Mol), 85 g 50 %iger Natronlauge, 50 ccm Methanol, 1,5 l Wasser und 100 ccm 40 %iger Formalinlösung wurden 133,7 g Nitrohexadecylalkohol erhalten.

Aus 135 g Nitrohexadecylalkohol, 800 ccm Äther und 60 g Chlorsulfonsäure wurden 85 g Neutralöl und ein Produkt folgender Zusammensetzung erhalten:

- 44,6 % Nitroalkylsulfat C16
- 0,0 % Kochsalz
- 27,6 % Sulfat
- 28,8 % Soda

Nitrooktadecylsulfat

Aus 148,5 g Nitrooktadekan (1/2 Mol), 56 g KOH in Plätzchen (Natronlauge kann zur Überführung in die Aciform nicht verwendet werden, da das Natronsalz schon zu schwer löslich ist), 50 ccm Wasser, 50 ccm Methanol, 1500 ccm Wasser und 100 ccm Formalinlösung 40 %ig wurden 148 g Nitrooktadecylalkohol erhalten.

Aus 148 g Nitrooktadecylalkohol, 1000 ccm Äther und 100 g Chlorsulfonsäure wurden bei Eiskühlung nur mehr 30 g Öl erhalten. Der Rückstand nach dem Eindampfen hatte folgende Zusammensetzung:

- 67 % Nitroalkylsulfat C18
- 0,25% Kochsalz
- 30,4 % Sulfat
- 2,6 % Soda

Waschtechnische Ausprüfung von Nitroalkoholsulfaten

Folgende Produkte:

1. Nitrododecylsulfat,
2. Nitrotetradecylsulfat,
3. Nitrohexadecylsulfat,
4. Nitrooktadecylsulfat,

wurden gegen die entsprechenden Oxoalkoholsulfate und Mersolat 30 salzarm waschtechnisch ausgeprüft. Sämtliche Produkte waren auf 40 % wirksame Substanz eingestellt und enthielten außerdem 20 % calz. Soda und 40 % Natriumsulfat bzw. wenig Natriumchlorid.

Äußere Eigenschaften

Die Produkte liegen als bräunliche Pulver vor, welche leicht wasserlöslich sind.

Netzvermögen

In nachstehender Tabelle sind jene Mengen (g/l) angegeben, die notwendig sind, um ein Baumwollscheibchen innerhalb von 2 Minuten bei 20°C zum Sinken zu bringen.

Nitrododecylsulfat	: 2,1	g/l
C ₁₂ -Oxoalkoholsulfat	: 1,43	"
Nitrotetradecylsulfat	: 1,43	"
C ₁₄ -Oxoalkoholsulfat	: 1,0	"
Nitrohexadecylsulfat	: 1,43	"
C ₁₆ -Oxoalkoholsulfat	: 0,91	"
Nitrooctadecylsulfat	: 2,0	"
C ₁₈ -Oxoalkoholsulfat	: 1,54	"
Mersolat 30 salzarm	: 0,77	"

Die Nitroalkoholsulfate netzen merklich schwächer als die entsprechenden Oxoalkoholsulfate.

Schaumvermögen

Die in untenstehender Tabelle zusammengestellten Schaumzahlen wurden bei 35°C in einem 1 l-Meßzylinder mit Siebplatte ermittelt.

Schaumvolumina, 250 ccm Flotte

g/l	Ohne Material			Mit Material		
	dest. Wasser	dest. Wasser + 1 g/l Soda	Wasser 15°DH mit 2 g/l Soda vorenthärtet	dest. Wasser	dest. Wasser + 1 g/l Soda	Wasser 15°DH mit 2 g/l Soda vorenthärtet
Nitro-dodecylsulfat	1 580	720	720	0	0	20
	2 1000	1020	1020	20	20	220
C ₁₂ -Oxoalkoholsulfat	1 960	1000	1020	20	40	160
	2 1110	1140	1160	340	560	580
Nitro-tetradecylsulfat	1 680	780	720	10	60	80
	2 1020	1040	960	60	190	220
C ₁₄ -Oxoalkoholsulfat	1 1080	1100	1080	320	480	310
	2 1160	1160	1120	560	680	480
Nitro-hexadecylsulfat	1 640	560	410	210	200	160
	2 750	630	490	270	260	220
C ₁₆ -Oxoalkoholsulfat	1 930	820	780	330	390	340
	2 1030	920	840	380	440	390
Nitro-octadecylsulfat	1 420	340	280	90	160	110
	2 470	400	300	140	240	170
C ₁₈ -Oxoalkoholsulfat	1 310	100	110	130	130	130
	2 520	160	180	210	200	210
Mersolat 30	1 1080	1040	1020	410	450	490
	2 1160	1120	1100	640	680	660

Die Nitroalkoholsulfate sind im Schaumvermögen den entsprechenden Oxoalkoholsulfaten deutlich unterlegen. Eine Ausnahme bildet das Nitrooctadecylsulfat im Vergleich zu C₁₈-Oxoalkoholsulfat infolge seiner leichteren Löslichkeit.

Weißwaschvermögen

Im Weißwascheffekt erreichen die Nitroalkoholsulfate die entsprechenden Oxoalkoholsulfate nicht. Die Aufhellungsgrade des gewaschenen Mischgewebes L. N. 140 wurden mit Hilfe des Photometers zahlenmäßig festgelegt und in folgender Tabelle zusammengestellt.

Aufhellungsgrade

	dest. Wasser	Wasser von 15°DH mit 2 g/l Soda vorenthärtet
	1 g/l 2 "	0,5 g/l 1 "
Nitro-dodecylsulfat	35,8 43,7	41,1 51,6
C ₁₂ -Oxoalkoholsulfat	38,8 51,6	42,9 49,3
Nitro-tetradecylsulfat	46,0 60,2	44,5 51,2
C ₁₄ -Oxoalkoholsulfat	63,7 74,7	59,5 66,6
Nitro-hexadecylsulfat	65,1 70,9	68,4 66,8
C ₁₆ -Oxoalkoholsulfat	65,6 72,8	70,9 68,6
Nitro-octadecylsulfat	64,3 67,7	60,4 56,7
C ₁₈ -Oxoalkoholsulfat	67,1 75,2	64,3 65,9
Mersolat 30	60,9 66,8	56,1 58,9

Weiter wurde ein Gemisch mit 40 % wirksamer Substanz, die sich aus

- 2 Gew. Teilen Nitrododecylsulfat,
- 2 " " Nitrotetradecylsulfat,
- 2 " " Nitrohexadecylsulfat,
- 1 " Teil Nitrooctadecylsulfat,

zusammensetzte gegen ein gleichaufgebautes Gemisch mit 40 % Mersolat 30 salzarm als w. S., 20 % Soda und 40 % Natriumsulfat bzw. wenig Natriumchlorid in der Weißwäsche ausgeprüft. Mersolat 30 ist ein Gemisch von Paraffinsulfonaten der durchschnittlichen Kettenlänge C₁₅, das Gemisch der Nitroalkoholsulfate ebenfalls. Das Weißwaschvermögen des Mersolat-30-Gemisches ist in destilliertem Wasser deutlich stärker als das der Nitroalkoholsulfate, in destilliertem Wasser + 1 g/l Soda und in mit Soda vorenthärtetem Wasser fallen die Unterschiede fort.

Aufhellungsgrade

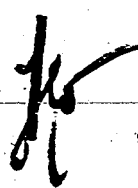
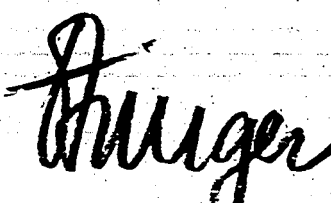

	dest. Wasser	dest. Wasser + 1 g/l Soda	Wasser von 15°DH mit 2 g/l Soda vorenthärtet
	1 g/l 2 g/l	0,5 g/l 1 g/l	0,5 g/l 1 g/l
Nitroalkoholsulfat-Gemisch	51,4 72	70,3 72,6	56,4° 67,6°
Mersolat-30 salzarm-Gemisch	62,4 75,3	71,3 72	57,4° 67,8°

Wollstückwäsche

In der Stückwäsche sind die Nitroalkoholsulfate den Oxoalkoholsulfaten ebenfalls unterlegen. Mit steigender Kettenlänge entfetten die Produkte den mit Weißöl geschmälzten Wollstoff umso stärker.

Entfettung in Prozenten

	dest. Wasser	Wasser 15°DH + 1,5 g/l Soda
	1 g/l	1 g/l
Nitrododecylsulfat	0 %	15,1 %
C ₁₂ -Oxoalkoholsulfat	10,8 %	20,6 %
Nitrotetradecylsulfat	16,7 %	29,5 %
C ₁₄ -Oxoalkoholsulfat	43,2 %	43,8 %
Mersolat 30 salzarm	45 %	44,4 %
Nitrohexadecylsulfat	38,3 %	41,2 %
Nitrooktadecylsulfat	42,6 %	44,4 %
C ₁₈ -Oxoalkoholsulfat	58,6 %	60 %
Nitrotetradecylsulfat	35,1 %	39,4 %
Nitrohexadecylsulfat	45,1 %	49,4 %
Nitrooktadecylsulfat	49 %	51 %

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr.

364

Min.-Org. Chemisch
30/4.02

Dr. Asinger, Dr. Schödt, Dr. Ebeneder

Herstellung von Sulfonen und Sulfamen
auf Basis niederer Alkylchloride

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B. 364/43 *m*

Leuna Werke, den 22.1.43

220000410

Dr. Asinger, Dr. Eckoldt, Dr. Ebeneder

Herstellung von Sul-tonen und Sul-tamen auf Basis
niederer Alkylchloride

Nt.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. <u>Einleitung</u>	1
II. <u>Sulfochlorierung niederer Alkylchloride</u>	1
A. Patentangaben	1
B. Eigene Versuche bei +30°	1
C. Tieftemperatur-Sulfochlorierung	4
D. Folgerungen für die Sulton-Herstellung	6
E. Konstitution der Chlorsulfochloride	7
III. <u>Herstellung von Sultonen aus Chlorsulfochloriden</u>	8
A. Über die Stufe der Oxysulfosäuren	8
B. Über die Stufe der Chlorsulfosäuren	12
C. Das Verfahren von Prof. Helberger	12
IV. <u>Herstellung von Sultamen aus Chlorsulfochloriden</u>	13
A. Über die Oxysulfamide	13
B. Über die Aminosulfosäuren	17
V. <u>Versuche zur Synthese von den Sultonen analogen Schwefelverbindungen</u>	17
VI. <u>Zusammenfassung</u>	19

I. Einleitung

Im vergangenen Jahr wurde der I.G. von Prof. Helberger, Berlin, auf Grund eines Forschungsauftrages des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau ein Verfahren angeboten, das die Herstellung von Sultonen aus Chlorsulfochloriden zum Gegenstand hat. Um den Wert dieses Verfahrens beurteilen zu können, sollten in Leuna eigene Versuche in dieser Richtung angestellt werden.

Die Herstellung der Chlorsulfochloride erfolgt am besten nach einer hiesigen Patentanmeldung durch Sulfochlorierung von Alkylchloriden. Da dieser Prozeß bisher nur mit mäßiger Ausbeute durchgeführt werden konnte, war es naheliegend, im Zusammenhang mit den Sulton-Arbeiten die Sulfochlorierung der Alkylchloride einer erneuten Bearbeitung zu unterziehen.

Schließlich sollte noch der Versuch unternommen werden, den Sultonen analoge Stickstoff- und Schwefelverbindungen aufzubauen, wobei ebenfalls Chlorsulfochloride als Ausgangsmaterial dienen sollten.

II. Sulfochlorierung niederer Alkylchloride

A. Patentangaben

In der von Leuna herausgebrachten Patentanmeldung I 62 028 IVd/12c (O.Z. 10 933) wird die Herstellung von organischen Halogensulfonsäurehalogeniden durch Sulfochlorierung von Halogenkohlenwasserstoffen beansprucht. Das Verfahren wird so ausgeführt, daß man in ein Gefäß aus emailliertem Eisen oder keramischem Material, in dem sich der Ausgangsstoff befindet, durch einen am Boden angebrachten Verteiler ein Gemisch von Halogen und Schwefeldioxyd leitet. Gleichzeitig bestrahlt man das Reaktionsgemisch mit kurzwelligem Licht, z.B. mit einer Quecksilberdampflampe. Die Umsetzung wird nach den Angaben der Patentanmeldung vorteilhaft zwischen 0° und 20° durchgeführt.

Als Beispiel für die Sulfochlorierung niederer Alkylchloride wird die gemeinsame Einwirkung von Chlor und Schwefeldioxyd auf 1-Chlorbutan beschrieben. Auf Grund der angegebenen Gewichtsmengen beträgt die Ausbeute an Chlorbutansulfochlorid, bezogen auf den Betrag des umgesetzten Butylchlorids, 74 % d.Th. Den Rest zu 100 % bilden Di- und Trichlorbutane, die ihre Entstehung einer neben der Sulfochlorierung einhergehenden Chlorierung verdanken.

B. Eigene Versuche bei +30°

Da für die Sultonherstellung vor allem dasjenige Chlorsulfochlorid als Ausgangsmaterial in Frage kommt, das mit bester Ausbeute erhältlich ist, wurden zunächst verschiedene niedere Alkylchloride einer vergleichenden Sulfochlorierung unterworfen. Als solche wurden 1-Chlorpropan, 1-Chlorbutan, 2-Chlorbutan und prim. Isobutylchlorid für die Untersuchung herangezogen.

Die Darstellung des 1-Chlorpropans und des 1-Chlorbutans erfolgte durch Veresterung von n-Propyl- bzw. n-Butylalkohol mittels Chlorwasserstoff. Das prim. Isobutylchlorid wurde durch

Umsetzung von Isobutylalkohol mit Thionylchlorid erhalten. 2-Chlorbutan wurde durch Chlorierung von n-Butan und Rektifikation der Monochloridfraktion dargestellt.

Die praktische Ausführung der Sulfochlorierungen geschah in einem Quarzrohr von 1 m Länge und 60 mm Durchmesser, das mit Gaseinleitungsfritte und Kühlschlange versehen war. Zur Bestrahlung diente eine Quecksilberdampflampe Heraeus S 700, die sich in einem Abstand von 40 cm vom Reaktionsgefäß befand. Chlor und Schwefeldioxyd wurden mit einer Geschwindigkeit von 1/2 Mol/h eingeleitet, wobei die Einleitungsdauer auf einen 75 %igen Umsatz bemessen wurde. Die Reaktionstemperatur betrug bei allen Versuchen +30°. Um einen Verlust an den leicht flüchtigen Alkylchloriden zu vermeiden, wurde auf das Reaktionsgefäß ein Kühler von 1 m Länge, dessen Temperatur bei -40° gehalten wurde, aufgesetzt.

Die Aufarbeitung der Reaktionslösungen erfolgte in 2 Phasen. Zunächst wurden bei Wasserbadtemperatur und einem Vakuum von etwa 15 mm das nicht umgesetzte Alkylchlorid und die nebenbei entstandenen Chlorierungsprodukte abdestilliert. Das Destillat wurde in einer 2. Operation durch Rektifikation über eine 50 cm hohe Füllkörperkolonne in unverbrauchtes Alkylchlorid und Chlorierungsprodukt zerlegt. Den Grund für diese zweistufige Arbeitsweise bildete die leichte Zersetzlichkeit der Chloralkansulfochloride, die als Rückstand bei der 1. Destillation hinterblieben und so nur kurze Zeit erhöhter Temperatur ausgesetzt waren.

Die auf diese Weise gewonnenen Chlorsulfochloride waren bereits von genügender Reinheit, wie ihre Analyse zeigte. Durch Destillation im guten Vakuum konnten sie als wasserklare Flüssigkeiten erhalten werden.

In der nachstehenden Tafel, aus der alle Einzelheiten ersehen werden können, sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Es sei an dieser Stelle hervorgehoben, daß alle in diesem Bericht beschriebenen Versuche mehrfach ausgeführt wurden und daß die angegebenen Ausbeute- und Analysenzahlen als typisch und in gewissen Grenzen reproduzierbar betrachtet werden können.

Tabelle siehe nächste Seite

Name	Alkylchlorid			Chlorierungsprodukt				Chlorsulfochlorid			
	Eingesetzte Menge in g	Zurückgehaltene Menge in g	Mithin Verbrauch in g	Gebildete Menge in g	Siedepunkt	Analyse: % Chlor	Ausbeute 1)	Gebildete Menge in g	Siedepunkt	Analyse: % Cl % S	Ausbeute 1)
1-Chlorpropan	890	357	533	338	51-1150	~57	44	509	99/3mm	39 17	42
1-Chlorbutan	886	398	488	155	81-1270	~51	23	678	100/3mm	36 16	67
2-Chlorbutan	875	335	540	427	70-1280	~52	58	395	99/5mm	37 16	36
prim-Isobutylchlorid	884	328	556	394	73-1080	~54	52	399	103/3mm	36 16	35

In der obenstehenden Tafel wurde der wirkliche Tatbestand insofern vereinfacht, als bei der Berechnung der Ausbeuten die Chlorierungsprodukte zu 100 % als Dichloralkane eingesetzt wurden, obgleich sie noch gewisse Anteile von unverbrauchtem Alkylchlorid enthielten. Der Betrag an letzterem war also in allen 4 Fällen größer wie angegeben, weshalb die wahren Chlorsulfochlorid-Ausbeuten höher liegen. 2) Man wird nicht

1) In Mol-%, bezogen auf das umgesetzte Alkylchlorid

2) Der Gehalt der "Chlorierungsprodukte" an nicht umgesetztem Alkylchlorid ließe sich aus der Höhe des Chlorwertes nach der Mischungsregel berechnen. Auf eine solche Berechnung wurde jedoch absichtlich verzichtet, da sich die quantitative Bestimmung des Chlors in den Chlorkohlenwasserstoffen wegen der Flüchtigkeit derselben nicht mit genügender Genauigkeit durchführen ließ.

fehlgehen, mit folgenden runden Zahlen zu rechnen:

Alkylchlorid	Ausbeute an Chlorsulfochlorid
1-Chlorpropan	45 - 50 % d.Th.
1-Chlorbutan	70 - 75 % d.Th.
2-Chlorbutan	40 - 45 % d.Th.
prim. Isobutylchlorid	40 - 45 % d.Th.

Man sieht, daß sich nur 1-Chlorbutan mit einigermaßen befriedigender Ausbeute sulfochlorieren ließ. 1-Chlorpropan verhielt sich schon wesentlich ungünstiger. Bei 2-Chlorbutan und prim. Isobutylchlorid lagen die Ausbeuten unter 45 %.

Es wurde nun zunächst versucht, ob sich durch Herabsetzung des Sulfochlorierungsgrades die Menge der nebenbei entstehenden Chlorierungsprodukte zurückdrängen läßt. Zu diesem Zweck wurden einige Versuche unternommen, bei denen ein nur 25 %iger Umsatz angestrebt wurde. Um aber auch hier das Alkylchlorid hinreichend ausnützen zu können, wurde während der Sulfochlorierung ständig ein Teil der Reaktionslösung abgezogen durch Destillation in nicht umgesetztes Alkylchlorid und Reaktionsprodukte getrennt und das zurückerhaltene Alkylchlorid in das Reaktionsgefäß zurückgeführt. Die nachstehende Tabelle enthält einen solchen Kreislaufversuch.

Ausgangsstoff	Anfall an Dichloriden	Anfall an Chlorsulfochlorid	Mithin verbrauchtes Alkylchlorid	Ausbeute an Chlorsulfochlorid
1-Chlorpropan	1840 g = 16,3 Mole	3400 g = 19,2 Mole	35,5 Mole	54 %

Man sieht, daß in der Tat eine geringe Ausbeute-Steigerung eingetreten ist.

C. Tieftemperatur-Sulfochlorierung

Aus den im vorangegangenen Abschnitt mitgeteilten Versuchsergebnissen folgt, daß die allgemein neben der Sulfochlorierung stattfindende Kettenchlorierung in speziellen Fall der niederen Alkylchloride einen besonders hohen Grad annimmt. Es ergab sich daher die Notwendigkeit zu versuchen, die Chlorierung gegenüber der Sulfochlorierung zurückzudrängen. Zu diesem Zweck wurde geprüft, ob die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfochlorierung eine andere Temperatur-Funktion besitzt als die der Chlorierung. In diesem Fall müßte eine Veränderung der Reaktionstemperatur einen Einfluß auf das relative Mengenverhältnis der entstehenden Chlorierungs- und Sulfochlorierungsprodukte haben. Da frühere Erfahrungen im Sinne einer Begünstigung der Sulfochlorierung durch Temperaturerniedrigung sprachen, wurde die Wirkung tiefer Temperatur experimentell untersucht. Zu diesem Zweck wurden die oben genannten Alkylchloride bei einer Temperatur von -20° sulfochloriert, wobei die sonstigen Arbeitsbedingungen die gleichen blieben.

In der folgenden Tafel wurden die Versuchsergebnisse zusammengefaßt.

Name	Alkylchlorid			Chlorierungsprodukte			Chlorsulfochlorid					
	Eingesetzte Menge in g	Zurückhaltene Menge in g	Mithin Verbrauch in g	Gebildete Menge in g	Siedepunkt	Analyse: % Chlor	Ausbeute	Gebildete Menge in g	Siedepunkt	Analyse: % Cl % S	Ausbeute	
1-Chlorpropan	890	426	464	252	51-115°	~57	37	635	90°/3 mm	39	17	61
1-Chlorbutan	886	479	413	80	81-130°	~52	14	715	100°/3 mm	36	16	84
2-Chlorbutan	875	298	573	353	70-128°	~53	45	600	95°/5 mm	37	16	51
prim. Isobutylchlorid	884	459	425	331	73-108°	~51	57	338	105°/3 mm	36	16	38

Auch hier sind die wirklichen Chlorsulfochlorid-Ausbeuten etwas höher (vergl. oben), so daß man näherungsweise mit folgenden Zahlen rechnen kann:

Alkylchlorid	Ausbeute an Chlorsulfochlorid
1-Chlorpropan	65 - 70 % d.Th.
1-Chlorbutan	85 - 90 % d.Th.
2-Chlorbutan	55 - 60 % d.Th.
prim. Isobutylchlorid	40 - 45 % d.Th.

Man erkennt, daß bei 1-Chlorpropan, 1-Chlorbutan und 2-Chlorbutan eine deutliche Ausbeute-Steigerung eingetreten ist. Hier besteht also ein ausgesprochener Temperatur-Effekt: Die Sulfochlorierung ist mit mindestens der gleichen Reaktions-

220000417

geschwindigkeit weitergelaufen, während die Chlorierung zurückgedrängt wurde. Daß dieser Effekt bei dem prim. Isobutylchlorid nicht auftritt, erklären wir uns mit der Anwesenheit eines tertiären Wasserstoff-Atoms, dessen außergewöhnlich hohe Chlorierungsgeschwindigkeit bekannt ist. x)

Die praktische Bedeutung der Tieftemperatur-Sulfochlorierung der niederen Alkylchloride wird klar, wenn man die auf 100 g Chlorsulfochlorid entfallenden Dichloralkan-Mengen bei +30° und bei -20° vergleicht.

Sulfochloriertes Alkylchlorid	Chlorierungsprodukte pro 100 g gebildetes Chlorsulfochlorid	
	bei +30°	bei -20°
1-Chlorpropan	67 g	39 g
1-Chlorbutan	23 g	11 g
2-Chlorbutan	108 g	59 g
prim. Isobutylchlorid	100 g	100 g

Bei +30° entstehen also, bezogen auf die Gewichtseinheit des gebildeten Chlorsulfochlorids, etwa doppelt so viel Nebenprodukte wie bei -20°.

D. Folgerungen für die Sulton-Herstellung

Da sich 1-Chlorbutan am besten sulfochlorieren läßt, wird dieser Stoff in erster Linie als Ausgangsmaterial für die Sulton-Herstellung in Frage kommen. Dies allerdings nur unter der Voraussetzung, daß alle Alkylchloride gleich leicht zugänglich sind. Wir müssen daher kurz auf die Frage der Synthese der niederen Alkylchloride eingehen.

1-Chlorbutan ließe sich technisch aus n-Butanol oder durch Chlorierung von n-Butan erhalten. Die zuletzt genannte Reaktion verläuft jedoch nur zu etwa 1/3 im Sinne der Bildung von 1-Chlorbutan, während zu 2/3 2-Chlorbutan entsteht. x) Eine solche Mischung ist für die Sulfochlorierung nicht geeignet, da sich wie wir oben sahen - 2-Chlorbutan schlecht sulfochlorieren läßt und zudem sein Sulfochlorid zu nur 40 % sultonisierbar ist (vergl. später). Die andere Möglichkeit, Herstellung des 1-Chlorbutans aus n-Butanol, erscheint auch als ungangbar, da Butylalkohol in Deutschland aus Acetylen gewonnen wird, das zur Zeit für andere Zwecke gebraucht wird. Die Herstellung des Sultons aus prim. Isobutylchlorid scheidet wegen der schlechten Sulfochlorierbarkeit des letzteren aus.

Mithin käme für eine eventuelle technische Sulton-Herstellung vor allem das 1-Chlorpropan in Frage. Dieser Stoff läßt sich leicht aus Propylalkohol darstellen, der bei der alkoholischen Gärung und bei der Isobutylalkohol-Synthese als Teilprodukt

x) Vergl. Haßsche Regel. Ind. Engng. Chem. 27, 1192 (1935)
28, 333 (1936)
29, 1337 (1937)

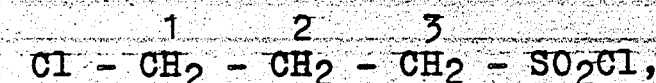
220000418

anfällt. Andererseits verläuft die Sulfochlorierung des Propylchlorids immerhin zu 65 - 70 %, wenn man den Kunstgriff der tiefen Temperatur anwendet.

E. Konstitution der Chlorsulfochloride

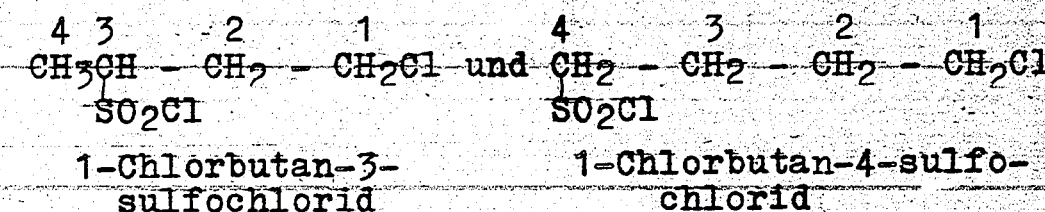
Überleitend auf die weitere Umwandlung der beschriebenen Chlorsulfochloride sei noch kurz von ihrer Struktur die Rede.

Das Sulfochlorid aus Propylchlorid besitzt die Konstitution eines 1-Chlorpropan-3-sulfochlorids.



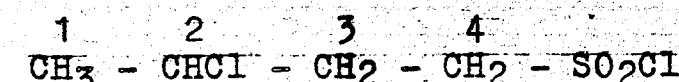
da in Nachbarschaft zum Chlor-Atom also in 2-Stellung, keine Sulfochlorierung eintritt.

Bei dem Sulfochlorierungsprodukt des prim. Butylchlorids handelt es sich um eine Mischung der beiden folgenden Individuen:

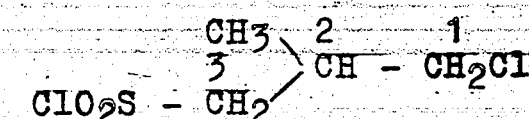


Diese zwei Körper stehen sehr wahrscheinlich im Mengenverhältnis 2 : 1. 3) Ein 1-Chlorbutan-2-sulfochlorid scheidet aus dem gleichen Grund wie oben aus.

Dem Sulfochlorid aus sek. Butylchlorid liegt die Struktur eines 2-Chlorbutan-4-sulfochlorids zu Grunde.



Die Konstitution des Sulfochlorierungsproduktes aus prim. Isobutylchlorid endlich wird durch folgende Formel wiedergegeben:



Bei ihm handelt es sich also um ein 1-Chlor-2-methylpropan-3-sulfochlorid. Hier tritt aus 2 Gründen in 2-Stellung keine Sulfochlorierung ein: Einmal aus dem oben erwähnten Grund; andererseits weil am tertiären Kohlenstoffatom des Isobutans generell keine Sulfochlorierung erfolgt. 4)

3) Laborbericht Dr. Asinger, Dr. Ebeneder, Dr. Böck, Nr. 134, Januar 1941

4) Laborbericht Dr. Asinger, Dr. Ebeneder, Nr. 140, Oktober 1941

220000419

III. Herstellung von Sultonen aus Chlorsulfochloriden

A. Über die Stufe der Oxysulfosäuren

Die Versuche zur Umwandlung von Chlorsulfochloriden in Sultone wurden zu einer Zeit in Angriff genommen, als diese Möglichkeit zwar durch die Helbergerschen Arbeiten bekannt war, wo aber eine Arbeitsvorschrift von Prof. Helberger noch nicht vorlag.

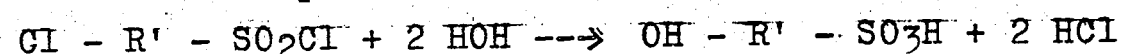
Richtunggebend für die eigenen Versuche war der chemische Charakter der Sultone als Anhydride von Oxysulfosäuren. Es wurde daher eine Überführung der Chlorsulfochloride in Oxysulfosäuren angestrebt, die dann ihrerseits durch Wasserabspaltung in Sultone umgewandelt werden sollten.

Für die Herstellung von Oxysulfosäuren aus Chlorsulfochloriden kommen theoretisch 2 Möglichkeiten in Betracht:

- 1.) Die saure Hydrolyse der Chlorsulfochloride.
- 2.) Die alkalische Hydrolyse der Chlorsulfochloride.

Da - wie aus den weiteren Ausführungen hervorgehen wird - der zuerst genannte Weg leichter gangbar ist, wurde er zunächst beschritten.

Ad 1). Praktisch läßt sich die saure Hydrolyse der Chlorsulfochloride durch mehrstündiges Kochen mit Wasser erreichen. Dabei spielt sich folgender Vorgang ab:



Pro Mol Chlorsulfochlorid werden also 2 Mole Chlorwasserstoff gebildet. Dementsprechend läßt sich der Ablauf der Hydrolyse durch fortlaufende Bestimmung der Salzsäurekonzentration messend verfolgen. Nächstehend wird ein solcher Versuch beschrieben:

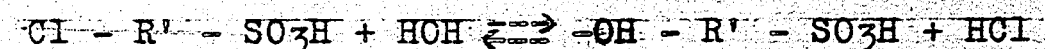
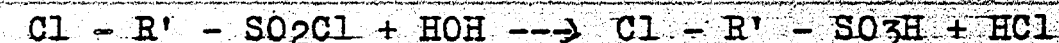
In einem Schliffkolben mit Rückflußkühler wurden 48 g ($\frac{1}{4}$ Mol) Chlorbutansulfochlorid (aus 1-Chlorbutan) mit 192 g (11 Mole) Wasser zum Sieden erhitzt. Nach etwa 2 Stunden trat völlige Homogenisierung ein. Nun wurden in regelmäßigen Abständen laufend Proben entnommen und die in ihnen anwesende Salzsäure nach Volhard titriert. Dabei ergaben sich folgende Zahlen (siehe auch das Kurvenbild am Schluß des Berichtes).

Zahl der Stunden nach Beginn der Verkochung	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ Silbernitratlösung auf 2 ccm
2	26,9
4	30,8
6	32,6
8	34,5
10	35,2
12	36,5
14	36,9
16	37,2
18	38,2
20	38,9
22	39,2
24	39,2

220000420

Zu Beginn verlief die Hydrolyse also sehr rasch, indem der Silbernitrat-Verbrauch innerhalb der ersten 2 Stunden von 0 auf 26,9 ccm anstieg. Der weitere Fortgang der Hydrolyse war dann ein wesentlich langsamerer, und nach etwa 22 Stunden trat vollständiger Stillstand ein. Aus den gemessenen Salzsäurekonzentrationen folgt, daß schon nach 2 Stunden über 50 % der für einen vollständigen Umsatz berechneten Chlorwasserstoffmenge gebildet waren. Das Titrationsergebnis am Schluß des Versuches entspricht einem etwa 90 %igen Umsatz.

Die Hydrolyse der Chlorsulfochloride vollzieht sich demnach in 2 Stufen: Zuerst wird das Sulfochlorid-Chlor gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht, was zur Bildung der entsprechenden Chlorsulfosäure führt. Dieser Vorgang findet in der Homogenisierung der Verkochungslösung seinen sichtbaren Ausdruck, denn während die Chlorsulfochloride mit Wasser nicht mischbar sind, sind die Chlorsulfosäuren wasserlöslich. Dann erfolgt der Angriff des Wassers auf das Kettenchlor der Chlorsulfosäure, wobei Oxysulfosäure entsteht. Die zuletzt genannte Reaktion verläuft nicht 100 %ig, sondern nur bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand. Man muß also wie folgt formulieren:



Über die Lage des Chlorsulfosäure-Oxysulfosäure-Gleichgewichts in seiner Abhängigkeit von der zur Verseifung angewandten Wassermenge orientiert der nachstehende Versuch:

$\frac{1}{4}$ Mol (48 g) Chlorbutansulfochlorid wurde mit der 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 10- und 20-fachen Wassermenge 20 Stunden unter Rückfluß gekocht und hernach der Betrag der gebildeten Salzsäure durch Titration nach Volhard bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

Vielfaches der angewandten Wassermenge	Betrag der gebildeten Salzsäure in % der Theorie
1	69
2	79
3	87
4	93
5	94
10	95
20	97

Den Messungen ist zu entnehmen, daß die Anwendung einer größeren als der 4-fachen Wassermenge für die Verkochung wenig Sinn hat, da von hier ab der Umsatz nur sehr unbedeutend ansteigt.

Die Zusammensetzung des nach der Hydrolyse anwesenden Oxysulfosäure-Chlorsulfosäure-Gemisches läßt sich aus dem Betrag der gebildeten Salzsäure vorausberechnen. Verkocht man beispielsweise Chlorbutansulfochlorid mit der 4-fachen Wassermenge, so spaltet sich 93 % (vergl. oben) der einem vollständigen Übergang in Oxysulfosäure entsprechenden Salzsäuremenge ab. 50 % davon entfallen auf die Umwandlung Chlorulfochlorid \rightarrow Chlorsulfosäure. Von den restlichen 50 %, die der Reaktion Chlorsulfosäure \rightarrow Oxysulfosäure zukommen, werden also $93 - 50 = 43$ % gebildet. Das heißt: Nach der Hydrolyse liegt eine Mischung von etwa 86 % Oxysulfosäure und 14 % Chlorsulfosäure vor.

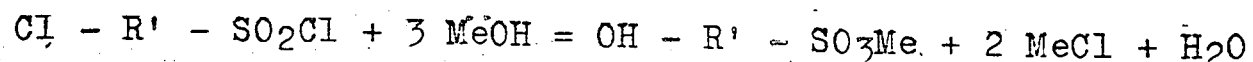
Die Isolierung der durch saure Verseifung gewonnenen Oxysulfosäuren geschah durch Eindampfen ihrer salzsauren Lösungen im Vakuum, wobei sie als viskose Flüssigkeiten hinterblieben. Da bei der Destillation einer wäßrigen Salzsäure bekanntlich erst Wasser und dann ein ausgezeichnetes Gemisch übergeht, das etwa 20 % Chlorwasserstoff enthält, kamen die Oxysulfosäuren bei ihrer Aufarbeitung mit einer Salzsäure von der genannten Konzentration in Berührung. Es war also eine Verschiebung des Oxysulfosäure-Chlorsulfosäure-Gleichgewichts im Sinne der Bildung von Chlorsulfosäure zu befürchten:



Tatsächlich trat jedoch ein solches Zurückschieben des Gleichgewichts nur in geringfügigem Maße ein, wenn rasch aufgearbeitet wurde und das Einengen der salzsauren Lösungen bei möglichst tiefer Temperatur und gutem Vakuum erfolgte. So hatte eine durch Hydrolyse von Chlorbutansulfochlorid mit der 4-fachen Gewichtsmenge Wasser hergestellte Oxybutansulfosäure einen Chlorgehalt von 4,6 %, woraus sich nach der Mischungsregel ein Gehalt von etwa 20 % Chlorbutansulfosäure errechnet. Andererseits war aus der Menge der bei der Verkochung gebildeten Salzsäure eine Beimischung von 14 % Chlorbutansulfosäure vorausberechnet worden (vergl. oben).

Eine vollständige Überführung der Chlorsulfochloride in Oxysulfosäuren sollte nach dem oben Gesagten möglich sein, wenn es gelänge, die bei der Hydrolyse entstehende Salzsäure fortlaufend aus dem System zu entfernen. Ein Mittel dazu schien die Wasserdampf-Destillation zu bieten. Bei einem dahingehenden Versuch mit Chlorpropansulfochlorid zeigte sich jedoch, daß auch nach 50-stündiger Dauer noch geringe Mengen von Salzsäure im Destillat auftraten. Diese Ausführungsform der sauren Hydrolyse dürfte also keine praktische Bedeutung besitzen.

Ad 2). Die alkalische Verseifung der Chloralkansulfochloride, die man sich nach dem Schema

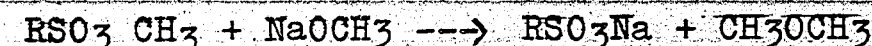
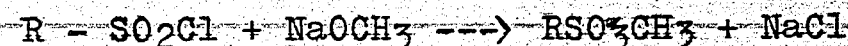


vorzustellen hat, erscheint schon auf den ersten Blick verständlicher als die saure Verseifung. Denn während hier neben Salzsäure, die leicht durch Destillation entfernt werden kann, die freie Oxysulfosäure entsteht, wird in Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien das entsprechende Alkali- oder Erd-

alkalisulfonat gebildet. Dieses muß von dem nebenbei anfallenden Alkali- bzw. Erdalkalichlorid abgetrennt und mit Mineralsäure zerlegt werden.

In dem Glauben, daß die Erdalkalisalze der Oxysulfosäuren, in Analogie zu dem Verhalten der Erdalkalisalze der Sulfosäuren, in Wasser schwer löslich sind, wurde zunächst folgender Reaktionsweg ins Auge gefaßt: Verseifung des Chlorsulfochlorids mit Kalziumhydroxyd in wäßriger Lösung, Abtrennung des Kalziumsulfonats durch Filtration, Zerlegung mit Schwefelsäure und Filtration vom Kalziumsulfat. Diese Operationsfolge erwies sich jedoch als nicht durchführbar, da sich herausstellte, daß die Kalziumsalze der Oxysulfosäuren, wahrscheinlich wegen der Anwesenheit der Hydroxylgruppe, in Wasser leicht löslich sind.

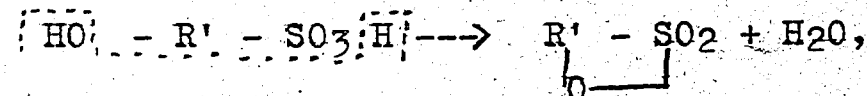
Eine Reindarstellung der Oxysulfonate konnte schließlich folgendermaßen erreicht werden: Zu einer Lösung von Atznatron in Methanol, die sich in einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Schlifführer versehenen Rührkolben befand, wurde etwas weniger als die berechnete Menge des Chlorsulfochlorids getropft. Dabei trat stürmische Reaktion ein, unter Entbindung eines gasförmigen Stoffes, der als Dimethyläther erkannt wurde. Letzterer verdankt dem in der methanolischen Lauge vorhandenen Natriummethylat seine Entstehung:



Zur Vollendung der Oxysulfonat-Bildung war es nötig, noch etwa 10 Stunden unter Rückfluß weiter zu kochen. Dann wurde noch heiß von dem ausgeschiedenen Kochsalz filtriert. Aus dem Filtrat schied sich nach Abkühlung das Natriumsalz der Oxysulfosäure in Form von schönen Kristallen aus, während das noch im Methanol anwesende Kochsalz (Löslichkeit bei 19,5° : 1,39 %) im wesentlichen gelöst bleibt. - Es ist bemerkenswert, daß für eine quantitative Umwandlung der Chlorsulfochloride in Oxysulfonate die angegebene Reaktionsdauer von 10 Stunden nötig war. Dies wurde durch eine fortlaufende Bestimmung der Alkalität der Verseifungslösung sowie durch gewichtsmäßige Erfassung des sich bildenden Kochsalzes festgestellt.

Vergleicht man diese Methode der alkalischen Verkochung der Chlorsulfochloride mit ihrer oben geschilderten sauren Hydrolyse, so kommt man zu dem Schluß, daß letztere bei weitem einfacher ist. Dies besonders, wenn man bedenkt, daß die Oxysulfonate noch mit Hilfe von Säuren zerlegt werden müssen.

Die Weiterverarbeitung der Oxysulfosäuren zu den entsprechenden Sultonen, die formal in einer intramolekularen Wasserabspaltung besteht.



gestaltete sich denkbar einfach: Es genügt, die Oxysulfosäuren im Vakuum zu erhitzen. Dabei destillierte erst Wasser und dann das Sulton über. In der nachstehenden Tafel sind Siedepunkte und Ausbeuten der Sultone, die auf diese Weise hergestellt wurden, zusammengestellt.

220000423

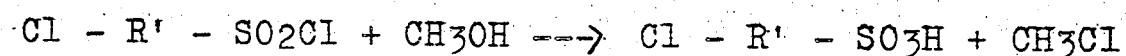
N a m e	Siedepunkt	Ausbeute in % d.Th., bezogen auf die eingesetzte Oxysulfosäure
Propansulton	156°/12 mm	76
Butansulton aus 1-Chlorbutan	131°/ 4 mm	80
Butansulton aus 2-Chlorbutan	132°/ 4 mm	40
Isobutansulton	135°/ 5 mm	73

Die genannten Sultone stellen Flüssigkeiten dar, die mit Wasser nicht mischbar sind und deren spezifisches Gewicht größer als 1 ist. Sie sind unmittelbar nach der Destillation farblos, beim Stehen tritt jedoch sehr rasch Verfärbung ein. Die Reinheit der Sultone kann durch Bestimmung der Verseifungszahl und der Säurezahl, welche letztere praktisch allerdings nie gleich Null ist, geprüft werden.

3. Über die Stufe der Chlorsulfosäuren

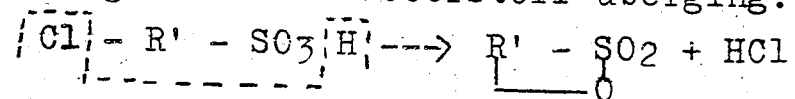
Analog dem bekannten Übergang der Chlorfettsäuren in Lactone sollte es auch möglich sein, Chlorsulfosäuren in Sultone umzuwandeln. Diese Frage wurde am Beispiel der 1-Chlorbutansulfosäure untersucht.

Die Herstellung der Chlorbutansulfosäure erfolgte durch 12-stündiges Verkochen des Sulfochlorids aus 1-Chlorbutan mit der doppelten Gewichtsmenge Methanol. Hierbei fand folgende Reaktion statt: 5)



Sie wurde ferner im Gemisch mit wenig Oxybutansulfosäure durch 2-stündiges Kochen von Chlorbutansulfochlorid mit der 4-fachen Menge Wasser erhalten.

Die Überführung in das Sulton gelang genau wie bei dem Oxysulfosäuren durch Erhitzen im Vakuum. Während es bei jenem jedoch genügte auf etwa 150 - 170° zu erhitzen, mußte hier die Temperatur auf 200° gesteigert werden, bis das Butansulton nach Entwicklung von Chlorwasserstoff überging:



Die Ausbeute betrug 69 % d.Th., lag also um etwa 10 % tiefer als bei dem entsprechenden Parallelversuch mit Oxybutansulfosäure.

4. Das Verfahren von Prof. Helberger

Nach Abschluß der oben geschilderten Versuche wurde uns die Arbeitsvorschrift von Prof. Helberger zugesandt. Sein Verfahren besteht darin, das rohe Sulfochlorierungsgemisch, das nicht umgesetztes Alkylchlorid, Dichloralkane und Chlorsulfochlorid enthält, nach Zugabe von Wasser zu destillieren.

5) T.H.K.-Referat Nr.4, Dr. Asinger, Dr. Ebeneder, Dr. Böck, Februar 1941

220000424

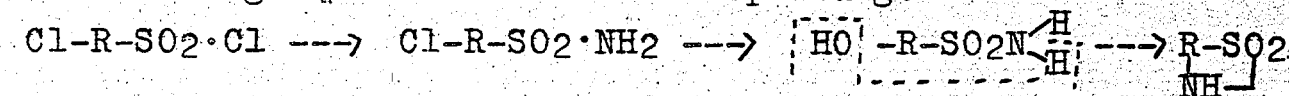
Hierbei gehen angeblich Alkylchlorid Dichloralkane und Wasser über, während im Destillationskolben, dem das abdestillierte Wasser immer wieder zugeführt wird, die Verseifung des Chlorsulfochlorids zu Chlorsulfosäure stattfindet. Letztere wird sodann durch Erhitzen im Vakuum sultonisiert. Die Ausbeute an Butansulton, dessen Herstellung als Beispiel angegeben wird, betrug 57 % d.Th., berechnet auf Sulfosäure.

Unseres Erachtens besitzt das Verfahren von Helberger, wenn es tatsächlich in dieser Form ausgeführt wurde, 2 Mängel: Einerseits besteht die Gefahr einer partiellen Hydrolyse des Alkylchlorids und der Dichloralkane; andererseits geht bestimmt ein Teil des Chlorsulfochlorids verloren, da die niederen Chloralkansulfochloride - wie wir fanden - wasserdampflich sind! Der letztere Umstand bildet wahrscheinlich auch den Grund für die schlechte Sultonausbeute Helbergers.

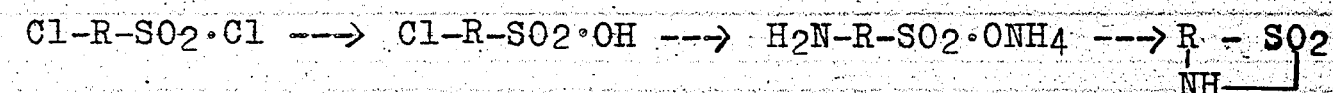
IV. Herstellung von Sultamen aus Chlorsulfochloriden

Um aus Chlorsulfochloriden die den Sultonen analogen Stickstoff-Schwefelverbindungen, die Sultame, herzustellen, gibt es theoretisch nachstehende zwei Wege, von denen sich einer (B) in der Praxis als nicht gangbar erwiesen hat.

A. Umsetzung der Chlorsulfochloride mit Ammoniak bzw. primären Aminen zu den entsprechenden Chlorsulfamiden, Austausch des Kettenchlors durch die OH-Gruppe (Oxysulfamide) und anschließender Ringschluß durch Wasserabspaltung.



B. Überführung der Chlorsulfochloride in die Chlorsulfosäure, Austausch des Kettenchlors durch die NH₂-Gruppe, dann Ringschluß durch Abspaltung von Wasser und Ammoniak aus dem aminosulfosauren Ammonsalz.



Weg A über die Oxysulfamide

1. Herstellung der Chlorsulfamide

Die Umsetzung der für die Herstellung von Sultamen in Betracht kommenden Chlorsulfochloride mit Ammoniak verläuft praktisch quantitativ und wurde in gleicher Weise wie die Umsetzung der Sulfochloride, welche früher schon eingehend bearbeitet wurde 6), durchgeführt.

Zur Herstellung von Chlorpropansulfamid wurden 10 Teile reines, destilliertes Chlorpropansulfochlorid mit 15 Gewichtsteilen Chloroform vermischt und unter Rühren in 12 Gewichts-

6) Vergl. Laborbericht B.131, Versuchslab. Januar 1941, Dr. Asinger, Dr. Ebeneder, Dr. Böck, Dr. Schmidt "Die Umsetzung der durch Sulfochlorierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe entstehenden Sulfochloride mit Ammoniak und dessen Derivaten."

220000425

teile flüssiges Ammoniak von -50° eingetropft, nach Einrühren weiterer 15 Gewichtsteile Chloroform wurde dann langsam erwärmt und schließlich unter Kochen des Chloroforms unter Rückfluß alles überschüssige Ammoniak vertrieben. Nach Filtration des Ammonchlorides wurde das Chloroform abdestilliert und zum Schluß unter 20 mm Hg bei 80° restlos entfernt. Das Chlorpropansulfamid erstarrt bei Abkühlen auf Zimmertemperatur zu einer kristallinen Masse. Ein kleiner Teil wurde aus Chloroform-Tetragemischen umkristallisiert, Fp = 66,0°C, nach einer weiteren Kristallisation aus Benzol-Petroläther mit wenig Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 66,5°C.

Analysen:	berechnet	gefunden
	22,55 % Cl	23,37 % Cl
	8,9 % N	8,9 % N

Für die weitere Umsetzung wurde das Rohprodukt mit einem Gesamtchlorgehalt von 19,0 % verwendet.

Isobutanchlorsulfamid (3-Chlor-2-methylpropan-1-sulfamid) wurde aus 3-Chlor-2-methylpropan-1-sulfochlorid auf folgende Weise hergestellt: 200 g Chlorsulfochlorid wurden mit 200 ccm Äther vermischt und unter Rühren in 500 ccm bei -20°C mit Ammoniak gesättigten Äthers eingetropft, wobei ständig weiter Ammoniak eingeleitet wurde. Nach Beendigung des Eintropfens wurde noch 1 Stunde lang bei -20° gerührt, dann durch Erhöhung der Temperatur bis zum Sieden des Äthers das überschüssige Ammoniak vertrieben, das Ammonchlorid abfiltriert und der Äther durch Destillation zum Schluß unter Vakuum entfernt.

Es wurde in praktisch quantitativer Ausbeute das Chlorsulfamid als gelbes Öl erhalten.

2. Verseifung des Kettenchlors

a) Mit wäbrigem Ammoniak

Isobutanchlorsulfamid wurde mit 10 %igem wäbrigem Ammoniak (etwa mit der 2-fachen theoretisch erforderlichen Menge) so lange mäßig gekocht bis keine Chlorabspaltung mehr beobachtet wurde (es wurden maximal 96 % des im Ausgangsprodukt enthaltenen Chlors abgespalten, wozu ca 10 Stunden erforderlich waren). Eine Verseifung des Sulfamids unter Bildung von oxysulfosaurem Ammon trat dabei nicht ein, was durch Übereinstimmung des in Form von Ammonchlorid vorhandenen, durch Titration des Chlorions bestimmten Ammoniaks mit dem in einer Kjeldahl-Apparatur mit Lauge in Freiheit gesetzten Ammoniak bewiesen werden konnte. Dies wurde auch erwartet, da uns aus früheren Arbeiten die große Beständigkeit der aliphatischen Sulfamide bereits bekannt war.

Die Verseifung mit wäbrigem Ammoniak hat den Nachteil, daß während des Kochens trotz Rückflußkühlung Ammoniak entweicht und daher ein Überschuß notwendig ist und außerdem das Ammonchlorid, welches ebenso wie Natriumchlorid nicht vollständig aus dem Oxysulfamid entfernt werden kann, durch Sublimation bei der Destillation stört.

220000426

b) Mit Soda

Im Verlauf der weiteren Arbeiten hat sich zur Verseifung des Kettenchlors Soda in etwa 10 %iger wäbriger Lösung am günstigsten erwiesen.

Es wurden 450 Teile Chlorpropansulfamid (Gesamtchlorgehalt 19 %), 135 Teile Soda pro analysi (5 - 6 % mehr als für das Gesamtchlor berechnet wurde) und 1125 Teile Wasser unter Rückfluß gekocht. Bereits nach 6 Stunden tritt keine weitere Zunahme des Chlorions mehr ein, nachdem eine maximal 95 %ige Abspaltung des Chlors erreicht ist, welche bei der hier erreichbaren Analysengenauigkeit als praktisch vollständige Abspaltung anzusehen ist. Längeres Kochen ist unnötig und führte teilweise zu schlechteren Ausbeuten an Oxysulfamid.

Nach beendeter Hydrolyse muß die überschüssige Soda mit Salzsäure neutralisiert und die Lösung auf schwach saure Reaktion gegen Lackmus gebracht werden, um etwa gebildetes Sulfamidnatrium wieder in das Sulfamid zurückzuverwandeln.

3. Abtrennung des Natrium- bzw. Ammonchlorides vom Oxysulfamid

Nach dem Eindampfen der wäbrigen Lösung, was gegen Ende vorteilhaft unter Vakuum geschieht, bleiben die Oxysulfamide als sehr viskose Öle im Gemisch mit Salzkristallen zurück. Die Abtrennung der Oxysulfamide durch Extraktion hat sich als unzulänglich gezeigt, weil die Oxysulfamide in allen in Betracht kommenden Lösungsmitteln, wie Athanol, Propanole, Butanole, Tetra, Chloroform, Essigester, Dioxan mit Ausnahme von Methanol unlöslich sind. In Methanol besitzen aber auch die Salze im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln bedeutend höhere Löslichkeit, so daß die Extrakte noch immer 3 % bis 5 % Salz enthalten.

Hingegen gelingt es viel einfacher, nämlich durch scharfes Absaugen durch eine Nutsche, Oxysulfamide von nur 0,5 - 1 % Salzgehalt zu bekommen, wobei nach weitgehender sorgfältiger Entfernung des Wassers zu trachten ist. Dieser Vorgang läßt sich durch Zentrifugieren sicherlich noch unter geringeren Verlusten durchführen. Die Ausbeuten an Oxysulfamiden liegen um 80 % d.Th., bezogen auf die Chlorsulfamide.

4. Der Ringschluß

Ein Versuch, bereits aus einem Chlorsulfamid durch Erhitzen unter Vakuum unter Abspaltung von Chlorwasserstoff einen Ringschluß zu erzwingen, führte unter großen Schwierigkeiten zu einer geringen Ausbeute an Sultam. Starke Zersetzungerscheinungen und die Chlorwasserstoffentwicklung gestatteten nur ein Vakuum von 15 - 20 mm Hg zu halten. Es sublimierte in beträchtlichen Mengen Ammonchlorid über und versetzte die Apparatur. Es waren Ölbadtemperaturen von 260 - 290° erforderlich.

Auch zur Bildung der Sultame aus Oxysulfamiden sind wesentlich schärfere Bedingungen notwendig wie zur Sultonbildung aus Oxysulfosäuren.

220000427

a) 2-Methylpropylsultam

Der Ringschluß des 1-Oxy-2-methylpropansulfamides beginnt unter 3,3 mm Hg bei einer Badtemperatur (Luftbad) von 245°. Das 2-Methylpropylsultam destilliert aus einem Claisenkolben bei 3,3 mm Hg bei 177° über, wozu eine Außentemperatur von 260 - 270° notwendig ist. Das anfallende Öl zeigt eine milchige Trübung, welche durch kleine Kriställchen von Ammonchlorid bedingt ist und ist nach dem Filtrieren eine klare hellgelbe Flüssigkeit.

Bei dieser Destillation bleibt eine erhebliche Menge (etwa 30 % des eingesetzten Oxysulfamides) undestillierbaren dicken Öles als Rückstand.

b) Propylsultam

Die Bildung des Propylsultams aus 3-Oxypropan-1-sulfamid erfolgt unter gutem Vakuum im Claisenkolben bei Temperaturen zwischen 190 und 220°. Das Produkt destillierte bei den vier durchgeführten Darstellungen bei folgenden Temperaturen und Drucken:

Kp2 mm 160°; Kp3 mm 168°
Kp5 mm 180°; Kp9 mm 194°

Mit dem Öl sublimiert stets etwas Ammonchlorid über, welches aus irgend einer Zersetzung entstehen muß, da im Oxysulfamid kein Ammonchlorid, sondern nur 0,5 % Natriumchlorid enthalten war.

Bei allen Destillationen trat etwa zu Anfang des letzten Drittels erst langsam und dann in zunehmendem Maße im Destillationskolben Zersetzung ein, wobei der Anfall an Sultam rasch nachließ und schließlich die Destillation abgebrochen werden mußte. Im Kolben haben sich dicke lackartige Produkte gebildet, die beim Erkalten erstarren. Diese verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich Kondensationsprozessen der Oxysulfamidmoleküle untereinander, welche neben dem Ringschluß der einzelnen Moleküle für sich vor sich gehen. Diese Verharzungsprozesse, welche eine weitgehende Umsetzung der Oxysulfamide in die Sultame unmöglich machen, sind die Hauptursache der geringen Sultamausbeuten, die zwischen 60 % und 70 % d. Th., bezogen auf die Oxysulfamide, liegen. Es empfiehlt sich daher, möglichst vorsichtig zu destillieren und jede Überhitzung zu vermeiden, um den Beginn der Zersetzung möglichst weit hinauszuschieben.

Die Sultame sind hellgelbe, leichtflüssige Öle von pyridinartigem Geruch, die in Wasser und in niederen Alkoholen (bis inklusive der Butanole) gut löslich sind. Sie sind unlöslich in Äther, Chloroform, Tetra, schwer löslich in Aceton und Essigester. Im Gegensatz zu den Sultonen kann man bei den Sultamen keine Verseifungszahl bestimmen, da der amphotere Charakter der dabei entstehenden Aminosulfonsäuren die Titration unmöglich macht. Die Stickstoffanalysen stimmen gut mit der Theorie überein.

220000428

Weg B: Über die Aminosulfosäuren

1. Chlorpropansulfosaures Ammon

Reines, destilliertes Chlorpropansulfochlorid wurde im 6-fachen Volumen Methanol gelöst und 17 Stunden unter Rückfluß gekocht und die dabei entstandene Chlorpropansulfosäure gleich in der methanolischen Lösung durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak ins Ammonsalz übergeführt, welches nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels als gut kristallisiertes, weißes Salz erhalten wurde und in Alkoholen wie Methanol, Aethanol, Propanole, Butanole sowie Isoamylalkohol sehr gut löslich ist. Analyse: 17,2 % Gesamtchlorgehalt, 1 % Ammonchlorid.

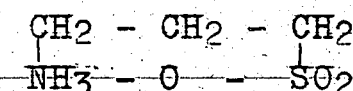
2. Aminopropansulfonsaures Ammonium

Das chlorpropansulfosaure Ammon wurde mit der 10-fachen der theoretisch für den Austausch des Kettenchlores gegen die NH2-Gruppe erforderlichen Menge flüssigen Ammoniaks in einem Stahlautoklav 10 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde unter Vakuum vom überschüssigen Ammoniak befreit und enthielt 25,6 % Ammonchlorid. Es lag nun alles Chlor in Form von Ammonchlorid vor.

Die ausgezeichnete Löslichkeit in Alkoholen, welche das chlorpropansulfosaure Ammon zeigte und die erst recht vom aminopropansulfosaurem Salz erwartet wurde, fehlte hingegen bei diesem Umsetzungsprodukt ganz. Das Reaktionsprodukt besaß in allen Lösungsmitteln äußerst schlechte Löslichkeit, nur in Methanol schien geringe Löslichkeit vorhanden zu sein. Im Laufe des Versuches, das Produkt durch mehrmalige Extraktion wenigstens vom größten Teil des Ammonchlorids zu befreien, stellte sich heraus, daß die Löslichkeit des Ammonchlorides in Methanol größer war als die des Reaktionsproduktes, so daß der Rückstand, wenn auch unter wesentlicher Abnahme schließlich auf einen Gehalt von nur 0,4 % Ammonchlorid gebracht werden konnte. Der Ammonchloridgehalt der Extrakte lag um 40 %.

Weder aus dem Rückstand noch aus den Extrakten konnte durch Erhitzen unter Vakuum auf Temperaturen bis zu 250° ein Sultam erhalten werden.

Es handelt sich bei dem vorliegenden Produkt höchstwahrscheinlich um ein inneres Ammonsalz der Aminopropansulfosäure



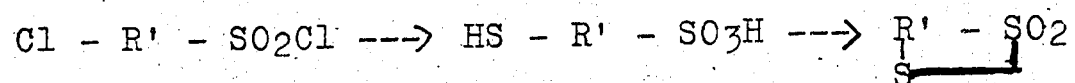
mit einem Stickstoffgehalt von 10,1 % und nicht um das gewünschte aminopropansulfosaure Ammon H2N-(CH2)3.SO2.ONH4 mit 17,95 % N.

Die Analyse ergab unter Berücksichtigung des Ammonchloridgehaltes (0,4 %) einen Stickstoffgehalt von 10,0 %.

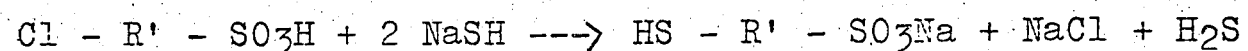
V. Versuche zur Synthese von den Sultonen analogen Schwefelverbindungen

Abschließend sei noch kurz über unsere bisher vergeblichen Versuche berichtet, ausgehend von Chlorsulfochloriden ein Ringsystem

aufzubauen, das an Stelle des cyclisch gebundenen Sauerstoffs der Sultone Schwefel enthält. Eine Verbindung dieser Art, die in formaler Analogie zu den Thiolactonen stehen würde, wäre als inneres Anhydrid einer Mercaptosulfosäure aufzufassen. Dementsprechend wurde zunächst versucht, die Chlorsulfochloride in Mercaptosulfosäuren umzuwandeln; letztere sollten dann durch intramolekulare Wasserabspaltung Ringschluß erleiden:



Zur Herstellung der Mercaptosulfosäuren wurden die Chlorsulfochloride durch längeres Kochen mit Methanol oder durch kurzes Erhitzen mit Wasser in Chlorsulfosäuren übergeführt. (vgl. oben). Diese wurden in methanolischer Lösung mit überschüssigem Natriumsulphydrat (3 Mole pro Mol Chlorsulfosäure) 100 Stunden unter Rückfluß verkocht, wobei sich folgende Reaktion abspielte:



In die methanolische Reaktionsmischung wurde Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und sodann vom ausgeschiedenen Kochsalz filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedunstet; hierbei hinterblieb die Mercaptosulfosäure als viskose Flüssigkeit.

Nachstehend werden die Analysen einer aus 1-Chlorpropansulfochlorid erhaltenen 1-Mercaptopropansulfosäure und einer aus 1-Chlorbutansulfochlorid gewonnenen 1-Mercaptobutansulfosäure wiedergegeben:

a) Analyse von $\text{HS} - (\text{CH}_2)_3 \text{SO}_3\text{H}$

Cl: 0 %	S: 41 %	Säurezahl: 360
ber.	ber.	ber.
Cl: 0,5 %	S: 38 %	Säurezahl: 350
gef.	gef.	gef.

b) Analyse von $\text{HS} - (\text{CH}_2)_4 \text{SO}_3\text{H}$ bzw. $\text{HS} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \underset{\text{SO}_3\text{H}}{\text{SH}} \text{CH}_3$

Cl: 0 %	S: 37,6 %	Säurezahl: 329
ber.	ber.	ber.
Cl: 0,8 %	S: 31 %	Säurezahl: 294
gef.	gef.	gef.

Man erkennt, daß in beiden Fällen keine reine Mercaptosulfosäure erhalten wurde, da die Schwefelwerte hinter der Berechnung zurückbleiben. Andererseits ist der Chlorgehalt des Ausgangsmaterials fast vollständig verschwunden. Diese Tatsache läßt sich nur so erklären, daß neben der Substitution des Chlors durch die SH-Gruppe unter der Wirkung des Schwefelalkalis in geringem Maße auch Abspaltung von Chlorwasserstoff eingetreten ist. Die Reaktionsprodukte stellen also sehr wahrscheinlich Gemische von viel Mercaptosulfosäure und wenig Olefinsulfosäure dar.

War mithin die 1. Stufe der geplanten Synthese schon nicht ganz erreicht worden, so erwies sich ihre 2. Stufe - die intramolekulare Anhydrierung der Mercaptosulfosäuren - als vollkommen undurchführbar. Als nämlich die oben be-

schriebenen Substanzen zum Zwecke der Wasserabspaltung im Vakuum erhitzt wurden, trat unter partieller Zersetzung und Abscheidung von elementarem Schwefel Verharzung zu einer schwarzen Masse ein. Vielleicht erfolgte also anstatt der erwarteten intramolekularen Wasserabspaltung eine intermolekulare Reaktion.

VI. Zusammenfassung

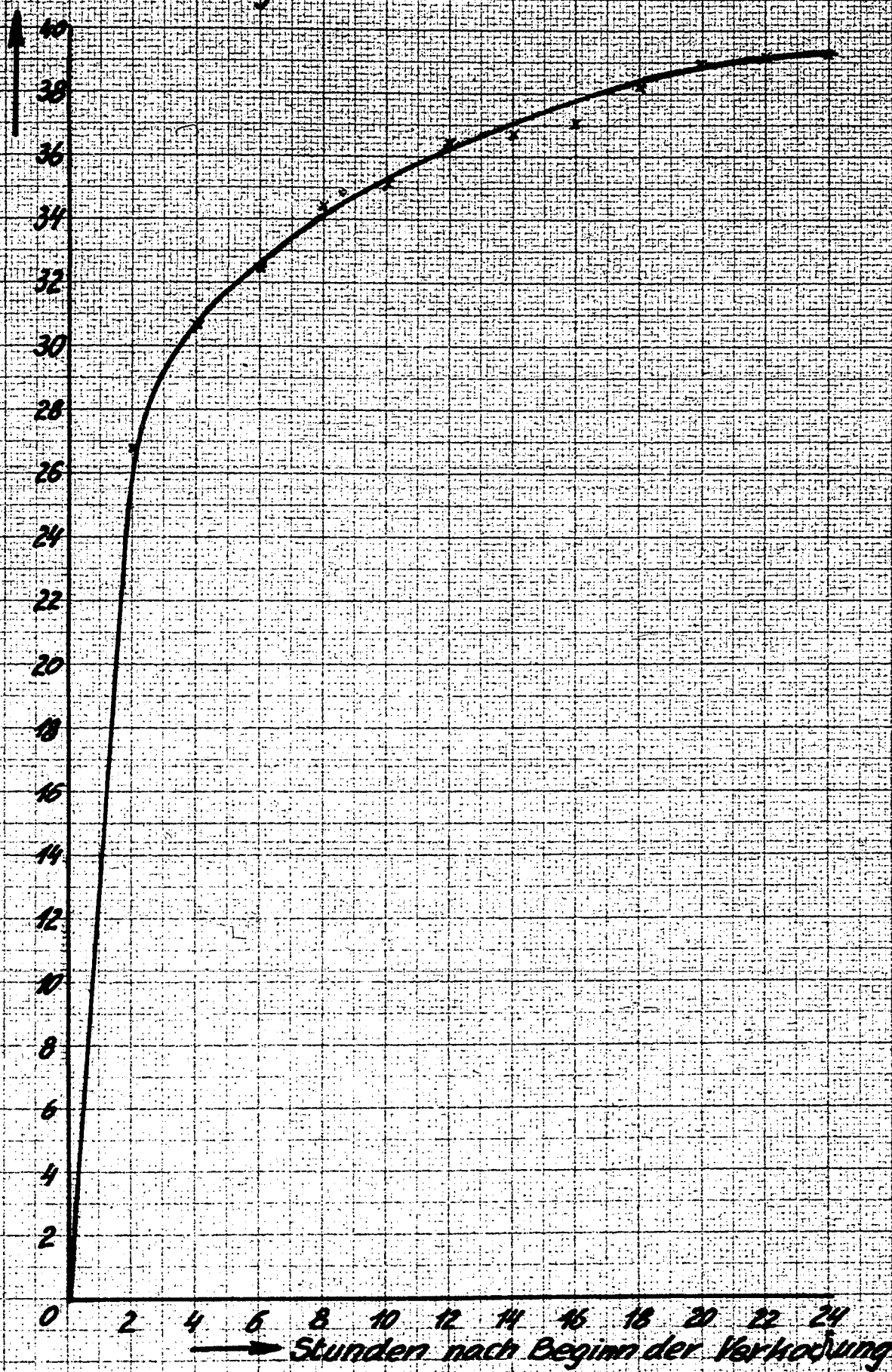
- 1.) Die Sulfochlorierung der niederen Alkylchloride wurde durch Anwendung tiefer Temperatur verbessert.
- 2.) Die Überführung der Chlorsulfochloride in Sultone gelang nach zwei Methoden, von denen sich die eine als im Prinzip identisch mit dem später von Prof. Helberger mitgeteilten Verfahren erwies.
- 3.) Die Herstellung von Sultamen, das sind den Sultonen analoge Stickstoffverbindungen, wird beschrieben.
- 4.) Es gelang nicht, den Sultonen bzw. Sultamen analoge Schwefelverbindungen aufzubauen.

Aminger *Eckoldt*
Am. *Ebeneder*

Verteiler:

- Herren Dir. Dr. v. Staden
 Dir. Dr. Giesen
 Dir. Dr. Herold
 Dr. Spohn
 HBS 3 x
 Dr. Smeykal
 Dr. Asinger
 Dr. Ebeneder
 Dr. Eckoldt

Verbrauch an $\frac{1}{10}$ AgNO₃-Lösung
auf 2 cm³ der Reaktionsmischung



230000432

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro

3045-23 **Vertraulich!**

30/4.02

Msc Org Chemicals
30/4.02

H. M. Friedrich A

Bericht Nr.: 848 I II
Datum: 26.11.1942
Betrieb: Hauptlaboratorium
Versuchsgruppe Me 219

Überschrift: Zur Frage des Einflusses von Sulfochlorierungs-Geschwindigkeit und -Temperatur auf Menge und Qualität der bei der Sulfochlorierung entstehenden Disulfochloride.

Verfasser: Dr. Eckoldt

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro
Me 24

230000433

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B.357/42

Leuna Werke, den 26.11.1942

Dr. Eckoldt

Zur Frage des Einflusses von Sulfochlorierungs-Geschwindigkeit
und -Temperatur auf Menge und Qualität der bei der
Sulfochlorierung entstehenden Disulfochloride

Mu.

Bekanntlich entstehen bei der Sulfochlorierung von Mepasin neben den gewünschten Monosulfochloriden Disulfochloride. Da Disulfonate waschtechnisch und kapillarchemisch schlechter sind als die entsprechenden Monosulfonate gleicher Kettenlänge, wäre es von großem wirtschaftlichen Nutzen, wenn es gelänge, die neben der Monosulfochlorierung stattfindende Disulfochlorierung zurückzudrängen. In neuerer Zeit wurde nun von Wolfen¹⁾ die Behauptung aufgestellt, daß sich dieses Ziel durch Erhöhung der Sulfochlorierungs-Geschwindigkeit und -Temperatur erreichen läßt. Überdies sollten in der Qualität der sich unter verschiedenen Reaktionsbedingungen bildenden Disulfochloride Unterschiede entstehen, indem die nach der neuen Arbeitsweise gewonnenen Produkte bei der Verseifung angeblich in Sulfonate von besserem Waschwert übergingen.

Da in Leuna niemals ein derartiger Effekt beobachtet worden war, ja - im Gegenteil - eine Sulfochlorierung bei höherer Temperatur wegen vermehrt stattfindender Kettenchlorierung vermieden wurde, entschlossen wir uns, einige eigene Versuche in der angedeuteten Richtung anzusetzen.

Schon früher²⁾ wurde die grundlegende Tatsache erkannt, daß die Disulfochlorid-Bildung mit steigendem Sulfochlorierungsgrad zunimmt. Nimmt man die Bestimmung der Disulfochloride durch Ausfällen mit Pentan vor, so gilt, daß die Ausfällbarkeit mit wachsender Kettenlänge sinkt. Zur Schaffung vergleichbarer Verhältnisse war es also erforderlich, daß alle Versuche bis zu einem gleich großen Umsatz gefahren wurden und daß ihnen die gleiche Mepasinfraction zugrunde gelegt wurde.

Die praktische Ausführung der Sulfochlorierungen erfolgte in der in unserem Laboratorium üblichen Weise. Als Reaktionsgefäß diente ein Quarzrohr von 1 m Länge und 80 mm Durchmesser, das mit Gas-einleitungsfritte und Kühlschlange versehen war. Die Belichtung geschah durch eine Quecksilberdampflampe (Heraeus I 700), die in einem Abstand von 35 cm aufgestellt war. Zur Sulfochlorierung gelangte eine Mepasinfraction, die zwischen 240 und 330° siedete.

Da uns der Einfluß von Sulfochlorierungs-Geschwindigkeit und -Temperatur interessierte, wurden 4 Versuche angesetzt, die nach den jeweiligen Versuchsbedingungen folgendermaßen charakterisiert werden können:

- a) 1/2 Mol Cl₂ und SO₂/h, +20°
- b) 1/2 Mol Cl₂ und SO₂/h, +50°
- c) 3 Mol Cl₂ und SO₂/h, +20°
- d) 3 Mol Cl₂ und SO₂/h, +50°

1) Vergl. Patentanmeldung I 73 321 IVd/120

2) Dr. Smeykal, Dr. Asinger, Dr. Spohn, Laborbericht Nr. 121 vom 13.12.1939. Vergl. auch: T.H.K.-Referat Dr. Asinger, Dr. Ebeneder März 1941: Der Einfluß des Sulfochlorierungsgrades auf die kapillarchemischen und waschtechnischen Eigenschaften der Mepasinsulfonate.

Alle 4 Versuche wurden bis zur Mersol-D-Stufe gefahren, d.h. bis zu einem Gehalt von etwa 11,7 % hydrolysierbarem Chlor, entsprechend einem etwa 75 %igen Umsatz. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tafel zusammengefaßt.

Vers.- Nr.	Sulfochl.- Geschw.	Temp.	% hydrolysierb. Chlor	% Gesamt- Chlor	% Pentanunlösliches bei +20° bei -20°	
1	1/2 Mol/h	+20°	11,65	12,91	16,7	27,3
2	1/2 Mol/h	+50°	11,66	14,16	15,9	27,9
3	3 Mol/h	+20°	11,75	14,77	19,0	28,7
4	3 Mol/h	+50°	11,73	17,49	23,0	34,2

Man erkennt, daß bei den ersten beiden Versuchen praktisch gleich viel Pentanunlösliches (= Disulfochloride) entstanden ist. Bei dem 3. Versuch liegt der Betrag der bei +20° mit Pentan ausfällbaren Disulfochloride merklich über den Vergleichswerten, während die Summe des Pentanunlöslichen (bei -20°) nur wenig größer ist. Der 4. Versuch schließlich führte zur Bildung von deutlich mehr Disulfochloriden, was sich besonders in dem bei -20° fällbaren Gesamtbetrag äußert.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse entstehen also bei höherer Sulfochlorierungs-Geschwindigkeit und -Temperatur nicht weniger Disulfochloride als bisher, sondern mehr.

Betrachtet man die Höhe der Gesamtchlorwerte bei den 4 Versuchen, so fällt ein weiterer Nachteil der neuen Sulfochlorierungsweise ins Auge: Es tritt hier - ganz im Einklang mit früheren Beobachtungen von Leuna - eine beträchtlich gesteigerte Kettenchlorierung ein.

Wie weit der Einfluß einer höheren Sulfochlorierungs-Geschwindigkeit und -Temperatur auf die Menge der entstehenden Disulfochloride untersucht, so galt es noch nachzuprüfen, ob in den Eigenschaften der nach neuer und alter Art erhältlichen Disulfonate Unterschiede bestehen. Zu diesem Zweck wurden die aus Versuch 1 (kleine Sulfochlorierungs-Geschwindigkeit, +20°) und 4 (große Sulfochlorierungs-Geschwindigkeit, +50°) gewonnenen Rohsulfochloride mit der 10-fachen Menge Pentan bei +20° und -20° fraktioniert gefällt und die so erhaltenen 4 Disulfochloride mit Natronlauge verseift. Die Sulfonate wurden dann von Herrn Dr. Richter auf ihr Wasch- und Netzvermögen untersucht.

Was das Waschvermögen anbetrifft, so ergaben zahlreiche Versuche, die mit angeschnittenem Messelgewebe in destilliertem Wasser mit und ohne Sodazusatz sowie in enthärtetem Brunnenwasser durchgeführt wurden, daß alle untersuchten Proben praktisch gleichwertig waren. Anders lagen die Verhältnisse bei dem Netzvermögen. Hier zeigten sich Unterschiede, in dem einerseits die aus Versuch 4 stammenden Disulfonate bessere Werte aufwiesen als die Vergleichsprodukte aus Versuch 1 und andererseits die durch Pentanfällung bei +20° gewonnenen Proben schlechter netzten als die durch Pentanfällung bei -20° erhaltenen. In einzelnen ergaben sich folgende Zahlen:

- 1.) Langsame Sulfochlorierung bei +20°
 - a) Disulfonat aus den bei +20° mit Pentan gefällten Disulfochloriden 2,1 g/l
 - b) Disulfonat aus den bei -20° mit Pentan gefällten Disulfochloriden 3,3 g/l
- 2.) Schnelle Sulfochlorierung bei +50°
 - a) Disulfonat aus den bei +20° mit Pentan gefällten Disulfochloriden 3,1 g/l
 - b) Disulfonat aus den bei -20° mit Pentan gefällten Disulfochloriden 4,1 g/l

Von noch größerem Interesse als die Eigenschaften der durch Pentan fällbaren Disulfochloride war die Qualität der ursprünglichen Rohsulfochloride bzw. der sich von diesen ableitender Sulfonate. Herr Dr. Richter nahm daher auch eine Ausprüfung der durch direkte Verseifung von Versuch 1 und 4 entstandenen Sulfonate vor. Dabei zeigte sich im Waschvermögen eine geringe Überlegenheit des ersteren Produkts, was infolge seines kleineren Disulfonatgehaltes vorauszusehen war. Die Netzwerte waren praktisch gleich (0,71 bzw. 0,74 g/l).

Die oben mitgeteilten Versuchsergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Rasche Sulfochlorierung bei +50° (Wolfener Arbeitsweise) führte zu höherer Disulfochlorid-Bildung und Kettenchlorierung wie langsame Sulfochlorierung bei +20°. Im ersteren Falle erhielt man ein Sulfonat von etwas schlechterem Wasch- und etwa gleichem Netzvermögen. Die Waschwirkung der durch Pentanfällung gewonnenen Disulfonate war praktisch gleich während ihr Netzvermögen wahrscheinlich zugunsten der ersteren Sulfochlorierungsart bessere Werte aufwies.

§ Herrn Dir. Dr. Giesen
 " Dir. Dr. Merold
 " Dr. Spohn
 EBS 3 x
 " Dr. Asinger
 " Dr. Richter
 " Dr. Eckoldt

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr.

295

240000437

Neu Organisch Chemisch
30/4.02

11/15/74

Dr. Asinger

Über die Konstitution der
Mepasinsulfonate

2045/104

30/4.02

240000438

Versuchslaboratorium
B. 1410

Leuna Werke, den 29.10.1941

Dr. Asinger

Über die Konstitution der Mepasinsulfonate

Wa.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>I. Allgemeiner Teil</u>	
Einleitung	2
Die Haßsche Regel	3
Übertragung der Haßschen Regel auf die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe	3
Verteilung des Substituenten bei der Chlorierung und Sulfochlorierung auf die einzelnen C-Atome	3 u. 4
Die Durchführung der Konstitutionsaufklärung	4
1. Die Produkte der Sulfochlorierung	4
2. die Produkte der direkten Chlorierung	6
<u>II. Praktischer Teil</u>	6
<u>n-Dodekan</u>	
A.) <u>Sulfochlorierungsprodukte von n-Dodekan</u>	6
1. Desulfierung der Monosulfochloride und Dechlorierung der Monochloride	6 u. 7
2. Kalischmelze des Dodekansulfonates	8
B.) <u>Chlorierungsprodukte von n-Dodekan</u>	9
<u>n-Hexadekan</u>	
A.) <u>Sulfochlorierungsprodukte von n-Hexadekan</u>	10
Alkalischmelze des Cetansulfonates	11
B.) <u>Chlorierungsprodukte von n-Hexadekan</u>	12
<u>III. Zusammenfassung</u>	12

Nachdem die Verhältnisse bei der Sulfochlorierung der unter normalen Bedingungen gasförmigen Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Äthan, Propan, n- und i-Butan untersucht, und die Konstitution der Mono- bzw. Disulfochlorierungsprodukte, sowie das Verhältnis in dem die einzelnen Isomeren zueinander gebildet werden, exakt festgestellt worden war¹⁾, richteten wir unser Augenmerk auf die Konstitution der Sulfochlorierungsprodukte der im kapillarwirksamen Bereich liegenden, höhermolekularen Kohlenwasserstoffe.

In erster Linie sollten 2 Typen von geradkettigen Kohlenwasserstoffen herangezogen werden, nämlich das Dodekan und das Hexadekan.

Dabei sollte festgestellt werden, wie die Verteilung der Sulfochloridfunktion bei den Monosulfochloriden über die einzelnen Kohlenstoffatome vor sich geht, d.h. in welchem prozentualen Verhältnis z.B. die einzelnen möglichen sechs isomeren Monosulfochloride des Dodekans zueinander gebildet werden.

Besonders vom kapillarchemischen Standpunkt aus, im Hinblick auf die Mepasinsulfonate, war es wichtig zu erfahren, ob sich der größte Teil der Sulfochloridgruppen gegen das Ende des Moleküls orientiert, oder ob nicht doch eine gleichmäßige Verteilung über den ganzen Molekülbereich stattfindet, also was die Methylgruppen anbelangt, weder Substitutionsbegünstigungen noch Substitutionshemmungen an irgend einer Stelle der Molekel auftreten.

Da die bei der Sulfochlorierung von Paraffinkohlenwasserstoffen, z.B. Mepasin, entstehenden aliphatischen Sulfonsäurechloride beim Verseifen mit Alkalien Sulfonate liefern, die nicht nur ausgezeichnete kapillarchemische Eigenschaften aufweisen, sondern auch in der Weißwäsche (Baumwollwäsche) sehr beachtliche Wirkung zeigen²⁾, bestand zu Beginn der Arbeiten auf dem Sulfochlorierungsgebiet (1937) die Ansicht, daß während des Sulfochlorierungsprozesses die Sulfonsäurechloridgruppen vorzugsweise gegen das Ende des Moleküls hin eintreten.

Die bis dahin auf dem Gebiet der Alkylsulfate (Alkoholsulfate) herrschenden Vorstellungen gingen ja dahin, demjenigen Alkylsulfat die besten Wascheigenschaften zuzuerkennen, welches seine lyophile Gruppe am Ende des Moleküls trägt (Sulfate der normalen, primären Alkohole).

Bei der vergleichenden kapillarchemischen und waschtechnischen Prüfung eines durch Sulfochlorierung von Cetan erhaltenen Sulfonates mit eindeutigem endständigem Cetansulfonat (1), welches auf synthetischem Wege hergestellt wurde, konnte aber die überraschende Feststellung gemacht werden³⁾, daß das Sulfonat mit endständiger lyophiler Gruppe, dem durch Sulfochlorierung von Cetan erhaltenen Sulfonatgemisch, in der Netz-, Schaum- und Weißwaschwirkung offensichtlich, in der Wollwaschwirkung ganz beträchtlich unterlegen war.

¹⁾ Vergl. die Laborberichte Nr. 125, 134 u. 140, Versuchslabor. Mai 1940, Januar 1941 und September 1941

²⁾ Vergl. Laborbericht Nr. 133, Versuchslabor. Januar 1941, Dr. Asinger, Dr. Eckhardt, Dr. Ebeneder

³⁾ Vergl. Laborbericht Nr. 133, Versuchslabor v. Januar 1941, Dr. Asinger, Dr. Eckhardt, Dr. Ebeneder. Kapillarchemische Untersuchungen von 8 vom Hexadekan sich ableitenden Sulfonaten bzw. Alkylsulfaten.

Dadurch war erstmals festgestellt worden, daß es gar nicht erstrebenswert ist, bei der Sulfochlorierung die Sulfochloridgruppe, wenn die Möglichkeit dazu bestünde, in das Ende der Kohlenwasserstoffkette einzufügen.

Durch die zum Abschluß gebrachten Arbeiten zur Konstitutionsermittlung der bei der Sulfochlorierung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen entstehenden Mono- und Disulfochloride konnte festgestellt werden, daß die Substitutionsverhältnisse bei der Monosulfochlorierung mit denen der direkten Chlorierung völlig identisch sind. Die Haßsche Regel⁴⁾, welche besagt, daß, wenn das primäre Wasserstoffatom mit der Geschwindigkeit 1 reagiert, dann das sekundäre 3,25 und das tertiäre 4,43 mal häufiger substituiert werden, wurde also auf anderem Wege, von der Seite der Sulfochlorierung her, bestätigt.

Eine Ausnahme macht lediglich das tertiäre Wasserstoffatom, welches bei der Sulfochlorierung aus sterischen Gründen überhaupt nicht reagiert, obwohl es bei der Chlorierung glatt substituiert wird.

Während beim Propan noch 50 % Propan-~~2~~-sulfochlorid gebildet werden, entsteht beim n-Butan nur mehr 33 % und beim n-Pentan 23,5 % endständiges Sulfochlorid. Je länger die Kohlenwasserstoffkette also ist, je mehr Methylengruppen vorhanden sind, umso geringer wird der Prozentsatz der endständigen Sulfochloride im Gegensatz zu den innenständigen, sekundär substituierten, werden.

Unter Zugrundelegung der Annahme, daß die Haßsche Regel auch auf die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe anwendbar ist, (sie wurde exakt nur bis zum n- bzw. i-Pentan geprüft, da die verschiedenen isomeren Hexylchloride nicht mehr durch rektifizierende Destillation von einander getrennt werden können⁴⁾) wären beim n-Dodekan bei der Sulfochlorierung oder Chlorierung nur mehr 8,5 Mol%, beim n-Hexadekan nur mehr 6,2 Mol% endständige Sulfochloride bzw. Chloride vorhanden.

Was nun die Verteilung der restlichen Mol% an Sulfogruppen anlangt, so müßte diese gleichmäßig über den ganzen Molekülbereich statthaben, da immer je 2 Methylengruppen einander gleichwertig sind.

Während beim Dodekan 8,5 Mol% der Sulfogruppen am Ende des Moleküls ihren Sitz haben, müßten je 18,3 Mol% am Kohlenstoffatom 2, 3, 4, 5 und 6 gebunden sein.

Beim Cetan würden dann 6,2 Mol% der Sulfochloridgruppen endständig sein und je 13,4 Mol% am Kohlenstoffatom 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 ihren Sitz haben.

Diese Substitutionsregelmäßigkeiten müßten bei der Chlorierung und Sulfochlorierung die gleichen sein.

Beide Verhältnisse konnten in vorliegender Arbeit geklärt und damit ein weiterer Beitrag zum Substitutionsproblem der höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffe gegeben werden.

Die Resultate beziehen sich nur auf die Monosubstitution.

⁴⁾ Eingehende Erläuterungen hierzu finden sich im Laborbericht Nr. 134, Versuchslabor vom Januar 1941, Dr. Asinger, Dr. Ebeneder, Dr. Böck

Sowohl bei der direkten Chlorierung, als auch bei der Sulfochlorierung entstehen äquimolare Gemische aus allen theoretisch möglichen isomeren Monochloriden bzw. Monosulfochloriden, das heißt, der Substituent verteilt sich gleichmäßig über sämtliche Methylengruppen, wie es die Haßsche Regel bei der Übertragung auf die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe verlangt.

Die Substitution in der endständigen Methylgruppe ist prozentual geringer als in der Methylengruppe, also die Reaktionshäufigkeit des primären Wasserstoffatoms herabgesetzt. Ob das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von primärem zu sekundärem Wasserstoffatom wieder 1:3,25 beträgt, läßt sich nicht genau angeben und ist auch für das Gesamtergebnis ohne Belang⁵⁾. Andererseits darf man wohl annehmen, daß dieses Verhältnis auch bei den höhermolekularen Kohlenwasserstoffen dasselbe ist, da ja alle anderen Bedingungen gleich sind. Diese Befunde wurden sowohl am Beispiel des Dodekans, als auch des Hexadekans experimentell erarbeitet.

Die dabei eingeschlagenen Wege sind im folgenden schematisch aufgezeigt.

I. Die Produkte der Sulfochlorierung

- a.) Halbsulfochlorierung $= 2RH + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + RH + HCl$
- b.) Entfernung des Neutralöls durch Extraktion mit flüssigem SO_2 od. mit Wasserdampf im Vakuum.
- c.) Entfernung des Disulfochloridanteiles mit Hilfe von flüssigem SO_2 , oder Pentan bei -35° .
- d.) Desulfierung des Monosulfochloridgemisches zum Gemisch der Alkylchloride $RSO_2Cl \longrightarrow RCl + SO_2$ ⁶⁾.
- e.) Dechlorierung des Alkylchloridgemisches, ohne daß Wanderung der Doppelbindung eintritt mit Hilfe der Silberstearatmethode.
- f.) Ozonisierung des Olefingemisches und quantitative oxydative Aufspaltung der Ozonide zu Säuren.
- g.) Trennung des Säuregemisches durch rektifizierende Destillation im Vakuum.
- h.) Zusammenfassung der Säurebruchstücke.

Eine zweite Möglichkeit besteht bei den Sulfochlorierungsprodukten darin, daß man das Monosulfochloridgemisch aus c.) verseift und die Sulfonate durch eine Ätzalkalischmelze in das Olefingemisch überführt, da, wie erst kürzlich festgestellt werden konnte, dabei keine merkbare Verschiebung der Doppelbindung eintritt. Das Olefingemisch wird wie unter f.) weiterbehandelt.

⁵⁾ Der Grund hierfür wird später ausführlicher erwähnt und besteht darin, daß es durch Destillation nicht möglich ist, die für diese Feststellung notwendige Bestimmung der höchstmolekularen Fettsäure durchzuführen.

Ganz exakte Aufklärung könnte eine Reihe von Ameisensäurebestimmungen nach der oxydativen Zersetzung der Ozonide bringen, die aus den durch Dechlorierung nach der Silberstearatmethode erhaltenen Olefine gewonnen wurden. Aus Mangel an Arbeitskräften wurde zur Zeit auf solche Bestimmungen jedoch verzichtet.

⁶⁾ Vergl. THK-Referat Merseburg Nr. 2, v. Februar 1941, Dr. Asinger, Dr. Schmidt Dr. Striegler

- Zu I c.) Die Entfernung des Disulfochloridanteils kann außer durch die Pentanmethode⁷⁾ auch so durchgeführt werden, daß man das Halbsulfochlorid mit viel Pentan verdünnt und hernach mit flüssigem SO₂ behandelt, wobei die Disulfochloride, die sich bevorzugt im flüssigen SO₂ lösen, abgetrennt werden. Diese Maßnahme wird wiederholt, bis der SO₂-Auszug die Analyse des reinen Monosulfochlorides zeigt. Eine Selektivität des Schwefeldioxyds gegenüber den verschiedenen isomeren Monosulfochloriden besteht nicht.
- Zu I e.) Für die Dechlorierung der Alkylchloride, ohne Wanderung der Doppelbindung, mußte erst eine Methode ausgearbeitet werden⁸⁾. Diese besteht in der Umsetzung der Chloride mit Silberstearat in einem Lösungsmittel bei 200°, wobei der Stearinsäureester des dem Alkylchlorid zugehörigen Alkohols entsteht, der bei der Destillation unter schwach vermindertem Druck in Stearinsäure und Olefin zerfällt. Hierbei tritt keine Verschiebung der Doppelbindung ein.
- Zu I f.) Die Ozonisierung der Olefine verläuft glatt. Hingegen bestand bis jetzt keine Methode der quantitativen oxydativen Aufspaltung der Ozonide zu Carbonsäuren. Es mußte erst ein Verfahren hierzu entwickelt werden. Dieses besteht darin, daß man das Ozonid in eine alkalische Suspension von Silberoxyd bei 90° eintropfen läßt, wobei quantitative Bildung von Säuren eintritt⁹⁾.
- Zu I g.) Die Destillation des Säuregemisches kann nicht so durchgeführt werden, daß einheitliche Individuen erhalten werden, vielmehr finden sich bei Abnahme von 10° Fraktionen fast immer Gemische zweier Säuren vor, deren Mischungsverhältnis durch die Mischungsregel errechnet wurde. Da bei jeder Destillation ein Rückstand hinterbleibt, dieser aber im vorliegenden Falle der jeweils möglichen höchstmolekularen Carbonsäure (beim Dodekan Undekansäure, beim Cetan Pentadekansäure) entspricht, so läßt sich das letzte Bruchstück nicht mehr exakt bestimmen, da der Rückstand ja nicht aus den reinen Säuren, sondern auch aus gewissen Mengen verharzter Körper besteht⁵⁾. Dieser Rückstand wurde, wenn nicht näher angegeben, einheitlich als reine Säure gerechnet.
- Zu I h.) Die nach der Mischungsregel errechneten Säuremengen wurden nach C-Zahlen zusammengefaßt und die jeweils erhaltene Menge in g durch das Molekulargewicht der betreffenden Säure dividiert. Dabei ergab sich praktisch immer der gleiche Quotient, was beweist, daß die Säuren in äquimolarem Verhältnis bei der Aufspaltung der Olefine gebildet wurden. Daraus geht hervor, daß auch die Olefine und letzten Endes die Chloride oder Sulfochloride in äquimolarem Verhältnis vorhanden waren.

7) vergl. Laborbericht Nr. 138; Versuchslabor. September 1941, Dr. Asinger, Dr. Naggatz

8) vergl. Laborbericht Nr. 142, Versuchslabor. November 1941, Dr. Asinger

9) vergl. Laborbericht Nr. 139, Versuchslabor. Oktober 1941, Dr. Asinger

II. Die Produkte der direkten Chlorierung

- a.) Halbchlorierung (50 %iger Umsatz)
- b.) Rektifizierende Destillation zur Reinerstellung des Monosulfochlorides.
- c.) Dechlorierung des Monochlorides, ohne daß Wanderung der Doppelbindung eintritt.
- d.) Aufarbeitung des Olefingemisches wie vorher.

Praktischer Teil

n-Dodekan

A.) Sulfochlorierungsprodukte von n-Dodekan

1.) Desulfierung der Monosulfochloride und Dechlorierung der Dodecylchloride

8 l reines Dodekan¹⁰⁾ wurden während etwa 2 Stunden mit je 200 g Chlor und 200 g Schwefeldioxyd pro Stunde unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht begast. (Drittelsulfochlorierung)

Das Dodekandrittelsulfochlorid wurde unter Rühren bei -20° mit der doppelten Menge Pentan und der gleichen Menge flüssigem Schwefeldioxyd versetzt⁺

Nach erfolgter Schichtentrennung (die untere Schicht enthielt praktisch die ganzen bei der Drittelsulfochlorierung entstandenen Disulfochloride) wurde die obere Pentanlösung der Monosulfochloride nochmals mit dem gleichen Volumen Schwefeldioxyd versetzt als vorher. Die zweite untere Schicht war disulfochloridfrei. Die obere Schicht wurde vom Schwefeldioxyd und Pentan befreit und das Dodekan durch Destillation mit Wasserdampf im Vakuum entfernt.

Als Rückstand verblieb reines Dodekanmonosulfochloridgemisch mit folgenden Analysenzahlen.

gef. hydr. Chlor	= 13,4 %	berechnet 13,6 %
" Gesamtchlor	= 14,2 %	
Kettenchlor daher	= 0,8 %	
Neutralöl nach Fahrion	= 2,2 %	

Eine Probe dieses Produktes wurde mit der zehnfachen Menge Pentan versetzt und auf -35° abgekühlt. Es wurde keine Fällung von Disulfochloriden beobachtet.

1000 g des Dodekanmonosulfochloridgemisches wurden mit 2000 ccm ^{Xylol} versetzt und 16 h unter Rückfluß gekocht. Die Temperatur betrug 144°.

¹⁰⁾ Über die Herstellung reinen Dodekans. Vergl. Laborbericht 138, Versuchslabor, September 1941, Dr. Asinger, Dr. Naggatz.

⁺ Die SO₂-Extraktion, die Trennung der Mono- von den Disulfochloriden und die Desulfierungsreaktion wurden von Herrn Dr. Schmidt bearbeitet.

Nach dem Abdestillieren des Xylols hinterblieben 610 g Substanz, d.s. 71% der Theorie. Das Xylol wurde daher über eine Kolonne destilliert. Man erhält noch 183 g Produkt. Zusammen wurden daher 793 g Alkylchloridgemisch erhalten, das sind 94 % der Theorie.

Analyse: Gesamtchlor gef.	= 16,2 %	Theorie	17,2 %
hydr. Chlor "	= 0,87 %	"	0,00 %
Jodzahl "	= 7,5	"	0,00 %
spez.Gew./ _{20°}	= 0,8841		

Das rohe Desulfierungsprodukt wurde einer rektifizierenden Destillation mit einer 3 teiligen Widmerkolonne unterworfen.

Bei 15 mm wurden erhalten

bei 34-80°	1,6 %	des Einsatzproduktes
" 80-110°	10,0 %	des Einsatzproduktes
" 110-128°	87 %	" "

Die von 110-128° siedende Fraktion wurde für sich nochmals rektifiziert und bei 15 mm 85 % einer von 125-128° siedenden Fraktion erhalten, die nach der Reinigung von geringen Mengen ungesättigten Verbindungen mit Phosphorperoxyd-Schwefelsäure folgende Analysenzahlen aufwies.

Jodzahl	= 0,9
d. _{20°}	= 0,860
Chlor	= 17,35 %

200 g des Dodecylchloridgemisches wurden mit 200 ccm Oktadekan versetzt und bei 120° wurden in dieses Gemisch unter Rühren 400 g Silberstearat eingetragen. Nachdem 15 h bei 200° gerührt worden war, wurde das Reaktionsgemisch mit Benzol verdünnt und 50 ccm Schwefelsäure 1:2 zugefügt. Die klare Benzollösung wurde abgossen und der Rückstand mehreremale mit Benzol ausgewaschen bis dieses keinen Rückstand beim Verdampfen hinterließ. Das Benzol wurde über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Luftbad erhitzt, bis das Oktadekan zu destillieren begann. Bei dieser Temperatur zersetzt sich bereits der größte Teil des Stearinsäuredodecylestergemisches. Zum Schluß wurde bei 600 mm Druck solange destilliert, bis Stearinsäure überging, welche gleich im Kühler erstarrt.

Das Destillat wurde mit einer 3 teiligen Widmerkolonne rektifiziert. Bei 15 mm wurden bei 95-98° 142 g Dodecylengemisch erhalten, d.s. 85 % der Theorie. Jodzahl = 150.

100 g des obigen Dodecylens wurden in 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0° ozonisiert (Ozongehalt 7 g/l). Nach etwa 4 Stunden war die Ozonisation beendet. Nach dem Abgasen von Tetrachlorkohlenstoff wurden 130 g Ozonid erhalten. Theorie 129 g.

Das Ozonid wurde innerhalb einer Stunde in eine Suspension von 280 g Silberoxyd in 500 ccm 10 %iger Natronlauge bei 90° unter Rühren eintropfen gelassen und hernach noch 3 Stunden gerührt. Hierauf wurden 400 ccm konz. Salpetersäure hinzugefügt und dadurch alles Silber, bzw. noch vorhandenes Silberoxyd in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen wurde die Fettsäureschicht abgetrennt, das Sauerwasser mit Pentan mehreremale ausgeschüttelt und die Pentanlösungen vereinigt. Die Fettsäureschicht wurde ebenfalls mit den Pentanlösungen vereinigt und die gesamte Lösung mit alkoholischer Natronlauge

neutralisiert (Phenolphthalein). Nach Zusatz von soviel Wasser, daß der Alkohol etwa 50 %ig wurde, trat Schichtentrennung ein. In der Pentanschicht, wo sich die nichtsauren Bestandteile befinden, waren 2,8 g enthalten. Aus der alkoholischen Seifenlösung wurden nach dem Abdampfen des Alkohols und Ansäuern mit Pentan die wasserunlöslichen Fettsäuren ausgezogen. Es wurden 87 g Fettsäuren mit der Säurezahl 370 erhalten.

290 g dieser Säuren wurden bei 13 mm mit einer 35 cm langen Raschigkolonne destilliert. Siedebeginn 67°.

Fraktion	Gewicht	Säurezahl	nach der Mischungsregel berechnet	insgesamt	Ausbeute in g Molekulargew. der Säure
67- 80°	10,6 g	519	5,15 g C5+5,45 g C6	38,15 g C6	33,0
80- 90°	20,5 g	500	5,20 g C5+15,3 g C6	43,9 g C7	33,8
90-110°	22,0	472	17,4 g C6+4,6 g C7	49,7 g C8	34,4
110-120°	30,5	430	30,5 g C7	51,5 g C9	32,6
120-130°	33,5	400	8,8 g C7+24,7 g C8	55,3 g C10	32,2
130-140	54,3	370	25,0 g C8+29,3 g C9	30,0 g C11	16,1
140-150°	36,5	343	22,2 g C9+14,3 g C10		
150-160°	54,1	320	41,0 g C10+13,1 g C11		
Rückstand	25,0	203	davon nach Säurezahl 16,9 g als C11 gerechnet, der Rest als Harz ohne S.Z.		

Das Ergebnis der Destillation zeigt eindeutig, daß es sich bei dem vorliegenden Säuregemisch um ein äquimolares Gemenge von Fettsäuren handelt, daß also auch die Olefine, bezw. die Chloride und letzten Endes die Sulfochloride das gleiche äquivalente Gemisch gebildet haben.

2.) Kalischmelze von Dodekansulfonat

300 g Dodekanmonosulfochlorid von oben wurden verseift und das Sulfonat nach dem Trocknen in einem Kupferkolben mit 400 g Ätznatron und 400 g Ätzkali im Luftbad bei 15 mm Druck verschmolzen. Das Destillat wurde einer rektifizierenden Destillation unterworfen. Es wurden 170 g Dodecylen vom Siedepunkt 96-99° bei 15 mm erhalten. $d_{20} = 0,762$. Jodzahl 147.

100 g dieses Olefingemisches wurden ozonisiert und wie üblich mit Silberoxyd oxydativ zu Säuren aufgespalten.

Es wurden 79,6 g Fettsäuren mit der Säurezahl 388 erhalten.

64 g dieses Säuregemisches wurden einer rektifizierenden Destillation bei 6 mm mit einer 35 cm langen Raschigkolonne unterworfen. Siedebeginn 67°.

Fraktion	Gewicht	Säurezahl	nach der Mischungsregel berechnet	insgesamt	Ausbeute g Molekular- gew. d. Säure
67- 85°	3,7 g	515	1,8 g C5+1,9 g C6	7,98 g C6	69,0
85-100°	6,8 g	488	0,72 g C5+6,08 g C6	9,00 g C7	69,0
100-110°	8,4 g	427	7,6 g C7+0,8 g C8	10,1 g C8	70,0
110-120°	4,9 g	401	1,4 g C7+3,5 g C8	11,45 g C9	72,0
120-130°	12,7 g	370	5,8 g C8+6,9 g C9	12,30 g C10	71,5
130-140°	12,7 g	336	4,55 g C9+8,15 g C10	6,25 g C11	34,0
140-150°	10,4	311	4,15 g C10+6,25 g C11		
Rückstand	2,0				

Auch durch die Alkalischemelze der Sulfonate und Überführung der Olefine in Säuren kommt man zu dem gleichen Ergebnis wie früher, nämlich, daß ein äquimolares Gemisch von Sulfonaten vorgelegen hat, bei denen die am Ende des Moleküls sitzende Gruppe in einem geringeren Ausmaße vertreten ist, als die am sekundären Kohlenstoff gebundene.

B.) Chlorierungsprodukt von n-Dodekan

n-Dodekan wurde unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht einer Halbchlorierung unterworfen und das Reaktionsprodukt im Vakuum mit einer 75 cm langen Raschigkolonne bei 15 mm rektifizierend destilliert.

Kp 15 mm 128 - 130° Chlorgehalt 16,95 % Theorie 17,2 %

Das Gemisch der isomeren Monochlordodekane wurde nach Raffination mit Phosphor-pentoxydschwefelsäure mit Hilfe der Silberstearatmethode dechloriert und die isomeren Dodecylene wie früher in die Carbonsäuren aufgespalten.

56,7 g Säuregemisch mit der Säurezahl 390 kamen zur Destillation. Durchführung wie üblich. Druck 5 mm Siedebeginn 75°.

Fraktion	Gewicht g	Säurezahl	nach der Mischungsregel berechnet	insgesamt	Ausbeute g Molekular- gew. d. Säure
75- 85°	1,7	564			
85- 95°	3,75	520	2,1 g C5+1,65 g C6	7,41 g C6	63,5
95-105°	5,80	466	3,9 g C6+1,90 g C7	8,05 g C7	62,0
105-115°	6,90	445	1,86 g C6+5,04 g C7	9,06 g C8	63,0
115-125°	6,65	396	1,11 g C7+5,54 g C8	10,14 g C9	63,0
125-135°	8,20	369	3,52 g C8+4,68 g C9	10,47 g C10	61,0
135-145°	13,90	337	5,46 g C9+8,44 g C10	4,37 g C11	23,0
145-147°	3,90	314	2,03 g C10+1,87 g C11		
Rückstand	2,5		als C11 gerechnet		

Aus diesem Destillationsergebnis geht eindeutig hervor, daß auch bei der direkten Chlorierung von Dodekan ein äquimolares Gemisch aller theoretisch möglichen Isomeren entsteht unter denen das primäre Chlorid, infolge der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit des primären Wasserstoffatoms, den geringsten Prozentsatz ausmacht.

n-Hexadekan

A.) Sulfochlorierungsprodukte von n-Hexadekan

Das Cetan wurde durch katalytische Reduktion von n-Cetylalkohol mit Wasserstoff über Kontakt 118 bei 200 Atm. u. 320° gewonnen und durch rektifizierende Destillation mit Hilfe einer Widmerkolonne gereinigt.

Die Hauptfraktion sott bei 3 mm bei 125-126°. Eine kleine Probe davon sott bei 765 mm 289-290°. $d_{20} = 0,7718$.

10 l dieses Hexadekans wurden, genau so wie beim Dodekan beschrieben wurde, der Drittelsulfochlorierung unterworfen und dieses Produkt durch 8 malige Extraktion mit flüssigem Schwefeldioxyd praktisch erschöpfend extrahiert. Dabei wurden die ersten 2 Extrakte, da diese sämtliche Disulfochloride enthielten, abgetrennt. Der kleine im Raffinat noch immer anwesende Teil von Monosulfochloriden wurde dann der Verseifung unterworfen und das Sulfonat der Ätzalkalischmelze unterworfen. Der Hauptteil der Monosulfochloride wurde, wie beim Dodekan beschrieben wurde, der Desulfierung unterworfen. Das Desulfierungsprodukt wurde durch rektifizierende Destillation und anschließende Behandlung mit Phosphorpentoxyd - Schwefelsäure gereinigt. Es sott bei 2,5 mm bei 145-150° und enthielt 13,7 % Gesamtchlor, Theorie 13,65 %.

Die Dechlorierung wurde nach der Silberstearatmethode durchgeführt, mit Undekan als Lösungsmittel¹¹⁾. Das Gemisch der Cetylene sott bei 15 mm bei 154-157°. $d_{20} = 0,772$. Jodzahl 110 statt 113.

100 g dieses Cetylgemisches wurden wie üblich ozonisiert und zu Säuren aufgespalten.

76 g des Säuregemisches von der Säurezahl 324 wurden bei 2 mm mit Hilfe einer kleinen Raschigkolonne rektifizierend destilliert. Siedebeginn 70°.

Fraktion	Gewicht	Säurezahl	nach der Mischungsregel berechnet	insgesamt	Ausbeute in g Molekulargew. der Säure
70- 80°	2,5 g	515	1,22 g C ₅ + 1,28 g C ₆	4,66 g C ₆	40,2
80- 90°	4,0 g	475	3,38 g C ₆ + 0,62 g C ₇	5,81 g C ₇	44,0
90-100°	4,65 g	427	4,20 g C ₇ + 0,45 g C ₈	6,40 g C ₈	44,5
100-110°	3,30 g	403	0,99 g C ₇ + 2,30 g C ₈	6,98 g C ₉	44,0
110-120°	4,25 g	384	3,64 g C ₈ + 0,61 g C ₉	7,35 g C ₁₀	42,5
120-130°	7,20 g	350	6,17 g C ₉ + 1,03 g C ₁₀	7,62 g C ₁₁	41,0
130-140°	5,60 g	327	0,20 g C ₉ + 5,40 g C ₁₀	8,94 g C ₁₂	44,5
140-150°	7,70 g	304	0,92 g C ₁₀ + 6,78 g C ₁₁	9,69 g C ₁₃	45,0
150-160°	8,80 g	282	0,84 g C ₁₁ + 7,96 g C ₁₂	10,13 g C ₁₄	44,5
160-170°	8,80 g	264	0,98 g C ₁₂ + 7,82 g C ₁₃	4,5 g C ₁₅	18,5
170-178°	12,00 g	248,5	1,87 g C ₁₃ + 10,13 g C ₁₄		
Rückstand	4,5 g		als C ₁₅ gerechnet		

¹¹⁾ Vergl. die ausführlichen Angaben im Laborbericht Nr. 142 Versuchslabor. Dr. Asinger

Auch beim Hexadekan entstehen also bei der Sulfochlorierung die verschiedenen theoretisch möglichen Sulfochloride in äquimolarem Verhältnis.

Alkalischemelze des Cetansulfonates

Wie bereits erwähnt, wurde das bei der Extraktion des Cetandrittsulfochlorides mit flüssigem Schwefeldioxyd im Raffinat verbleibende Sulfochlorid mit Natronlauge verseift, die Sulfonatlösung eindampft und getrocknet. 300 g dieses Cetansulfonates wurden mit Hilfe der Ätzalkalischemelze, wie bereits vorher beim Dodekan beschrieben wurde, in Olefine übergeführt. Die Ausbeute hierbei ist nahezu quantitativ. 100 g des so erhaltenen und durch Destillation gereinigten Cetylgemisches wurden durch Ozonisieren und oxydative Aufspaltung der Ozonide in Säuren übergeführt. 66,2 g dieses so erhaltenen Säuregemisches wurden bei 2,5 mm rektifizierend destilliert. Siedebeginn 60°.

Fraktion	Gewicht	Säure- zahl	nach der Mischungsregel berechnet	insgesamt	Ausbeute in g Molekulargew. der Säure
60- 70°	0,6 g	514	0,281 g C5 + 0,319 g C6	3,85 g C6	33
70- 80°	1,7 g	504	0,54 g C5 + 1,16 g C6	4,30 g C7	33
80- 90°	2,87 g	472	2,26 g C6 + 0,61 g C7	5,06 g C8	35
90-100°	2,98 g	433	0,11 g C6 + 2,87 g C7	5,28 g C9	33,5
100-110°	4,90 g	396	0,82 g C7 + 4,08 g C8	5,47 g C10	32
110-120°	4,90 g	361	0,98 g C8 + 3,92 g C9	6,16 g C11	33
120-130°	4,77 g	334	1,36 g C9 + 3,41 g C10	6,65 g C12	33
130-140°	5,74 g	310	2,06 g C10 + 3,68 g C11	7,00 g C13	33
140-150°	5,80 g	289	2,48 g C11 + 3,32 g C12	7,63 g C14	33
150-160°	6,00 g	272	3,33 g C12 + 2,67 g C13	6,60 g C15	27
160-170°	8,67 g	254	4,33 g C13 + 4,33 g C14		
170-180°	9,90 g	236	3,33 g C14 + 6,6 g C15		
Rückstand	4,18		Rückst. war verharzt u. wurde nicht in Rechnung gezogen		

Es ergibt sich das gleiche Bild wie bei allen bisherigen Destillationen.

B.) Chlorierungsprodukt von n-Hexadekan

Hexadekan wurde der direkten Chlorierung unterworfen und die Monochloride wurden durch rektifizierende Destillation mit einer 75 cm langen Raschigkolonne bei 5 mm gewonnen. Die bei 156-158° siedende Fraktion enthielt 12,8 % Chlor.

Sie wurde nach Raffination mit Phosphorpenoxydschwefelsäure nach der Silberstearatmethode dechloriert. Das Cetylgemisch sott bei 15 mm bei 155-157°. $d_{20} = 0,773$. Jodzahl 108.

100 g des Dechlorierungsproduktes wurden, wie üblich, in Carbonsäuren übergeführt. 80 g Säuren wurden bei 2 mm über eine kleine Raschigkolonne rektifizierend destilliert.

Fraktion	Gewicht	Säure- zahl	nach der Mischungsregel berechnet	insgesamt	Ausbeute in g Molekulargew. der Säure
63- 73°	1 g	540			
73- 83°	5 g	482	5,0 g C6	5 g C6	43
83- 95°	4,8 g	430	4,8 g C7	5,47 g C7	42
95-105°	4,7 g	395	0,67 g C7 + 4,03 g C8	5,70 g C8	40
105-115°	4,5 g	367	1,67 g C8 + 2,83 g C9	6,69 g C9	42
115-125°	4,5 g	350	3,86 g C9 + 0,64 g C10	6,94 g C10	40
125-135°	6,5 g	326	4,95 g C10	7,60 g C11	41
135-145°	8,4 g	305	1,35 g C10+7,05 g C11	8,45 g C12	42
145-155°	5,8 g	282	0,55 g C11+ 5,25 g C12	8,77 g C13	41
155-165°	11,5 g	267	3,20 g C12+ 7,30 g C13	10,23 g C14	45
165-175°	11,7 g	248	1,47 g C13+10,23 g C14	5,2 g C15	23
Rückstand	10,4 g		die Hälfte als C15 gerechnet		

Auch bei der direkten Chlorierung von Cetan bilden sich alle theoretisch möglichen isomeren Monochloride in Äquimolarem Verhältnis.

Zusammenfassung

- 1.) Die bei der Sulfochlorierung von höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffen sich bildenden Monosulfochloride enthalten die Sulfochloridgruppe über die Kohlenwasserstoffkette gleichmäßig verteilt, das heißt, es bilden sich alle theoretisch möglichen isomeren Monosulfochloride in etwa äquimolarem Verhältnis. Nur das endständige Sulfochlorid, welches durch Substitution eines Wasserstoffatoms in der CH₃-Gruppe entstanden ist, bildet sich in geringerer Ausbeute.

- 2.) Die gleichen Verhältnisse liegen auch bei der direkten Chlorierung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen vor.
- 3.) Die Regel von Hass und Weber, die, wie wir früher fanden, auf die Bildung der isomeren Monosulfochloride bei der Sulfochlorierung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe anwendbar ist, besteht auch bei den höhermolekularen Kohlenwasserstoffen zu recht.
- 4.) Die durch alkalische Verseifung der Sulfochloride entstehenden Monosulfonate vom Typus des Mesapon N sind also Gemische aller theoretisch möglichen Isomeren in äquimolarem Verhältnis.

Amiger

lu.

Ø Herrn Dir. Dr. v. Staden
Organ. Abt.
AWP
HBS 3 x
Versuchslabor.

Merseburger Chemiewerk
30/4.02

3045-25
30/4.02

Bericht Nr.: 736 / II
Datum: Januar 1941
Betrieb: Versuchslaboratorium

Überschrift: Die Umsetzung der durch Sulfochlorierung ali-
phatischer Kohlenwasserstoffe entstehenden
Sulfonsäurechloride mit Ammoniak und deren^{SS}
Derivaten.

Verfasser: Dr. Asinger, Dr. Ebeneder, Dr. Böck, Dr. Schmidt

250000452

Ammoniakwerk Merseburg
Versuchslaboratorium
B. 131 *n*

Dr. Asinger, Dr. Ebeneder, Dr. Böck, Dr. Schmidt

Die Umsetzung der durch Sulfochlorierung aliphatischer Kohlen-
wasserstoffe entstehenden Sulfonsäurechloride mit Ammoniak und
dessen Derivaten

Januar 1941
Br.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>I. Allgemeiner Teil</u>	
Einleitung	3
<u>Ausgangsprodukte für die Sulfamidierreaktion</u>	4
A. Sulfochloride	4
B. Ammoniak und dessen Derivate	4
<u>Der Chemismus der Umsetzungsreaktion der Sulfochloride mit Ammoniak und dessen Derivaten und die chemischen Eigenschaften der Sulfamide</u>	5
A. Die Hauptreaktion	5
B. Die Nebenreaktion	6
<u>Die Ausführung der Sulfamidierreaktion</u>	7
A. Die Umsetzung der aliphatischen Sulfochloride mit Ammoniak und dessen Derivaten in flüssigem Ammoniak bzw. Amin als Lösungsmittel	7
B. Durchführung der Sulfamidierung in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln	8
1. Alkohole	8
2. Chlorkohlenwasserstoffe	9
3. Kohlenwasserstoffe	9
4. Sauerstoffhaltige Lösungsmittel außer Alkohole	9
C. Die praktische Durchführung der Sulfamidierreaktion	10
<u>Die analytische Untersuchung der Sulfamide</u>	10
<u>Bestimmung der einzelnen Bestandteile</u>	11
1. Bestimmung des Disulfimidgehaltes	13
2. Bestimmung des Ammonchloridgehaltes	14
3. Bestimmung des Gehaltes an Sulfochlorid	14
4. Bestimmung des Lösungsmittels	15
<u>Die bisherige Verwendung der Sulfamide</u>	15
A. Verwendung der Sulfamide als solche	15
B. Weiterverarbeitung der Sulfamide	16
<u>II. Praktischer Teil</u>	17
<u>A. Arbeiten im Laboratorium</u>	17
1. <u>Die Umsetzung der niedrigmolekularen Sulfochloride mit Ammoniak und dessen Derivaten</u>	17
a) Äthansulfochloridderivate	17
b) Propansulfochloridderivate	18
c) Butansulfochloridderivate	19
2. <u>Die Umsetzung der höhermolekularen Sulfochloride mit Ammoniak und dessen Derivaten</u>	20
a) Arbeiten mit Chloroform als Lösungsmittel	21
b) " " Benzol " "	22
c) " " Mepasin " "	23
d) " " Tetrachlorkohlenstoff " "	23
e) " " flüssigem Ammoniak " "	24

	Seite
<u>N-Alkylmepasinsulfamide</u>	25
1. N-Methylmepasinsulfamid	25
2. N-Dimethylmepasinsulfamid	26
3. N-Isobutylmepasinsulfamid	26
4. N-Diisobutylmepasinsulfamid	26
<u>B. Arbeiten im halbtechnischen Maßstabe</u>	26
1. Propansulfamid	26
2. Mepasinsulfamid (Mesulfam)	27
<u>Durchführung der Reaktion</u>	28
<u>Die Wärmetönung der Sulfamidierreaktion</u>	29
Annähernd theoretische Berechnung	29
<u>Ausblasung des Rohproduktes mit Dampf</u>	30

I. Allgemeiner TeilEinleitung

Die Herstellung von Sulfonsäurechloriden durch Sulfochlorierung, (gemeinsame Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor im Licht) von bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Kohlenwasserstoffen (Äthan, Propan, Butan) und flüssigen Kohlenwasserstoffen (besonders Mepasin), war schon Gegenstand von eingehenden Berichten 1).

In der gleichen Ausführlichkeit wurde auch bereits über die Umsetzung der Sulfochloride mit Alkalihydroxydlösungen zu Sulfonaten und über die Eigenschaften der dabei entstehenden Produkte berichtet. 2).

Auch über die Umsetzung der Sulfochloride mit Hydroxylgruppen enthaltenden organischen Substanzen (Phenolen, Alkoholen etc.), bei welcher Reaktion wertvolle Weichmacher für Kunststoffe (Polyvinylchlorid) entstehen, wurde kürzlich ein schriftlicher Bericht erstattet 3).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit der Zusammenfassung jener Erfahrungen, die bei den Versuchen, die obigen Sulfochloride mit Ammoniak bzw. dessen Derivaten umzusetzen, im Laboratorium bzw. im halbtechnischen Maßstabe gemacht wurden. Außerdem enthält der Bericht eine eingehende Schilderung der analytischen Untersuchungsmethoden solcher Sulfamide und eine Aufzählung der Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten derselben.

-
- 1.) T.H.K. Referat Januar 1938, Dr.Smeykal, Dr.Asinger
 T.H.K. Referat November 1938, " "
 Zetko- Referat April 1939 Dr.Asinger
 Zetko- Referat April 1939 Dr.Wolf, Dr.Böck
 Bericht Nr. 118 Versuchslaboratorium, Dr.Herold
 Bericht Nr. 124 Versuchslaboratorium, Dr.Herold
 Bericht Nr. 121 Versuchslaboratorium, Dr.Smeykal, Dr.Asinger, Dr.Spohn
 2.) Bericht Nr. 122 Versuchslaboratorium, " " "
 3.) Bericht Nr. 132 Versuchslaboratorium, Dr.v.d.Horst

Ausgangsprodukte für die Sulfamidierreaktion

A. Sulfochloride

Zur Umsetzung standen sowohl reine definierte, allerdings nicht immer isomerenfreie Sulfochloride wie Äthan-, Propan- und Butanmonosulfochloride und diejenigen der höheren Kohlenwasserstoffe (Pentan - Eikosan) allerdings ohne genaue Kenntnis der Stellung der Sulfochloridgruppe im Molekül zur Verfügung. Ferner wurden Gemische von höhermolekularen Monosulfochloriden, wie sie beispielsweise im Mersol E ⁴⁾ vorliegen, verarbeitet.

Durch die Sulfochlorierungsreaktion sind aber auch Di- und Polysulfochloride zugänglich, z.B. Propandi- und Butandisulfochloride und Disulfochloride höherer Kohlenwasserstoffe und solche von Kohlenwasserstoffgemischen wie z.B. Mepasindisulfochlorid, die sich mit Ammoniak und dessen Derivaten etwa in der gleichen Weise umsetzen lassen wie die Monosulfochloride. Schließlich stehen noch Gemische von Sulfochloriden zur Verfügung, die neben Mono- und Disulfochloriden noch gewisse Anteile an Neutralölen aufweisen und die durch Sulfochlorierung von höheren Kohlenwasserstoffen, mit den für die Monosulfochlorierung berechneten Mengen Schwefeldioxyd und Chlor gewonnen wurden, z.B. Mersol D ^{5.)}.

B. Ammoniak und dessen Derivate

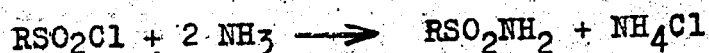
In erster Linie interessierten die Umsetzungsprodukte der oben genannten Sulfochloride mit Ammoniak, Mono- und Dimethylamin, Produkte, die in Merseburg in technischem Maßstabe erzeugt werden. Hernach wurden Umsetzungen mit anderen, ebenfalls in Merseburg erzeugten aliphatischen Aminen wie Isobutylamin, Diisobutylamin, Isoketyl- und Isoheptylamin usw. durchgeführt. Von Aminen aus der aromatischen Reihe wurden Anilin, Methyl- und Äthylanilin, aus der hydroaromatischen Reihe das Cyclohexylamin herangezogen.

-
- 4.) Mersol E ist ein durch Extraktion mit flüssigem SO₂ aus Mepasinalbsulfochlorid gewonnenes Gemisch von weitgehend Monosulfochloriden C₁₂-C₁₉ von der mittleren C-Zahl etwa C₁₅.
- 5.) Mersol D ist ein Gemisch, bestehend aus etwa 50-60% Monosulfochloriden, 20-30% Disulfochloriden und 20% Neutralölen von der C-Zahl C₁₂-C₁₉ und dem mittleren Molgewicht etwa C₁₅H₃₁SO₂Cl entsprechend.

Der Chemismus der Umsetzungsreaktion der Sulfochloride mit Ammoniak und dessen Alkylderivaten und die chemischen Eigenschaften der Sulfamide

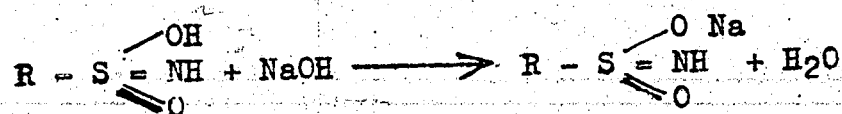
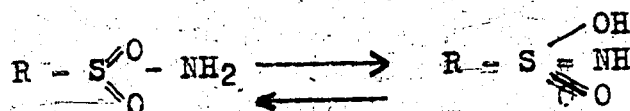
A. Hauptreaktion

Die Umsetzung der aliphatischen Sulfochloride mit Ammoniak und dessen Derivaten verläuft vollkommen analog der der aromatischen Sulfosäurechloride. Auf 1 Mol Sulfochlorid muß man zur Bindung des bei der Umsetzung frei werdenden Chlorwasserstoffgases 2 Mole Ammoniak bzw. Amine zusetzen.



Je nachdem, ob die Sulfochloride mit Ammoniak selbst oder mit Mono- bzw. Dialkylamin umgesetzt werden, entstehen Sulfamide von verschiedenem chemischen Verhalten.

Die Umsetzung mit Ammoniak führt zu Sulfamiden, welche an der Aminogruppe noch zwei disponible Wasserstoffatome besitzen. Solche Produkte sind in Lauge löslich, da sie in der Lage sind, angeregt durch die negative SO_2 -Funktion, in eine Aciform überzugehen.



Schon beim Ansäuern der in Wasser löslichen Alkalisalze der Aciform der Sulfamide mit sehr schwachen Säuren, wie Kohlensäure, werden die Sulfamide wieder zurückgebildet, da die freie Aciform nicht beständig ist. Daraus ergibt sich, daß die Sulfamide in Sodalösung nicht löslich sind, was im Hinblick auf die Verwendung der Mepasinsulfamide als Einspinnweichmacher von Bedeutung ist.

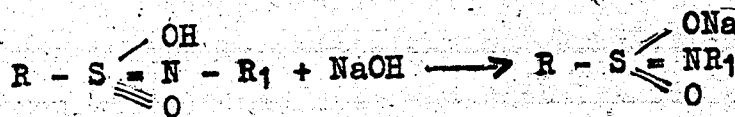
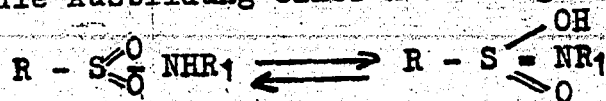
Die Natriumsalze der Sulfamide, deren Kohlenstoffkette lang genug ist, um bei Auflösung in Wasser kapillarchemische Wirkungen hervorzurufen, zeigen ein schlechtes Schaum-, Netz- und Waschvermögen für Wolle und Baumwolle und sind in dieser Beziehung völlig uninteressant.

Die Sulfamide weisen eine bemerkenswerte Beständigkeit gegenüber Alkalihydroxydlösungen auf. Von Säuren werden sie leichter hydrolysiert. Ein rascher Aufschluß in Sulfosäure und Ammonsulfat geht beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure vor sich.

Bei der Reaktion der Sulfochloride mit primären Aminen, die nach folgender Reaktionsgleichung vor sich geht

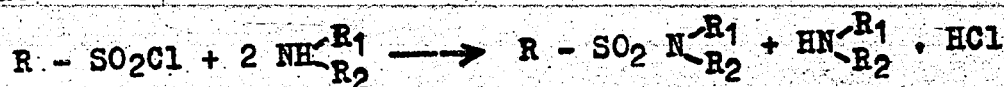


entstehen N Alkylsulfamide, die ebenfalls in Alkalihydroxydlösungen löslich sind, da sie noch über ein disponibles Wasserstoffatom verfügen, welches die Ausbildung einer Aciform gestattet.



Die Natriumsalze der N-Alkylsulfamide sind ebenfalls wasserlöslich und bieten in kapillarchemischer Hinsicht ebenfalls kein Interesse.

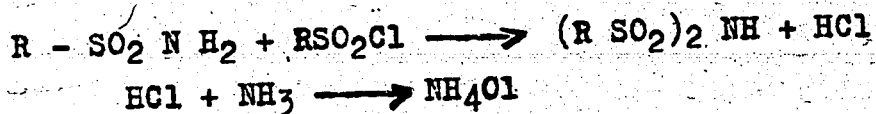
Schließlich können die Sulfochloride noch mit sekundären Aminen zur Reaktion gebracht werden.



Die N-Dialkylsulfamide sind nicht mehr in Lauge löslich.

B. Die Nebenreaktion (Disulfimidbildung)

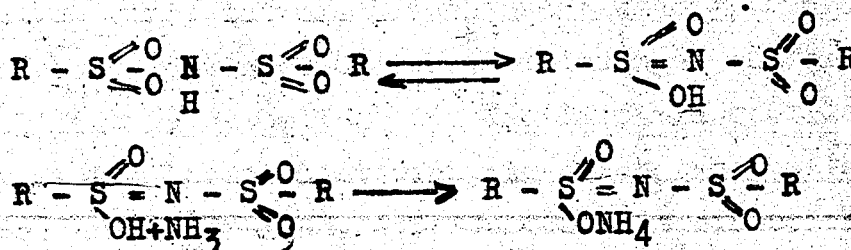
Bei sehr reaktionsfähigen Alkylsulfochloriden und besonders dann, wenn die Umsetzung mit einem Überschuß an Amin vorgenommen wird, kann es zur Bildung von Disulfimiden kommen, die ihre Entstehung der Einwirkung von Sulfochlorid auf ein schon gebildetes Molekül Sulfamid verdanken.



Es ist klar, daß, wie bereits oben angedeutet, diese Reaktion besonders dann leicht eintritt, wenn ein Mangel an rascher als Sulfamid reagierendem Amin vorhanden ist. Es ist daher, um die Entstehung dieses Nebenproduktes zu vermeiden oder zumindest stark zurückzudrängen, ein Arbeiten bei Gegenwart von überschüssigem Amin Bedingung.

Die Disulfimide, die sich vom Ammoniak ableiten, sind in Lauge löslich und sind auch im Gegensatz zu den Sulfamiden durch Soda in Lösung zu bringen. Dies ist verständlich, da die Dissoziationskonstante der Aciform des Disulfimides durch die Anwesenheit zweier negativer SO_2 -Grup-

pen beträchtlich größer ist als beim Sulfamid. Aus diesem Grunde liegt auch wenigstens ein Teil des Disulfimides als Ammonsalz der Aciform vor, welches in seinem Stickstoffgehalt dem des Sulfamides entspricht.



Da das Ammonsalz der Aciform des Disulfimides in Wasser löslich ist, erklärt sich auch, warum Mepasinsulfamide verhältnismäßig leicht mit Wasser emulgieren. Disulfimidfreie Mepasinsulfamide emulgieren nicht. Disulfimide, die sich von primären Aminen ableiten, sind nicht mehr in Lauge löslich, da sie kein disponibles Wasserstoffatom mehr besitzen.

Die Ausführung der Sulfamidierreaktion

A. Die Umsetzung der aliphatischen Sulfochloride mit Ammoniak und dessen Derivaten in flüssigem Ammoniak bzw. Amin als Lösungsmittel

Die Umsetzung der Sulfochloride durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak ist aus dem Grunde nicht angängig, da bei dieser Arbeitsweise das Sulfochlorid gegenüber dem Ammoniak bzw. Amin im Überschuß ist, wodurch, wie bereits oben dargelegt wurde, die Disulfimidbildung stark begünstigt wird. Die Umsetzung der Sulfochloride mit bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Aminen geschieht deshalb vorzugsweise so, daß man das Sulfochlorid in überschüssiges Amin einfließen läßt, wobei ein Teil des Amins als Lösungs- und Verdünnungsmittel fungiert. Ebenso verfährt man auch zweckmäßig bei der Umsetzung mit Ammoniak oder Methylamin, in dem man das Sulfochlorid bei tiefer Temperatur oder unter Druck in das flüssige Amin, welches sich im Überschuß befindet, unter Rühren einfließen läßt.

Nach dem Verdampfen des Aminüberschusses hinterbleibt ein Gemisch von fein verteiltem Chlorhydrat und Sulfamid, welches man auf einer geheizten Nutsche durch Absaugen trennen kann. Zur Trennung der beiden kann man auch so vorgehen, daß man das Chlorhydrat mit Wasser herauslöst, während das Sulfamid zurückbleibt. Diese Arbeitsweise versagt jedoch

bei den niederen Sulfamiden (Äthan-, Propan-, Butan-sulfamid) da diese in Wasser löslich sind. Bei den Mepasinsulfamiden, die an sich in Wasser unlöslich sind, ist sie jedoch unzweckmäßig, die diese, wie bereits oben erwähnt, wasserlösliche Verbindungen in Form der Ammonsalze der Disulfimide enthalten, die das Sulfamid sehr leicht in Wasser emulgieren. Das Wasser läßt sich nur durch sehr umständliche Operationen von Sulfamid abtrennen. Außerdem enthält ein solches Sulfamid, obwohl es blank erscheint, immer noch einige Prozente Wasser.

Bei der Umsetzung von Disulfochloriden kurzkettiger Kohlenwasserstoffe (Propan- und Butan-disulfochlorid) kann jedoch die obige Arbeitsweise mit Vorteil angewendet werden. Für die Mepasinsulfochloride hat sich jedoch diejenige Arbeitsweise als zweckmäßig erwiesen, bei der durch Anwendung von Lösungsmitteln, in denen das entsprechende Sulfamid leicht, das Aminchlorhydrat hingegen schwer löslich ist, eine glatte Trennung der beiden Reaktionsprodukte erreicht wird.

B. Durchführung der Sulfamidierung in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln

1. Alkohole 6)

Die ersten Versuche unter Anwendung von Lösungsmitteln wurden mit Alkoholen wie Methanol und Äthanol durchgeführt. Die Alkohole wurden mit dem gasförmigen Amin gesättigt und darauf das Sulfochlorid unter Kühlung und weiterem Einleiten des Amins eingetroppt. Nach dieser Arbeitsweise bildete sich ein sehr komplexes Gemisch von verschiedenen Reaktionsprodukten, bestehend aus dem Ammonsalz der dem Sulfochlorid zugehörigen Sulfosäure, dem Ester des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols und der Sulfosäure, dem Sulfamid, dem aus dem Alkohol sich ableitenden Alkylchlorid, dem aus dem Alkohol sich ableitenden Äther und schließlich dem Aminchlorhydrat. Es spielten sich kurz zusammengefaßt folgende Reaktionen ab:

- Zum Beispiel
- 1.) $RSO_2Cl + ROH \longrightarrow RSO_2OH + RCl$ (Alkylchlorid- u. Sulfosäurebildung)
 - 2.) $RSO_2OH + NH_3 \longrightarrow RSO_2ONH_4$ (Ammonsalzbildung)
 - 3.) $RSO_2Cl + 2NH_3 \longrightarrow RSO_2NH_2 + NH_4Cl$ (Sulfamid- u. Chlorhydratbildung).
 - 4.) $RSO_2Cl + ROH + NH_3 \longrightarrow RSO_2OR + NH_4Cl$ (Esterbildung)
 - 5.) $RSO_2Cl + 2ROH + NH_3 \longrightarrow RSO_2OH + ROR + NH_4Cl$ (Ätherbildung)

6.) Ein Teil dieser Versuche wurde von Herrn Dr. Gänicke durchgeführt.

Durch Anwendung höherer Alkohole als Lösungsmittel (z.B. Isobutylalkohol und besonders tertiärer Butylalkohol) konnte die Ester- und Alkylchloridbildung zurückgedrängt werden, jedoch wurde diese Arbeitsweise als ungangbar aufgegeben. Lediglich die Verwendung von tertiärem Butylalkohol hatte einige Aussicht praktisch ausgeführt zu werden.

2. Chlorkohlenwasserstoffe

Für die Umsetzung der niedermolekularen Sulfochloride eignete sich von allen bekannten, verhältnismäßig leicht zugänglichen und niedrigsiedenden chlorhaltigen Lösungsmitteln nur Chloroform. In Tetra, Tri usw. sind z.B. die Sulfamide des Propans unlöslich. Für die Mepasinsulfamide jedoch kann wieder Tetra als Lösungsmittel angewendet werden. Dies ist hier von Bedeutung, da die höhermolekularen Sulfamide mit Chloroform bei Gegenwart von Ammoniak, wenn auch nur in sehr geringem Maße, wahrscheinlich unter Bildung isonitrilartiger Körper reagieren, die einen üblen Geruch des Reaktionsproduktes bedingen. Man kommt also mit Chloroform bzw. Tetra als Lösungsmittel auf alle Fälle für jeden Molekülbereich aus.

3. Kohlenwasserstoffe

Während die niedrigmolekularen Sulfamide weder in Benzol noch in Petroläther löslich sind, werden die höhermolekularen Sulfamide von Benzol alle, von Petroläther nur N-Alkylsulfamide gut gelöst. Diese beiden Lösungsmittel können daher, wenn aus irgend einem Grunde die Verwendung von Chloroform oder Tetra nicht angängig ist (z.B. wenn das entstehende Aminchlorhydrat in diesen löslich ist, wie Dimethylaminchlorhydrat und Isobutylaminchlorhydrat in Chloroform bzw. Diisobutylaminchlorhydrat in Tetra und Chloroform) mit Vorteil verwendet werden.

4. Sauerstoffhaltige Lösungsmittel außer Alkohole

Ein sehr gutes Lösungsmittel für Sulfamide ist Aceton; da dieses aber mit Ammoniak und Aminen reagiert, scheidet es praktisch aus. Besonders für Laboratoriumsversuche und präparative Zwecke eignet sich Äther als Lösungsmittel. Man arbeitet hier am besten so, daß man die ätherische Lösung des Sulfochlorides in eine Lösung von flüssigem Ammoniak in Äther fließen läßt.

C. Die praktische Durchführung der Sulfamidierreaktion in Lösung

Praktisch führt man die Sulfamidierreaktion so durch, daß der Großteil des für das Sulfamid vorgesehenen Lösungsmittels vorgelegt und dann bei möglichst tiefer Temperatur mit dem gasförmigen Amin gesättigt wird. Hierauf wird unter Kühlung das Sulfochlorid, welches in dem Rest des Lösungsmittels gelöst ist, so einfließen gelassen, daß die Temperatur nicht über die durch Vorversuche ermittelte zweckmäßigste Reaktionstemperatur ansteigt. Während der Reaktion leitet man, falls das zur Umsetzung verwendete Amin gasförmig ist, dieses weiter ein. Nach beendeter Reaktion wird zur Vertreibung des Aminüberschusses und zur Vervollständigung der Reaktion einige Zeit aufgekocht, vom Aminchlorhydrat abgetrennt und das Lösungsmittel verdampft. Der Rest an Lösungsmittel kann durch Ausblasen mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum leicht entfernt werden. Jedes, durch die Sulfochlorierung leicht zugänglich gewordene, aliphatische Sulfochlorid läßt sich auf diese Weise leicht und glatt mit Ammoniak und dessen Alkylderivaten umsetzen.

Die analytische Untersuchung der Sulfamide

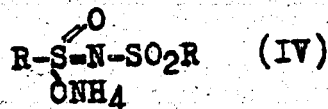
Wie bereits früher erwähnt, können in den Umsetzungsprodukten von Sulfochloriden mit Ammoniak und Aminen (zu folgender Betrachtung sollen der Einfachheit halber immer die Umsetzungsprodukte der Sulfochloride mit Ammoniak in wasserfreiem Medium herangezogen werden) folgende Verbindungen vorhanden sein:

1.) Das Sulfamid RSO_2NH_2 (I)

2.) Das Ammonsalz der Aciform des Sulfamides $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\overset{\text{ONH}_4}{\text{N}} \quad \text{(II)}$

3.) Das Disulfimid $\text{RSO}_2-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SO}_2\text{R}$ (III)

4.) Das Ammonsalz der Aciform des Disulfimides



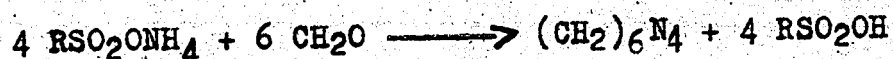
5.) Das Ammichlorhydrat, im speziellen Fall Ammonchlorid (V)

6.) Noch nicht gänzlich umgesetztes freies Sulfochlorid (VI)

7.) Lösungsmittelreste (VII.)

Als Hauptprodukt bildet sich bei zweckmäßiger Reaktionsführung (Aminüberschuß) (I).

Bei der obigen Hydrolyse geht (IV) in Sulfamid und Ammonsulfonat über. Der Gehalt an Ammonsulfonat kann durch die Formoltitration leicht ermittelt werden. Die Formoltitration beruht bekanntlich darauf, daß Ammonsalze beim Behandeln mit Formaldehyd in wäßriger Lösung Hexamethylentetramin geben, während die dem Ammonsalz zugrundeliegende Säure frei wird und titriert werden kann.



Der Prozentsatz dieser so ermittelten Säure mal 2 ergibt den Gehalt an Ammonsalz der Aciform des Disulfimids und der Gesamtsäuregehalt (mit und ohne Formoltitration) x 2 ergibt den Gesamtprozentgehalt an Disulfimid. Die durch Formoltitration erhaltenen Werte sind, da im Reaktionsprodukt Ammonchlorid vorhanden sein kann, welches mit Formalinlösung Salzsäure freimacht, daher noch zu korrigieren, nachdem der Gehalt an Ammonchlorid durch Volhardtitration des Chlorions ermittelt wurde.

Der Gehalt an Ammonchlorid bzw. Aminchlorhydrat (V) wird durch Volhardtitration des beim Behandeln einer Sulfamidprobe mit verdünnter Salpetersäure in Acetonlösung auftretenden Chlorions bestimmt.

Der Gehalt an noch etwa nicht umgesetztem Sulfochlorid (VI) läßt sich nicht durch Hydrolyse mit alkalischer Kalilauge in der Hitze und Bestimmung des Chlorions erfassen, da bei dieser Arbeitsweise auch Kettchlor mit bestimmt wurde. Andererseits treten bei Verwendung von Chloroform bzw. Tetra als Lösungsmittel, falls noch Spuren davon im Sulfamid vorhanden sind, diese mit alkoholischer Kalilauge in Reaktion und es entsteht Chlorion. Zur Bestimmung nicht umgesetzten Sulfochlorides geht man daher so vor, daß man das Sulfamid in wasserfreiem Methanol löst und mit soviel normaler Natriummethylatlösung in Methanol versetzt, bis Phenolphthalein rot gefärbt wird. Das Methylat reagiert mit dem noch vorhandenen Sulfochlorid augenblicklich unter Bildung des Sulfoesters und Abspaltung des Sulfochloridchlores in Form von NaCl, während Kettchlor und eventuell vorhandenes Chloroform oder Tetra unberührt bleiben. Hierauf setzt man noch einen Überschuß von Methylatlösung zu, säuert nach einigen Minuten mit verdünnter Salpetersäure 1:1 an und titriert gegebenenfalls bei Anwesenheit von Aceton mit $20 \frac{n}{n}$ Silbernitratlösung nach Volhard. Das Ammonchloridchlor

muß abgerechnet werden. Die Sulfochloridbestimmung wurde an Mischungen von reinem sulfochloridfreiem Sulfamid und reinem Sulfochlorid, mit bekanntem Gehalt an durch Methylattitration erfaßbarem Chlor, nachgeprüft und als einwandfrei befunden. Bei dieser Gelegenheit soll darauf hingewiesen werden, daß ein Sulfochloridgehalt im Sulfamid bei der Bestimmung des Disulfimides und des Ammonsalzes desselben falsche (zu hohe) Werte verursacht, weil ein mehr oder weniger großer Teil des Sulfochlorides bei der Hydrolyse in Sulfosäure und Salzsäure gespalten wird.

Analysenvorschrift

1. Bestimmung des Disulfimidgehaltes

a) freies Disulfimid

1 gr Substanz wird in 25 ccm Methanol gelöst mit 75 ccm destill. Wasser versetzt und die entstehende Emulsion unter öfterem Umschütteln 1 Stunde lang auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 30° wird die freie Säure titriert.

$$\text{Berechnung: } \frac{30 \times \text{ccm } \frac{n}{10} \text{ Natronlauge}}{10 \times \text{Einwaage}} = \% \text{ freie Sulfosäure}$$

$$\% \text{ freie Sulfosäure} \times 2 = \% \text{ freies Disulfimid.}$$

Bei Anwesenheit von nicht umgesetztem Sulfochlorid geht dieses bei obiger Arbeitsweise ebenfalls in Sulfosäure und Salzsäure über und muß dann bei vorliegender Berechnung in Abzug gebracht werden.

b) Ammonsalz der Aciform des Disulfimides

Der nach a erhaltenen Probe werden nun 25 ccm 40%ige Formalinlösung zugesetzt und nach 10 Minuten die freie Säure titriert. Der Titrationswert der Blindprobe wird in Rechnung gezogen. Ebenso muß das Ammonchlorid, welches mit Formaldehyd Salzsäure frei macht, berücksichtigt werden.

$$\text{Berechnung: } \frac{30 \times (\text{cc NaOH } \frac{n}{10} \text{ mit Formalinlösung} - \text{ccm NaOH } \frac{n}{10} \text{ aus Blindprobe})}{10 \times \text{Einwaage}}$$

$$- \% \text{ Volhardchlor aus Ammonchloridtitration} \times 8,45.$$

ergibt % Sulfosäure nach Formoltitration

$$\% \text{ Sulfosäure} \times 2 = \text{Gehalt an Ammonsalz der Aciform des Disulfimides.}$$

% Sulfosäure ohne Formalinzusatz + % Sulfosäure mit Formalinzusatz
= % Sulfosäure insgesamt.

% Sulfosäure insgesamt x 2 = % Disulfimid gesamt.

Beispiele von Analyseergebnissen

	% Sulfo- säure ohne Formol	% Sulfo- säure mit Formol	Ammonchlo- ridwert ab	% Sulfosäure gesamt	% Disulf- imid
Mepasinsulfamid aus Benzol	5 %	11 %	10,36%	15,4 %	30,8 %
3 Parallelbe- stimmungen	5,15%	11,25%	10,60%	15,6%	31,2 %
Mepasinsulfamid aus Tetra	4,8 %	11,20%	10,6 %	15,4%	30,8 %
3 Parallel- bestimmungen	3,81%	5,1 %	5,0 %	8,81%	17,62%
Propansulfamid aus Chloroform	3,65%	4,95%	4,85%	8,5 %	17,00%
	3,58%	5,30%	5,20%	8,78%	17,56%
	3,9 %	5,3 %	3,8 %	7,7 %	15,48%

2. Bestimmung des Ammonchloridgehaltes

2-3 gr Substanz werden in 100 ccm Aceton gelöst und das Chlorion nach Volhard titriert.

Berechnung: $\frac{1,775 \times \text{ccm verbrauchte } \frac{n}{20} \text{ Silbernitratlösung}}{10 \times \text{Einwaage}} = \% \text{ Chlor}$

% Chlor x 1,51 = % Ammonchlorid.

3. Bestimmung des Gehaltes an Sulfochlorid

10gr Sulfamid werden in 25 ccm wasserfreiem Methanol gelöst und solange mit einer etwa 1 normalen, durch Phenolphthalein rot gefärbten Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol versetzt, bis die alkoholische Lösung der Probe ebenfalls rot gefärbt bleibt. Hierauf setzt man noch 5 ccm der Methylatlösung zu und läßt 5 Minuten stehen, säuert hernach mit verdünnter Salpetersäure 1:1 an, setzt zur Auflösung des Sulfamides Aceton zu und titriert das Chlorion mit Silbernitrat nach Volhard. Das Ammonchloridchlor wird abgezogen.

Berechnung: $\frac{1,775 \times \text{ccm verbrauchte } \frac{n}{20} \text{ Silbernitratlösung}}{10 \times \text{Einwaage}} = \% \text{ Chlor}$

% Chlor - % Ammonchloridchlor = % Sulfochloridchlor; % Sulfochlorid x 9
= % Sulfochlorid (bei einem Molekulargewicht von 320 für Mersol E).

4. Bestimmung des Lösungsmittels

Bei Anwendung von Chloroform oder Tetra als Lösungsmittel kann das noch vom Produkt zurückgehaltene Lösungsmittel durch Bestimmung des Chlors nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge ermittelt werden, da Chloroform und Tetra dabei praktisch quantitativ hydrolysieren. Die Probe wird in Aceton gelöst, 1 1/2 Stunden mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge gekocht und hernach das abgespaltene Chlor nach Volhard bestimmt.

$$\text{z.B. } \% \text{ Tetra} = \% \text{ Chlor} \times 1,085$$

$$\% \text{ Chloroform} = \% \text{ Chlor} \times 1,12$$

Der Gehalt an Ammonchlorid und freiem Sulfochlorid muß dabei in Rechnung gezogen werden. Das abgespaltene Kettenchlor bleibt dabei allerdings unberücksichtigt. Benzol oder Petroläther wird so bestimmt, daß man eine größere Probemenge einer Destillation im Wasserdampfstrom mit gut wirkendem Kühler unterwirft, das Lösungsmittel im Destillat abtrennt und wiegt. Etwa anwesendes Neutralöl, welches aus dem Sulfochlorid stammt, geht bei dieser Bestimmung nicht mit über.

Die gleichen Methoden können ebenfalls für die Analyse der N Alkylsulfamide angewendet werden, diese bilden zwar noch Disulfimide, jedoch keine Ammonsalze mehr, da eine Aciforbildung nicht mehr möglich ist.

Die Umsetzung der Sulfochloride mit sekundären Aminen verläuft völlig eindeutig unter Bildung von N Dialkylsulfamiden. Nebenreaktionen obiger Art sind ausgeschlossen.

Die bisherige Verwendung der Sulfamide

A. Verwendung der Sulfamide als solche

Von den niedermolekularen Sulfamiden werden das Äthan- Propan bzw. Butanmono- und Disulfamid an verschiedenen Stellen der I.G. auf ihr Verhalten als Weichmacher für Kunststoffe usw. geprüft. Die Verwendung des Propansulfanilides aus dem technischen Gemisch der beiden isomeren Propanmonosulfochloride als Weichmacher für Movilithemulsionen scheidet bisher praktisch wegen der großen Lichtunbeständigkeit desselben aus. Hieran ändert sich auch nichts, wenn statt des Anilids das Cyclohexylamid verwendet wird. Direkte Verwendung fand bisher das Mepasinsulfamid durch Wolfen. Es eignet sich als Einspinnweichmacher für Viscoseseide.

Die Arbeitsweise beruht auf der Tatsache, daß das Sulfamid in Natronlauge löslich ist. Es wird der Viskose direkt zugesetzt und geht beim Verdüsen in das Schwefelsäurebad wieder aus dem Natriumsalz in das Sulfamid über, welches dann sehr fein in der Faser verteilt ist. Da das Sulfamid hingegen in Soda nicht löslich ist, kann es beim Behandeln der Faser mit Sodalösung nicht ausgelaugt werden. Eine weitere Verwendungsmöglichkeit für Mepasinsulfamid besteht darin, daß es als Ersatz für Leinöl bei der Kitcherstellung herangezogen werden kann. Neuerdings wurde Mepasinsulfamid von Wolfen als Rückfettungsmittel bei der Herstellung von Hand und Kopfwaschmitteln statt des teuren Undekansäuremonoglycerogenesters vorgeschlagen.

B. Weiterverarbeitung der Sulfamide

Von den niedermolekularen Sulfamiden wurde bisher nur das Propansulfamid weiterverarbeitet. Es wird in Wolfen für einen heereswichtigen Zweck verwandt. Das Mepasinsulfamid wurde von Höchst unter geeigneten Bedingungen mit Äthylenoxyd zu einem Polyglykoläther umgesetzt, der ähnliche Wascheigenschaften besitzt wie die Igepale. Durch Einführung von Mepasinsulfamid als Basis wird der entsprechende Phenolanteileingespart. Die in Merseburg zuerst durchgeführte Umsetzung von Mepasinsulfochlorid mit Glykokoll bzw. Sarkosin führte zu medialanartigen Verbindungen. Von Höchst wurde der gleiche Verbindungstyp von der Sulfamidseite her synthetisiert und zwar so, daß das Natriumsalz der Aciform des Mepasinsulfamides bzw. N Methylmepasinsulfamides mit chloressigsäurem Natrium umgesetzt wurde.

In der gleichen Weise wurde die von Merseburg zuerst durchgeführte Gewinnung der sogenannten Sulfoigepone, durch Umsetzung von Mepasinsulfochlorid mit "Taurinen" von Höchst, vom Sulfamid ausgehend, mit Hilfe der Reaktion von Oda (Umsetzung der Sulfamide mit Formaldehyd-Bisulfit) bewerkstelligt.

II. Praktischer TeilA. Arbeiten im Laboratorium1. Die Umsetzung der niedrigmolekularen Sulfochloride mit Ammoniak und dessen Derivatena) Äthansulfochloridderivate

Äthansulfochlorid (durch Sulfochlorierung von Äthan in Tetrachlorkohlenstofflösung gewonnen) ist eine farblose, zu Tränen reizende, stechend riechende Flüssigkeit vom Kp 15 mm = 62°.

Äthansulfamid

Eine Lösung von 1 kg Äthansulfochlorid in 1 l Äther wurde bei -60° langsam unter Rühren in 2 l Ammoniak eintropfen gelassen. Nach mehrstündigem Rühren wurde das überschüssige Ammoniak abgedampft und der Rückstand mit heißem Chloroform extrahiert, wobei das Ammonchlorid ungelöst bleibt. Äthansulfamid kristallisiert in farblosen feinen Nadeln vom Fp. 58° und ist leicht löslich in Wasser. Ausbeute quantitativ.

N-Methyläthansulfamid

Das Derivat wurde genau so hergestellt wie beim Äthansulfamid beschrieben, es stellt eine gelbliche Flüssigkeit dar. Ausbeute quantitativ.

N-Dimethyläthansulfamid

Wie oben hergestellt. Gelbliche Flüssigkeit. Ausbeute quantitativ.

N-Cyclohexyläthansulfamid

125 gr Äthansulfochlorid gelöst in 200 ccm Äther werden in 210 gr Cyclohexylamin in 200 ccm Äther gelöst einfließen gelassen. Temperatur 0°. Ausbeute quantitativ. Kristalle aus Tetra-Petroläthergemisch. Fp. 57°.

N-Diisobutyläthansulfamid

1 kg Äthansulfochlorid gelöst in 1 l Äther wurde in 2,8 l Diisobutylamin in 1 l Äther gelöst einfließen gelassen. Nach beendeter Reaktion wird noch 1 h unter Rückfluß gekocht. Das überschüssige Amin wurde mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Dieses Derivat des Äthansulfamides stellt eine gelblich gefärbte Flüssigkeit dar. Ausbeute 85% der Theorie.