

b. Propansulfochloridderivate1. Monosulfochloridderivate

Das technische Propanmonosulfochlorid, d.h. das durch Sulfochlorierung von Propan hergestellte Produkt, stellt ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren Propan-1-sulfochlorid, bzw. Propan-2-sulfochlorid etwa im Verhältnis 1:1 dar. 7.)

Propansulfamid

Eine Lösung von 1 kg Propansulfochlorid in 1 l Chloroform wurde bei -60° in 2 l flüssiges Ammoniak einfließen gelassen. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird filtriert und vom Chloroform befreit. Ausbeute 97% der Theorie. Das technische Propansulfamid ist flüssig und leicht löslich in Wasser. Von den gebräuchlichen, nicht mit Ammoniak oder Sulfochlorid reagierenden Flüssigkeiten wird es nur leicht vom Chloroform gelöst.

N-Methylpropansulfamid

Herstellung wie oben. Als Lösungsmittel kann auch Benzol und Tetra verwendet werden. Das Produkt ist flüssig und schwerer löslich in Wasser als Propansulfamid. Ausbeute quantitativ.

N-Dimethylpropansulfamid

Herstellung wie oben. Als Lösungsmittel muß Benzol verwendet werden, da Dimethylaminchlorhydrat in Chloroform löslich ist. Ausbeute quantitativ.

N-Diisobutylpropansulfamid

1 kg Propansulfochlorid wird in 1 l Benzol gelöst und bei -5° in eine Lösung von 2,5 l Diisobutylamin in 1 l Benzol einfließen gelassen. Überschüssiges Amin wird mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Das Produkt ist flüssig und unlöslich in Wasser. Ausbeute 80% der Theorie.

Propansulfanilid

142 gr Propansulfochlorid werden in eine Lösung von 200 gr Anilin in 200 ccm ^{Ather} eintropfen gelassen. Nach beendeter Reaktion wurden das Anilinchlorhydrat und das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure herausgewaschen. Ausbeute 90% der Theorie. Das Propansulfanilid ist ein braunes, nach längerem Stehen zu kristallisieren beginnendes Öl.

7.) Siehe Bericht Versuchslaboratorium Nr.125.
Dr.Asinger, Dr.Schmidt, Dr.Ebeneder

N-Cyclohexylpropansulfamid

Herstellung wie beim Anilid beschrieben. Ausbeute 93% der Theorie. Das Produkt ist fest und schmilzt bei 56-62%. (Schmelzpunkt des Isomerenmisches, N-Cyclohexylpropan-1-sulfamid und n-Cyclohexylpropan-2-sulfamid).

2. Propandisulfochloridderivate

Bei der Sulfochlorierung von Propan wird nur ein Disulfochloridderivat, nämlich das 1,3-Propandisulfochlorid (Trimethyldisulfochlorid gebildet^{7.)} Es stellt farblose Kristalle dar, die bei 48° schmelzen.

Trimethyldisulfamid

1 kg Propandisulfochlorid wird portionenweise in 2 l flüssiges Ammoniak bei -60° eingetragen. Das Ammonchlorid wird nach Abdestillieren des Ammoniaks mit Wasser herausgelöst und das Trimethyldisulfamid aus heißem Wasser unkristallisiert. Farblose Blättchen Fp. 177°. Das Produkt ist unlöslich in Chloroform, Tetra, Benzin, Benzol, Äther etc.

Bis (N-monomethyl)-propandisulfamid

240 gr Propandisulfochlorid werden bei -60° in 1 l flüssiges Methylamin eingetragen. Aufarbeitung wie oben. Farblose Blättchen aus Wasser. Fp. 122-123°.

Bis (N-dimethyl)-propandisulfamid

Ansatz wie oben mit Dimethylamin. Farblose Blättchen Fp. 88°.

Bis (N-diisobutyl)-propandisulfamid

240 gr Propandisulfochlorid werden in 1,5 l Diisobutylamin eingetragen. Aufarbeitung wie oben. Farblose Kristalle aus verdünntem Alkohol. (2,5 Teile Äthanol + 1 Teil Wasser). Fp. 98°.

c. Butansulfochloridderivate1. Monosulfochloridderivate

Das technische, durch Sulfochlorierung von n-Butan erhaltene Butanmonosulfochlorid ist wie das technische Propanmonosulfochloridgemisch ein Gemisch zweier Isomere. Die prozentuale Verteilung der einzelnen Isomere ist indes noch nicht bekannt. 8.)

8.) Die betreffenden Arbeiten hierzu sind im Gange.

Die Monosulfamide werden genau auf dieselbe Weise gewonnen wie beim Propan. Es sind durchwegs Flüssigkeiten. Während Propanmonosulfamid nur in Chloroform löslich ist, ist das Butansulfamid in Benzol löslich, nicht aber in Tetra.

2.) Butansulfochloridderivate

Von den bei der Sulfochlorierung von Butan auftretenden beiden isomeren Disulfochloriden ist eines und zwar das bei 83° schmelzende Isomere als 1,4 Butandisulfochlorid erkannt worden. ^{8.)} Sein Sulfanilid stellt farblose Kristalle vom Fp. 182° dar. Das Disulfanilid schmilzt bei 188° (Kristallisation aus Methanol).

2. Die Umsetzung der höhermolekularen Sulfochloride mit Ammoniak und dessen Derivaten

Reine isomerenfreie Sulfochloride standen auch bei den höhermolekularen Sulfochloriden nicht zur Verfügung. Daher fielen auch hier die Sulfamide nie in kristallisierter Form, sondern immer als mehr oder weniger viscose Öle an.

Die Umsetzung wurde sowohl in flüssigem Amin als auch unter Anwendung anderer Lösungsmittel vorgenommen.

Die besten Produkte liefert die Umsetzung in flüssigem Ammoniak, welches gleichzeitig als Lösungsmittel verwendet wird, da die Disulfimidbildung infolge des großen Ammoniaküberschusses sehr gering ist. Die Abtrennung des in sehr feiner Verteilung anfallenden Ammonchlorides ist schwierig und wird am besten auf einer geheizten Nutsche vorgenommen.

Dabei kann es vorkommen, daß Ammonchlorid kolloidal durchgeht. Das Arbeiten mit flüssigem Ammoniak erfordert Druckgefäße oder sehr tiefe Temperatur, weshalb auch unter Anwendung anderer Lösungsmittel Versuche durchgeführt wurden.

Während z.B. für Propansulfamid nur Chloroform als Lösungsmittel in Betracht kommt, lassen sich für die Mepasinsulfamide Benzol, Tetra, Toluol, für manche Derivate auch Petroläther verwenden. Ein Nachteil, dieser an sich sehr vereinfachten Arbeitsweise ist die zumindestens anfänglich (solange noch kein Sulfamid vorhanden ist) geringe Konzentration an Ammoniak, was zwangsläufig zu einer vermehrten Disulfimidbildung führen muß. Die hier mit Ammoniak gewonnenen Erkenntnisse sind

ohne weiteres auf die Umsetzung der Sulfochloride mit Alkyl-, bzw. Dialkylaminen übertragbar.

a) Arbeiten mit Chloroform als Lösungsmittel

Um zu gut filtrierbarem Ammonchlorid zu kommen, ist ein gewisses Verhältnis zwischen Lösungsmittel und Sulfamid einzuhalten. Man kann zwar ohne Bedenken in größerer Verdünnung arbeiten. Dies soll jedoch im Hinblick auf die Kosten für das zu verdampfende Lösungsmittel vermieden werden. Arbeitet man in zu konzentrierter Lösung, kommt es vor, daß das Ammonchlorid oder Aminchlorhydrat kolloidal ausfallen und durch das Filter gehen.

Bei Verwendung von Mersol E und Chloroform liegt das günstigste Verhältnis bei 1 Teil Mersol E zu 2,5 Teilen Chloroform zu 0,4 Teilen flüssigem Ammoniak (Gew.Teile). Man kühlt das vorgelegte Chloroform auf -20° ab, versetzt es mit der nötigen Menge flüssigem Ammoniak und läßt hernach das Mersol E, welches etwas Chloroform enthält so einfließen, daß die Temperatur nicht über -20° steigt. Nach dem Einfließen des Mersols wird zur Vervollständigung der Reaktion unter Durchleiten von Ammoniak erwärmt. Hernach wird das Ammoniak abgestellt und solange unter Rückfluß gekocht, bis der größte Teil desselben vertrieben ist. Nach dem Filtrieren vom Ammonchlorid, welches in feinkörniger, leicht filtrierbarer Form anfällt, wird das Chloroform abdestilliert.

Vorteil des Arbeitens in Chloroformlösung

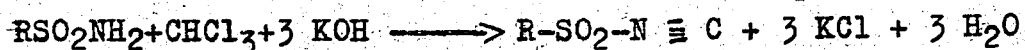
Chloroform wird erst bei -63° fest, löst bei -20° flüssiges Ammoniak leicht auf und scheidet nach dem Vertreiben des Ammoniaks das Ammonchlorid praktisch quantitativ aus.

Nachteile: Die mit Hilfe von Chloroform gewonnenen Produkte riechen schwach nach isonit/irilartigen Verbindungen.

Analyse eines mit Chloroform als Lösungsmittel hergestellten Sulfamides aus Mersol E

Ammonchloridgehalt 0,05%
Disulfimidgesamt 10%

Um die Ursache des Auftretens des üblen Geruches zu untersuchen, wurde Sulfamid mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge 4 h unter Rückfluß gekocht und geprüft, ob das Sulfamid, eine der Isonitrilreaktion ähnliche-Umwandlung erfährt.



Der entstehende Niederschlag enthielt Kaliumchlorid neben etwas Cyan-kali. Beim Kochen des Umsetzungsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure konnte jedoch keine Ameisensäure nachgewiesen werden. Das Produkt roch übel.

b) Arbeiten mit Benzol als Lösungsmittel

Mengenverhältnis: 1 Vol Mersol E : 2,5 Vol Benzol.

Benzol wird vorgelegt und bei +6° mit Ammoniak gesättigt und hierauf das Mersol E unter weiterem Einleiten von Ammoniak zufließen gelassen. Die Löslichkeit von Ammoniak in Benzol ist sehr gering, weshalb die Einfließgeschwindigkeit von Mersol bei dieser Arbeitsweise von ausschlaggebender Bedeutung ist. Je langsamer das Mersol einfließt, umso geringer ist der an sich hohe Gehalt an Disulfimid.

Vorteile: geruchlich einwandfreies Produkt; Ammonchlorid gut filtrierbar

Nachteile: Nach dem Abdestillieren des Benzols fällt noch Ammonchlorid aus.

Benzol wird bei +6° fest und löst sehr wenig Ammoniak auf. Das Eintragen des Mersol E muß zur Erreichung eines einigermaßen guten Produktes sehr langsam (innerhalb von 8-10 h) vor sich gehen. Benzol ist sehr giftig und leicht brennbar. Hoher Gehalt an Disulfimid.

Analyse: Ammonchloridgehalt 0,15%

Disulfimidgehalt 24%

Bei Durchführung eines größeren Versuches (10 kg Mersol E), wobei die Reaktion rascher durchgeführt wurde, entstand ein Sulfamid mit folgender Zusammensetzung :

Ammonchlorid 0,16%

Disulfimid 30%

Bei Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel wird man also zweckmäßig unter Druck arbeiten um höhere Ammoniakkonzentrationen zu erreichen.

Zur genaueren Kenntnis der Sulfamidierungsreaktion wurde ein Versuch mit Benzol als Lösungsmittel bei höherer Temperatur vorgenommen.

In kochendem Benzol fällt das Ammonchlorid immer kolloidal aus und kann nicht filtriert werden. Führt man hingegen die Reaktion bei 50° durch, so läßt sich das Ammonchlorid noch filtrieren, es wird aber 50% Disulfimid gebildet, da die Ammoniakkonzentration sehr gering ist.

Löslichkeit von Ammoniak in Benzol bei 25°

Bei 25° lösen 100 ccm Benzol 0,35 gr Ammoniak

100 ccm einer 1%igen Sulfamidlösung 0,44 gr Ammoniak

100 ccm einer 2%igen Sulfamidlösung 0,45 gr Ammoniak

c) Arbeiten mit Mepasin als Lösungsmittel (Verarbeitung von Mersol H)

Durch Einfließenlassen von Mersol H (Mepasinhalsulfochlorid) in flüssiges Ammoniak bei etwa -40° setzt sich dieses glatt um und es entsteht nach dem Abfiltrieren vom Ammonchlorid eine hellgelbe leicht viscose Flüssigkeit. Falls das Ammonchlorid schlecht filtrierbar ist, läßt es sich auch durch Auswaschen mit Wasser entfernen. Durch Einleiten von Ammoniak in Mersol H erhält man ein unbrauchbares Produkt. +)

d) Arbeiten mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel

Mengenverhältnis 1 Vol Mersol E : 3 Vol Tetra.

Der vorgelegte Tetrachlorkohlenstoff wird bei -10° mit Ammoniak gesättigt und das Mersol E unter weiterem Einleiten von Ammoniakgas zufließen gelassen. Ein Teil des Tetras kann zur Verdünnung des Mersols verwendet werden. Das Ammonchlorid läßt sich nach dem Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks leicht filtrieren. Nach dem Abdampfen des Tetras fällt noch etwas Ammonchlorid aus, so daß das Sulfamid etwa noch 0,5% Ammonchlorid enthält.

Vorteile: Geruchlich einwandfreie Produkte. Unbrennbarkeit des Tetra, geringere Giftigkeit gegenüber Benzol. Helle Produkte.

Nachteil: Die letzten Reste von Tetra müssen aus dem Sulfamid mit Wasserdampf ausgeblasen werden, da chlorierte Kohlenwasserstoffe bei gewissen Reaktionen zur Weiterverarbeitung des Sulfamides (Oxäthylierung) stören können. Benzol hingegen würde indifferent sein.

+) Nach den neuesten Untersuchungen führt diese Arbeitsweise doch zu dem gewünschten Produkt, wenn man während des Einleitens die Temperatur nicht über 0°C steigen läßt.

Die letzten Reste von Tetra werden bei der technischen Herstellung durch Ausblasen mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum entfernt werden.

Analyse: Ammonchloridgehalt 0,5%
hydr.Chlor: je nach Tetragehalt schwankend
Disulfimidgehalt 17%.

Der Disulfimidgehalt schwankt etwa, je nach den Versuchsbedingungen von 15 - 19%.

e) Arbeiten mit flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel

Diese Arbeitsweise wird so durchgeführt, daß man entweder das Mersol in flüssiges Ammoniak bei -35 bis -40° unter Kühlung mit Kohlensäureschne langsam einfließen läßt, oder bei höherer Temperatur unter Druck arbeitet und das Mersol nach und nach unter Rühren einpreßt. Dieses Verfahren liefert die besten Produkte.

Ein Nachteil besteht darin, daß man nach erfolgter Reaktion sehr viel Ammoniak verdampfen muß, was beim Arbeiten unter Atmosphärendruck nur sehr langsam durchgeführt werden kann, da sonst ständiges Übersäumen des Produktes stattfindet. Im technischen Maßstabe müßte die Reaktion so durchgeführt werden, daß man bei etwa $+10$ bis 15° unter etwa 7-8 Atm.Druck das Sulfochlorid in überschüssiges flüssiges Ammoniak unter Rühren und Aufrechterhaltung der Temperatur von 10° einpreßt und nach beendeter Umsetzung das Ammoniak unter Druck abdestilliert.

Die Filtration des sehr fein im Sulfamid verteilten Ammonchlorids kann im Laboratoriumsversuch durch geheizte Nutschen durchgeführt werden, geht aber sehr langsam vor sich.

500 gr Mersol E wurden bei -40° in 2l flüssiges Ammoniak während 6 Stunden eintropfen gelassen. Da die Reaktion bei der tiefen Temperatur mit höhermolekularen Sulfochloriden langsam abläuft, wurde noch 6 Stunden nachgerührt.

Nach Abdampfen des Ammoniaks, wozu etwa weitere 10 Stunden benötigt wurden, wurde die dicke klebrige Masse auf eine geheizte Nutsche gebracht und abgesaugt. Es ging eine helle honigartige Flüssigkeit durchs Filter, während das Ammonchlorid zurückblieb.

Analyse: Ammonchloridgehalt = 0,2%
Disulfimidgehalt = 10 %

Versuche mit Sulfochloriden aus niedrigsiedenden Mepasinfraktionen in TetraLösung ergaben einen Anstieg des Disulfimidgehaltes mit kürzerer Kettenlänge.

| Z.B. Siedebereich der Kohlenwasserstofffraktion | % Disulfimid |
|---|--------------|
| 140 - 160° | 47% |
| 160 - 180° | 25% |
| 180 - 200° | 20% |

Setzt man hingegen ein durch Sulfochlorierung von Undekan hergestelltes Monosulfochlorid in einer Lösung von flüssigem Ammoniak in Äther um, so erhält man ein Produkt, welches folgende Analyse zeigt (100 gr Undekanmonosulfochlorid wurden bei -35° in ein Gemisch von 500 ccm Äther + 500 ccm flüssigem Ammoniak sehr langsam unter Rühren eingetropft. Das Ammonchlorid schied sich in Form feinsten Kriställchen an der Kolbenwand ab.)

Analyse: Ammonchlorid = 0,18%
Disulfimid = 5%

N-Alkylmepasinsulfamide

Bei der Herstellung der N-Alkylmepasinsulfamide verfährt man etwa in der gleichen Weise wie bei der Gewinnung des unsubstituierten Sulfamides. Es ist jedoch infolge der Löslichkeit mancher Chlorhydrate von Alkylaminen in Chloroform oder Tetra die Anwendung von Benzol oder Petroläther als Lösungsmittel unerlässlich. Dafür ist aber die bedeutend bessere Löslichkeit der N-alkylierten Mepasinsulfamide in Benzol oder Petroläther ein Vorteil. Die Umsetzung von Sulfochloriden mit Dialkylaminen, bei der keine Nebenreaktionen stattfinden und die völlig eindeutig verläuft, muß aber, da die Reaktion an sich bedeutend träger vor sich geht, bei höheren Temperaturen durchgeführt werden.

1. N-Methylmepasinsulfamid

1 Vol. Mersol E : 3 Vol. Benzol

1,5 l Benzol werden bei + 6 bis 10° mit Methylamin gesättigt. Unter weiterem Einleiten von Methylamin werden 0,5 l Mersol E unter kräftigem Rühren so einfließen gelassen, daß die Temperatur nicht über +10° steigt. Das überschüssige Amin wird durch Erhitzen auf 80° ausgetrieben und das Chlorhydrat abgesaugt.

Analyse: Stickstoff: 4,9% (ber. für $C_{15}H_{31}SO_2NHCH_3$ - 4,6%)
Aminchlorhydrat: 0,25%

2. N-Dimethylmepasinsulfamid

Mengenverhältnis : 1 Vol Mersol E : 2,5 Vol Benzol.

In 2,5 l Benzol werden unter Einleiten von Dimethylamin bei 60-70° 1000 gr Mersol E langsam einfließen gelassen. Nachdem kein Dimethylaminchlorhydrat mehr ausfällt wird filtriert und das Benzol abdestilliert.

Analyse: Stickstoff : 4,1% (ber. für $C_{15}H_{31}SO_2N(CH_3)_2$ 4,3%)
Aminchlorhydrat : 0,05% .

3. N-Isobutylmepasinsulfamid

Mengenverhältnis: 1 Mol Mersol E : 3 Molen Isobutylamin : 10 Molen Benzol. Das Isobutylamin ^{wird} in Benzol gelöst und in diese Lösung bei +10° das Mersol E unter kräftigem Rühren langsam eintropfen gelassen. Das überschüssige Amin wird gemeinsam mit dem Benzol im Vakuum abdestilliert. Isobutylamin Kp. 760 mm 69°.

Analyse: Stickstoff : 4,22% (berechnet auf $C_{15}H_{31}SO_2NE(C_4H_9)$ 3,95%)
Aminchlorhydrat: 0,5%

4. N-Diisobutylmepasinsulfamid

Mengenverhältnis wie bei 3.

Zur restlosen Entfernung des Diisobutylamins muß die Temperatur im Vacuum auf 100° gesteigert werden.

Analyse : Stickstoff : 2,9% (berechnet für $C_{15}H_{31}SO_2N(C_4H_9)_2$ 3,4%)
Aminchlorhydrat 0,5%.

B. Arbeiten im halbtechnischem Maßstabe1. Propansulfamid

Im halbtechnischen Maßstabe wurde von den niedrigmolekularen Sulfamiden bis jetzt nur das Propansulfamid dargestellt.

Für das Propansulfamid kommt als Lösungsmittel praktisch nur Chloroform in Betracht.

Die Sulfamidierung wurde in einer emaillierten Rührapparatur in Me 244 durchgeführt.

Das Prinzip der Arbeitsweise ist in der beiliegenden Skizze angegeben.

2. N-Dimethylmepasinsulfamid

Mengenverhältnis : 1 Vol Mersol E : 2,5 Vol Benzol.

In 2,5 l Benzol werden unter Einleiten von Dimethylamin bei 60-70° 1000 gr Mersol E langsam einfließen gelassen. Nachdem kein Dimethylaminchlorhydrat mehr ausfällt wird filtriert und das Benzol abdestilliert.

Analyse: Stickstoff : 4,1% (ber. für $C_{15}H_{31}SO_2N(CH_3)_2$ 4,3%)
Aminchlorhydrat : 0,05% .

3. N-Isobutylmepasinsulfamid

Mengenverhältnis: 1 Mol Mersol E : 3 Molen Isobutylamin : 10 Molen Benzol. Das Isobutylamin ^{wird} in Benzol gelöst und in diese Lösung bei +10° das Mersol E unter kräftigem Rühren langsam eintropfen gelassen. Das überschüssige Amin wird gemeinsam mit dem Benzol im Vakuum abdestilliert. Isobutylamin Kp. 760 mm 69°.

Analyse: Stickstoff : 4,22% (berechnet auf $C_{15}H_{31}SO_2N(C_4H_9)$ 3,95%)
Aminchlorhydrat: 0,5%

4. N-Diisobutylmepasinsulfamid

Mengenverhältnis wie bei 3.

Zur restlosen Entfernung des Diisobutylamins muß die Temperatur im Vacuum auf 100° gesteigert werden.

Analyse : Stickstoff : 2,9% (berechnet für $C_{15}H_{31}SO_2N(C_4H_9)_2$ 3,4%)
Aminchlorhydrat 0,5%.

B. Arbeiten im halbertechnischen Maßstabe

1. Propansulfamid

Im halbertechnischen Maßstabe wurde von den niedermolekularen Sulfamiden bis jetzt nur das Propansulfamid dargestellt.

Für das Propansulfamid kommt als Lösungsmittel praktisch nur Chloroform in Betracht.

Die Sulfamidierung wurde in einer emaillierten Rührapparatur in Me 244 durchgeführt.

Das Prinzip der Arbeitsweise ist in der beiliegenden Skizze angegeben.

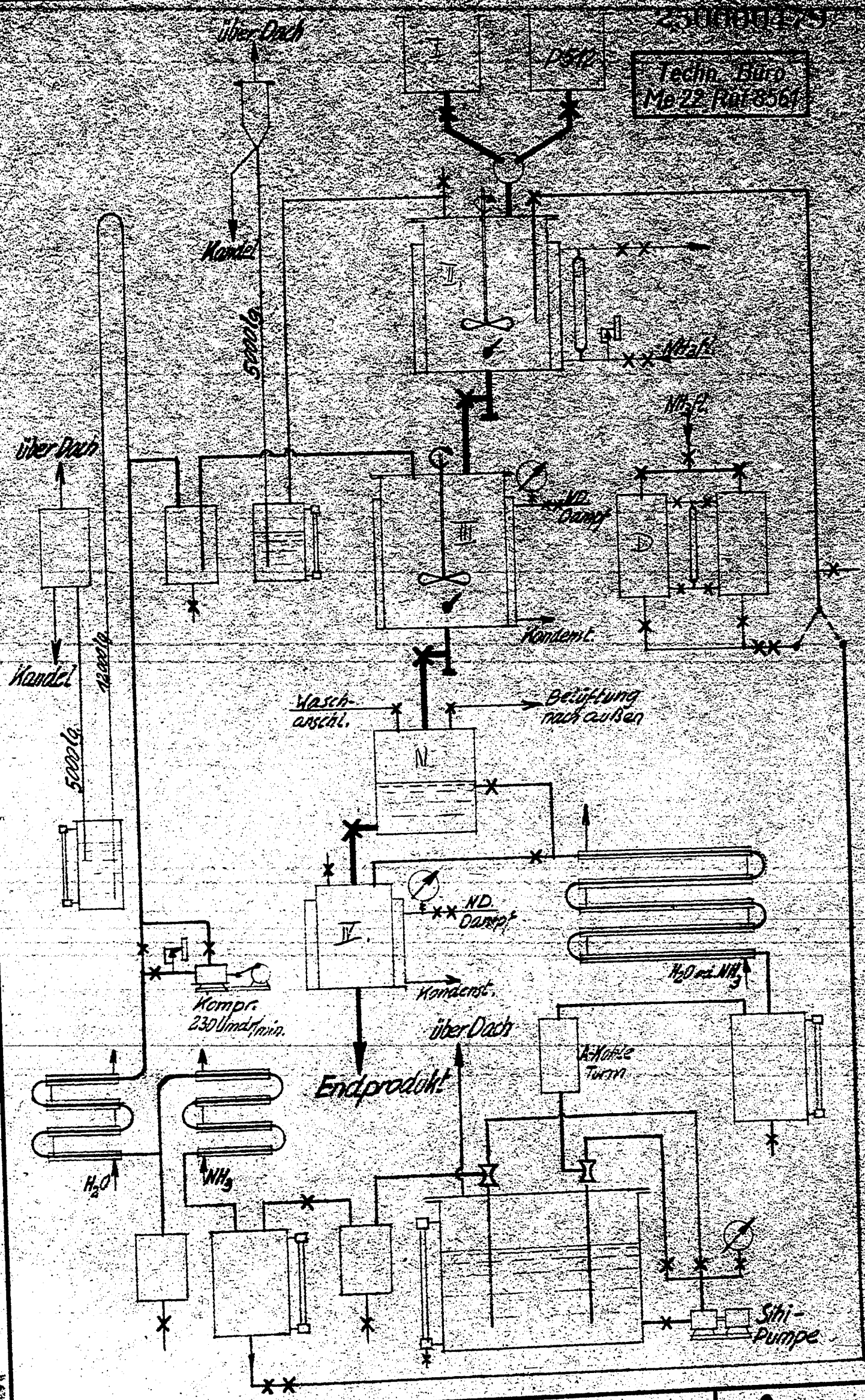
145 kg Chloroform wurden im Reaktionsgefäß II vorgelegt und auf -20° indirekt mit flüssigem Ammoniak abgekühlt. Hierauf wurden aus dem Druckbehälter D, 23 l flüssiges Ammoniak zum Chloroform zgedrückt. In diese Mischung wurden nun unter Rühren aus dem Vorratsbehälter P 512, 36 kg Propansulfochlorid so zufließen gelassen, daß die Temperatur nicht über -15° stieg. In 2-3 Stunden war die Reaktion beendet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch noch $1/2$ Stunde nachgerührt, und nachher in dem Rührgefäß III langsam auf $60-70^{\circ}$ zum Vertreiben des Ammoniaks und zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt. (Dauer 2 Stunden). Hierauf wurde durch eine Steinzeugnutsche N das Ammonchlorid abfiltriert und im Verdampfer IV das Chloroform bei $80-90^{\circ}$ und 100 mm Druck abdestilliert. Da das Propansulfamid noch nicht völlig chloroformfrei war (beim Verdünnen mit Wasser trat nach einigem Stehen Ausscheidung von Chloroformtröpfchen am Boden ein) wurden die Reste des Chloroforms durch Evakuieren entfernt. Insgesamt wurden 8 Ansätze gefahren, welche 230 kg Propansulfamid statt 248 kg lieferten. Das ist eine Ausbeute von 94% der Theorie. Das Ammonchlorid stellt nach einmaligem Decken mit Chloroform ein feines farbloses trockenes Pulver von 96%iger Reinheit (Chlorbestimmung) dar.

Das so gewonnene Propansulfamid ist eine braungelbe ölige Flüssigkeit, die nach längerem Stehen, besonders bei tieferer Temperatur, langsam zu kristallisieren beginnt. Es ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, unlöslich in Benzol, Petroläther, Tetra, Tri, Äthylenchlorid und schwerer löslich in Äther.

Analyse: $d/20^{\circ} = 1,2415$
 Ammonchloridgehalt = 0,15%
 Chloroform = 0,1%
 Disulfimidgehalt = 15%
 Stickstoff = 10,5% .

2. Mepasinsulfamid (Mesulfam)

Für die halbtechnische Gewinnung von Mesulfam wurde die in ^{Ne}244 für die Propansulfamidherstellung erstellte Apparatur nach einigen Umänderungen (siehe beiliegende Skizze) verwendet. Eine neuartige und einfache Reaktionsführung wurde dadurch erreicht, daß ein Reaktionspartner, nämlich das Ammoniak, gleichzeitig als Kühlmittel für die exotherm verlaufende



Reaktion verwendet wurde, dergestalt, daß in das Reaktionsgefäß einfach flüssiges Ammoniak bei Atmosphärendruck eingefahren wurde. Dadurch war auch eine zweite wichtige Bedingung, nämlich ein großer Ammoniaküberschuß erfüllt. (Zurückdrängung der Disulfimidbildung).

Durchführung der Reaktion

In das Reaktionsgefäß R wurden 196 Liter Tetrachlorkohlenstoff durch Einfließenlassen von flüssigem Ammoniak auf 0° abgekühlt und hierauf unter lebhaftem Rühren aus dem Vorratsgefäß V eine Mischung von 71 Litern Mersol D (die Versuche wurden mangels Mersol E mit Mersol D durchgeführt) = 75 kg und 56 Litern Tetra so zufließen gelassen, daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Die Temperaturregelung geschah durch Einfließenlassen von flüssigem Ammoniak, sie betrug gewöhnlich -2° . Die Reaktion war in etwa 6 h beendet. (Einfließgeschwindigkeit 25 l/h Tetra-Mersol-D-Gemisch).

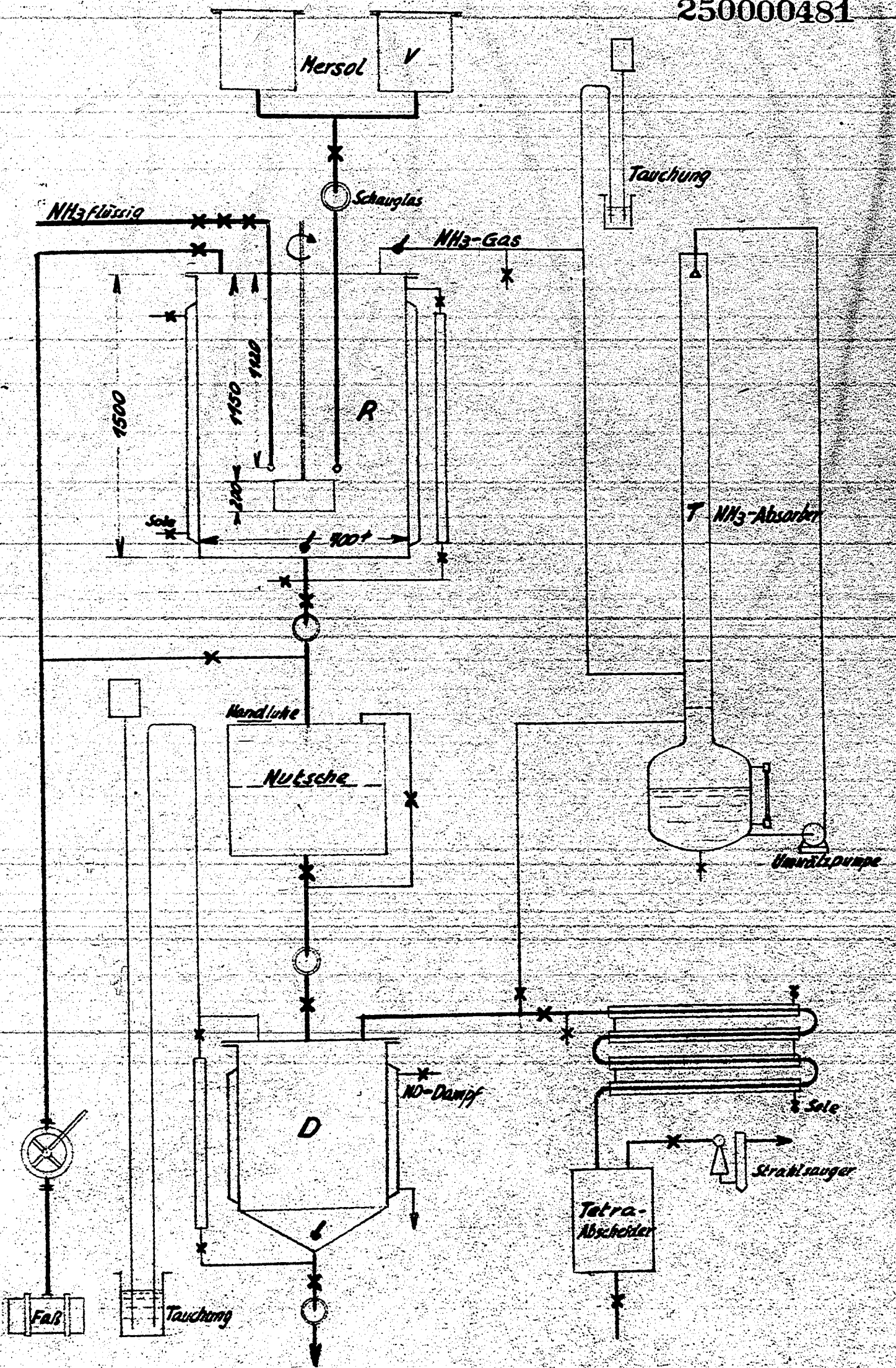
Zur Kontrolle des gesamten Ammoniakverbrauches wurde die zusätzlich für die Abführung der Reaktionswärme benötigte Menge in einem Rieselturm T, der mit Raschigringen ausgestattet war, in einer bekannten Menge Wassers, (1200 l) die umgewälzt wurde, absorbiert und durch Titration erfaßt.

Nach Beendigung des Eintragens wurde noch eine Stunde gerührt, die Temperatur hernach langsam auf 30°C erhöht, wobei der größte Teil des Ammoniaks ausgetrieben wurde. Hierauf wurde vom körnigen Ammonchlorid, welches im Falle des Mersol D auch das Disulfamid enthielt, abfiltriert und der Tetra in dem Gefäß D unter vermindertem Druck (500 mm) abgedampft.

Die letzten Mengen an Lösungsmittel und das vorhandene Neutralöl wurden in einer für das Mesamoll erstellten Ausblasekolonne in Me 225 bei 30 mm Druck und 105° mit überhitztem Wasserdampf entfernt. Durch das Ausblasen wird das Sulfamid etwas dunkler. Gegen Lakmus reagiert das Produkt sauer, gegen Methylorange noch alkalisch.

Bei einem halbtechnischen Versuche mit einem Einsatz von 75 kg Mersol D, wobei die Apparatur bei Versuchsbeginn ebenfalls mit flüssigem Ammoniak herabgekühlt wurde, wurden 9 kg NH_3 für die Reaktion verbraucht und 63,7 kg NH_3 wurden im Absorptionsturm aufgefangen. Es mußten also zur Abführung der Reaktionswärme insgesamt 72,7 kg flüssiges Ammoniak = 114 flüssiges Ammoniak verdampft werden, das sind 0,97 kg flüssiges Ammoniak

250000481



Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

Schema der Hepasin-sulfamid-Anlage

0/1051

35

DIN-Format A 6

152 l flüssiges Ammoniak für 1 kg Mersol D. Bei einem weiteren Versuch wurde die Apparatur mittels Kühlsole auf Reaktionstemperatur gebracht, dann die Sole abgelassen und erst dann die Reaktionswärme durch Einspritzung von flüssigem NH_3 in das Reaktionsgefäß abgeführt.

Dieser Versuch wurde der praktischen Ermittlung der Wärmetönung zu Grunde gelegt. Bei einem Einsatz von 75 kg Mersol D wurden 9 kg NH_3 für die Reaktion verbraucht und 56,1 kg in der Absorptionsanlage aufgefangen, das sind insgesamt 65,1 kg = 102 l flüssiges NH_3 und 0,868 kg = 1,36 l flüssiges NH_3 für 1 kg Mersol D. Die Versuchsergebnisse dienen als Unterlagen für die Planung einer Betriebsanlage für 40 moto Mesulfan

Die Wärmetönung der Sulfamidierreaktion

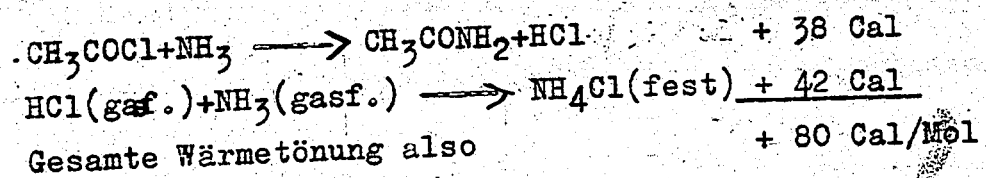
Annähernd theoretische Berechnung

Da die Verbrennungswärmen von Mepasinsulfochlorid und Mepasinsulfamid unbekannt und auch schwierig zu bestimmen sind, wurde die einer aliphatischen Sulfamidierung am nächsten kommende Amidierungsreaktion, nämlich die eines aliphatischen Carbonsäurechlorides und zwar die Umsetzung von Acetylchlorid mit Ammoniak zu Acetamid der Berechnung der Wärmetönung zu Grunde gelegt.

Verbrennungswärme in Cal/Mol

| | | |
|------------------|------|-------|
| Acetylchlorid | 242 | } 333 |
| Ammoniak | 90,7 | |
| Acetamid | 283 | } 295 |
| Chlorwasserstoff | 12,2 | |

Nach dem Hess'schen Satz werden pro Mol 38 Cal frei.



Das sind pro kg Mersol D 250 Cal.

Da die Verdampfungswärme pro kg flüssiges Ammoniak bei etwa -30° 326 Cal beträgt, können durch 65,1 kg flüssiges Ammoniak 21,00 Cal

abgeführt werden, d.h. pro kg umgesetzten Mersol D werden 280 kcal frei. Die praktisch gefundene Wärmetönung stimmt also, unter Berücksichtigung der Wärmeverluste mit der theoretisch ermittelten gut überein.

Im Absorbitionsturm befanden sich noch etwa 10 l Tetra, die von dem abziehenden Ammoniakstrom mitgenommen wurden.

Ausblasung des Rohproduktes mit Dampf

Das Rohprodukt wurde nach dem Abdestillieren des Tetras in der für Mesamoll verwendeten Ausdampfungskolonnen in Me 225 mit trockenem Wasserdampf bei einem Druck von 40 mm ausgeblasen. Es wurden pro Stunde 6 Liter Rohprodukt und die 4 l flüssigem Wasser entsprechende Menge Dampf durchgeföhren.

Das Produkt fällt frei vom Tetra und Neutralöl, etwas dickflüssiger und dunkler gefärbt an. Der p_H Wert des so erhaltenen Mesulfams liegt zwischen 3 und 7.

Das Neutralöl wurde mit dem Wasser abgeschieden, während der Tetra bei Kühlwassertemperatur unter diesem Druck wegging.

Bei Verringerung der Einspritzung auf 3 l/Stunde und Beibehaltung der Dampfmenge ist das anfallende Sulfamid noch dunkler gefärbt, erföhrt aber sonst keine Verbesserungen.

Das Rohprodukt besaß nach der Ausblasung noch einen Ammonchloridgehalt von 0,5%. Bei der Lagerung des Produktes senkt sich im Laufe der Zeit der Ammonchloridgehalt durch Absetzen von Kristallen desselben am Boden des Behälters. Nach etwa 2-3 Wochen enthielt das Mesulfam nur mehr 0,18% Ammonchlorid.

Der Disulfimidgehalt des halbtechnisch hergestellten Produktes betrug 18%. Anschließend wurde noch die Viskosität (Engler) bei verschiedenen Temperaturen festgestellt.

| Temperatur | Englergrade |
|------------|-------------|
| 100° | 4,63 |
| 80° | 24,4 |
| 60° | 77,8 |

Zum Vergleich wurde noch im Laboratorium ein größerer Versuch mit 18 kg Mersol E angestellt und das Rohprodukt in der gleichen Kolonne ausgedämpft.

Der Versuch wurde in einem 50 l fassenden Glaskolben unter genau den gleichen Bedingungen (Aufrechterhaltung der Temperatur durch Einfließenlassen von flüssigem Ammoniak) durchgeführt. Die Versuchstemperatur war -2° .

Das Mesulfam zeigte nach dem Ausblasen einen Gehalt von 0,05% Ammonchlorid, 15% Disulfimid.

Der geringe Ammonchloridgehalt kam dadurch zustande, daß das Produkt vor dem Blasen längere Zeit gelagert und vom ausgeschiedenen Ammonchlorid durch Abgießen befreit wurde.

Dr. Müller *Zweiter*

Wohl

Schmidt

Ju

Verteiler:

Herrn Dir. Dr. von Staden
Organische Abteilung 3 x
A.W.P. 3 x
H.B.S. 3 x
Vers. Lab. 6 x
Reserve 10 x

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr.

246

260000485

Misc. Org. Chemisch

30/4.02

Dr. Asinger, Dr. Schhardt, Dr. Ebeneder

Darstellung, Eigenschaften und vergleichende kapillarchemische Untersuchung von acht vom Hexadecan sich ableitenden Sulfonaten bzw. Sulfaten.

3045-26

30/4.02

260000486

Ammoniakwerk Merseburg
Versuchslaboratorium
B. 133 //

Dr. Asinger, Dr. Eckhardt, Dr. Ebeneder

Darstellung, Eigenschaften und vergleichende kapillarchemische Untersuchung
von acht vom Hexadekan sich ableitenden Sulfonaten beziehungsweise Sulfaten

Verteiler:

Herrn Dir. Dr. von Staden
Organ. Abteilung
A.W.P.
H.B.S.
Versuchslabor. 5 x

Januar 1941
Br.

Inhaltsverzeichnis

| | <u>Seite</u> |
|--|--------------|
| Zweck der Untersuchung | 2 |
| Wahl des Ausgangsmaterials..... | 3 |
| Beschaffung des Ausgangsmaterials | 4 |
| Übersicht über die untersuchten Produkte | 5 |
| A) Sulfonierungsprodukt von Alkoholen | 5 |
| B) Sulfonierungsprodukt von Olefinen | 5 |
| C) Sulfonierungsprodukt von ges. Kohlenwasserstoffen | 5 |
| Darstellung der einzelnen Produkte | 6 |
| Eigenschaften der einzelnen Produkte | 11 |
| A) Aussehen | 11 |
| B) Löslichkeit in Wasser | 11 |
| C) Hygroskopizität | 11 |
| D) Härtebeständigkeit | 12 |
| E) Kalkseifendipergiervermögen | 12 |
| F) Netzwirkung | 12 |
| G) Schaumwirkung | 13 |
| H) Waschwirkung | 14 |
| Zusammenfassung | 18 |

Zweck der Untersuchung

Es sollte festgestellt werden, ob die durch die neue "Oxoreaktion" ¹⁾ verhältnismäßig leicht aus Olefinen zugänglichen primären Alkohole nach dem Verestern mit Schwefelsäure bessere kapillaraktive Substanzen ergeben, als jene Produkte, die durch direkte Sulfierung der Olefine (gleiche Kohlenstoffzahl von Alkohol und Olefin vorausgesetzt) erhalten werden. Außerdem sollten in den Bereich dieser Untersuchung auch die, durch die Sulfochlorierung aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen gleicher C-Zahl leicht zugänglichen Sulfonate gezogen werden.

Die Herstellung von Weiß- und hauptsächlich Wollwaschmitteln (Feinwaschmitteln) aus höhermolekularen Alkoholen durch Verestern mit Schwefelsäure wird seit längerer Zeit durchgeführt. Zur Wollwäsche werden die Schwefelsäureester der niedriger-molekularen Alkohole verwendet, wie z.B. Laurylalkohol (Fewa), während sich für die Weißwäsche besser die Ester der höhermolekularen Alkohole vom Typ des Oktadecylalkohols eignen (Sekurit).

Die Gewinnung von Woll- und Weißwaschmitteln durch Sulfierung von Olefinen (Überführung in Schwefelsäureester) wurde in letzter Zeit in Ludwigshafen (Hauptlaboratorium) wieder intensiv bearbeitet und führte zur Entwicklung zweier neuer Produkte Lu 3/111a und Lu 3/112.

Während die höhermolekularen Alkohole bisher durch Reduktion von Fettsäuren bzw. Estern derselben hergestellt werden mußten, sind sie durch die Oxoreaktion neuerdings verhältnismäßig leicht zugänglich geworden. Die Oxoreaktion benötigt aber als Ausgangsmaterial Olefine von einem sehr schmalen Siedebereich (10-15°), weshalb es nötig ist, die technisch zur Verfügung stehenden Produkte durch eine sehr exakte stufenförmige Destillation in mehrere Fraktionen zu zerlegen. Diese Zerlegung ist deshalb notwendig, weil die Olefine, gleich welcher Herkunft, bisher immer etwa 40-50% Paraffine oder andere gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten und bei Anwendung eines breiteren Siedebereiches die Alkohole aus den niedrig siedenden olefinischen Anteilen sich in ihren Siedepunkten mit den höhersiedenden gesättigten Kohlenwasserstoffen überschneiden würden.

Man erhielt dann neutralöhlhaltige Alkohole, die für die Waschmittelerzeugung nach Aussagen von Großfirmen z.B. Henkel praktisch unbrauchbar sind.

1.) Ein Bericht über die bisherigen Ergebnisse auf dem Gebiet der Oxoreaktion ist in Arbeit.

Die viele Destillationsarbeit ließ es von vornherein schon zweifelhaft erscheinen, ob die obige Alkoholsynthese für Waschmittel zweckmäßig ist, wenn man die Möglichkeit hat, die als Ausgangsmaterial benötigten Olefine einer direkten Sulfierung zu unterziehen, selbst dann, wenn eventuell Produkte entstehen, die in ihrer Waschkraft den aus Alkoholen gewonnenen Sulfaten etwas unterlegen sind.

Jedoch auch die Olefine stehen sowohl für die Alkoholgewinnung nach dem Oxoverfahren, als auch für die direkte Sulfierung noch nicht in ausreichenden Mengen zur Verfügung um darauf gegebenenfalls ein Großprodukt aufzubauen, welches in ähnlichen Quantitäten erzeugt werden könnte wie das Mepasinsulfonat, bei dessen Herstellung man von leicht zugänglichen gesättigten, vorzugsweise geradkettigen Kohlenwasserstoffen ausgeht.

Um nun ungefähr zu erfahren, wie sich die Sulfonierungsprodukte aus den Alkoholen bzw. aus den Olefinen und die Sulfonate, die durch Sulfochlorierung der in reichem Ausmaße vorhandenen gesättigten Kohlenwasserstoffe gewonnen wurden, in ihrer Schaum-, Woll- und Weißwaschwirkung im Vergleich zu einander verhalten, wurden acht C₁₆ Sulfonate bzw. Sulfate von teils genau bekannter, teils sehr wahrscheinlich bekannter Konstitution gewonnen und mit einander verglichen.

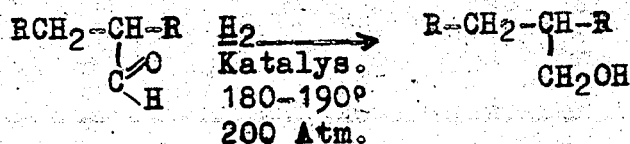
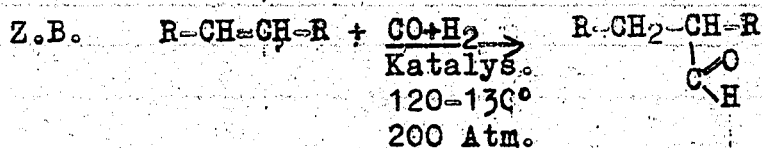
Die vergleichende Prüfung dieser Proben sollte dann ergeben, welche Herstellungsart die besten Produkte liefert, bzw. ob bei Nachweis einer besseren Wirkung auch der Arbeits- und Materialaufwand zur Gewinnung eines solchen Waschmittels im Vergleich mit den auf anderen Wegen gewonnenen lohnend ist.

Wahl des Ausgangsmaterials

Da die kapillarchemischen Eigenschaften von Sulfonaten (Salze echter Sulfosäuren mit der charakteristischen Bindung C-S) bzw. von Sulfaten (Salze der Schwefelsäurehalbesten von Alkoholen mit der charakteristischen Bindung C-O-S) neben der Stellung der Sulfogruppe im Molekül, in erster Linie von der Länge der Kohlenstoffkette abhängig sind, wurde für die vergleichende Untersuchung immer ein und dasselbe Kohlenstoffgerüst, nämlich das Hexadekan, (Cetan; C₁₆H₃₄) gewählt.

Die Oxoreaktion stellt bekanntlich eine "Kohlenstoffsynthese" dar, die nach folgender allgemeiner Reaktionsgleichung unter Bildung von Aldehyden verläuft, welche dann durch Reduktion gleich in primäre Alkohole übergeführt werden können.

260000490



Da durch die Synthese also eine Vermehrung um 1 Kohlenstoffatom eintritt, mußte als olefinisches Ausgangsmaterial eine Pentadecenfraktion gewählt werden, welche schließlich in einen Hexadecylalkohol übergeführt wurde. Für die Beschaffung höhermolekularer, im kapillaraktiven Bereich liegender Olefine, stehen heute im allgemeinen zwei technisch gangbare Wege zur Verfügung, welche aber bisher immer zu Olefingemischen mit etwa 50% an, im gleichen Siedebereich liegenden Paraffinen bzw. anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen führen.

Beschaffung des Ausgangsmaterials

Die Pentadecenfraktion für die Herstellung des Hexadecylalkohols mit Hilfe der Oxoreaktion bzw. die Hexadecenfraktion (Cetenfraktion) für die direkte Sulfierung wurden einerseits aus Krackolefinen der Ruhrchemie herausdestilliert (sie fallen als 40%ige Olefine an) andererseits wurden sie aus dem Primärolefingemisch gewonnen, welches bei der katalytischen Reduktion des Kohlenoxydes über Eisenkatalysatoren bei 20 Atm.-Druck und etwa 230-250°C entsteht. (K.W.Sy-Versuche Leuna). Wenn man auch aus reaktionskinetischen Überlegungen annehmen darf, daß die Primärolefine eine endständige Doppelbindung besitzen, wird dies bei den Krackolefinen von der Ruhrchemie zwar angegeben, endgültige Beweise dafür stehen jedoch noch aus.

Da nun außerdem die Oxoreaktion nicht zu konstitutiv einheitlichen Produkten führt, sondern zu Isomeren, so zwar, daß bei Vorliegen eines Olefins

▲ 1,2 die neu gebildete primäre Alkoholgruppe sowohl am Kohlenstoffatom 1 als auch am Kohlenstoffatom 2 ihren Sitz haben kann (sehr wahrscheinlich entstehen beide möglichen Isomere, in einem durch die jeweilige Konstitution des Olefins gegebenen Verhältnis) wurde, um ein einheitliches Vergleichsprodukt für die Alkoholsulfate zu haben, reines Hexadekanol (1) mit Schwefelsäure verestert.

Das gleiche gilt für die Olefinsulfonate der Cetenfraktion. Auch hier wurde zum Vergleich ein Ceten Δ 1,2 durch Dehydratisierung von Hexadecanol (1) hergestellt und der Sulfierung unterworfen.

Das durch Sulfochlorierung und anschließende Verseifung gewonnene Cetansulfonat (Stellung der Sulfogruppe wahrscheinlich am Kohlenstoffatom 3 oder 4) wurde direkt aus Cetan gewonnen. Das Cetan selbst wurde durch katalytische Reduktion von Hexadecanol (1) hergestellt.

Zum Vergleich wurde wiederum Cetansulfonat (1) auf synthetischem Wege über n-Cetylchlorid (1) erzeugt.

Übersicht über die untersuchten Produkte

A) Sulfonierungsprodukte von C₁₆ Alkoholen

1. Cetylalkoholsulfat aus Hexadecanol (1)
Stellung der Sulfogruppe eindeutig festgelegt (Kohlenstoffatom 1).
2. Cetylalkoholsulfat aus dem mit Hilfe der Oxosynthese aus einer Pentadecenfraktion gewonnenen Hexadecanol. Die Pentadecenfraktion stammte aus dem Primärolefingemisch der K.W.Sy-Versuche Leuna.
3. Cetylalkoholsulfat aus dem mit Hilfe der Oxoreaktion aus einer Pentadecenfraktion gewonnenen Hexadecanol. Die Pentadecenfraktion stammte aus dem Krackolefingemisch der Ruhrchemie.

B) Sulfonierungsprodukte von C₁₆ Olefinen

4. Sulfonierungsprodukt von Ceten Δ 1,2 aus Hexadecanol durch Dehydratisierung gewonnen.
5. Sulfonierungsprodukt einer Cetenfraktion aus dem Primärolefingemisch der K.W.Sy-Versuche.
6. Sulfonierungsprodukt einer Cetenfraktion aus dem Krackolefingemisch der Ruhrchemie.

C) Sulfonierungsprodukte von C₁₆ gesättigten Kohlenwasserstoffen

7. Cetansulfonat (1) aus n-Cetylchlorid \longrightarrow n-Cetylrhodanid \longrightarrow n-Cetylsulfochlorid \longrightarrow n-Cetansulfonat (1).
Stellung der Sulfogruppe genau festgelegt (Kohlenstoffatom 1).
8. Cetansulfonat aus Cetan durch Sulfochlorierung gewonnenen Stellung der Sulfogruppen unbekannt.

Darstellung der einzelnen Produkte1. Sulfat aus Hexadecanol (1)

Technischer Cetylalkohol (Fp. 44°, OH-Zahl 207) wurde zur Reinigung in einem Claisenkolben mit Kolonnenaufsatz zweimal einer stufenförmigen Destillation im Vakuum unterworfen, wobei etwa 15% Vorlauf und 40% Höher-siedendes abgetrennt wurden. Die Hauptfraktion siedete bei 200-212° bei 23 mm

Fp. 49° (Literatur 50°)

OH-Zahl 226-232 entsprechend 97,5 - 100% d. Theorie

50 gr dieses so gereinigten Cetylalkohols wurden in 100 gr wasserfreiem Äther gelöst und diese Lösung innerhalb von 20 Minuten in eine Lösung von 27 gr Chlorsulfonsäure in 50 gr wasserfreiem Äther so eingetropf, daß die Temperatur 10-15° nicht überstieg. Hierauf wurde noch 1/2 Stunde lang nachgerührt, mit 200 gr Wassereis versetzt und mit 90 ccm 30%iger Natronlauge neutralisiert. Es entstand ein dicker Brei. Nach dem Verjagen des Äthers wurden in 1 l Wasser aufgenommene 250 ccm Isopropylalkohol zugesetzt und zur Abtrennung von unsulfierten Anteilen mehreremale mit Äther ausgeschüttelt. Man kann auch so verfahren, daß man nach dem völligen Trocknen des Unverseifbaren mit Äther extrahiert.

Ausbeute: 86 gr Alkoholsulfat
11 gr Unsulfiertes.

Die anorganischen Salze wurden durch Extraktion mit Isopropylalkohol entfernt (vgl. Bericht Dr. Kettmann, Herstellung salzfreier Paraffinalkoholsulfonate. Labor-Mitteilung, Ammoniak-Labor-Oppau Nr. 657 vom 14. 12. 1933).

Analyse: $C_{16}H_{33}SO_4Na$ Ber.: C 55,76% H 9,64% S 9,29%
Gef.: C 55,47% H 9,56% S 9,00%

2. Sulfat aus dem Hexadecanol, das mit Hilfe der Oxoreaktion aus der Pentadecenfraktion der Primärolefine aus den K.W.Sy-Versuchen gewonnen wurde

a) Die Pentadecenfraktion (C₁₅ Fraktion) stammte aus dem Anfallprodukt der K.W.Sy-Versuche Leuna und lag im Siedebereich von 260-280°.

Siedeanalyse nach Engler: 260 270 280 285
10% 53% 93% 98%

$d_{20^\circ} = 0,797$

Molgew. = 210; 213; (berechnet für Pentadecen 210)

Bromzahl = 343 mgr. Brom/gr Substanz, entsprechend einem Gehalt von etwa 45% Olefinen.

b) Die Oxoreaktion 2)

3 kg dieses Olefins wurden mit 200 gr Ruhrchemie-Kontakt (gleicher Katalysator wie für die Fischersynthese) versetzt auf 115° in einem Drehautoklaven aufgeheizt und hernach 190 Atm. Wassergas 1:1 aufgepreßt. Nach 75 Minuten war die Reaktion beendet. (Aldehydbildung). Der Autoklav wurde hierauf entspannt, unter Beibehaltung des Katalysators 200 Atm. Wasserstoff aufgepreßt und 4 h lang auf 185-190° erhitzt. (Alkoholbildung durch Aldehydreduktion).

Der Alkohol wurde dann durch zweimalige stufenförmige Destillation im Vakuum gereinigt:

Kp. 200-210° bei 23 mm

OH Zahl = 230, entsprechend etwa 99% Alkohol

Fp. 23-30°C.

c) Die Sulfierung und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde genau so durchgeführt wie beim Hexadecanol (1) unter Punkt 1 bereits beschrieben wurde.

3. Sulfat aus dem Hexadecanol das mit Hilfe der Oxoreaktion aus der Pentadecenfraktion der Ruhrchemie-Krackolefine gewonnen wurde

a) Die Pentadecenfraktion stammte aus dem Gemisch von Crackolefinen der Ruhrchemie und lag im Siedebereich von 270-280°

Siedeanalyse nach Engler:

| | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| 277 | 278 | 282 | 283 | 284 |
| 5% | 36% | 86% | 95% | 98% |

$d_{/20^{\circ}} = 0,783$

Molgewicht = 212 (ber. für Pentadecen 210)

Olefingehalt = etwa 38%

b) Die Oxoreaktion und die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde genau so durchgeführt, wie unter Punkt 2 beschrieben wurde.

Das Hexadecanol siedet von 200-212° bei 23 mm .

OH-Zahl = 215 entsprechend 92% d. Theorie

Fp. = 40 - 45° -

c) Die Sulfierung und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah nach der unter 1 beschriebenen Arbeitsweise.

2). Die Oxoreaktion wurde von Herrn Dr. Gemaßmer ausgeführt.

4. Sulfonierungsprodukt von Ceten Δ 1,2

a) Ceten Δ 1,2 wurde durch Dehydratisierung von Cetylalkohol über einem Tonerde-Kaolin-Katalysator (Kont. Nr.163) bei 390° gewonnen. Das Reaktionsprodukt wurde zweimal einer stufenförmigen Destillation im Vakuum unterworfen. Die Hauptfraktion siedete von 160-175° bei 23 mm .

$$d_{/20^{\circ}} = 0,780$$

Bromzahl = 730 mgr Brom / gr Substanz, berechnet für Ceten 715 mgr.Br.

b) Sulfierung mit Acetylschwefelsäure

Zu 200 gr Ceten werden 188 gr Acetylschwefelsäure (aus 98 gr Monohydrat und 90 gr Essigsäure anhydrid bei 0° gemischt) unter Einhaltung einer Temperatur von 0 bis +5° zufließen gelassen. Hierauf wird bei der gleichen Temperatur noch 60' nachgerührt, mit 200 gr Eiswasser versetzt und mit 350 ccm 30%iger Natronlauge neutralisiert. Das sich als Paste abscheidende Reaktionsprodukt wird getrocknet und durch Äther von nicht sulfierten Anteilen befreit. Die anorganischen Salze wurden durch Extraktion mit Isopropylalkohol entfernt.

5. Sulfonierungsprodukt der Cetenfraktion aus dem K.W.Sy-Produkt

a) Die Cetenfraktion siedete von 280-300°

| | | | | |
|--------------|-----|-----|-----|------|
| Siedeanalyse | 280 | 285 | 290 | 300° |
| nach Engler | 10% | 46% | 72% | 95% |

$$d_{/20^{\circ}} = 0,787$$

Molgewicht 227 (ber.für Hexadecen 224)

Bromzahl = 305 mgr Brom/gr Substanz entspr. 42% Olefin

b) Die Sulfierung

900 gr dieser Cetenfraktion aus K.W.Sy-Produkt wurden mit 170 gr Acetylschwefelsäure innerhalb 40 Minuten bei 0° versetzt. Nach Zusatz von 300 gr Wassereis wurde mit 960 ccm 20%iger Natronlauge neutralisiert und absitzen gelassen. Die abgesetzte Neutralöl-Produktschicht wird hierauf mit 1500 ccm Wasser und 300 ccm Methanol oder Isopropylalkohol versetzt, wodurch das Neutralöl zur Abscheidung gelangt. Die wäBrig-alkoholische Lösung wird einigemal mit Petroläther ausgeschüttelt und dann zur Trockne verdampft. Durch Extraktion mit Isopropylalkohol erhält man das salzfreie Produkt.

6. Sulfonierungsprodukt der Cetenfraktion aus dem Krackolefingemisch der Ruhrchemie

a) Die Cetenfraktion siedete zwischen 280-295°

| | | | |
|--------------|-----|-----|------|
| Siedeanalyse | 280 | 285 | 290° |
| nach Engler | 5% | 80% | 96% |

$d/_{20} = 0,787$

Molgewicht = 225 (ber. für Hexadecen 224)

Bromzahl = 228 mgr Brom/gr Substanz entspr. 31% Olefine

b) Die Sulfierung und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in der gleichen Weise, wie unter 5 beschrieben wurde.

Die Sulfonierungsprodukte der Krackolefine zeigen die Eigentümlichkeit, daß sie etwa 10% in kaltem Wasser schwer lösliche Anteile enthalten, die aus heißem Wasser in glänzenden farblosen Blättchen kristallisieren und sich der Analyse nach nicht vom normalen Cetansulfat unterscheiden. Ob dieser Anteil seine Entstehung dem Umstand verdankt, daß in der Krackolefinfraktion isomere Olefine vorhanden sind, die bei der Sulfierung solche Produkte liefern, kann nicht gesagt werden, scheint aber wahrscheinlich zu sein.

7. Cetansulfonat (1) aus n-Cetylchlorid (1)

Cetansulfonat (1) wurde durch alkalische Verseifung von Cetan (1) sulfochlorid hergestellt. Cetan (1) sulfochlorid wurde auf synthetischem Wege nach einer Arbeitsweise gewonnen, über die in dem Laborbericht Nr. 125 Versuchlaboratorium, eingehend berichtet und die dort zur Gewinnung von Propano- bzw. Disulfochloriden herangezogen wurde. Die Arbeitsweise besteht darin, daß man ein Alkylchlorid in das betreffende Alkylrhodanid überführt und dieses hernach in wäßriger Suspension mit Chlor behandelt, wobei das Rhodanid in ein Sulfochlorid übergeführt wird.

a) Cetylrhodanid (1)

150g Cetylchlorid (1) ³⁾ mit einem Chlorgehalt von 12,7% (Theorie 13,6%) werden gemeinsam mit 140 gr Kaliumrhodanid (2 Mole) und 1,2 l Methanol 20 Tage am Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren von Kaliumchlorid wird der Großteil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand im Wasserdampfstrom destilliert. Hierbei gehen der Rest des Alkohols und ölige Anteile (Neutral-

3.) Das Produkt wurde uns von der TH-Abtlg. Lu zur Verfügung gestellt

6. Sulfonierungsprodukt der Cetenfraktion aus dem Krackolefingemisch der Ruhrchemie

a) Die Cetenfraktion siedete zwischen 280-295°

| | | | |
|--------------|-----|-----|------|
| Siedeanalyse | 280 | 285 | 290° |
| nach Engler | 5% | 80% | 96% |

$d/_{20^{\circ}} = 0,787$

Molgewicht = 225 (ber. für Hexadecen 224)

Bromzahl = 228 mgr Brom/gr Substanz entspr. 31% Olefine

b) Die Sulfierung und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in der gleichen Weise, wie unter 5 beschrieben wurde.

Die Sulfonierungsprodukte der Krackolefine zeigen die Eigentümlichkeit, daß sie etwa 10% in kaltem Wasser schwer lösliche Anteile enthalten, die aus heißem Wasser in glänzenden farblosen Blättchen kristallisieren und sich der Analyse nach nicht vom normalen Cetansulfat unterscheiden. Ob dieser Anteil seine Entstehung dem Umstand verdankt, daß in der Krackolefinfraktion isomere Olefine vorhanden sind, die bei der Sulfierung solche Produkte liefern, kann nicht gesagt werden, scheint aber wahrscheinlich zu sein.

7. Cetansulfonat (1) aus n-Cetylchlorid (1)

Cetansulfonat (1) wurde durch alkalische Verseifung von Cetan (1) sulfochlorid hergestellt. Cetan (1) sulfochlorid wurde auf synthetischem Wege nach einer Arbeitsweise gewonnen, über die in dem Laborbericht Nr. 125 Versuchlaboratorium, eingehend berichtet und die dort zur Gewinnung von Propanmono- bzw. Disulfochloriden herangezogen wurde. Die Arbeitsweise besteht darin, daß man ein Alkylchlorid in das betreffende Alkylrhodanid überführt und dieses hernach in wäßriger Suspension mit Chlor behandelt, wobei das Rhodanid in ein Sulfochlorid übergeführt wird.

a) Cetylrhodanid (1)

150g Cetylchlorid (1) ³⁾ mit einem Chlorgehalt von 12,7% (Theorie 13,6%) werden gemeinsam mit 140 gr Kaliumrhodanid (2 Mole) und 1,2 l Methanol 20 Tage am Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren von Kaliumchlorid wird der Großteil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand im Wasserdampfstrom destilliert. Hierbei gehen der Rest des Alkohols und ölige Anteile (Neutral-

3.) Das Produkt wurde uns von der TH-Abtlg. Lu zur Verfügung gestellt

öle) über. Der Rückstand im Kolben wird in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und mit Tierkohle behandelt. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein hellgelbes Öl, welches beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure erstarrt. Ausbeute 140 gr vom Fp. 38°. Durch Umkristallisieren aus Äther-Methanolgemischen erhält man farblose Kristalle vom Fp. 46°. Nochmalige Kristallisation aus Petroläther hatte keine Schmelzpunktssteigerung zur Folge.

| | | | | |
|----------|----------|------------------|-----------|------------------|
| Analyse: | gefunden | Schwefel 11,45% | berechnet | Schwefel 11,3% |
| | | Stickstoff 4,88% | | Stickstoff 4,95% |

b) Cetylsulfochlorid (1)

60 gr Cetylrhodanid (1) werden in 1 l Wasser aufgeschlämmt und ein kräftiger Chlorstrom bei Zimmertemperatur eingeleitet, wobei die Temperatur allmählich auf 40° ansteigt. Reaktionsdauer 2 Stunden. Wenn kein Chlor mehr aufgenommen wird (Grünfärbung) schüttelt man mit Äther aus, wäscht die ätherische Lösung mit wässriger Bisulfitlösung zur Entfernung von gelöstem Chlor und trocknet mit geschmolzenem Chlorkalzium. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt Cetansulfochlorid (1) als farblose Kristallmasse, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 52-53° schmilzt.

| | | | |
|--------------------|----------------|-----------|----------------|
| Analyse gefunden : | Schwefel 10,2% | berechnet | Schwefel 9,85% |
| | Chlor 10,78% | | Chlor 10,9 % |

c) Cetansulfonat (1)

Durch Verseifung des obigen Sulfochlorides mit der berechneten Menge 10%iger Natronlauge eindampfen und extrahieren mit Methanol erhält man das reine salzfreie Cetansulfonat (1).

8. Cetansulfonat aus Cetan durch Sulfochlorierung

a) Cetan

Cetan wurde durch katalytische Reduktion von Cetylalkohol über Kontakt 118 bei 200 Atm. und 320° gewonnen und durch stufenförmige Destillation im Vakuum gereinigt.

$$d_{/20^{\circ}} = 0,769$$

| | | | |
|--------------|-----|-----|------|
| Siedeanalyse | 280 | 284 | 288° |
| nach Engler | 3% | 50% | 96% |

b) Cetylsulfochlorid

1000 ccm Cetan wurden mit 50 gr Chlor und 50 gr SO₂ pro Stunde während 80 Minuten unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht begast, also das Produkt zur Vermeidung einer Disulfochlorierung nur zu etwa 25% umgesetzt.

| | | |
|-------------|-------|---------|
| Analyse | d/20° | = 0,821 |
| hydr. Chlor | | = 2,6% |
| Schwefel | | = 2,2% |
| Gesamtchlor | | = 2,9% |

c) Cetansulfonat

Durch Verseifung des "Cetan-Viertelsulfochlorides" mit der entsprechenden Menge 2%iger Natronlauge bei 90-95°, Abtrennen des Neutralöles, Eindampfen der Sulfonatlösung und Trocknen erhält man das Cetansulfonat, welches durch Extraktion mit Methanol vom Kochsalz befreit wird.

Eigenschaften der einzelnen Sulfate bzw. SulfonateA) Das Aussehen

Die Alkoholsulfate stellen farblose Pulver dar. Das Cetansulfonat (1) ist eine hellgelbe krümelige Masse, während die Olefinsulfierungsprodukte pastenartigen, klebrigen Charakter haben und gelb bis bräunlich sind. Das durch Sulfochlorierung von Cetan erhaltene Sulfonat stellt hellgelbe fettglänzende Schuppen dar.

B) Die Löslichkeit im Wasser

Die Alkoholsulfate sind sehr schwer in Wasser löslich. Leichter löslich ist das Cetansulfonat (1), sehr leicht löslich sind die Olefinsulfierungsprodukte und das Cetansulfonat, welches durch Sulfochlorierung erhalten wurde. In heißem Wasser sind auch die Alkoholsulfate leicht löslich.

C) Die Hygroskopizität

Die Hygroskopizität der einzelnen Produkte verhält sich sehr unterschiedlich. Praktisch nicht hygroskopisch sind die Alkoholsulfate. Sehr wenig hygroskopisch ist das Cetansulfonat (1). Beträchtlich hygroskopisch sind alle Olefinsulfierungsprodukte, während das durch Sulfochlorierung von Cetan gewonnene Produkt beim Stehen an der Luft völlig zerfließt. Es besteht also auch hier ein Einfluß der Stellung der Sulfogruppe sowohl bei Sulfaten, als auch bei Sulfonaten auf die Hygroskopizität. Die Produk-

te wurden in 100%iger Form geprüft und da diese sich nicht pulverisieren lassen, und je nach Korngröße verschiedene Gewichtszunahmen erhalten werden, wurde auf eine Messung derselben verzichtet.

D. Die Härtebeständigkeit

Bei Zimmertemperatur konnte bei den Alkoholsulfaten die Härtebeständigkeit wegen der Schwerlöslichkeit nicht bestimmt werden.

Bei 70°C und 30°D.H. sind die Alkoholsulfate allen anderen Produkten stark überlegen. Am schlechtesten verhält sich Cetansulfonat (1). Gut härtebeständig sind die Olefinsulfierungsprodukte. Zwischen diesen und dem Cetansulfonat (1) liegt das durch Sulfochlorierung von Cetan erhaltene Sulfonat.

E. Das Kalkseifendispergiervermögen

Kalkseifendispergiervermögen besteht bei keinem der Produkte.

F. Die Netzwirkung

Die Netzwirkung wurde bei 20° und 70°C bestimmt. Die Feststellung der Heißnetz Wirkung war auch deshalb notwendig, weil die Löslichkeit der Alkoholsulfate bei 20° sehr gering ist, sodaß es nicht möglich ist, exakt jene Konzentration an Netzmittel zu erreichen, die nötig ist, um ein Baumwollscheibchen (3 cm Durchmesser) in 120 Sek. zum Untersinken zu bringen. In der nachstehenden Tabelle sind die Produkte nach ihrer Netz Wirkung bei 20° so geordnet, daß die besten Produkte zuerst, die weniger guten zuletzt aufgeführt sind. Die Einteilung nach Nummern wird in der Reihenfolge beibehalten, wie sie im Vorhergehenden aufgeführt ist.

| Nr. | Ausgangsprodukt | Netzwert bei 20° g/l | Netzwert bei 70° g/l |
|-----|--|----------------------|----------------------|
| 1 | Sulfat aus n-Cetylalkohol | - | 0,048 g/l |
| 2 | Sulfat des Alkohols aus K.W.Sy-Olefin | - | 0,048 g/l |
| 3 | Sulfat des Alkohols aus Krackolefin | - | 0,048 g/l |
| 8 | Cetansulfonat der Sulfochlorierung von Cetan | 0,33 g/l | 0,05 g/l |
| 4 | Sulfonierungsprodukt von Cetan 1,2 | 0,34 g/l | 0,05 g/l |
| 6 | Sulfonierungsprodukt von Krackolefin | 0,48 g/l | 0,05 g/l |
| 5 | Sulfonierungsprodukt von K.W.Sy-Olefin | 0,59 g/l | 0,05 g/l |
| 7 | Cetansulfonat (1) | 0,91 g/l | 0,08 g/l |

G. Die Schaumwirkung

(1000 ccm Meßzylinder, 20 Schläge mit Siebplatte, Temperatur 70°)

Die Bestimmung des Schaumvermögens wurde so durchgeführt, daß in einem 1000 ccm fassenden Meßzylinder 250 ccm einer Sulfonatlösung von 1 g/l bzw. 0,5 g/l bzw. 0,25 g/l Substanz bei 70° mit einem durchlöcherten Messingstempel durch 20maliges Auf- und Abstoßen zum Schäumen gebracht wurden. Die Schaumhöhen wurden 30 Sek. bzw. 2 Min. bzw. 5 Min. nach Beendigung des Stoßens gemessen. In der nachstehenden Tabelle sind die Produkte wieder nach ihrem Schaumvermögen geordnet, so zwar, daß das Schaumvermögen bei einer Konzentration von 0,25 g/l als Maßstab gewählt wurde. Bei höheren Konzentrationen ist kaum ein Unterschied in der Schaumwirkung der einzelnen Sulfonate bzw. Sulfate zu erkennen.

| Nr. | Ausgangsprodukt | Schaumhöhe in ccm | | |
|-----|---|-------------------|---------|---------|
| | | 1 g/l | 0,5 g/l | 0,25g/l |
| | | 1090 | 990 | 930 |
| 2 | Sulfat des Alkohols aus KWSy-Olefin | 950 | 860 | 760 |
| | | 770 | 730 | 710 |
| | | 1160 | 1080 | 910 |
| 1 | Cetylalkoholsulfat (1) | 1000 | 850 | 800 |
| | | 820 | 780 | 680 |
| | | 1140 | 1020 | 780 |
| 8 | Cetansulfonat durch Sulfochl. erhalten | 1000 | 860 | 640 |
| | | 830 | 745 | 570 |
| | | 1090 | 980 | 700 |
| 5 | Sulfierungsprodukt von K.W.Sy-Olefin | 960 | 840 | 600 |
| | | 800 | 715 | 510 |
| | | 1100 | 990 | 740 |
| 3 | Sulfat des Alkohols aus Krackolefin | 940 | 860 | 610 |
| | | 790 | 730 | 500 |
| | | 1100 | 1000 | 670 |
| 6 | Sulfonierungsprodukt von Krackolefin | 940 | 850 | 570 |
| | | 800 | 730 | 500 |
| | | 1060 | 970 | 560 |
| 4 | Sulfonierungsprodukt von Ceten Δ 1,2 | 880 | 790 | 480 |
| | | 700 | 630 | 390 |
| | | 1030 | 820 | 340 |
| 7 | Cetansulfonat (1) | 820 | 680 | 280 |
| | | 720 | 580 | 220 |

Die Schaumzahlen unterscheiden sich kaum, bei 1 bzw. 0,5 g/l. Bei der kleinen Konzentration von 0,25 g/l zeigt sich ein Unterschied, der wieder beweist, daß das Cetansulfonat (1) von allen Vergleichprodukten am wenigsten ausgiebig ist.

H. Die Waschwirkung

a) Baumwollwäsche (Weißwäsche)

Baumwolle, die mit 3 g Talg, 1,5 g Mineralöl und 15 g Straßenschmutz angeschmutzt war (Nessel 445), wurde 3 mal mit je 1 gr/l 100%iger salzfreier Substanz ohne Zugabe von Soda gewaschen und die erzielten Weißgrade wurden mit dem Zeiss'schen Leukometer gemessen.

Da bei 3maliger Wäsche noch nicht von einer Vergrauung gesprochen werden kann, ergeben die gefundenen Weißwerte praktisch ein Maß für das Schmutzablösevermögen, allerdings ohne Anwesenheit von Soda. In der nachstehenden Tabelle sind die Produkte wieder nach der Waschwirkung geordnet. Die Werte stammen aus einem Prüfungsbefund der Coloristischen Abteilung Höchst. (Schreiben vom 13.11.1940).

| Nr. | Ausgangsprodukt | Weißgrad % |
|-----|---|---------------|
| 1 | Cetylalkoholsulfat (1) | 73,5% |
| 3 | Sulfat aus Alkohol von Ruhrchemieolefin | 72 % |
| 5 | Sulfonierungsprodukt aus KWSy-Olefin | 70,9% |
| 2 | Sulfat aus Alkohol von KWSy-Olefin | 69,7% |
| 4 | Sulfonierungsprodukt von Ceten Δ 1,2 | 69,5% |
| 8 | Sulfochlorierungsprodukt von Cetan | 67,2% |
| 6 | Sulfonierungsprodukt aus Ruhrchemieolefin | 66,6% |
| 7 | Cetansulfonat (1) | 64,6% |

In Leuna durchgeführte Weißwaschversuche mit 1maliger Wäsche bei Gegenwart von 1 g Soda im Liter Waschflotte und mit einer Konzentration von 2 bzw. 4 g Substanz pro Liter ergaben folgende Werte. 4)

Konzentration 2 g / l + 1 g Soda / l

| Nr. | Ausgangsprodukt | Weißgrad % |
|-----|---|---------------|
| 3 | Sulfat aus Alkohol von Ruhrchemieolefin | 72 |
| 4 | Sulfonierungsprodukt von Ceten Δ 1,2 | 71,5 |
| 8 | Sulfochlorierungsprod. von Cetan | 71,3 |
| 1 | Cetylalkoholsulfat (1) | 70,9 |
| 5 | Sulfonierungsprod. aus KWSy-Olefin | 70,8 |
| 6 | Sulfonierungsprod. aus Ruholefin | 70,8 |
| 7 | Cetansulfonat (1) | 70 |
| 2 | Sulfat aus Alkohol von KWSy-Olefin | 69,8 |

4.) Die Weißgradmessungen wurden von Herrn Dr. Mäyrhofer durchgeführt.

Konzentration 4 g/l + 1 g Soda / l.

| Nr. | Ausgangsprodukt | Weißgrad % |
|-----|--|---------------|
| 1 | Cetylalkoholsulfat (1) | 74,5 |
| 3 | Sulfat aus Alkohol von Ruhrchemie-Krack-Olefin | 74,0 |
| 6 | Sulfierungsprod. aus Ruhrchemieolefin | 73,3 |
| 5 | Sulfierungsprod. aus KWSy-Olefin | 72,3 |
| 2 | Sulfat aus Alkohol von KWSy-Olefin | 72,1 |
| 8 | Sulfochlorierungsprodukt von Cetan | 72,1 |
| 4 | Sulfonierungsprodukt von Cetan Δ 1,2 | 72,0 |
| 7 | Cetansulfonat (1) | 71,0 |

Bei Gegenwart von Soda sind die Unterschiede in der schmutzablösenden Wirkung beträchtlich geringer.

In der Weißwäsche verhalten sich die Sulfate des Cetylalkohols und des Alkohols aus dem Ruhr-Chemie-Krackolefin am besten. Das Alkoholsulfat aus dem KWSy-Olefin ist nach beiden Prüfungen in Hö und Me schlechter.

Die Sulfierungsprodukte der Olefine sind untereinander etwa gleich und nur unwesentlich schlechter als die Alkoholsulfate.

Das Sulfochlorierungsprodukt des Cetans ist dem Cetansulfonat (1) überlegen. Diese Überlegenheit ist im Hinblick auf die bisherigen Vorstellungen über das Verhalten von kapillaraktiven Substanzen mit endständiger und nicht endständiger lyophiler Gruppe von Interesse.

Die Cetansulfonate sind ohne Mitverwendung von Soda in der Weißwäsche schlechter als die Olefinsulfierungsprodukte oder die Alkoholsulfate. Bei Gegenwart von Soda, welche in der Weißwäsche stark untersützend wirkt, sind die Unterschiede gering, so daß man zu dem Schluß gelangt, daß zwischen Alkoholsulfaten, Olefinsulfierungsprodukten und Sulfonaten, gleiche C-Zahl vorausgesetzt, kein beträchtlicher Unterschied besteht, wenn man die salzfreien Substanzen in 100%iger Form miteinander vergleicht.

b) Wollstückwäsche

(Damentuch 168 mit Olivenöl+ Sudanfarbstoff imprägniert)

Die Wäsche wurde mit 0,5 g und 1 g Substanz 100%ig pro Liter in Gegenwart von 1 g/l Soda bei 45° durchgeführt und der Prozentsatz der Entfettung gemessen. (Siehe Schreiben von Hö. vom 13.11.1940).

In der folgenden Tabelle sind die Prozente der Entfettung aufgeführt. Die Aufzählung erfolgt wieder in der Reihenfolge, daß die besten Produkte zuerst genannt sind.

| Konzentration 0,5 g/l + 1 g/l Soda | | |
|------------------------------------|---|-------------|
| Nr. | Ausgangsprodukt | %Entfettung |
| 1 | Cetylalkoholsulfat (1) | 69 |
| 3 | Alkoholsulfat aus Ruhrchemieolefin | 68 |
| 5 | Sulfonierungsprodukt aus KWSy-Olefin | 58 |
| 8 | Cetansulfonat durch Sulfochlorierung | 43 |
| 2 | Sulfat aus Alkohol aus KWSy-Olefin | 43 |
| 4 | Sulfonierungsprodukt aus Ceten Δ 1,2 | 42 |
| 6 | Sulfonierungsprod. aus Krackolefin-Ruhrch. | 36 |
| 7 | Cetansulfonat (1) | 4 |

| Konzentration 1 g/l + 1 g/l Soda | | |
|----------------------------------|---|-------------|
| Nr. | Ausgangsprodukt | %Entfettung |
| 1 | Cetylalkoholsulfat (1) | 86 |
| 3 | Sulfat aus Alkohol von Krackolefin | 80 |
| 5 | Sulfonierungsprod. aus KWSy-Olefin | 69 |
| 2 | Sulfat aus Alkohol von KWSy-Olefin | 67 |
| 8 | Cetansulfonat durch Sulfochlorierung | 60 |
| 6 | Sulfonierungsprod. von Krackolefin | 55 |
| 4 | Sulfonierungsprod. von Ceten Δ 1,2 | 54 |
| 7 | Cetansulfonat (1) | 39 |

Aus dem Verhalten der einzelnen Sulfate bzw. Sulfonate in der Wollstückwäsche ergibt sich eine starke Abstufung in der Wirkung. Überraschend verhalten sich das Cetylalkoholsulfat und das Sulfat des Oxo-Alkohols aus Ruhrchemie-Krackolefin. Die Olefin^{sulf}ierungsprodukte sind durchwegs schlechter als die Alkoholsulfate der primären Alkohole. Die K.W.Sy-Olefine liefern auch hier bessere Produkte, wenn sie direkt sulfiert werden, als wenn sie in Alkohole allerdings gleicher Zahl übergeführt werden. Sehr bemerkenswert ist das fast gänzliche Fehlen einer entfettenden Wirkung bei dem Cetansulfonat (1). Dieses Produkt wird von dem Cetansulfonat, welches durch Sulfochlorierung von Ceten erhalten wurde, weit übertroffen.

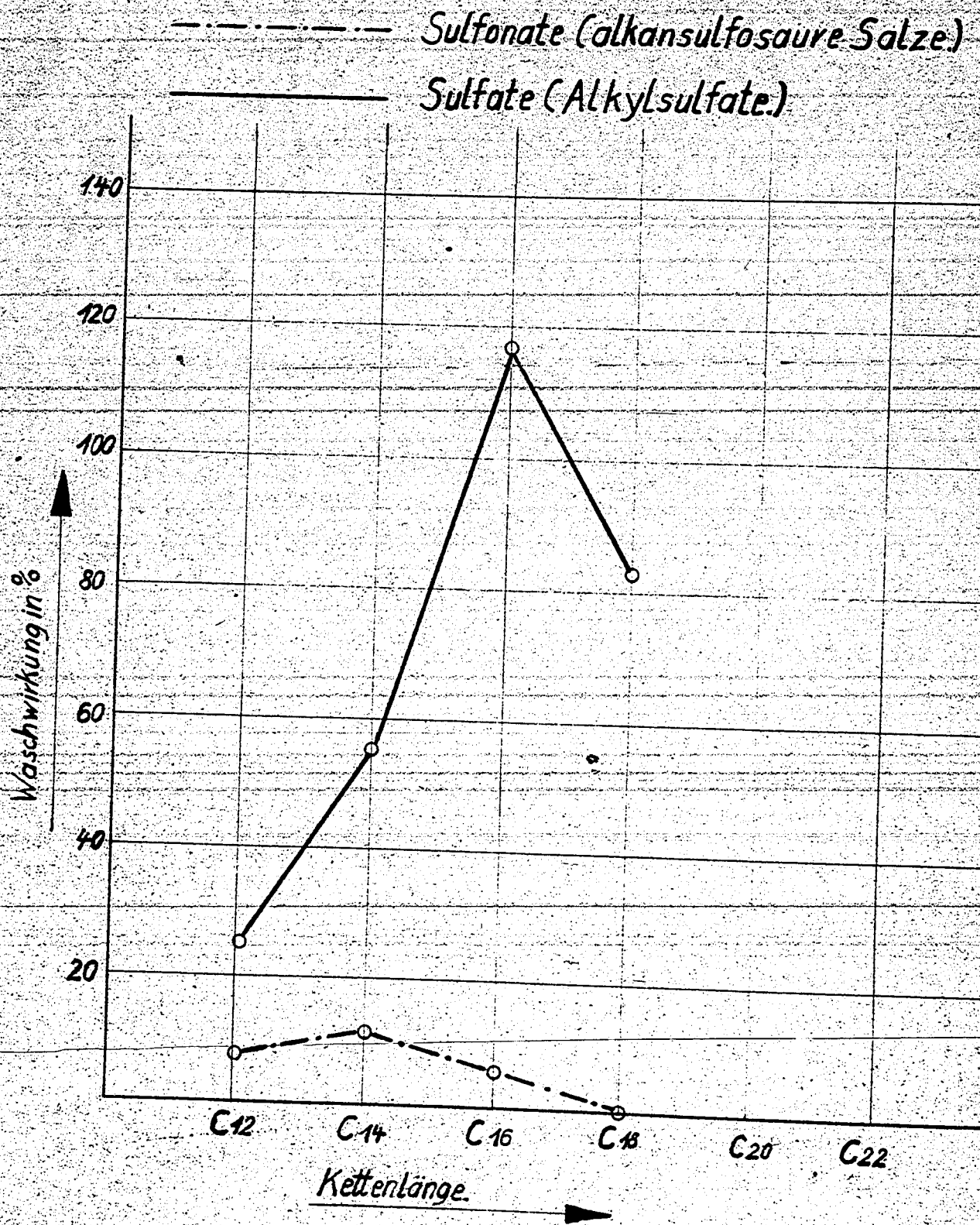
Die Wirkung des endständigen Alkoholsulfates gleicher Kettenlänge ist im Vergleich zum endständigen Sulfonat verblüffend.

260000502

Entfettung in der Stück-Wollwäsche.

Vergleich von reinen Alkylsulfaten mit alkansulfosauren Salzen.

Dest. Wasser; Temp. 45°; 1gr. Soda/l.



Diese Feststellung deckt sich mit den Erfahrungen von Heinze-Oppau, welcher auch nachgewiesen hat, daß die Wollwaschwirkung endständiger Alkoholsulfate der der endständigen Sulfonate bedeutend überlegen ist. +)

In nebenstehender Kurve, die dem Bericht von Heinze entnommen ist, sind die verschiedenen Wirkungsweisen der beiden Produktgruppen, Sulfate, bzw. Sulfonate in der entfettenden Wollwäsche bei 45° mit 1 g/l Soda unter gleichen Bedingungen dargestellt. ⁵⁾

Sehr wesentlich für das günstige Verhalten der Mepasinsulfonate ist hingegen die Feststellung, daß das durch Sulfochlorierung von Cetan erhältliche Sulfonat, welches wahrscheinlich überwiegend nicht endständige Sulfogruppen enthält, im Vergleich zu Cetansulfonat (1) eine weit bessere entfettende Wirkung aufweist.

Während Cetansulfonat (1) bei 0,5 l Substanz nur eine 4%ige Entfettung aufweist, entfettet das durch Sulfochlorierung von Cetan erhaltene Gemisch von isomeren Sulfonaten zu 43%. Bei 1 g/l Substanz ist das Verhältnis 39:60.

Das Verhalten von Cetansulfonaten mit verschiedener Stellung der Sulfogruppen im Molekül, sowie die Feststellung der kapillarchemischen Eigenschaften von Mischungen solcher Sulfonate werden zur Klärung des Verhaltens der Mepasinsulfonate wesentlich beitragen. Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

In diesem Zusammenhang scheint es nicht uninteressant darauf hinzuweisen, daß z.B. die Verschiebung der Sulfogruppe von Sulfaten aus der Stellung 1 in die Stellung 2, also von einer primären alkoholischen Hydroxylgruppe in eine benachbarte sekundäre Hydroxylgruppe ganz beträchtliche Veränderungen in der Netzwirkung hervorruft. So ist die Netz Zahl von Oktadecansulfat (1) 4 g/l, von Ampho-Seife (Oktadecan-2-sulfat, Sulfierungsprodukt von Oktadecylen Δ 1,2) unter gleichen Bedingungen und bei gleicher Temperatur nur mehr 0,4 g/l. Die Netz Wirkung ist also auf das Zehnfache gestiegen. ⁶⁾

5) Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch I.G. Evans: Journ. Soc. Dyers and Colourists 51. Seite 233 (1935), Referiert in Chem. Age 32. Seite 127 (1935) und Luigi Szegö: Giorn. Chim. ind. appl. 12. Seite 533-37 (1934)

6. Dr. v. Reibnitz. THK-Referat Lu 38/10 vom 18.2.1938 .

+) Laborbericht Nr. 1465 vom 18.3.1937. Ammoniak-Labor.

Zusammenfassung

- 1.) Die in vorliegender Arbeit dargestellten und im Laboratorium ausgeprüften Alkoholsulfate, Olefinsulfierungsprodukte und Sulfonate von Cetan unterscheiden sich kaum in Netz- und Schaumvermögen. (Die Kaltnetz-
wirkung der Alkoholsulfate ist wegen der Schwerlöslichkeit in Wasser nicht exakt bestimmbar). Von allen geprüften Produkten verhält sich das Cetansulfonat (1) am schlechtesten.
- 2.) In der Weißwaschwirkung treten in destilliertem Wasser ohne Sodazusatz starke Unterschiede im Schmutzablösevermögen auf. Am besten sind die Sulfate aus n-Cetylalkohol bzw. aus dem Oxoalkohol aus Ruhrchemie-Krackolefin.
- 3.) Die Weißwaschwirkung der einzelnen Produkte ist bei Gegenwart von Soda in destilliertem Wasser sehr wenig unterschiedlich. Der Einfluß von Zusatzstoffen wie Pyrophosphat, Silikat, Trilon, Tylose etc. wurde nicht geprüft.
- 4.) In der Wollstückwäsche bei Gegenwart von Soda sind beträchtliche Unterschiede in der entfettenden Wirkung zu beobachten. Am besten verhalten sich wieder das Sulfat aus n-Cetylalkohol und aus dem Oxoalkohol aus Ruhrchemie-Krackolefin. Stark fallen die Olefinsulfierungsprodukte und die Sulfonate ab. Am schlechtesten verhält sich Cetansulfonat (1).
- 5.) Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß sich das Sulfierungsprodukt aus KWSy-Olefin durchwegs, sowohl in der Weißwäsche, als auch in der Wollwäsche günstiger verhält als das Sulfat aus dem Oxoalkohol der Pentadecenfraktion aus KWSy-Produkt.
- 6.) Der Einfluß von Salzen z.B. Glaubersalz auf das Verhalten der einzelnen Substanzen in der Wollwäsche wurde nicht geprüft.
- 7.) Die Feststellung des beträchtlich schlechteren kapillarchemischen Verhaltens von Sulfonaten mit endständiger lyophiler Gruppe im Gegensatz zu den guten Eigenschaften der bei der Sulfochlorierung erhältlichen Produkte (wahrscheinlich überwiegend innenständige Sulfogruppe) wird für die Erklärung des guten Verhaltens der Mepasinsulfonate von Bedeutung sein.

Amiger

Eckhardt Zbeneder

Am

Wiss. Organ. Chemist

30/4.02

30/4.02

Dr. von der Horst

30/4.02

Mesamoll

seine Herstellung, Eigenschaften und
Weiterentwicklung bis Sommer 1940

270000506

Ammoniakwerk Merseburg
Versuchslaboratorium
B. 132

Dr. von der Horst

Mesamoll

seine Herstellung, Eigenschaften und Weiterentwicklung bis Sommer 1940

Januar 1941
Br.

Inhaltsverzeichnis

| | <u>Seite</u> |
|--|--------------|
| <u>Einleitung</u> | 3 |
| Anlaß zu der Arbeit | 3 |
| Mechanismus der Reaktion | 3 |
| <u>Experimenteller Teil</u> | 4 |
| <u>I. Nasses Verfahren</u> | 4 |
| Prinzip des Verfahrens | 4 |
| Variierung der Versuchsbedingungen | 5 |
| 1. Äquivalenzverhältnisse | 5 |
| 2. Laugekonzentration | 6 |
| 3. Reaktionstemperatur | 7 |
| Variierung des Ausgangsmaterials | 7 |
| Auftretende Schwierigkeiten | 7 |
| 1. Emulsionsbildung | 8 |
| a) Methanolverfahren | 9 |
| b) Calciumchloridverfahren | 10 |
| 2. Verblasen | 11 |
| Unterlagen | 11 |
| Bilanzversuche | 12 |
| Analytische Überwachung der Veresterungsreaktion | 13 |
| Eigenschaften der Ester. | 15 |
| <u>II. Trockenes Verfahren</u> | 15 |
| Prinzip der Reaktion | 16 |
| Vergleich mit dem "nassen Verfahren" | 16 |
| Variierung der Versuchsbedingungen | 16 |
| 1. Reaktionstemperatur | 17 |
| 2. Art der Aufarbeitung. | 17 |
| 3. Phasenberührung | 18 |
| 4. Phenolkomponente. | 19 |
| 5. Sulfochloridkomponente. | 19 |
| Nebenprodukte | 19 |
| 1. Ammoniumchlorid. | 20 |
| 2. Phenolwasser | 20 |
| 3. Neutralöl | 20 |
| Apparatives | 22 |
| Verbesserung von Mesamoll. | 22 |
| 1. Farbe | 23 |
| a) Bleicherden. | 23 |
| b) Säureraffination | 24 |
| c) Hydrierung | 24 |
| d) Oxydation | 24 |
| e) Vorhydriertes Phenolöl | 24 |
| f) Selektive Lösung | 25 |
| g) Enteisung | 25 |

Inhaltsverzeichnis

| | <u>Seite</u> |
|--|--------------|
| <u>Einleitung</u> | 3 |
| Anlaß zu der Arbeit | 3 |
| Mechanismus der Reaktion | 3 |
| <u>Experimenteller Teil</u> | 4 |
| <u>I. Nasses Verfahren</u> | 4 |
| Prinzip des Verfahrens | 4 |
| Variierung der Versuchsbedingungen | 5 |
| 1. Äquivalenzverhältnisse | 5 |
| 2. Laugekonzentration | 6 |
| 3. Reaktionstemperatur | 7 |
| Variierung des Ausgangsmaterials | 7 |
| Auftretende Schwierigkeiten | 7 |
| 1. Emulsionsbildung | 8 |
| a) Methanolverfahren | 9 |
| b) Calciumchloridverfahren | 10 |
| 2. Verblasen | 11 |
| Unterlagen | 11 |
| Bilanzversuche | 12 |
| Analytische Überwachung der Veresterungsreaktion | 13 |
| Eigenschaften der Ester. | 13 |
| <u>II. Trockenes Verfahren</u> | 15 |
| Prinzip der Reaktion | 15 |
| Vergleich mit dem "nassen Verfahren" | 16 |
| Variierung der Versuchsbedingungen | 16 |
| 1. Reaktionstemperatur | 16 |
| 2. Art der Aufarbeitung | 17 |
| 3. Phasenberührung | 17 |
| 4. Phenolkomponente | 18 |
| 5. Sulfochloridkomponente | 19 |
| Nebenprodukte | 19 |
| 1. Ammoniumchlorid | 19 |
| 2. Phenolwasser | 20 |
| 3. Neutralöl | 20 |
| Apparatives | 20 |
| Verbesserung von Mesamoll | 22 |
| 1. Farbe | 22 |
| a) Bleicherden | 23 |
| b) Säureraffination | 23 |
| c) Hydrierung | 24 |
| d) Oxydation | 24 |
| e) Vorhydriertes Phenolöl | 24 |
| f) Selektive Lösung | 24 |
| g) Enteisung | 25 |

| | <u>Seite</u> |
|---|--------------|
| 2. p_H -Wert des Esters | 26 |
| a) Variierung der Versuchsbedingungen | 26 |
| b) Beseitigung der sauren Reaktion | 27 |
| 3. Viskosität | 28 |
| 4. Wasserfestigkeit | 31 |
| Wirtschaftliche Gesichtspunkte | 32 |
| Patentlage | 32 |
| Zusammenfassung | 33 |
| Entwicklungsgeschichte des Verfahrens | 33 |

Einleitung

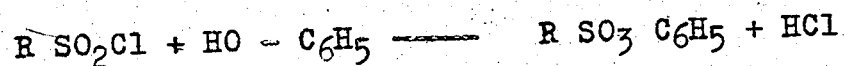
Bei der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und Schwefeldioxyd auf aliphatische Kohlenwasserstoffe entstehen Verbindungen, welche Chlor, Sauerstoff und Schwefel enthalten und welche auf Grund ihrer Reaktionsfähigkeit - insbesondere auf Grund ihrer Verseifbarkeit zu Sulfonaten - als aliphatische Sulfochloride aufzufassen sind. +)

Vermöge ihres leicht austauschbaren Chloratoms sind sie zu den verschiedensten Umsetzungen befähigt, von denen im vorliegenden Bericht diejenige mit Phenolen behandelt werden soll.

Bei der Umsetzung derartiger Sulfochloride mit Phenolen bilden sich die Phenylester aliphatischer Sulfosäuren, welche sich bei ihrer ersten Ausprüfung bei der Coloristischen Abteilung Lu, als vorzügliche Weichmacher für Igelit erwiesen haben. Aus diesem Grunde wurde das Gebiet der Herstellung derartiger Ester im Versuchslaboratorium des Ammoniakwerkes Merseburg eingehend bearbeitet.

Mechanismus der Reaktion

Die gemäß der Gleichung



vor sich gehende Veresterung zum Sulfosäurephenylester verläuft nur in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, von welchen anfangs Natriumhydroxyd in Form einer wäßrigen Lösung, späterhin gasförmiges Ammoniak verwandt wurden. Da die Arbeitsweise je nach der Wahl des säurebindenden Zusatzes verschieden ist und insbesondere auch die auftretenden Schwierigkeiten unterschiedliche waren, empfiehlt sich bei der Beschreibung der Herstellungsverfahren eine Zweiteilung in der Weise, daß die Veresterung mit wäßrigen Alkalihydroxyden als "Nasses Verfahren", diejenige mit wasserfreiem Ammoniak als "trockenes Verfahren" gesondert behandelt werden. Hingegen sind die Eigenschaften der nach beiden Verfahren erhaltenen Produkte sowie die Methoden der Beseitigung der ihnen anfangs noch anhaftenden Mängel die gleichen, so daß der Teil, welcher sich mit diesen Fragen befaßt, gemeinsam für die nach den beiden Verfahren hergestellten Produkte gilt.

+) Labor.Bericht Nr.122 vom 14.12.1939

Einleitung

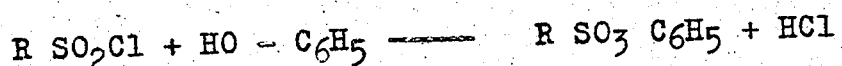
Bei der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und Schwefeldioxyd auf aliphatische Kohlenwasserstoffe entstehen Verbindungen, welche Chlor, Sauerstoff und Schwefel enthalten und welche auf Grund ihrer Reaktionsfähigkeit - insbesondere auf Grund ihrer Verseifbarkeit zu Sulfonaten - als aliphatische Sulfochloride aufzufassen sind.⁺⁾

Vermöge ihres leicht austauschbaren Chloratoms sind sie zu den verschiedensten Umsetzungen befähigt, von denen im vorliegenden Bericht diejenige mit Phenolen behandelt werden soll.

Bei der Umsetzung derartiger Sulfochloride mit Phenolen bilden sich die Phenylester aliphatischer Sulfosäuren, welche sich bei ihrer ersten Ausprüfung bei der Coloristischen Abteilung Lu, als vorzügliche Weichmacher für Igelit erwiesen haben. Aus diesem Grunde wurde das Gebiet der Herstellung derartiger Ester im Versuchslaboratorium des Ammoniakwerkes Merseburg eingehend bearbeitet.

Mechanismus der Reaktion

Die gemäß der Gleichung

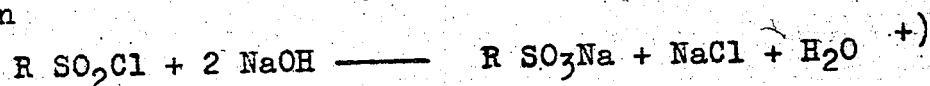


vor sich gehende Veresterung zum Sulfosäurephenylester verläuft nur in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, von welchen anfangs Natriumhydroxyd in Form einer wäßrigen Lösung, späterhin gasförmiges Ammoniak verwendet wurden. Da die Arbeitsweise je nach der Wahl des säurebindenden Zusatzes verschieden ist und insbesondere auch die auftretenden Schwierigkeiten unterschiedliche waren, empfiehlt sich bei der Beschreibung der Herstellungsverfahren eine Zweiteilung in der Weise, daß die Veresterung mit wäßrigen Alkalihydroxyden als "Nasses Verfahren", diejenige mit wasserfreiem Ammoniak als "trockenes Verfahren" gesondert behandelt werden. Hingegen sind die Eigenschaften der nach beiden Verfahren erhaltenen Produkte sowie die Methoden der Beseitigung der ihnen anfangs noch anhaftenden Mängel die gleichen, so daß der Teil, welcher sich mit diesen Fragen befaßt, gemeinsam für die nach den beiden Verfahren hergestellten Produkte gilt.

^{+) Labor.Bericht Nr.122 vom 14.12.1939}

Experimenteller TeilI. Nasses VerfahrenPrinzip des Verfahrens

Die zu der gewünschten Umsetzung erforderlichen Komponenten: Sulfochlorid, Phenolöl und Natronlauge werden in einem mit Rührer versehenen Mischbehälter innig zusammengebracht, wobei es vorteilhaft ist, das Sulfochlorid allmählich zu der zuvor aus Phenol und Lauge bereiteten Phenolatlösung zufließen zu lassen; ein langsames Zufließenlassen empfiehlt sich aus dem Grunde, damit die Reaktionstemperatur nicht zu hoch ansteigt. Im übrigen wird die Zumischung bei Zimmertemperatur vorgenommen, wobei sich bei richtiger Versuchsführung eine Endtemperatur von etwa 60° einstellt. Nachdem zur Beendigung der Umsetzung noch etwa eine Stunde bei dieser Temperatur weitergerührt wird, trennt sich bei abgestelltem Rührer das Reaktionsgemisch in zwei Schichten; eine obere, den Ester und (als Verunreinigungen) Neutralöl und Phenol enthaltende und eine untere wäßrige Schicht, welche neben dem gebildeten Kochsalz als weitere Bestandteile Phenol und etwas Natriumsulfonat enthält. Letzteres ist durch die nebenher verlaufende Konkurrenzreaktion



gebildet werden.

Die untere wäßrige Schicht gelangt nach dem Ansäuern in die Phenolrückgewinnungsanlage, während die obere Ölschicht zwecks Befreiung von anhaftendem Phenol und Neutralöl einer Vakuum-Wasserdampf-Ausblasung unterworfen wird. Der so erhaltene Ester wird zwecks Blankung mit Bleicherde bei etwa 70° behandelt und stellt dann ein mehr oder weniger helles bräunlichgelbes viskoses Öl dar.

Dieser in kurzen Zügen aufgezeigte Arbeitsgang erfährt gewisse spezielle Ausführungsformen, welche sich nach der Natur ^{der} Ausgangsmaterialien richten; außerdem können eine Reihe von Versuchsbedingungen wie Laugekonzentration, Äquivalenzverhältnisse, Art der Aufarbeitung etc, variiert werden und schließlich gibt es auch noch eine Reihe von Maßnahmen, durch welche das Fertigprodukt verbessert werden kann.

Durch die getrennte oder kombinierte Anwendung dieser Möglichkeiten ergeben sich eine große Anzahl - mehrere hundert - von Versuchen, aus welchen einige wenige Beispiele im Folgenden herausgegriffen seien.

+) Über die Einwirkung von Alkaliën auf aliphatische Sulfochloride siehe Labor.Bericht Nr. 121 v. 13. 12. 1939.

Variierung der Versuchsbedingungen1. Variierung der Äquivalenzverhältnisse

Da, wie schon oben erwähnt, die Veresterungsreaktion von einer nebenher laufenden Verseifung des Sulfochlorids begleitet ist, ist es zur Unterdrückung dieser letzteren gemäß dem Massenwirkungsgesetz von Vorteil, das Phenol bzw. Phenolat im Überschuß anzuwenden und das Sulfochlorid zu dem Phenolat zuzugeben.

| Äquivalent Phenol | Äquivalent NaOH | Ester Ausbeute +) | Vers. Nr. |
|-------------------|-----------------|-------------------|-----------|
| 1,1 | 1,1 | 100 | 122 |
| 1,2 | 1,2 | 107 | 121 |
| 1,3 | 1,3 | 109 | 120 |
| 1 | 1 | 85 | 407 |
| 1 | 1,1 | 76 | 406 |
| 1 | 1,2 | 66 | 405 |
| 1,4 | 1,2 | 102 | 124 |

Dagegen genügt es nicht, allein das Alkali im Überschuß anzuwenden, da hierdurch die Ausbeute auf Kosten der Sulfonatbildung zurückgeht, wie die Versuche 407-405 zeigen; im übrigen erbrachte ein Überschuß des Phenols über das Alkali hinaus keine Ausbeutesteigerung (Versuch 124).

2. Variierung der Laugenkonzentration

Die Grenzen in der Laugekonzentration sind einerseits durch die Tatsache der Schwerlöslichkeit des bei der Umsetzung entstehenden Kochsalzes in konzentrierter Lauge, andererseits durch die Unzweckmäßigkeit der Weiterverarbeitung einer allzu verdünnten Unterlauge festgelegt. Wie die nachfolgende Tabelle zeigt:

| %ige Lauge | Äquivalent Phenolat | % Ausbeute | Phenol | Vers. Nr. |
|------------|---------------------|------------|-----------------|-----------|
| 20 | 1,2 | 91 | Kresol aus SR I | 701 |
| 10 | 1,2 | 97 | " " " | 703 |
| 30 | 1,2 | 79 | DAB IV -Kresol | 131 |
| 20 | 1,2 | 76 | " " | 130 |
| 20 | 1,2 | 97 | Xylenol | 805 |
| 10 | 1,2 | 84 | " | 804 |

+) Unter Ausbeute ist im Folgenden verstanden: TEster/ 100 Tl. Sulfochlorid.

ist innerhalb der Variationsbreite kein eindeutiger Einfluß der Alkalikonzentration zu bemerken; da schon bei 30%iger Lauge eine Kochsalzausscheidung auftrat, wurde im Durchschnitt mit 20%iger Lauge gearbeitet.

3. Variierung der Reaktionstemperatur

| T° | Äquivalentphenolat | %ige Lauge | % Ausbeute | Vers.Nr. |
|----|--------------------|------------|------------|----------|
| 20 | 1,2 | 20 | 95 | 166 |
| 20 | 1,2 | 20 | 102 | 169 |
| 30 | 1,2 | 20 | 95 | 170 |
| 70 | 1,2 | 20 | 73 | 167 |
| 70 | 1,2 | 20 | 75 | 168 |

Aus obiger Zusammenstellung ergibt sich, daß eine zu hohe Temperatur die Ausbeute vermindert; dies wird wohl weniger auf eine sekundäre Verseifung des gebildeten Esters als vielmehr durch einen stärkeren Temperaturkoeffizienten der Konkurrenzreaktion zurückzuführen sein.

Des weiteren wurde untersucht, ob es einen Einfluß auf die Ausbeute hat, wenn man das einemal die Temperatur konstant hoch hält und das anderemal im Verlaufe der Reaktion - durch unzureichende Kühlung - ansteigen läßt.

| T° | Äquivalent Phenol | Äquival.NaOH | Ausbeute | Vers.Nr. |
|-------|-------------------|--------------|----------|----------|
| 60 | 1,4 | 1,2 | 74 | 500 |
| 30-60 | 1,4 | 1,2 | 85 | 501 |
| 60 | 1,2 | 1,2 | 65 | 506 |
| 30-60 | 1,2 | 1,2 | 79 | 507 |

Wie man erkennt, ist die Temperaturführung bei den Versuchen 501 und 507 die vorteilhaftere. Daß im Übrigen der einmal gebildete Ester auch gegen heiße, verdünnte Lauge beständig ist, konnte dadurch nachgewiesen werden, daß bei einer Unterteilung eines Reaktionsgemisches in zwei Teile, von denen der eine normal aufgearbeitet, der andere zuvor auf 100° erhitzt wurde, keine Ausbeuteminderung einsetzte. An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß bei Versuchen im Laboratoriumsmaßstabe die Trennung des Reaktionsgemisches in die beiden Phasen oft auf große Schwierigkeiten stieß und durch die Variierung der verschiedensten Faktoren zu beseitigen versucht wurde; bei kleintechnischen Ansätzen trat jedoch erfreulicherweise diese Schwierigkeit kaum auf.

Variierung der Ausgangsmaterialien

Während die Variierung der Sulfochloridkomponente auf die weichmachenden Eigenschaften dieser Ester einen großen Einfluß ausübt, ist ein entsprechender Einfluß verschiedener Phenolkomponenten bisher noch nicht festgestellt worden. Wohl aber haben sie einen Einfluß auf Farbe und Geruch der fertigen Ester in dem Sinne, daß hochgereinigte Phenolöle in der Regel auch hellere und geruchlich einwandfreie Ester ergeben. Näheres hierüber im Teil II.

Die Sulfochloride unterscheiden sich je nach ihrer Herstellung und können in drei Typen eingeordnet werden.

- Typ I : Monosulfochlorid arm an Kettenchlor
- Typ II : Monosulfochlorid reich an Kettenchlor
- Typ III : Wie II, außerdem noch Disulfochlorid enthaltend.

Am reaktionsfreudigsten ist das Sulfochlorid der Type I und da dasselbe auch diejenigen Ester ergab, welche die besten weichmachenden Eigenschaften aufwiesen (näheres siehe später unter "Eigenschaften") so wurde als Ausgangsmaterial fast ausschließlich diese Type verwendet. Ester der Type II und III sind viskoser als solche der Type I und ergaben bei der Phasentrennung des Reaktionsgemisches öfter Schwierigkeiten.

An dieser Stelle seien zur Kennzeichnung eines Esters der Type I folgende Angaben eingeschaltet.

| | |
|-----------------------------|------------|
| Farbzahl (I.G.Jodskala) | 30 - 40 |
| Viskosität 20 | 60 - 70 E° |
| Flammpunkt | 188° |
| Flüchtigkeit <i>l. 90°?</i> | 1 - 2 % |

Auftretende Schwierigkeiten

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens traten eine Reihe von Schwierigkeiten auf, von denen folgende genannt seien:

1. Emulsionsbildung beim Waschen des Rohesters
2. Verfärbung beim Verblasen des Rohesters mit Wasserdampf.

1. Emulsionsbildung

Wie schon erwähnt, findet neben der Veresterung des Sulfochlorids auch noch eine Verseifung zu Sulfonat statt. Dieses Sulfonat ist in hohem Maße kapillaraktiv und führt bei dem Versuch einer Auswaschung des Rohesters mittels Wasser zu unliebsamen zum Teil sehr beständigen Emulsionen.

Zahlreiche Versuche wurden aufgestellt, um die Sulfonatbildung durch besondere Versuchsbedingungen zu unterdrücken, jedoch ohne Erfolg; doch wurden zwei Wege gefunden, wie man die Emulsionsbildung zerstören kann und zwar das einemal durch Methanol, das anderemal durch Halogenide der Metalle der zweiten Gruppe des periodischen Systems.

a) Methanolverfahren

Der Rohester - obere Schicht des Veresterungsansatzes - ergibt mit

| | | |
|---------|----------|------------------------|
| 40 Vol% | Methanol | gute Schichtentrennung |
| 20 " | " | langsame Entmischung |
| 0 " | " | Emulsionen |

Da sich die Sulfonate in wäßrigem Methanol lösen, ist auf diese Weise eine Auswaschung derselben aus dem Rohester soweit möglich, daß derselbe hernach mit reinem Wasser keine Emulsionen mehr ergibt und nunmehr anstandslos verblasen werden kann.

Je konzentrierter das Methanol ist, umso schneller erfolgt das Absitzen der beiden Schichten:

| %iges CH ₃ OH | Absitzzeit in Std. | %Ausbeute | Methanolaufwand auf 100Tl.Ester | Vers.Nr. |
|--------------------------|--------------------|-----------|---------------------------------|----------|
| 90 | 2 | 96 | 56 | 142 |
| 80 | 5 | 95 | 50 | 142 |
| 70 | 10 | 94 | 45 | 142 |

Die Ausbeute ist also unabhängig von der Methanolkonzentration; (Beweis für die Unlöslichkeit des reinen Esters in Methanol) dagegen wirkt sich letztere in steigendem Sinne verbessernd auf das Arbeitstempo, verschlechternd auf die Kalkulation aus.

Wegen der Kosten der Methanolrückgewinnung interessierte das noch tragbare Minimum an Methanolaufwand. Dieser kann nicht beliebig klein gehalten werden, da erstens genügend Lösungsmittel vorhanden sein muß, um das Sulfonat zu lösen und zweitens sich das Methanol im Ester zunächst ohne Schichtenbildung auflöst.

Bei Versuch 142 wurden auf 100 Teile Rohöl 28 Teile Methanol verwandt, (als 70%ige Lösung) d.h., auf 100 Teile Fertigprodukt 45 Teile Methanol, dessen Destillationskosten also aufzubringen sind.

Die Methanolwäsche gibt gleichzeitig ein Mittel in die Hand, den Prozentgehalt der Konkurrenzreaktion in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zu studieren; zu diesem Zwecke wurden bei vier verschiedenen gefahrenen Versuchen die Waschlaugen von Methanol befreit und die Rückstände analysiert.

| %ige Lauge | Äquiv. Phenol | Methanolrückstand | | | | % Sulfonat | |
|------------|---------------|------------------------|--------------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------------|--------|
| | | % (Sulfochlorid = 100) | % H ₂ O im Rückstd. | % wasserfr. Substanz | % S im Feuchttöl (C = 16) | % Sulfonat (Sulfochlorid = 100) | Vers. |
| 20 | 1,4 | 16,4 | 42 | 9,5 | 4,99 | 48 | 8 700 |
| 20 | 1,2 | 7 | 40,3 | 4,5 | 3,50 | 54 | 4 701 |
| 10 | 1,4 | 23,2 | 58,6 | 9,6 | 4,63 | 46 | 11 702 |
| 10 | 1,2 | 36 | 61,3 | 14 | 4,11 | 41 | 15 703 |

Im Mittel gehen also 9% des Sulfochlorids in Sulfonat über.

b) Calciumchloridverfahren

Der Methanolwäsche haften vor allem die Nachteile an, daß einerseits eine leicht brennbare Substanz in den Aufarbeitungsgang einbezogen und zum anderen eine Rückgewinnung des Methanols erforderlich wird. Aus diesem Grunde wurde die Emulsionszerstörung durch Elektrolytzusätze untersucht:

Kochsalzlösungen waren - in den verschiedensten Konzentrationen und Volumenverhältnissen angewandt - unwirksam, dagegen wirkte Calciumchlorid schon in sehr kleinen Konzentrationen außerordentlich günstig,

| 1. Waschung | | 2. Waschung | | Verhalten der gewaschenen Rohester gegen Wasser |
|-------------|------|-------------|------|---|
| %ige Lösung | Vol% | %ige Lösung | Vol% | |
| 2 | 300 | 2 | 300 | keine Emulsionen |
| 1 | 300 | 1 | 300 | " " |
| 0,8 | 300 | 0,8 | 300 | " " |
| 0,6 | 300 | 0,6 | 300 | " " |
| 0,4 | 300 | 0,4 | 300 | " " |
| 0,2 | 300 | 0,2 | 300 | " " |
| 0,1 | 300 | 0,1 | 300 | " " |
| 0,1 | 300 | - | - | Emulsion |

d.h., wenn man zweimal mit 0,1%iger CaCl₂-Lösung auswäscht, erhält man sulfonatreie Öle. Umgerechnet auf 100 Teile Fertigester ergibt sich somit ein Aufwand von 1 Teil Calciumchlorid; ^{+) bei einem Preis von 5,51 RM}

^{+) bei großen Ansätzen stieg der Bedarf bis auf 1,8 Teile CaCl₂/100 Tl. Ester}

pro 100 Kilo ergibt dies eine materialmäßige Belastung von 0,05 Pfg. pro Kilo Ester.

2. Verblasen

Das Verblasen des gewaschenen Esters verfolgt das Ziel, Phenol und Neutralöl (aus nicht sulfochloriertem Mepasin) zu entfernen. Für kleinere Ansätze hat sich die Vakuum-Wasserdampfdestillation im Laboratorium bestens bewährt, wobei solange Dampf eingeblasen wird, bis im Kühler keine Öltropfen mehr erscheinen; der Ester ist dann geruchlos. Bei der Verblasung in größerem Maßstabe traten Schwierigkeiten auf, welche sich auf den zur Verblasung erforderlichen Zeitaufwand wie auf eine Dunkelfärbung des Esters beim Verblasen bezogen. Während beim Verblasen im Laboratoriumsmaßstabe etwa 5 Stunden ausreichten, kamen wir bei kleintechnischen Verblasungen aus einer V₂A bzw. Emailleblase zu Blaszeiten von etwa 30 Stunden. Durch die lang andauernde thermische Beanspruchung trat hierbei eine Verfärbung der Ester ein.

Aus diesem Grund wurde die Verblasung in der Weise abgeändert, daß der Rohester in einen mit Keramikringen gefüllten V₂A -Turm ¹⁾ von oben nach unten einem in entgegengesetzter Richtung streichenden überhitzten Wasserdampfstrom bei 100° und 30 mm Hg entgegenrieselt. Durch die hierbei stattfindende Oberflächenvergrößerung findet eine schnelle und schonende Austreibung der flüchtigen Bestandteile statt und die Ester blieben erheblich heller als bei der früher geübten Verblasung aus einer Blase. Mit gleichem Erfolg wurde späterhin anstelle eines V₂A -Turmes ein solcher aus phenytalisier-tem Eisen benutzt.

Das von der Waschung kommende Öl enthält noch etwa 25% Feuchtigkeit; dieselbe wurde zunächst durch Behandeln im Ausblaseturm ohne Dampfeinblasen auf unter 1% vermindert ²⁾ und anschließend die Verblasung vorgenommen. Bei einer Belastung von 5 Kilo Dampf pro Stunde lag die Grenze der Belastbarkeit mit Rohester - gemessen am Geruch des Esters - zwischen 4,7 und 7,5 Kilo Fertigöl pro Stunde. Die so erhaltenen Ester hatten jetzt die Farbzahl (I.G.Skala) von 30-40. Da dieses Ausblaseprinzip sich in der Folge gut bewährte, wurde es bei der Errichtung der 30 und 150 Moto-Anlage mit vorgesehen.

1) lichte Weite 100 mm, Füllhöhe 3 700 mm

2) Stundenleistung 30 Kilo trockenes Öl

Unterlaugen

Die Unterlaugen enthalten neben dem bei der Reaktion gebildeten Kochsalz noch Phenol, freies Alkali und Sulfonat. Die Wiedergewinnung des Phenols geschieht durch Ansäuern entweder mit der bei der Sulfochlorierung als Nebenprodukt anfallenden Salzsäure oder mittels CO₂. Hierbei wurde erfahrungsgemäß nur ein Teil des im Überschuß eingesetzten Phenolöls als Ölschicht wiedergewonnen, während das restliche Phenolöl teils in der angesäuerten Waschlauge, teils zusammen mit der Abscheidung der Rohesterschicht in die Weiterverarbeitung ging und dann im Kondenswasser des Blaseturms erschien. Wenn auch die Analysendaten erheblich schwanken, so kann doch gesagt werden, daß durchschnittlich die Hälfte des Phenolüberschusses beim Ansäuern als Ölschicht wiedergewonnen wurde.

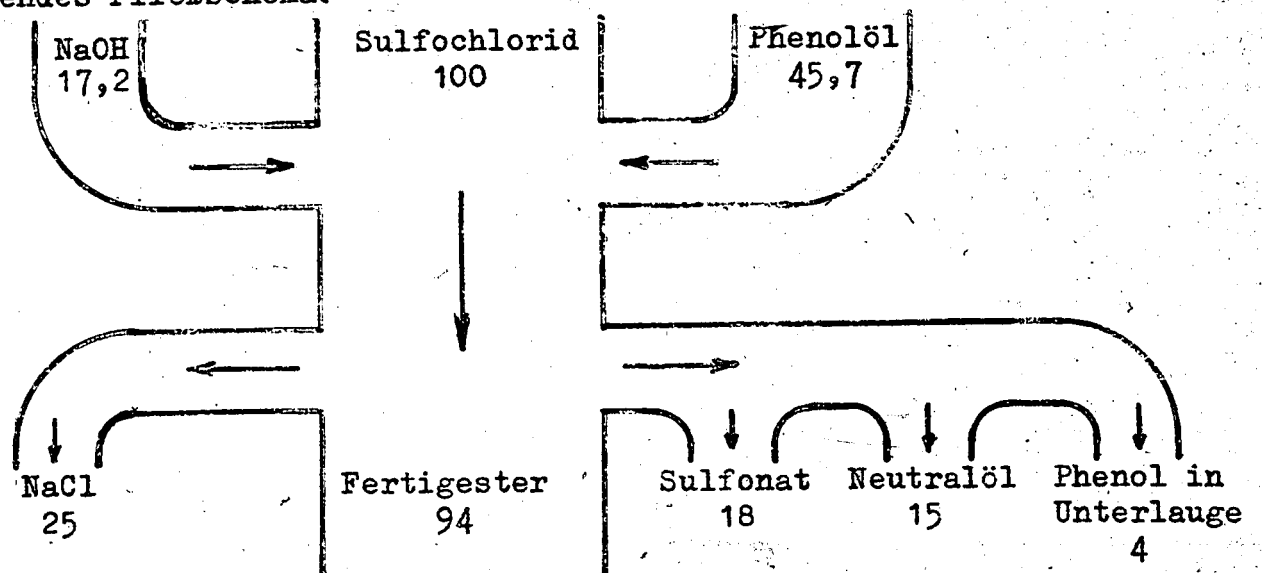
Bilanzversuche

Bei den Versuchen zur Ermittlung des Materialbedarfs wurden neben der üblichen Aufarbeitung in manchen Fällen noch das in der Unterlauge befindliche Phenol sowie durch eine Methanolwäsche des Rohesters auch die Menge des gebildeten Sulfonates bestimmt.

In folgender Tabelle sind eine Reihe bilanzmäßig gefahrener Versuche zusammengestellt; die Zahlen beziehen sich auf 100 Teile Sulfochlorid.

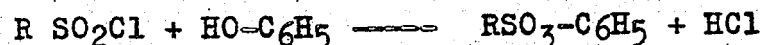
| Sulfochlorid | Phenolöl | NaOH | Roh-ester | Fertig-Ester | Neutralöl | Sulfonat | CaCl ₂ | V.N. |
|--------------|----------|------|-----------|--------------|-----------|----------|-------------------|------|
| 100 | 48 | 17,5 | | 93,5 | | 21,3 | | 132 |
| 100 | 48 | 17,5 | | 99 | | 16 | | 129 |
| 100 | 41,5 | 16,1 | 124 | 89,8 | | | 0,2 | 910 |
| 100 | 45 | 17 | | 95 | 8,4 | | | 170 |
| 100 | 46 | 16,8 | 134 | 92 | | 16 | | 511 |

Als Mittel ergibt sich also unter Berücksichtigung des früher Gesagten folgendes Fließschema:



Analytische Überwachung der Veresterungsreaktion

Die anfangs angeführte Reaktionsgleichung



entspricht nur einem Idealfall. In Wirklichkeit gehen noch andere Reaktionen nebenher, von welcher die Sulfonatbildung schon erwähnt war. Außerdem findet aber auch noch eine Dechlorierung statt, wie aus folgendem Bilanzversuch hervorgeht.

Versuch 511:

| | |
|---------------------------|-------------------|
| Sulfochlorid (Cl = 12,4%) | 400 g = 49,6 g Cl |
| hierfür berechnet NaOH | 55,8 g |
| angewandt effektiv | <u>67,2 g</u> |
| NaOH-Überschuß | 11,4 g |

Diese müßte verbrauchen zur Neutralisation an HCl 27,7 g (s. 1, 19)
verbraucht wurden jedoch nur an HCl 17,9 g

Das entspricht NaOH 7,4 g
die Differenz von 4 g NaOH ist demnach zur Abspaltung von direkt an Kohlenstoff haftendem Chlor verbraucht worden.

Bei der Veresterung eines Sulfochlorids der früher erwähnten Type-II (Chlorierung 41) war ein Ester erhalten worden, welcher folgende Analysendaten ergab:

| | |
|-------------|--------|
| Gesamtchlor | 17,4 % |
| Schwefel | 7,65 % |

woraus sich ein Ester der Bruttoformel

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ergibt, (ber. Chlor = 16,3 %
Schwefel = 7,35%)

Hieraus ergab sich für den neutralölfreien Teil des verwandten Sulfochlorids die Formel eines Dichlor-sulfochlorids

| | | | |
|---|------------------|------|-------|
| $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ | ber. Gesamtchlor | 28% | 29,5% |
| | hydrolyt. Chlor | 9,4% | 13,4% |
| | Schwefel | 8,5% | 8,9% |

was mit den danebengeschriebenen Analysendaten des Sulfochlorids bis auf die Zahlen für das hydrolysierbare Chlor übereinstimmt. Bei der üblichen Bestimmung des hydrolysierbaren Chlors wird daher immer mehr Chlor erfaßt, als dem tatsächlich hydrolysierbarem Chlor entspricht. Gestützt wird diese

Anschauung durch die Tatsache, daß die bei diesem Versuch tatsächlich gefundene Menge an hydrolysiertem Chlor - bestimmt als AgCl - 9,55% des Sulfochlorids betrug, in guter Übereinstimmung mit der berechneten Zahl von 9,4.

Eigenschaften der erhaltenen Ester

Die Mepasinsulfosäurephenylester stellen viskose, bräunlichgelb gefärbte, lichtbeständige, nicht unzersetzt destillierbare Öle dar. Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen tritt eine allmähliche Dunkelfärbung auf.

| <u>Stunden Behandlung bei 110°</u> | <u>Farbzahl</u> |
|------------------------------------|-----------------|
| - | 15- 20 |
| 8 | 20- 30 |
| 25 | 60- 80 |
| 32 | 100- 130 |
| 72 | 130- 160 |
| 85 | 160- 200 |

Die Viskosität ist umso höher, je mehr Kettenchlor im Paraffinrest ist, und je mehr Disulfosäureester das Produkt enthält. Um ein Zahlenbeispiel zu geben, ist die Viskosität eines aus einem Vollsulfochlorid der Type II (Gesamtchlor 25%, hydrolysierbares Chlor 13%) gewonnener Phenolester bei 38°, 22, 24 E°. Die wichtigste Eigenschaft dieser Ester, Igelit PCU zu gelieren, ist zwar allen Typen gemeinsam, für praktische Bedürfnisse ist jedoch nur die Type I von Interesse, da nur diese bei Zimmertemperatur beständige Pasten - 50 Igelit + 50 Ester - ergaben, während Ester der Typen II und III schon bei gewöhnlicher Temperatur zu gelieren anfangen und die damit hergestellten Folien weniger kältebeständig sind.

Der Einfluß der Kettenlänge des Paraffinrestes auf die Eigenschaften der Ester wirkt sich in zweierlei Weise aus:

1. nimmt mit fallender Kettenlänge die Flüchtigkeit zu, so daß schon aus diesem Grunde allzu niedermolekulare Ester als Weichmacher nicht in Frage kommen.

| <u>Kettenlänge</u> | <u>Flüchtigkeit</u> |
|--------------------|---------------------|
| C ₃ | 31 % |
| C ₁₀ | 8 % |
| C ₁₃ | 2,5% |
| C ₁₅ | 1,2% |

2. hat es sich herausgestellt, daß die Gelierung der Pasten umso leichter erfolgt, je kleiner die Kohlenstoffkette ist, sodaß z.B. Pasten aus Igelit und Propansulfosäureester bereits bei Zimmertemperatur nach einigen Minuten geliert waren, solche aus Igelit und C₉-sulfosäurephenylester nach 20 Stunden, während die Pasten aus C₁₅-ester bei Zimmertemperatur beständig und daher als solche an z.B. Kaschieranstalten verkaufbar sind.

Dieses Bild ergab sich aus der Zusammenarbeit mit der Coloristischen Abteilung Ludwigshafen, Abteilung Dr. Kollek, durch welche wir auch auf spezielle Wünsche betr. Verbesserung der Ester hingewiesen wurden. Unter diesen war die anfangs noch zu dunkle Farbe der Produkte störend. Speziell bei den Estern aus ML-Phenolen hat eine Behandlung nacheinander mit Calciumhydroxyd und Tonsil erhebliche Farbaufhellungen gezeigt; auch die Behandlung mit Schwefelsäure bestimmter Konzentration mit anschließender Kalkung ergab vielfach gute Aufhellungen, doch ist in letztem Falle jede Erwärmung peinlichst zu vermeiden, da sehr leicht Zersetzungen unter Auftreten von SO₂-Geruch stattfindet.

Wieder andere Versuche dienten der Beseitigung des anfangs den Estern noch anhaftenden phenolischen bzw. teerigen Geruchs. Hier wurde vor allem Formaldehyd, Rongalit und Absorptionskohlen ausgeprüft, welche jedoch in geruchlicher Beziehung nur unwesentliche Verbesserungen erbrachten. Eine Auswahl derartiger Raffinationsversuche zeigt nachfolgende Tabelle:

| Farbzahl vor der Raffination | Raffinationsmittel | % | Farbzahl nach der Raffination |
|------------------------------|---|--------|-------------------------------|
| 1 100 | Luftblasung | | 1 100 |
| | SO ₂ " | | 1 100 |
| 400 - 500 | Rongalit CW, Ca(OH) ₂ | 2,05 | 1 100 |
| | Tonsil | 2 | 500 - 700 |
| | 85% H ₂ SO ₄ , Tonsil Ca (OH) ₂ | 5,5,2 | 160 - 200 |
| | NaHSO ₄ T-Kohle | 2,5,25 | 400 - 500 |
| | Rongalit C | 2 | 300 - 400 |
| | " Cl | 2 | 250 - 300 |
| | ZnSO ₄ wasserfrei | 2 | 200 - 250 |
| | Rongalit CW | 2 | 200 - 250 |
| | Tonsil, T-Kohle | 1,05 | 160 - 200 |
| | H ₂ SO ₄ (85%) Tonsil | 5,2 | 60 - 80 |

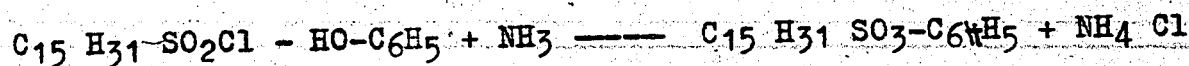
Durch Verwendung reinerer Ausgangsmaterialien und Vermeidung eisener Apparateteile und von Überhitzungen beim Verblasen hatten wir es jedoch später in der Hand, von vornherein helle Ester zu erhalten, sodaß bei größeren Absätzen derart nachträgliche Aufhellungsmaßnahmen nicht erforderlich wurden.

II. Trockenes Verfahren

Prinzip der Reaktion

Während noch die "nasse Veresterung" (Teil I) in Bearbeitung war, wurde ein anderer Weg gefunden, der - zu den gleichen Sulfoäurephenylestern führend - sich von dem nassen Verfahren, darin unterscheidet, daß als säurebindendes Mittel anstelle der wäßrigen Natronlauge wasserfreies Ammoniak verwandt wurde. Da der Ester während seiner zur Darstellung dienenden Operationen praktisch nicht mit Wasser in Berührung kommt, wurde dieses Verfahren als trockene Veresterung bezeichnet.

Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß man ein Gemisch aus Sulfochlorid und Phenol mit gasförmigem trockenem Ammoniak mischt, wobei nach der Gleichung



der Ester neben Ammonchlorid gebildet wird. Da das Ammonchlorid im Ester unlöslich ist, fällt es bei dieser Reaktion in fester Form als Dispersion im Rohester an und kann von diesem durch z.B. Filtration getrennt werden. Die Aufarbeitung des Filtrates ist dann die gleiche wie bei dem nassen Verfahren, d.h., Ausblasung der flüchtigen Anteile mittels Wasserdampf und gegebenenfalls Blankung mittels Bleicherden.

Es war überraschend, daß unter diesen Bedingungen überhaupt Ester gebildet wird, da aus anderen, aus dem hiesigen Laboratorium hervorgegangenen Untersuchungen ⁺⁾ bekannt ist, daß sich Sulfochloride sehr leicht mit Ammoniak oder Aminen zu den entsprechenden Sulfamiden umsetzen lassen.

⁺⁾ Siehe Laborbericht Vers.Labor. Leuna Nr.131 vom 8.1.41

Vergleich mit dem nassen Verfahren

Dieses Verfahren bietet gegenüber dem zuvor beschriebenen nassen Verfahren einige Vorteile:

Zunächst fällt durch die Abwesenheit von Wasser während der Reaktion die Bildung des die Aufarbeitung störenden Natriumsulfonates fort. Zweitens kann die gleiche Reaktionsdichte durch das Fortfallen der Natronlauge in kleineren Behältervolumen untergebracht werden; weiterhin entfällt die Frage der Aufarbeitung der Unterlauge und schließlich ließ sich diese Art der Reaktion leicht zu einem kontinuierlich arbeitenden Verfahren entwickeln. Da diese Möglichkeit schon sehr früh erkannt wurde, behandelt dieser Teil II fast ausschließlich mit der kontinuierlichen Arbeitsweise zusammenhängende Fragen.

Der Vollständigkeit halber sollen jedoch die anfänglichen Versuche bei der periodischen Arbeitsweise mit erwähnt werden, insbesondere auch aus dem Grunde, weil sie eine Reihe von für das trockene Veresterungsverfahren grundlegende Erkenntnisse erbrachten.

Variierung der Versuchsbedingungen

Bei der Umsetzung des Sulfochlorid-Phenolgemisches mit Ammoniak und der Aufarbeitung zum fertigen Ester wurden variiert

1. Reaktionstemperatur
2. Art der Aufarbeitung
3. Phenolkomponente
4. Sulfochloridkomponente

1. Reaktionstemperatur: Beim Einleiten von Ammoniak in obiges Gemisch erwärmt sich letzteres sehr stark - über 100° - sofern man nicht für genügende äußere Kühlung sorgt.

Den Einfluß der Temperatur auf den Reaktionsverlauf zeigt nachfolgende Tabelle; als Phenolkomponente diente hierbei der Einfachheit halber Karbolsäure

| t° | % Ester, (Sulfochlorid = 100) | F.Z. | Vers.Nr. |
|-----|-------------------------------|---------|----------|
| 105 | 63 | 1100 | 2 |
| 83 | 72 | 100-130 | 5 |
| 82 | 63 | 130-160 | 4 |
| 77 | 55 | 60- 80 | 3 |
| 35 | 81 | 10- 15 | 6 |
| 10 | | 7- 10 | 33 r |

Man erkennt, daß eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur sowohl für die Ausbeute, wie für die Farbe der erhaltenen Ester von Vorteil ist.

2. Art der Aufarbeitung

Die Trennung des Ammonchlorids vom Rohester kann durch Filtration oder Herauslösen des Salzes bewerkstelligt werden. Im Falle der Filtration zeigte es sich, daß das Korn umso feiner anfällt, die Filtration daher umso schwieriger wurde, je niedriger die Reaktionstemperatur gehalten wurde. Da andererseits niedrige Reaktionstemperatur erwünscht war, wurde das Ammonchlorid zumeist durch Aufnehmen des Reaktionsgemisches mit Wasser, Calciumchloridlösung oder Methanol vorgenommen. Später wurde dann gefunden, daß man eine erhebliche Kornvergrößerung des Ammonchlorides und damit eine gute Filtrierbarkeit erzielen kann, wenn man die Maische mit ganz wenig Wasser (1-1,5%) anrührt; hierbei wachsen die Kristalle um das Vierfache ihrer ursprünglichen Größe. Die weitere Aufarbeitung des vom Ammonchlorid befreiten Filtrates bleibt dann die gleiche, d.h., Verblasen mit Wasserdampf und gegebenenfalls Blankung mit Tonsil. Die Ausbeute an Ester bei diesen Versuchen betrug im Durchschnitt 88% des eingesetzten Sulfochlorids. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das zu den Versuchen verwendete Sulfochlorid im Durchschnitt 20% Neutralöl enthält und daß die Molekulargewichte von Sulfochlorid zu Ester sich wie 1:1,23 verhalten, ergibt sich eine Ausbeute von 90% der Theorie.

3. Phasenberührung

Man geht wohl in der Annahme nicht fehl, daß das Ammoniak sich in der flüssigen Phase zunächst löst und die eigentliche Umsetzung mit dem Sulfochlorid-Phenolgemisch lediglich in flüssiger Phase vor sich geht. Da diese Reaktion spontan verläuft, ist für die Geschwindigkeit der Reaktion diejenige des Hineindiffundierens des Ammoniaks aus dem Gasraum in die flüssige Phase maßgeblich. Hieraus ergab sich die Forderung, anstelle des zuerst geübten Verfahrens - Einleiten eines Ammoniakstromes in das Reaktionsgemisch - eine schnellere Aufnahme des Ammoniaks herbeizuführen, etwa derart, daß man - in Anlehnung an das Desintegratorprinzip - Flüssigkeit und Gasphase ineinander versprüht, was durch einen schnell laufenden und in die flüssige Phase nur halbeintauchenden Rührer mit waagerechter Welle erreicht wurde. Dieses Prinzip hat sich gut bewährt und wurde später auch für die großtechnische Ausgestaltung des Verfahrens übernommen.

4. Phenolkomponente

Da die weichmachenden Eigenschaften des Esters von seiner Phenolkomponente weitgehend unabhängig sind, kann man dieselbe der jeweils günstigsten Situationen auf dem Phenolmarkt anpassen; jedoch ist zu berücksichtigen, daß - was die Forderungen an Geruch und Farbe der Ester betreffen - nicht alle technischen Phenolgemische befriedigen.

Ganz allgemein kann gesagt werden, daß, je reiner das Phenolöl ist, umso hellere und geruchlich einwandfreie Ester erhalten werden. Im Verlaufe dieser Untersuchungen wurden folgende Phenolöle mit Sulfochlorid verestert und dabei Ester mit den beifolgenden Farbzahlen erhalten.

| Phenolkomponente | Farbzahl | Geruch |
|--|----------|--------|
| SRII-Öl | 15-20 | gut |
| SRI Xylenol | 250-300 | |
| SR-Öl vorhydriert | 20-30 | |
| RD-Xylenol | 15-20 | |
| MW Kresol 180-210° vorhydr. | 130-160 | |
| M Kresol-Xylenolgemisch | 160-200 | mäßig |
| M Xylenol | 500-700 | teerig |
| M Xylenol raffiniert | 20-30 | teerig |
| M Kresol | 130-160 | teerig |
| " " oxydiert | 15-20 | gut |
| " " " x 1.H ₂ SO ₄ | 15-20 | " |
| " " 1 x H ₂ SO ₄ | 10-15 | " |
| " " 2 x H ₂ SO ₄ | 10-15 | " |
| " " vorhydriert | 10-15 | " |

Als Phenolkomponente kommen demnach nur SR-Öle, RD-Öle und vorbehandelte M-Öle in Betracht; von diesen wurde - da seinerzeit am leichtesten zu beschaffen - das SRII-Öl zum Anfahren der halbtechnischen Anlage wie der Fabrikation verwandt.

Die Tendenz ging jedoch dahin, Karbolsäure als Veresterungskomponente tunlichst zu vermeiden, um sie anderweitigen Verwendungszwecken - bei denen es auf das Gesamtmolekül und nicht auf die in diesem Falle allein interessierende OH-Gruppe ankommt - zuzuführen; aus diesem Grund wurde das Augenmerk auf die in Leuna reichlich vorhandenen höheren M-Phenole gelegt, von denen sich laut obiger Tabelle die vorbehandelten M-Phenolöle ohne

weiteres eignen, was auch von Ludwigshafen bestätigt wurde. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die M-Phenolöle noch geringe Mengen Pyridinbasen enthalten: die daraus hergestellten Ester lassen dies zwar nicht erkennen, jedoch tritt beim Verpasten mit dem alkalisch eingestellten Igelit der Basengeruch manchmal deutlich hervor, was von Seiten Bitterfelds beanstandet wurde. Da jedoch in zahlreichen Fällen die Verarbeitung der Pasten innerhalb der I.G. geschieht, ist das Bedenken nur in den Fällen aufrecht zu erhalten, bei denen die Paste als solche an auswärtige Firmen zur Verarbeitung gelangt.

5. Sulfochloridkomponente

Abgesehen von der schon früher erwähnten Variierung des Sulfochlorierungsgrades von Mepasin und des Siedebereiches des letzteren wurden auch noch solche Sulfochloride in die Untersuchung einbezogen, welche sich nicht vom Mepasin - bzw. Kogasin - ableiten.

Bei der Veresterung eines aus nachhydriertem Leunaer Vorhydrieröles aus Mittelöl erhaltenen Sulfochlorides (F.Z. 60-80) wurden sehr dunkle Ester erhalten. Dasselbe war der Fall, wenn Sulfochloride von Gasöl I aus deutschem Erdöl für die Umsetzung verwandt wurden: die Farbzahlen der so erhaltenen Ester betragen über 1 100 und waren durch Behandlung mit Absorptionskohle auch nur auf den immer noch schlechten Wert von 400-500 zu bringen.

Ganz allgemein zeigte sich, daß die Vorbedingung für einen einigermaßen hellen Ester ein nicht zu dunkel gefärbtes Sulfochlorid ist. Unter diesem Gesichtspunkt wurden Raffinationsversuche mit Gasölsulfochloriden unternommen, welche auf einer Bleicherdebehandlung zum Teil in Kombination mit Luftoxydation beruhte. Die hellsten auf diese Weise hergestellten Ester hatten jedoch immer noch eine Farbzahl von 180-200. Helle Ester konnten daher nur aus Mepasinsulfochlorid erhalten werden.

Nebenprodukte

Die bei dem Prozeß anfallenden Nebenprodukte sind Ammonchlorid, Phenolwasser und Neutralöl.

1. Ammonchlorid

Das Ammonchlorid fällt in Form eines Filterkuchens an, welcher mit mehr oder minder Rohester durchsetzt ist. Der Gehalt an Rohester beträgt bei Verwendung eines Meißener Saugzellenfilters im Durchschnitt 30%, bei

Verwendung eines Druckfilters dagegen 13%. Die Trennung des Öls vom Salz gelingt leicht, wenn man den Filterkuchen unter langsamem Rühren mit einer größeren Menge kaltgesättigter Ammonchloridlösung behandelt: hierbei steigt das den Kristallen anhaftende Öl infolge des Auftriebes in der spezifisch schwereren Ammonchloridlösung an die Oberfläche und sammelt sich hier als ~~Zusammenhängende~~ Schicht, während das entölte Ammonchlorid als Bodenkörper am Boden des Rührgefäßes abgezogen und z.B. auf einer Zentrifuge von der Mutterlauge befreit werden kann. Dieses Salz enthält im Durchschnitt noch 1 % Öl, durch Darren geht der Ölgehalt auf 0,6% herunter. Das Salz ist danach weiß und nahezu geruchlos. Der nach diesem Verfahren regenerierte Rohester enthält etwa 6% Wasser.

2. Phenolwasser

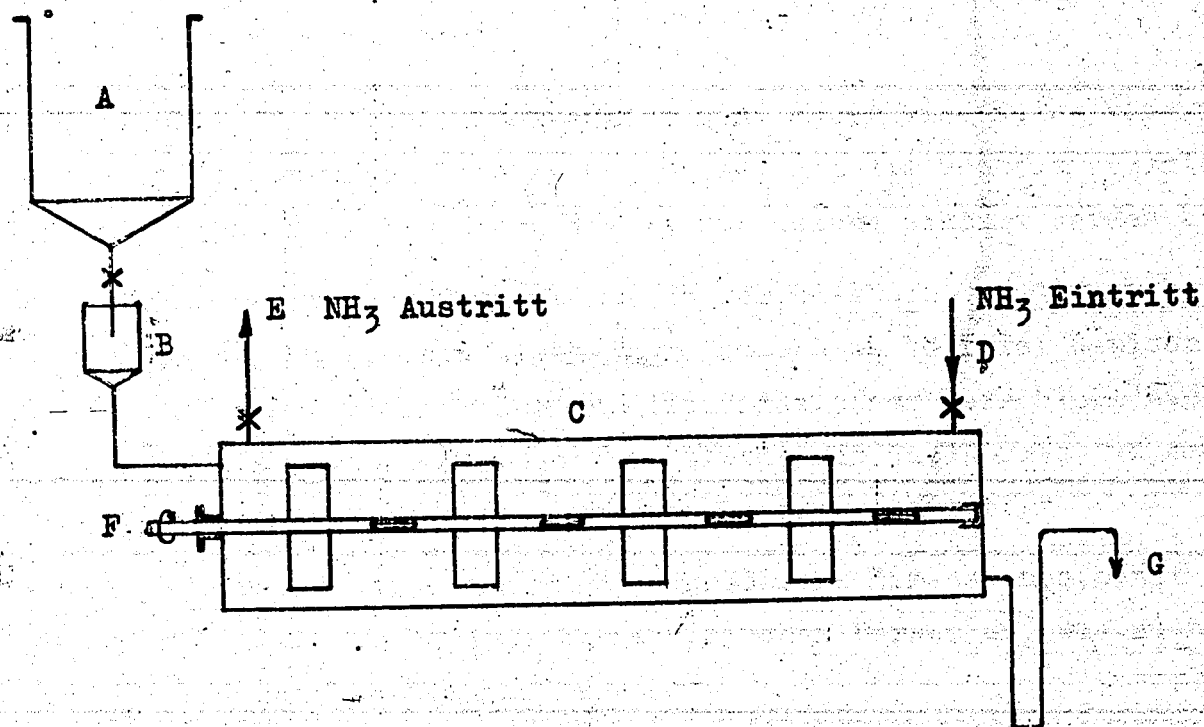
Unter Phenolwasser soll der beim Ausblaseprozeß als Kondensat niederschlagene Wasserdampf bezeichnet sein. Dasselbe steht zumeist über einer spezifisch schwereren Schicht von Phenolöl und enthält etwa 33 g Phenolöl pro Liter. Die Aufarbeitung dieses Phenolwassers soll mittels Trikresylphosphat in der Leunaer Entphenolierungsanlage geschehen.

3. Neutralöl

Das Neutralöl tritt beim Verblasen des Rohesters mit Wasserdampf auf und erscheint als spezifisch leichte, auf dem Wasserdampfkondensat schwimmende Ölschicht, es besteht aus den^{en} bei der Sulfochlorierungsreaktion nicht umgesetzten gesättigten Kohlenwasserstoffen und den in Nebenreaktionen hierbei gebildeten Chlorkohlenwasserstoffen. Seine Menge beträgt 16%-20% des eingesetzten Sulfochlorids. Das Neutralöl kann in die Sulfochlorierung erneut eingesetzt werden. Der Chlorgehalt des Neutralöls schwankt je nach dem Grade der Sulfochlorierung zwischen 0,2 und 4,4% und dementsprechend sein spezifisches Gewicht zwischen 0,782 und 0,805.

Apparatives

Der wichtigste Teilabschnitt im Laufe der Mesamollherstellung ist die eigentliche Veresterung, wo also die Umsetzung des Sulfochlorid-Phenolgemisches mit Ammoniak vor sich geht. Die hierzu von uns entwickelte Apparatur zeigt folgende Skizze:



Das Sulfochlorid-Phenolgemisch fließt aus dem Vorratsbehälter A über ein Schauglas B in den aus V_2A gefertigten Veresterungsbehälter C von links nach rechts dem bei D ein- und bei E austretenden Ammoniakstrom entgegen. Durch die auf der schnellaufenden Welle F angebrachten Flügel wird für eine innige Durchmischung und damit schnelle, durchgreifende Reaktion der flüssigen mit der gasförmigen Phase gesorgt. Bei Unterschreiten eines gewissen Schwellenwertes für die Umdrehungszahl findet kein Zerschlagen der flüssigen Phase mehr statt, was sich sofort an geringerer Ammoniakaufnahme, Absinken der Temperatur, sowie unvollständigem Umsatz des Gemisches zu erkennen gibt; die Umdrehungszahl wurde daher bei 180 U/Min. gewählt. Bei G. fließt das fertig umgesetzte, aus Rohester und Ammonchlorid bestehende Gemisch kontinuierlich wieder ab. Die Vollständigkeit der Umsetzung ist gewährleistet, wenn das austretende Reaktionsgemisch auch nach längerer Zeit noch deutlich nach Ammoniak riecht. Das Rohr wird seiner ganzen Länge nach gekühlt, um die recht erhebliche Reaktionswärme = 13,4 Kal pro Mol abzuführen; es ist nämlich für die Qualität des Produktes von Wichtigkeit, daß die Reaktion bei möglichst wenig erhöhter Temperatur verläuft, da andernfalls die Konkurrenzreaktion der Imidbildung zu sehr in den Vordergrund tritt: die Abhängigkeit der Stickstoffgehalte von Mesamoll von der Reaktionstemperatur zeigt folgende Tabelle:

| t° | % N |
|-----------|------|
| 38 | 0,14 |
| 70 | 0,55 |
| 84 | 0,74 |

Zur Kontrolle der Reaktionstemperatur sind daher eine Reihe von Thermometern in die Rohrwand eingelassen, an welchen die Temperaturverteilung und damit auch in groben Zügen die Reaktionszone erkannt werden kann.

Bei einer Länge von 2 000 mm und einem Durchmesser von 150 mm betrug die Stundenleistung eines derartigen Aggregates etwa 10 Liter Gemisch = 7,3 Kilo Mesamoll. Bei einer Überlastung des Paddelofens verschiebt sich die Zone erhöhter Temperatur gegen das Austrittsende des Rohres, wo sodann ein noch sulfochloridhaltiges Reaktionsgemisch austritt.

Dieselbe Apparatur wurde zwar mit vergrößerten Dimensionen, sonst aber unverändert in Me 947 bei den halbtechnischen Versuchen, wie auch später in Me 952 bei der Fabrikation verwandt.

| | Länge | Durchmesser | Stundenleistg. in Ltr. Einsatz |
|-----------------------|-------|-------------|--------------------------------|
| Technikumapparatur | 2 000 | 150 | 10 |
| Halbtechnische Anlage | 3 000 | 250 | 80 |
| Fabrikationsaggregat | 3 500 | 400 | 180 |

Versuche zur Verbesserung von Mesamoll (=Mepasinöl Typ I)

Gemäß den Wünschen der Kundschaft, sowie den im Anfang auftretenden Schwierigkeiten bei der Fabrikation, richteten sich die Versuche zur Verbesserung des Produktes auf folgende Punkte:

- Farbe
- Reaktion
- Viskosität
- Wasserfestigkeit

1. Farbe

Wenn auch die Farbe des Mesamolls für viele Verwendungszwecke (Gußware, Kaschierung etc.) völlig ausreichte, so trat doch insbesondere von Seiten der lackverarbeitenden Stellen der Wunsch nach möglichst hellen bzw. farblosen Weichmachern an uns heran. Die Aufhellungsversuche erstreckten sich in folgender Richtung

- a) Behandlung mit Bleicherden etc.
- b) Schwefelsäureraffination
- c) Hydrierung
- d) Oxydation
- e) Verwendung von vorhydriertem Phenolöl
- f) Selektive Lösung
- g) Enteisung

a) Behandeln mit Bleicherden

Neben der Blankung bewirken Bleicherden auch noch eine Aufhellung der verblasenen Öle, wobei im Durchschnitt mit 3-4% Bleicherde derselbe Effekt erzielt wird wie mit der doppelten Menge; weniger zu nehmen ist unratsam, da andernfalls das Verhältnis Schleimstoff/Filterhilfe zu ungünstig und damit die Filtriergeschwindigkeit zu niedrig wird. Als Bleicherden wurden im wesentlichen Frankonit und Tonsil verwendet; unter den ersteren war Frankonit H am besten, während innerhalb verschiedener Tonsilmarken: Spezial, ACA, AC, keine Unterschiede festzustellen waren. Einen Schritt weiter gelangt man noch mittels Absorptionskohlen, unter denen besonders Carboraffin und Blutkohle sehr wirksam waren. Das von Bitterfeld für Trikresylphosphat verwendete Eponit 111 erbrachte bei Mesamoll keine besonderen Vorteile: unterhalb einer gewissen Farbtiefe bewirkt eine noch so oft wiederholte Eponitbehandlung keine weitere Aufhellung.

b) Säureraffination

Bei der Behandlung von Mesamoll mit Schwefelsäure tritt Farbaufhellung ein, diese Raffination muß in der Kälte vorgenommen werden, da andernfalls sehr leicht Zersetzung unter SO_2 -Abspaltung eintritt. Der Raffinationseffekt ist abhängig von der Säurekonzentration in dem Sinne, daß mit sinkender Säurekonzentration ein Maximum durchlaufen wird:

| $\%$ ige H_2SO_4 | F.Z. |
|----------------------------------|-------|
| - | 60-80 |
| 98 | 7-10 |
| 97,5 | 4-7 |
| 94,1 | 2-4 |
| 91 | 2-4 |
| 85 | 15-20 |
| 81 | 20-30 |

Bei weiterer Verdünnung der Säure läßt der Effekt, wie man sieht, wieder nach. Bei sehr dunklen Estern ist eine Vorbehandlung derselben mit Alkali günstig.

| Raffination | F.Z. |
|------------------------|----------|
| unbehandelte | > 1100 |
| erst Säure dann Alkali | 900-1100 |
| erst Alkali dann Säure | 40-60 |

Der Aufwand an Raffinationssäure betrug durchschnittlich 2%,

c) Hydrierung

Die Hochdruckhydrierung zum Zwecke der Farbaufhellung wurde mit einem Nickel-Molybdänsulfid bei Temperaturen zwischen 80 und 180° geprüft. Bei niederen Temperaturen war keine Einwirkung festzustellen, bei höheren trat Dunkelfärbung und Zersetzung des Esters unter Entwicklung brenzlicher Dämpfe auf.

d) Oxydation

Die Oxydation wurde mit einem mit Ammoniak beladenen feuchtem Luftstrom durchgeführt. Die Ergebnisse gehen aus nachfolgender Tabelle hervor:

| <u>t°</u> | <u>F.Z.</u> |
|-----------|-------------|
| - | 10-15 |
| 80 | 15-20 |
| 120 | 60-80 |
| 160 | 1100 |

d.h., eine Farbaufhellung war auf diesem Wege nicht zu erzielen.

e) Verwendung von vorhydriertem Phenolöl

Als Ausgangsmaterial diente ein vorhydriertes S-Phenolöl; dieses ergab bei der Veresterung einen Weichmacher von der Farbzahl 20-30, welcher demnach auch nicht heller ausgefallen war als bei Verwendung eines nicht vorhydrierten Phenolöls.

f) Selektive Lösung

Dieser Arbeitsweise lag der Gedanke zugrunde, entweder nur die färbenden Prinzipien in Ester herauslösen oder nur den Ester ohne die dunkle Verunreinigung in Lösung zu bringen.

Lösungsmittel, welche mit Mesamoll nur eine begrenzte Mischbarkeit aufweisen, sind u.a. niedrigsiedende aliphatische Kohlenwasserstoffe, Methanol und dessen wäßrige Lösungen. Die Extraktion mit z.B. Hexan wurde nach dem Soxhletprinzip durchgeführt und führte zu einer weitgehenden Disproportionierung der Farbqualitäten in dem Sinne, daß der gelöste Anteil farblich bedeutend heller war (F.Z. 20-30) als der ungelöst gebliebene, † aus angereichertem Disulfosäureester † bestehende Rückstand (F.Z. 60-80). Das Soxhletprinzip mußte aus dem Grunde angewandt werden, weil Mesamoll mit Hexan erst oberhalb 120 Vol% Zusatz an Hexan zwei Phasen bildet und die Löslichkeit in Hexan an sich gering ist.

Durch Behandeln von Mesamoll mit 100 Gew% Methanol werden 46% gelöst, dessen Menge bei Verwendung von 95 Vol%igem Methanol auf 18 und von 80 Vol%igem Methanol auf 8% zurückgeht. Eine Anreicherung der färbenden Prinzipien in der Methanollösung wurde hierbei nicht beobachtet. Weitere Versuche werden mit Benzin, Sangajol, SO₂, NH₃, Butanol, Benzol und Gasphase-B-Produkt unternommen, führten jedoch nicht zum gewünschten Ziel.

g) Enteisung

Die aus der halbtechnischen Apparatur in Me 947 erhaltenen Sulfochloride enthielten im Anfang öfters Eisen - nachgewiesen durch die positiven Farbreaktionen mit Ferrocyanium und Rhodanamon- und ergaben daher durch komplexes Eisen dunkel gefärbte Ester; aus diesen ist das Eisen weder durch H₂S noch K₄Fe (CN)₆ zu entfernen, dagegen machte die Eliminierung des Eisens aus dem Sulfochlorid keine Schwierigkeiten; dieselbe gelang auf drei verschiedenen Wegen:

durch in der Kälte vorgenommene Behandlung mit CaO
durch Ausfällung des Eisens mit Ferrocyanium oder dessen wäßriger Lösung, wobei durch nachträgliche Adsorption des entstehenden Berliner Blaus an Bleicherde, ersteres in filtrierbare Form übergeführt wird.

Die hierfür notwendige Menge an Ferrocyanium wurde zu 0,5% ermittelt, während die Enteisung mit CaO etwa 2% CaO bedurfte.

Nach beiden Methoden erhält man farblose Sulfochloride, welche die beiden oben angeführten Farbreaktionen auf Eisen nicht mehr ergaben.

Schließlich stellte es sich heraus, daß eine Eisenverarmung auch dadurch zu erzielen ist, daß man das Sulfochlorid - Phenolgemisch in einem geheizten Vacuumrieselturm über indifferenten Füllkörpern trocknet; hierbei beobachtet man nach einiger Zeit eine Schwarzfärbung der obersten Partien des Rieselturms, welche allmählich nach unten wandert und welche aus Eisenverbindungen besteht. Speziell in diesem letzteren Falle erkennt man den Einfluß der Enteisung auf die Farbe der Produkte sehr deutlich daran, daß der Feinschlamm das ^{einmal} violettbraun, das ^{anderemal} nahezu weiß anfällt, je nachdem, ob das Gemisch nicht vorgetrocknet oder getrocknet zur Veresterung gelangte. Durch Ausschaltung jeglicher Feuchtigkeit innerhalb des Fabrikationsganges in der halbtechnischen Anlage gelang es

dann späterhin, eisenfreie Sulfochloride und damit auch helle Ester zu erhalten.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß eine Enteisung auch dadurch möglich ist, daß man in den Feinschlamm H_2S einleitet: hierbei färbt sich dieser durch an der Oberfläche der Salmiakkriställchen adsorbierten FeS hellgrün und man erhält ein weitaus helleres Filtrat (Rohester) als ohne diese Vorbehandlung.

2. pH-Wert des Esters

Im Anfang zeigten die von uns hergestellten Weichmacher öfters eine saure Reaktion, welche von der Coloristischen Abteilung bemängelt wurde; durch die saure Natur der Öle wird erstens die polierte Oberfläche der Mischwalze angegriffen und zum anderen war ein Angriff des pflanzlichen Materials bei z.B. der Jutekaschierung zu befürchten. Von Troisdorf wurde ein unterer Grenzwert von $p_H=5,5$ aufgestellt. Die von uns daraufhin unternommenen Versuche bewegten sich in zwei Richtungen: einmal Variierung der Reaktionsbedingung unter der Voraussetzung, daß die saure Reaktion eine Folge unrichtiger Fahrweise des Paddelofens ist und zum anderen nachträgliche Korrektur des pH-Wertes unter der Annahme, daß die saure Reaktion in keinem Falle vermieden werden kann.

a) Variierung der Versuchsbedingungen

Folgende Möglichkeiten erschienen als Ursache für die saure Reaktion in Frage zu kommen:

Kettenchlor im Raffinat

Diese Annahme veranlaßte uns, eine thermische Nachbehandlung des Feinschlammes unter NH_3 -Einleiten vorzunehmen in der Hoffnung, das Chlor damit zu stabilisieren; ein Erfolg war jedoch nicht beschieden, vielmehr setzte ab 140° starke Nachdunklung ein, während bei 120° der p_H -Wert immer noch bei 2,1 lag.

Unvollständiger Umsatz

Dieser könnte durch Erhöhung der Tourenzahl beseitigt werden. Jedoch waren entsprechende Versuche ohne Erfolg:

| <u>U/Min.</u> | <u>pH</u> | <u>Reaktion</u> |
|---------------|-----------|-----------------|
| 115 | 2,3 | sauer |
| 215 | 3,1 | sauer |

270000533

Imidbildung infolge ungenügender Phenolmenge

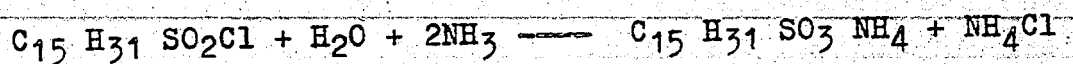
Das in Konkurrenzreaktion gebildete Imid zerfällt beim Verblasen in Sulfo- säure und Ammoniak und führt auf diese Weise den sauren Charakter der Öle herbei: Eine Zurückdrängung der Imidbildung durch einen großen Phe- nolüberschuß

| <u>%Phenol/d. Th.</u> | <u>p_H</u> | <u>%N</u> | <u>Vers.Nr.</u> |
|-----------------------|----------------------|-----------|-----------------|
| 95 | 3,1 | | 233 |
| 100 | 3,2 | 0,64 | 238 |
| 105 | 3 | 0,37 | 241 |
| 120 | 3,1 | 0,45 | 247 |

führte, wie die Tabelle zeigte, auch nicht zum Ziel.

Feuchtigkeit des zu veresternden Gemisches

Schließlich wäre noch daran zu denken, daß durch Feuchtigkeit die Reaktion



begünstigt wird, welche letzten Endes auch wieder saure Reaktion hervor- rufen würde; es zeigte sich jedoch, daß eine Variierung des Feuchtigkeit- gehaltes des Einspritzgemisches keine Änderungen in p_H-Wert des Weichma- chers bewirkten.

Man muß daher annehmen, daß die saure Reaktion durch Variierung der Fahr- weise nicht zu beseitigen ist, vielmehr nachträglich korrigiert werden muß.

b) Beseitigung der sauren Reaktion

Es ist zwar möglich, durch Verrühren des fertigen Weichmachers mittels z.B. Soda eine neutrale Reaktion herbeizuführen, dies hat jedoch den Nach- teil, daß der Ester dann leicht nach Ammoniak riecht. Besser ist es darum, das Alkali schon vor dem Verblasen zuzusetzen, weil dann das Ammoniak durch den Wasserdampf mit abgeführt wird.

Den Einfluß verschiedener Neutralisationsmittel auf den p_H-Wert zeigt nachfolgende Tabelle:

Neutralisationsmittel

| Art | Zusatz % | PH |
|------------------------------|----------|-----|
| - | - | 2,9 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | 2 | 5,2 |
| CaCO_3 | 1 | 3,4 |
| CaCO_3 | 2 | 4,9 |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 2 | 9,8 |
| Na_2CO_3 | 0,25 | 3,2 |
| Na_2CO_3 | 0,5 | 5,8 |
| Na_2CO_3 | 0,75 | 6,8 |
| Na_2CO_3 | 1 | 7,8 |

In der Praxis wurde nur Soda als Neutralisationsmittel verwandt und zwar in gemahlener und gesielter Form. Eine derartige 1%ige Sodadispersion verhält sich nahezu wie eine Flüssigkeit, setzt kaum ab und läßt sich leicht pumpen bzw. fördern. Diese Art der Neutralisation wurde später auch in der Fabrikation angewandt. Daneben läßt sich die Neutralisation auch vorteilhaft mit hochsiedenden Aminen, wie z.B. Triäthanolamin, durchführen, wobei der Vorteil besteht, daß sowohl das Amin wie dessen Neutralisationsprodukt in Mesamoll leicht löslich ist und daher eine nachträgliche Filtration von der unverbrauchten Soda in Fortfall kommt.

3. Viskosität

Sofern es sich um die Weiterverarbeitung von Igelit auf der Walze (Pelle) oder Strangpresse (Schlauchware) handelt, spielt die Viskosität der Mischung Igelit-Mesamoll keine Rolle (z.B. Atlantikwerke Köln); dreht es sich jedoch um die Herstellung und Verarbeitung einer Dispersion (Paste), welche als solche in kaltem Zustand verarbeitet wird (Guß- und Streichware) so ist leicht einzusehen, daß die Viskosität der Paste für den Arbeitsgang entscheidend ist; aus zwei Gründen wird eine niedrigviskose Paste gefordert: der Hersteller hat Interesse an einer solchen, weil die Entlüftung der bei dem Mischvorgang in die Masse mit hinein gekneteten Luft umso leichter vonstatten geht und zweitens der Verarbeiter, da die Gießbarkeit bzw. Aufstreichbarkeit einer dünneren Paste ein schnelleres Arbeitstempo und im letzteren Falle eine gleichmäßigere Beaufschlagung gewährleistet.

Unter diesen Gesichtspunkten betrachtet, erscheint Mesamoll gegenüber Trikresylphosphat benachteiligt. Die Viskositäten bei 20° liegen nämlich bei

Trikresylphosphat = 7 - 9 E°
 Mesamoll = 70 - 90 E°

was zur Folge hat, daß die Pasten sehr zähe und schwer verarbeitbar sind. Aus diesem Grunde wurde in Bitterfeld unser Mesamoll mit Trikresylphosphat verschnitten.

Davon abgesehen, ergaben sich aber auch noch Möglichkeiten, das Mesamoll selber dünnflüssiger herzustellen.

Die Viskosität von Mesamoll wird durch zwei Faktoren beeinflusst: einmal durch den Imidgehalt, das anderemal durch den Gehalt an Disulfosäureester.

Wie schon erwähnt, bildet sich bei der Veresterung in Nebenreaktion etwas Sulfimid; dieses wirkt viskositätserhöhend. Je niedriger nun die Reaktionstemperatur bei der Veresterung gehalten wird, umso weniger Imid wird gebildet:

| t° | % N im Ester |
|----|--------------|
| 84 | 0,74 |
| 70 | 0,55 |
| 38 | 0,14 |

und umso niederviskoser ist auch das Mesamoll:

| % N im Ester | Visk. 20 in E° |
|--------------|----------------|
| 0,69 | 81 |
| 0,57 | 76 |
| 0,51 | 74 |
| 0,45 | 73 |
| 0,41 | 68 |

Einen größeren Einfluß auf die Viskosität von Mesamoll hat jedoch die Natur der zur Veresterung gelangenden Sulfochloridkomponente: die Ester fallen umso dickflüssiger aus, je mehr Chlor das Sulfochlorid enthält und je höher der Sulfochlorierungsgrad des Mepasins ist; mit anderen Worten, enthält das Sulfochlorid erhebliche Anteile von Chlor-

sulfochloriden und Disulfochloriden, so steigt die Viskosität der daraus erhaltenen Ester. Umgekehrt kann man somit die Viskosität von Mesamoll senken, wenn man die Kettenchlorierung auf ein Mindestmaß herabschraubt, bzw. von einem reinen Monosulfochlorid - Mersol E bzw. Mersol H - ausgeht. Wie sich dieser letztere Fall auf die Viskosität des Weichmachers auswirkt, zeigt folgende Tabelle:

| Sulfochlorid- komponente | hergestellt in | Vers.Nr. | Viskos.20 | Durchschnitts- viskos. | |
|-----------------------------|---------------------------------|------------|-----------|---------------------------|------|
| Mersol D | Techn.Apparatur | 1022 | 84 | } 82 | |
| | | " " | 1023 | | 79 |
| | | " " | 1007 | | 85 |
| | halbtechnische Anlage Nr.947 | Verestg.55 | 80 | } 77 | |
| | | " 79 | 74 | | |
| | | " 81 | 85 | | |
| | | " 82 | 71 | | |
| | Fabrikation | | 12 | 78 | } 80 |
| | | | 14 | 85 | |
| | | | 23 | 80 | |
| | | 24 | 79 | | |
| Mersol E | Techn.Apparatur | 1028 | 27 | } 26 | |
| | | 29 | 26 | | |
| | | 30 | 27 | | |
| | | 31 | 23 | | |
| Mersol H | Halbtechn.Anlage Me 947 | Me 2 | 12 | 12 | |

Da nun im Anfang die Bereitstellung einer hinreichenden Menge Mersol E für die Mesamoll-Produktion Schwierigkeiten bereitete und andererseits die Verarbeitung von Mersol H wegen der großen Neutralölmengen unwirtschaftlich gewesen wäre, haben wir einen Kompromiß gewählt und ein dem Mersol E angenähertes Mersol D - also mit einem geringen Sulfochlorierungsgrad - der Veresterung unterworfen, wodurch in der Tat die Viskosität in bemerkenswerter Weise gesenkt werden konnte:

| <u>% Cl im Sulfochlorid</u> | <u>Viskosität.20 des Esters</u> |
|-----------------------------|---------------------------------|
| 12,4 | 80 |
| 11,3 | 70 |
| 10,8 | 50 |

Im weiteren Verlauf der Untersuchung stellte es sich dann noch heraus, daß auch der Siedebereich des ursprünglich für die Sulfochlorierung verwendeten Mepasins nicht ohne Einfluß auf die Viskosität des Mesamolls ist und zwar in der Weise, daß auch der zuletzt erwähnte Viskositätswert von 50 E° bei 20°C noch dadurch gesenkt werden kann, daß man die

die als Krackstock bezeichnete Fraktion 280 - 320° aus dem der Sulfochlorierung zu unterwerfenden Mepasin fortläßt und dafür lediglich die Fraktion 230-320° einsetzt. Hierdurch konnte die Viskosität weiterhin auf 30-40°E bei 20°C gesenkt werden.

4. Wasserfestigkeit

Die Wasseraufnahme im Film - gemessen nach 11tägigem Lagern des Films in Wasser von 20°C - betrug im Durchschnitt 20%. Für diese Wasseraufnahme machten wir vor allem den Gehalt des Mesamolls an Natriumsulfonat - entstanden bei der Neutralisation - wie an Disulfosäureester - durch Verwendung von disulfochloridhaltigen Mersol D - verantwortlich. Zwecks Erzielung besserer Wasserfestigkeit hat man daher die Bildung des Natriumsulfonats zu vermeiden - etwa durch Neutralisation mit anderen Basen - und ein reines Monosulfochlorid zur Veresterung zu verwenden. Beide Maßnahmen wirken sich in dem gewünschten Sinne aus, wie folgende Zusammenstellung erkennen läßt.

| Variierung | Sulfochlorid | neutralisiert mit | %Wasseraufnahme | Vers.Nr. |
|------------|--------------|-------------------|-----------------|----------|
| der Base | Mersol D | Soda | 16,1 | |
| | | Amin | 7,9 | 1009/10 |
| | | Soda | 9,2 | 1022 |
| | | Amin | 7,2 | 1022 |
| | | Soda | 7,5 | 1023 |
| | | Amin | 5,6 | 1023 |
| d. Mersols | Mersol H | Soda | 20 | |
| | Mersol E | Soda | 7,6 | 1024 |

Für den Betrieb ergab sich aus diesem Befund die Notwendigkeit, die Neutralisation ebenfalls mit Aminen vorzunehmen bzw. auf Mersol E als Sulfochloridkomponente überzugehen.

Die zu diesen Versuchen herangezogenen Amine müssen der Forderung genügen, schwerflüchtig, in Mesamoll löslich zu sein und dabei ein nicht zu hohes Äquivalenzgewicht zu besitzen. Dementsprechend gelangte in erster Linie Diisobutylamin, Diisohexylamin, Diisoheptylamin, Oktadecylamin, Dioctadecylamin und Triäthanolamin zur Anwendung.

Der Ersatz der Soda durch derartige Amine bei der Neutralisation des Weichmachers erbrachte Wasserfestigkeitswerte, welche denjenigen des Trikresylphosphats^f vergleichbar sind.

Zuf. ??

Über die zur Neutralisation notwendigen Mengen an Amin unterrichtet folgende Tabelle:

| Amine | % Zusatz | vorher | pH | nachher |
|------------------|----------|--------|----|---------|
| Diisobutylamin | 0,2 | 3,2 | | 5,6 |
| Diisooheptylamin | 0,27 | 5,1 | | 7,1 |
| Octadecylamin | 0,8 | 5,1 | | 7,4 |
| Triäthanolamin | 0,18 | 2,7 | | ~6 |
| Monoäthanolamin | 0,2 | 5,1 | | 6,9 |

Wirtschaftliche Gesichtspunkte

Die wirtschaftliche Überlegenheit von Mesamoll über das bisher zumeist als Weichmacher für Igelit herangezogene Trikresylphosphat ergibt sich aus folgender Gegenüberstellung:

| | % Phenolkomponente | Herkunft |
|-------------------|--------------------|------------------------------------|
| Mesamoll, | 28 | Phenol:Inland, Sulfochlorid:Inland |
| Trikresylphosphat | 87 | Phenol:Inland, Phosphorsäure:Ausl |

Patentlage

Für die Herstellung von Sulfochloriden durch gleichzeitige Einwirkung von Halogen und Schwefeldioxyd auf gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe hat die I.G. in den Anmeldungen O.Z. 10 201, O.Z. 10 202, sowie in den beiden weiteren Anmeldungen O.Z. 10 622 sowie O.Z. 10 769 - welche für die praktische Ausgestaltung des Sulfochlorierungsverfahrens allein in Frage kommen - Patentschutz beantragt.

Die Weiterverarbeitung derartiger Sulfochloride durch Umsetzung derselben mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel ist in den Anmeldungen O.Z. 10 832 und O.Z. 11 033 beschrieben.

Für das sogen. trockene Veresterungsverfahren mittels gasförmigen Ammoniak hat die I.G. die Anmeldung O.Z. 11 302 eingereicht.

Die Aufarbeitung der durch Umsetzung von Sulfochloriden mit Phenolen erhaltenen Reaktionsprodukte behandeln die beiden Anmeldungen O.Z. 11 144 - Emulsionsverhinderung durch Waschen mit Calciumchloridlösungen - und O.Z. 12 405 - Neutralisation saurer Ester durch Aminzugabe.

Für die Verwendung von Mesamoll und analog zusammengesetzten Estern als Lösungs- und Weichmachungsmittel für filmbildende plastische Massen, ist von der Koloristischen Abteilung Lu die Anmeldung O.Z. 10 879 eingebracht worden.

Das Gebiet der Sulfosäurephenylester auf Basis von durch Sulfochlorierung gewonnenen Sulfochloriden wird im Ammoniakwerk Merseburg weiter bearbeitet, wobei unter anderem auf die weitere Verbesserung des bis jetzt entwickelten Typs, sowie auf die Erschließung neuer Typen für spezielle Verwendungsgebiete hingestrebt wird.

Zusammenfassung

Durch Kondensation der bei der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und schwefliger Säure auf gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe entstehenden Sulfochloride mit Phenolen entstehen die entsprechenden Sulfosäurephenylester, welche als Weichmacher für Igelit geeignet sind.

Deren Herstellung und Eigenschaften werden beschrieben, sowie weitere Versuche, welche darauf abzielen, die Eigenschaften dieser Weichmacher so weit zu verbessern, daß sie allen von der Kunststoffindustrie gestellten Anforderungen entsprechen.

Entwicklungsgeschichte des Verfahrens

Die im vorlieg. Bericht geschilderten Arbeiten wurden im Herbst 1937 begonnen. Die Umsetzung von Phenolen mit aliphatischen Sulfochloriden wurde zuerst nach dem Prinzip des "nassen" Verfahrens von Herrn Dr. Asinger durchgeführt, der einem Vorschlag von Herrn Dr. Smeykal folgend, die Umsetzung von hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen mit dem durch die Einwirkung von SO_2 und Cl_2 auf aliphatische Kohlenwasserstoffe leicht erhältlichen Sulfochloriden bearbeitete.

Anschließend übernahm Herr Dr. v. d. Horst die eingehende Bearbeitung der Reaktion und entwickelte insbesondere das "trockne" Verfahren bis zur betrieblichen Reife. Außerdem haben sich die Herren Dr. Milz und Dr. Kühn an der laboratoriumsmäßigen Durcharbeitung des Problems sowie Herr Dr. Spohn an der Durchführung von Versuchen im halbtechnischen Maßstabe beteiligt.

Verteilung

Herrn Dir. Dr. v. Staden
" Dr. Giesen/Dr. Korn/Dr. Messerknecht
Versuchslabor. 5 x
A. W. P. 3 x

M. Horst

Am.

ENDING OF

REEL 21

Documents - Photographed

Date: 28 June 1945

Mach. No. _____

Photographed By: P. J. Carr Sp(P) 7/C
USNR