

Verteilung:

Dr. Riehl - 9. II. 42

Dr. Blaser 13 NOV. 1942

1. Exemplar
Kuratorium: Firma HENKEL:
~~Herren~~ Dr. Jost Henkel
Dir. Funck
Dir. Pfaff
2. Exemplar
Wissenschaftl. Beirat: Firma HENKEL:
Herren Dr. Hugo Henkel
Dr. Manchot
Dir. Dr. Bertsch
~~Dir. Dr. Riehl~~
Dr. Blaser
Dr. Raecke
3. Exemplar
Kuratorium: Firma BÖHME:
Herr Dir. Feldrappe
Wissenschaftl. Beirat: Herren Dr. Kling
Dr. Burgdorf
4. Exemplar
Firma DEHYDAG:
Herren Dir. Dr. Hentrich
Dir. Dr. Jung
Dr. Lütgert

Wissenschaftlicher Beirat:

Bericht Nr. 10

Sitzung am 13. Februar 1942 in Düsseldorf.

Anwesende Herren:

Dr. HENKEL
Dr. MANCHOT
Dir. Dr. BERTSCH
Dir. FUNCK
Dir. Dr. WEBER
Dir. Dr. RIEHL
Dir. Dr. HENTRICH
Dir. Dr. JUNG
Dr. BLASER
Dr. RAECKE

Dr. BURGDORF
Dr. LÜTGERT
Dr. COLONIUS
Dr. MANNES
DR. GÖTTE
Dr. GÜNDEL
Dr. KAISER
Dr. STICKDORN
Dr. MARKERT

I. Arbeiten des Forschungs-Laboratoriums, Rodleben.

- 1) Ein neuer Weg zur Verwertung des Unverseifbaren aus der Mersol-Fabrikation in Richtung Waschmittel (Forlan)
{ Referent Dr. Kaiser.
- 2) Untersuchung der Waschmittel aus dem Unverseifbaren aus der Mersol-Fabrikation (Forlan).
Referent Dr. Gütte.
- 3) Herstellung von fettsparenden Waschmitteln.
Referent Dr. Gütte.
- 4) Die Auswertung der Reed-Reaktion zur Schaffung neuartiger Netzmittel.
Referent Dr. Mentrich
- 5) Zuckerhydrierungen.
Referent Dr. Stickdorn.
- 6) Neue Emulgatoren für kosmetische Erzeugnisse.
Referent Dr. Gündel.

II. Arbeiten der Abteilung 51, Düsseldorf.

- 1) Arbeiten zur Verwertung von UV- Mersol
Referent Dr. Blaser.

I. Arbeiten des Forschungs-Laboratoriums.

- 1) Ein neuer Weg zur Verwertung des Unverseifbaren aus
aus der Mersol-Fabrikation in Richtung Waschmittel.
Referent Dr. Kaiser - Eigenreferat -

Schon vor zwei Jahren haben wir im Forschungslaboratorium ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Waschmittels aus geeigneten aliphatischen Kohlenwasserstoffen entwickelt, das darin besteht, diese aliphatischen Kohlenwasserstoffe zunächst zu chlorieren. Das Chlorierungsprodukt wird dann mit Natriumdisulfid umgesetzt, wobei Dialkyldisulfide gebildet werden, d.h. das Chlor wird durch Schwefel ausgetauscht und zwei Alkylreste werden durch zwei Schwefelatome miteinander verknüpft. Diese Dialkyldisulfide werden dann in Wasser durch starkes Rühren suspendiert, während Chlor eingeleitet wird. Unter Bildung von wässriger Salzsäure erfolgt die Oxydation eines Moleküls des Dialkyldisulfids zu zwei Molekülen Alkylsulfchlorid, welches beim Verseifen mit Natronlauge alkylsulfonsaures Natrium liefert. Dasselbe konnte, mit der hinreichenden Menge Natriumsulfat versetzt, als 30%iges Krausepulver von relativ guter Waschwirkung erhalten werden, wenn als Ausgangsmaterial sogenanntes Dieselöl mit den Siedegrenzen 200-320° benutzt wurde.

Wir haben damals dieses Herstellungsverfahren zum Patent angemeldet. Diese Anmeldung hat die Vorprüfung beim Reichspatentamt erfolgreich bestanden und steht vor der Auslegung. Als nun bei der Verseifung des Mersols in Düsseldorf und Genthin bedeutende Mengen von ca. 6 % Chlor enthaltenden Unverseifbaren anfielen, von welchem ein erheblicher Teil bei 230-330° überdestilliert werden kann, entschlossen wir uns, dieses Produkt als Ausgangsmaterial für das eben kurz beschriebene Verfahren zu verwenden. Zunächst hatten wir allerdings versucht, aus diesem Unverseifbaren

des Mersols Alkylphenol- bzw. Alkylkresolsulfonsaure Natronsalze herzustellen, da wir gerade auch mit der Ausarbeitung eines Präparates von der Art des Phenylmepasins beschäftigt waren. Doch erkannten wir bald, dass es besser ist, die Sulfogruppen unmittelbar und nicht durch Vermittlung eines aromatischen Kernes in das UV-Mersol einzuführen, da ja bei der Herstellung des Mersols selbst die Ausgangskohlenwasserstoffe so ausgewählt werden, dass dieselben durch unmittelbare Einführung einer Sulfogruppe das Mersol ergeben. Diese Überlegung wurde durch das Ergebnis unserer Versuche durchaus bestätigt: die aus UV-Mersol hergestellten Alkylphenol- und Kresolsulfonsauren Natronsalze waschen weniger gut als das Produkt, welches über das vorhin beschriebene Disulfidverfahren gewonnen wurde. Und was wichtiger ist, dieses von uns nun "Forlan" genannte Produkt ist dem Mersol selbst als Waschmittel gleichwertig, ja bei Erhöhung des Elektrolytgehaltes auf 80 % sogar überlegen; es entspricht dann in seinen Gesamteigenschaften dem Phenylmepasin der J.G.

Damit ist es uns also gelungen, aus dem bisher als wertloses Abfallprodukt anfallenden UV-Mersol ein relativ wertvolles Waschmittel-Pulver nach einem eigenen patentfähigen Verfahren herzustellen und zwar können wir 65-70 % des UV-Mersols verwenden, d.h. denjenigen Anteil desselben, welcher bei 12 mm Druck zwischen 110° und 170° überdestilliert.

Zu dem Forlan-Verfahren benötigen wir keinerlei Chemikalien, die nicht in das Produkt selbst übergehen, vor allem kein wasserfreies $AlCl_3$; als Lösungsmittel wird lediglich Methanol bei der Umsetzung des gechlorten UV-Mersols mit Natriumdisulfid benutzt. Dieses Methanol wird aber zurückgewonnen und kann immer wieder eingesetzt werden. Der Verbrauch von Cl_2 ist aller-

dings ziemlich hoch, jedoch tritt auch hier kein direkter Verlust ein, da die entstehende Salzsäure in Form von Kochsalz in das Fertigprodukt übergeht. Abgesehen von der Destillation des Ausgangsmaterials selbst ist keine Destillation bei unserem Verfahren notwendig, die höchste Temperatur, die bei dem Forlan-Verfahren erreicht wird, beträgt 110° , der höchste Druck 3-4 atü.

Die erste Stufe des Forlan-Verfahrens besteht in der Chlorierung der UV-Mersolfraktion vom $Kp_{12} = 110-170^{\circ}$, welche selbst schon ca. 3 % Chlor enthält. Es wird unter Rühren bei 70° so lange Chlor eingeleitet, bis der Chlorgehalt auf 8 % gestiegen ist. Es hat sich herausgestellt, dass es nicht zweckmässig ist, höher zu chlorieren, da sonst die Waschwirkung des Endproduktes geringer wird.

Die zweite Stufe besteht in der Umsetzung des 8% Chlor enthaltenden Kohlenwasserstoffes mit Natriumdisulfid. Zu diesem Zweck werden z.B. 440 Gew. Teile desselben mit einer Lösung von 45 Gew. Teilen technischem 96%igen Natriumsulfid und $17 \frac{1}{2}$ G.T. Schwefel in 580 Gew.T. Methanol 12 Stunden in einem Autoklav bei $90-110^{\circ}$ gerührt, wobei 3-4 atü entstehen. Dann wird das Methanol abdestilliert und das rohe Dialkyldisulfid als klares braunes Öl durch Behandeln des Destillationsrückstandes mit warmer Kochsalzlösung gewonnen. Dieses Produkt enthält 7,1 % Schwefel, d.h. die Umsetzung verläuft fast 100%ig.

Das rohe Dialkyldisulfid wird nun - in der 3. Stufe des Forlan-Verfahrens - in wässriger Suspension bei $10-15^{\circ}$ mit Chlor behandelt und zwar werden auf 400 g rohes Dialkyldisulfid 160 g Chlor angewandt. Das dabei gebildete Alkylsulfochlorid wird mit Natronlauge zum Natronsalz der Alkylsulfonsäuren verseift. Die bei der Reaktion entstehende Salzsäure wird mit Natronlauge neutralisiert und dann in Form von Kochsalz der Lösung des

Verseifungsproduktes zusammen mit so viel Natriumsulfat zugesetzt, dass beim Verkrausen ein etwa 30%iges Pulver erhalten wird. Obwohl auch hier das Chlor nicht direkt verloren geht, soll doch versucht werden, die Oxydation mit Salpetersäure durchzuführen, da Salpetersäure in Rodleben seit langem laufend im Betrieb für die Fabrikation der Adipinsäure gebraucht wird. Das 30%ige Forlan-Pulver ist schon bei den unvollkommenen Bedingungen des Versuchs-Krauseturms in schüttiger Form erhalten worden und hat beim Verwahren in Papiertüten unter normalen Bedingungen keine Klumpenbildung gezeigt.

Die Ausbeute bei der eben geschilderten 3. Reaktionsstufe beträgt etwa 80-85%, d.h. aus den 400 Gew.T. rohem Dialkyldisulfid, welche 7,1 % Schwefel und somit 232 g reines Dialkyldisulfid (ber.f. C_{16}) enthalten, werden 200 Gew.T. in wasserlösliche Sulfonsäuren übergeführt. Nebenher fallen also 200 Gew.T. Unverseiftes an, welches zu 80-85 % aus nicht chloriertem UV-Mersol, das uns lediglich als Lösungsmittel dient, und zu 15-20% aus nicht oxydiertem Dialkyldisulfid besteht. Dieses Unverseifte trennt sich aus der wässrigen alkalischen Lösung der Alkylsulfonsäuren beim Stehen ab, Lösungsmittel zum Extrahieren desselben sind nicht notwendig. Ausserdem kann das Unverseifte wieder dem Ausgangsmaterial für spätere Chargen zugesetzt werden, was keine Mutmaßung ist, sondern durch Versuche erhärtet wurde.

Rein chemisch gesehen, ist es leicht, die Menge dieses Unverseifbaren sehr stark herabzusetzen, indem man nämlich bei der ersten Reaktionsstufe höher, z.B. auf 12 oder 14 %, chloriert. Aber dann erhält man Produkte mit schlechterer Waschwirkung. Daher ist es notwendig so zu arbeiten, wie hier geschildert worden ist.

Vergleicht man das Forlan-Verfahren mit der Oxosynthese und dem Verfahren zur Herstellung von Uponsäure, so ist zunächst festzustellen, dass Forlan und Uponsäure aus UV-Mersol gewonnen werden. Jedoch können auf Forlan 70-75% des UV-Mersols verarbeitet werden, während zur Gewinnung von Uponsäure nur ein geringerer Prozentsatz des UV-Mersols ausgenutzt werden kann. Für die Gewinnung der Uponsäure benötigt man Aluminiumchlorid, das praktisch verloren geht, da es nicht wie das Cl_2 beim Forlan in das Reaktionsprodukt eingebaut wird.

Für die Oxosynthese kommen als Ausgangsmaterial bekanntlich nur Olefin-Paraffin-Gemische in Frage, die zunächst durch Kolonnendestillation in ziemlich engsiedende Fraktionen zerlegt werden müssen.

Auch die aus diesen Fraktionen hergestellten Paraffin-Alkohol-Gemische müssen dann wieder durch Destillation in Paraffin und Alkohol getrennt werden. Auch ist für das Verfahren eine Hochdruckapparatur nötig. An der Oxosynthese gemessen erscheint also das Forlan-Verfahren sehr einfach.

Allerdings führt die Oxosynthese zu Endprodukten, die als Waschmittel ganz hochwertig sind, während nach unseren bisherigen Erfahrungen das Phenylmepasin und auch das Forlan Waschmittel vorstellen, die zwar besser sind als das Mersol, in ihren Gesamteigenschaften aber die Fettalkoholsulfonate und die Oxoalkoholsulfonate nicht erreichen.

2) Untersuchung der Waschmittel aus dem Unverseifbaren aus der Mersol-Fabrikation (Forlan).
Referent Dr. Götte -(Eigenreferat)

Herr Dr. Kaiser hat Ihnen soeben die chemischen Daten bei der Aufarbeitung des UV-Mersols insbesondere die Herstellung des Forlans geschildert, auf diesem Wege lassen sich 70% des UV-Mersols nämlich die Fraktion 110-175° zu einem gut brauchbaren Waschmittel verarbeiten. Enger siedende Anteile brauchen nicht abgetrennt zu werden, jedoch ist es für den Wascheffekt des Endproduktes entscheidend, dass nicht höher als auf 7-8 % Cl₂ aufchloriert wird.

Weniger zu empfehlen ist es, das UV-Mersol zum Alkylmersol- oder -Phenolsulfonat zu verarbeiten.

Das UV-Mersol-kresolsulfonat erreicht nicht die Waschwirkung des Nacconols NR der National Anilin and Chem.Corp., das bekanntlich ebenfalls ein Alkylkresolsulfonat ist und nach unseren Analysen einen normalen C₁₂-Rest enthält. Auch wenn man das UV-Mersol in drei Einzelfraktionen zerlegt, erhält man in keinem Falle daraus Produkte, die die Waschwirkung des Nacconols erreichen.

Das UV-Mersol-phenolsulfonat, über das Olefin erhalten, wäscht und schäumt nur sehr mäßig, so dass es auch als Behelfswaschmittel nicht empfohlen werden kann, zumal es bessere Wege gibt, das UV-Mersol aufzuarbeiten. Auch hier würde die Auswahl einer bestimmten Fraktion nicht zum Ziele führen.

Die bisher vorliegenden Arbeiten lassen den Schluß zu, dass es weitaus am vorteilhaftesten ist, das UV-Mersol zum C-Sulfonat zu verarbeiten. Dieses als F o r l a n bezeichnete Produkt ist dem Mesapon

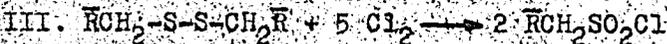
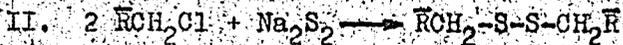
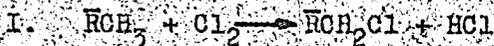
N zumindest gleichwertig oder etwas überlegen je nach den Versuchsbedingungen, vorausgesetzt, dass man auf gleichen Elektrolytgehalt einstellt. Nacconol NR und Phenylmepasin waschen als etwa 33 1/3 %ige Produkte im allgemeinen etwas besser als Forlan. Bei höheren Elektrolytzugaben, die ja heute besonders aktuell sind, übertrifft Forlan das Phenylmepasin. Phenylmepasin lässt bei hohen Salzgehalten von etwa 80% in der Wirkung offenbar nach oder wird wenigstens nicht weiter verbessert, während Forlan wirksamer ist beim Vergleich von Flotten, die dieselben Mengen an salzfreier Substanz enthalten. Ebenso wie Phenylmepasin verhält sich auch Upon, das uns kürzlich bemustert wurde. Forlan ist insbesondere auch in hartem Wasser dem Upon und Phenylmepasin bei hohem Salzverschnitt überlegen. Die Wascheigenschaften des Fewas werden durch die neuen Austauschprodukte auch durch Phenylmepasin nicht erreicht, jedoch schäumen diese insbesondere bei 45° und hohem Salzverschnitt besser als Fewa.

Für sämtliche Untersuchungen lagen grössere Proben vor mit rund 30 % aktiver Substanz in Form von Zerstäubungspulvern. Wenn auch noch nicht die letzten Feinheiten bei diesem Arbeitsgang studiert wurden, so lässt sich jedoch heute schon sagen, dass es keine Schwierigkeiten machen wird, das Forlan in ein für Feinwaschmittel übliches einwandfreies Pulver zu überführen, das gut lagerfähig ist.

Von besonderem Wert ist auch die Tatsache, dass die bei der Aufarbeitung wiederum anfallenden UV-Anteile sich ebenfalls zu einem brauchbaren Waschmittel verarbeiten lassen, das dem Hauptanteil zugesetzt werden kann.

B1

Forlanverfahren:



B 2A

-9-

Zurückverlauf

Ergebnis des Feinwaschtestes

237 a

mit Forlan, Upon und Phenylmepasin
bei 0° DH und 12° DH.Die Versuche wurden durchgeführt mit neutral ein-
gestellten Lösungen von Prod. mit 17% akt. Subst.Forlan (Ka 1358).

g akt. Subst./l.	0° DH			12° DH		
	1. Wäsche	2.	3.	1. Wäsche	2.	3.
0,25	1,25	1,75	1,75	1	1,5	1,5
0,50	1,5	2,75	3,5	1,5	2	2,75
0,75	2	4	-	2	2,75	3,75
1,50	3,5	4	-	3,25	4	-
2,00	4	-	-	3,5	4	-

Upon.

g akt. Subst./l.	0° DH			12° DH		
	1. Wäsche	2.	3.	1. Wäsche	2.	3.
0,25	1,75	2,25	2,75	1,5	1,75	1,75
0,50	2	2,5	2,75	1,5	1,75	1,75
0,75	2,25	3,25	4	1,5	2	2
1,50	2,75	4	-	2,25	3,5	4
2,00	3,5	4	-	2,75	4	-

Phenylmepasin.

g akt. Subst./l.	0° DH			12° DH		
	1. Wäsche	2.	3.	1. Wäsche	2.	3.
0,25	1	1,75	1,75	1	1,75	2
0,50	1,5	2,25	2,75	1,5	2,25	2,5
0,75	2	3	4	1,75	2,5	3,75
1,50	3,25	4	-	2,75	4	-
2,00	4	-	-	3	4	-

Ergebnis des Feinwaschmittel-Waschtestes bei der Prüfung von Forlan (Ka 1358)

Mesapon N
Phenylmepasin und
Fewa.

Alle Muster untersucht bei 17% akt. Subst. im Pulver.

Bewertung der Garnmuster:

Forlan:

akt. Subst. g/l	1. Wäsche	2.	3.
0,25	1,25	1,75	1,75
0,50	1,50	2,75	3,50
0,75	2,00	4,00	-
1,50	3,50	4,00	-
2,00	4,00	-	-

Mesapon N:

akt. Subst. g/l	1.	2.	3.
0,25	1,50	1,75	1,75
0,50	1,75	2,00	2,25
0,75	2,00	2,75	4,00
1,50	3,00	4,00	-
2,00	4,00	-	-

Phenylmepasin:

akt. Subst. g/l	1.	2.	3.
0,25	1,00	1,75	1,75
0,50	1,50	2,25	2,75
0,75	2,00	3,00	4,00
1,50	3,25	4,00	-
2,00	4,00	-	-

Fewa:

akt. Subst. g/l	1.	2.	3.
0,25	1,50	1,75	3,00
0,50	1,75	4,00	-
0,75	2,00	4,00	-
1,50	3,75	4,00	-
2,00	4,00	-	-

Auf Anfrage von Herrn Dr. Henkel führt Dr. Lütgert einige Einzelheiten über die Versuchsanlage zur Herstellung des Forlans und über das Chlorierungsverfahren aus. Nach Dr. Blaser ist die Rohstofflage für das Verfahren ungünstig, insbesondere da es zuviel Chlor benötigt. Dr. Bertsch stellt abschließend fest, dass die Aussichten für das Forlan-Verfahren ohne Hoffnung sind, jedoch schlägt Dir. Funck vor, das Verfahren hinsichtlich der Möglichkeiten einer friedensmäßigen Produktion zu prüfen.

3.) Herstellung von fettsparenden Waschmitteln

Referent Dr. Götte - Eigenreferat

Ein Waschmittel ist ohne Zweifel dann am fettsparendsten, wenn es bei einer gegebenen Menge an Fettsäure Grundlage pro Gewichtseinheit den größtmöglichen Wascheffekt liefert.

Will man z.B. aus 15 Teilen Fettsäure 100 Teile eines Feinwaschmittels herstellen, so ist es von vorneherein nicht zu überblicken, ob es zweckmäßig ist, aus diesen 15 Teilen Fettsäure eine äquivalente Menge Fettalkoholsulfonat anzufertigen und dieses Produkt mit relativ kleinem Molekulargewicht mit Glaubersalz auf 100 Gewichtsteile zu verdünnen oder ob man besser die Fettsäure dazu benutzt, um sie beispielsweise an eine aromatische oder aliphatische Aminosulfosäure anzulagern und dieses Rohprodukt mit relativ hohem Molekulargewicht mit entsprechend weniger Glaubersalz auf 100 Gewichtsteile paketfertiges Waschmittel einstellt. Im ersten Falle ist die chemische Verdünnung des Fettes im Molekül verhältnismäßig klein und die mechanische Verdünnung relativ groß, in dem zweiten Falle liegen die Verhältnisse umgekehrt.

Die Frage, welcher Weg der bessere ist, stand und steht noch auf unserem Versuchsprogramm. Es gilt vor allem zwei Gesichtspunkte zu klären:

- 1.) muß insbesondere gegenwärtig aus dem vorhandenen Fettvorrat eine möglichst große Menge hochwertiges Waschmittel geschaffen werden, wobei ein bestimmtes Fettgewicht im Paket nicht überschritten werden darf. In erster Linie ist heute der Wascheffekt

maßgebend, erst in zweiter Linie sollten die Kosten für den chemischen Aufwand betrachtet werden,

- 2.) interessiert die Prüfung der Frage, wie weit eine "chemische Verdünnung" neben der mechanischen Verdünnung des Fettes noch am Platz ist, sobald genügend Rohstoffe zur Verfügung stehen, d.h. mit anderen Worten, ob durch die "chemische Verdünnung" Sondereigenschaften entwickelt werden können, die auch in Friedenszeiten wertvoll sind und das Sortiment an Wasch- und Hilfsmitteln ergänzen könnten.

Unsere Untersuchungen im Hinblick auf eine mögliche Fettersparnis durch chemische Verdünnung brachten in letzter Zeit bemerkenswerte Ergebnisse, über die nunmehr berichtet werden soll.

Als Rohstoff kommt praktisch heute nur noch Paraffin-Carbonsäure in Betracht. Es war in letzter Zeit zur Diskussion gestellt, ob es richtig ist, diese PC-Säure zum Alkohol zu reduzieren und das Fett in Form von F.A.S. zu verwerten oder ob es fettsparender ist, nach dem Verfahren der I.G. die Fettsäure durch Kondensation mit oxyäthansulfonsaurem Natrium in ein praktisch ebenfalls kalk- und säurebeständiges Waschmittel zu überführen, also anstelle eines Feinwaschmittels auf Fewagrundlage ein solches auf Alipon-Ca-Grundlage herzustellen.

Zu dieser Frage liegt bereits jetzt ein umfangreiches Experimental-Material vor, das in gemeinsamer Arbeit von Henkel, Böhme und dem Forschungslaboratorium zusammengetragen wurde

Die bisher zu dieser Frage durchgeführten Vergleichsversuche konnten jedoch noch kein vollkommen einwandfreies Bild über die Fettausnutzung liefern, da bisher nicht die Gewähr dafür bestand, daß beide Muster Feinwaschmittel tatsächlich aus dem gleichen Rohstoff hergestellt waren.

Es wurden daher beide Grundkörper im Labor aus zwei genau bekannten PC-Säuren selbst hergestellt. Für die Synthesen wurden verwendet:

- 1.) Eine PC-Fettsäure, die in Rodleben durch sorgfältige Fraktionierung des Laufs C_{12} - C_{18} gewonnen war ¹⁾, ihre Durchschnittskettenlänge liegt etwa bei C_{15} .
- 2.) Ein von der I.G. gelieferter weniger scharf abgetrennter Lauf ²⁾, der auffallender Weise auch Spuren von Chlor und Schwefel enthielt, sich weniger sauber zu Fettsäurechlorid sowie katalytisch zu Fettalkohol umsetzen ließ. Aus den Kennzahlen ergibt sich C_{13} als Durchschnittskettenlänge.

Die Fettalkoholsulfonate wurden in bekannter Weise mit Chlorsulfonsäure aus den durch Reduktion erhaltenen PC-Alkoholen hergestellt.

Die dem Alipon CA entsprechenden Produkte wurden aus den PC-Fettsäurechloriden erhalten, die mit Oxyäthansulfonsäure umgesetzt wurden. Nachdem anderen Methoden fehlgeschlagen

-
- 1.) SZ 234 (C_{15})
 - 2.) V.Z. 264,3 (C_{13})
 - 3.) DRP 569 148 der I.G.

waren, erwies sich als der beste Weg zur Oxyäthansulfonsäure zu gelangen die Reaktion von wässrigem Natriumbisulfit mit Äthylenoxyd ³⁾).

Diese Arbeit auf dem uns durch die Rechte der I.G. praktisch versperrtem Gebiet war zur Klärung der Frage - Fettalkoholsulfonat oder Alipon CA - notwendig. Um von der I.G. unabhängige Verfahren zu gewinnen, die ohne Hochdruck-Reduktion möglichst direkt aus der PC-Säure mit unseren apparativen Mitteln fettsparende Waschmittel liefern, wurden noch andere Wege experimentell geprüft.

Es wurde versucht, PC-Fettsäureanilid ⁴⁾ durch Sulfonierung in Waschmittel überzuführen. Lauroylanilin läßt sich mit Oleum von 20% SO₃-Gehalt recht glatt zu klar wasserlöslichen Sulfonaten verarbeiten, wenn das Lauroylanilin fein gepulvert bei ca. 5° in das Oleum eingetragen wird. PC-Fettsäureanilide ließen sich vorerst noch nicht nach dieser Methode einwandfrei sulfonieren. Molekulare Mengen Anilin und PC-Fettsäure liefern beim Erhitzen Anilide, die nicht spröde genug sind, um in feines Pulver übergeführt zu werden. Höhere Sulfonierungstemperaturen führen zur Zersetzung. Jedoch wird auch hier die Sulfonierung technisch durchführbar sein, wenn durch mechanischer Vorrichtungen dafür gesorgt wird, daß das Anilid in dünne Filme zerteilt wird. Das Anilid muß während der Sulfonierung durchgeknetet werden, was in Glasgeräten des Labors vielleicht schwerer zu erreichen ist als mit großtechnischen Mitteln. Die Sulfonierungsversuche werden weiter fortgesetzt.

Versucht wurde ferner, zu "chemisch gestreckten" Waschpräparaten zu gelangen durch Sulfonieren von Fettsäure-crotyl

4.) unser Patent 714 394

estern. Nachdem festgestellt war, daß PC-Fettsäuren mit Crotylalkohol durch bloßes Erhitzen für sich oder nach Zusatz von Borsäure, Phosphorsäure und dergl. kein Wasser abspalten, wurden Veresterungsversuche mit reiner Laurinsäure und Crotylalkohol unternommen. Crotylalkohol ist bei der Degussa leicht zugänglich. Ferner wurde versucht, reinen Laurinsäure-methylester mit Crotylalkohol umzuestern. Eine Veresterung tritt ein, wenn Laurinsäure und Crotylalkohol mit wenig Schwefelsäure (ca. 3%) längere Zeit auf Wasserbadtemperatur erhitzt wird. Der Laurinsäurecrotyl-ester reagiert zwar unter erheblicher Wärmetönung mit Schwefelsäure. Die Isolierung reiner Sulfonate gelang jedoch nicht; offenbar zersetzen sich die Sulfonate bei Berührung mit Wasser bzw. beim Neutralisieren wegen der allzu großen Nachbarschaft der Sulfogruppe zur Estergruppe.

Infolge dieser unbefriedigenden Ergebnisse wird zur Zeit untersucht, ob es günstiger ist, wenn man das Anilin durch andere aromatische Basen ersetzt. p-Chloranilin ergab stark verfärbte Acylderivate, die sich nicht wesentlich besser verhielten. Leicht sulfonierbar würden die acylierten Aminocarbazole sein. Die Darstellung des 3-Aminocarbazols wurde studiert. Die Acylierung ergab sehr stark verfärbte Produkte, so daß sie nicht weiter verarbeitet wurden. Das Aminocarbazol liegt anscheinend jenseits der Grenze der praktisch in Frage kommenden Ausgangsstoffe.

Wir planen auch noch, gemäß einem DRP von Henkel ⁶⁾ mit Hilfe des Kresolglykoläthers fettsparende Waschmittel aufzubauen.

Die Substanzen wären recht leicht auch für uns zugänglich. Man setzt Äthylenchlorhydrin mit Kresol um, der so erhaltene Kresolglykoläther könnte leichte mit PC-Säure verestert und sulfoniert werden.

Gleichzeitig wurden Arbeiten durchgeführt mit dem Ziel, Acylaminodiphenyläthersulfonate als fettsparende Waschmittel einzusetzen. Allerdings konnten vorläufig nur die auf Laurinsäurebasis aufgebauten Produkte geprüft werden. Diese Einschränkung war notwendig, da es sich herausstellte, daß durchaus nicht alle der möglichen Isomeren waschtechnisch wertvoll sind und erst einmal mit einer einheitlichen Fettsäure das neue Gebiet abgetastet werden mußte. Der nächste Schritt wird sein, die PC-Fettsäure anstelle der Laurinsäure bei einer Auswahl der Präparate einzusetzen. Vorversuche ergaben, daß die PC-Säure-Naphtylamide sich wesentlich leichter sulfonieren lassen als PC-Säure-Anilide.

Nach den bisherigen Befunden ist das beste Isomere 2-Lauroylaminodiphenyläther-4-sulfonat, also ein Produkt, bei dem beide Substituenten im selben Kern stehen. Das Präparat trägt die interne Bezeichnung S.155; es wäscht erheblich besser als andere damit isomere Produkte, die recht schwer löslich sind und zur Kristallisation neigen. S 155 dagegen bildet klare ziemlich viskose Lösungen.

Das Produkt wurde auf folgendem Wege hergestellt:

2-Nitrochlorbenzol-4-sulfonsaures Natrium - aus Chlorbenzol durch Sulfonierung und Nitrierung in fast quantitativer Ausbeute erhältlich - wurde in konzentriert wäßriger Lösung mit Natriumphenolat bei Siedetemperatur umgesetzt und das so erhaltene 2-nitro-diphenyläther-4-sulfonsaure Natrium mit Eisen und verdünnter Essigsäure zur 2-Aminodiphenyläther-4-sulfonsäure in technisch üblicher Weise reduziert. diese ist bemerkenswerterweise leicht in wasserfreiem Pyridin löslich und gibt daher bei der Umsetzung in dieser Lösung und nachfolgender Neutralisation mit Natronlauge das Sulfonat S 155 in vorzüglicher Ausbeute. In der Praxis würde man das Phenola

durch das viel billigere Kresolat ersetzen, was auf die Wascheigenschaften vermutlich nur günstigen Einfluß haben würde.

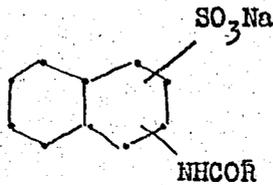
Verwendet man für die Synthese Nitro-pdichlorbenzol, so erhält man 2-Lauroylamino-4-chlor-diphenyläther-4'-sulfonat ein Produkt, das in der Reinsubstanz nur 39,6% Fettsäure enthält und hochviskose seifenleimartige Lösungen liefert, die durch Wasserhärte noch viskoser werden, deren Viskosität jedoch in alkalischen Flotten stark abfällt. Das Produkt wurde vorläufig mit S 152 a bezeichnet. Die dem S 152 a entsprechende chlorfreie Verbindung ist wegen ihrer schweren Löslichkeit und ihrer ausgesprochenen Tendenz zu kristallisieren als Waschmittel wirkungslos, ebenso verschlechtern sich die Eigenschaften, wenn die Stellungen der Acylaminogruppe und des Chlors vertauscht werden, wie eingehende Vorversuche gezeigt haben.

S 152 a wurde erhalten aus Nitro-p-dichlorbenzol - durch Nitrieren von p-Dichlorbenzol in quantitativer Ausbeute erhältlich - durch Umsetzung mit Kaliumphenolat zum 2-Nitro-4-chlor-diphenyläther, Sulfonierung desselben mit konzentrierter Schwefelsäure zur 2-Nitro-4-chlor-diphenyläther-4'-sulfonsäure, Reduktion mit Eisen und Kondensation der Aminosäure mit Laurinsäurechlorid.

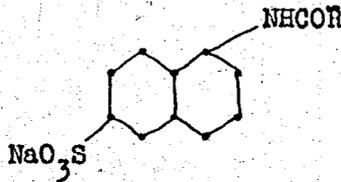
Das folgende Lichtbild gibt Ihnen nochmals einen Überblick über die wertlosen und wertvollen Diphenylätherderivate, die wir bisher untersuchten. Nur durch sehr eingehende Studien bei denen auch die Stellungsisomerien beachtet werden, ist auf diesem Gebiet noch weiter zu kommen.

Als chemisches Verdünnungsmittel ist für uns von besonderem Interesse das Tetralin, aus dem über das Gemisch der beiden isomeren Nitro- und Aminotetraline durch Verschmelzen mit Laurinsäure und Sulfonierung das isomere Gemisch der Lauroylamintetralinsulfonate

hergestellt wurde - intern als S 153 bezeichnet.



Das beste entsprechende Naphthalinderivat war bisher S 132 1-Lauroylamino-naphthalin-6-sulfonat, das aus der Cleve-Säure 1,6 erhalten wird. Dieselbe löst sich wie die oben erwähnte 2-Amino-diphenyläther-4-sulfonsäure leicht in wasserfreiem Pyridin, sodass die Kondensation mit Laurinsäurechlorid in diesem Lösungsmittel besonders glatt vonstatten geht.



Damit ist vorläufig die Reihe der von uns synthetisierten fettsparenden Waschmittel abgeschlossen.

Ehe ich im einzelnen auf die Wascheigenschaften und die Prüfung der Fettersparnis eingehe, möchte ich noch mals einen Überblick über die untersuchten Produkte geben:

I. Gruppe: Vergleich von I.G.-Fettsäurekondensaten mit F.A.S. aus PC-Säure.

		Interne Bezeichn.	% Fettsäure äquivalent in Reinsubstanz
1. Alipon CA handelsüblich	-		68,0
2. Igepon T handelsüblich	-		66,3
3. F.A.S. aus PC-Säure Rodleben C ₁₂ -C ₁₈	H 194		74,7
4. Alipon CA aus PC-Säure Rodleben C ₁₂ -C ₁₈	H 195		68,0
5. F.A.S. aus PC-Säure der J.G.-Lieferung	H 197		72,1
6. Alipon CA aus PC-Säure der J.G.-Lieferung	H 196		64,0

II. Gruppe: Neue Modellversuche mit dem Laurinrest.

Produkt	Interne Bezeichn.	% Fettsäure-äquivalent in Reinsubstanz
1. Dodecylnatriumsulfat	-	69,5
2. Lauroylanilinsulfonat	S 75	53,0
3. Lauroylaminotetralinsulfonat	S 153	50,0
4. 1-Lauroylamino-naphthalin-6-sulfonat	S 132	48,2
5. 2-Lauroylaminodiphenyläther-4-sulfonat	S 155	42,7
6. 2-Lauroylamino-4-chlor-diphenyläther-4'-sulfonat	S 152a	39,6

Mit diesen Mustern wurden nun Waschversuche mit unserem Testgarn unter den vereinbarten Bedingungen angestellt. Die Versuche wurden mit Konzentrationsreihen der pakettfertigen Produkte unternommen, von Produkten, die 15% Fettsäureäquivalent enthielten neben dem fettfreien organischen Substanzenanteil und Glaubersalz.

Um die Unterschiede zu verstärken und zufällige Schwankungen der Resultate auszugleichen, wurden dieselben Garnstränge dreimal hintereinander in jeweils frischen Flotten unter sonst gleichen intern genormten Bedingungen gewaschen.

Es ist am anschaulichsten, auf die Wiedergabe der zahlreichen einzelnen Werte zu verzichten und nur eine markante Auswahl der Waschreihen zu zeigen.

Die Proben aus den Musterkarten, die ich Ihnen zur Einsicht übergebe, stammen aus Waschversuchen, bei denen die Waschmittelmengen bei konst. Fettgehalt innerhalb jeder Reihe an die Waschbedingungen und die starke Verschmutzung des Testgarns so angepasst wurden, dass die Unterschiede möglichst deutlich hervortreten.

Patent-Abteilung

Ich möchte zuerst die Resultate besprechen, die beim Vergleich von Aliponen mit genau entsprechenden F.A.S. erhalten wurden.

In Gegenwart von Soda ist die Fettausnutzung bei Alipon fast die gleiche wie bei Alkoholsulfonat. Wenn man die geringen Unterschiede die zwischen den Vergleichsmustern eben noch erkennbar sind, berücksichtigen will, kommt man zum Ergebnis, dass die PC-Säure in Form von F.A.S. bestimmt nicht schlechter ausgenutzt wird, als in Form von Alipon CA.

Die Waschversuche in dest. Wasser vor allem die Gegenüberstellung mit 1,5 g der Produkte, die auf 15 % Fettsäureäquivalent eingestellt sind, zeigen die Überlegenheit der Alkoholsulfonate sehr deutlich.

Die Versuche in hartem Wasser lieferten ein wenig einheitliches Bild. In hartem Wasser hängt die Wirksamkeit der Waschmittel wesentlich von der Löslichkeit des Ca-Salzes des Waschmittels ab. So erklärt es sich, dass das Muster F.A.S. aus PC-Säure der J.G. in hartem Wasser besser wäscht als das F.A.S. aus PC-Säure Rodleben, denn das Muster aus PC-Säure Rodleben ist im Durchschnitt länger-kettiger als das aus der PC-Säure der J.G. hergestellte und demzufolge liefert es ein relativ schwerer lösliches Kalksalz.

Aus der Untersuchung geht zusammenfassend hervor, dass es hinsichtlich der Fettausnutzung vorteilhafter ist, die Fettsäure zum F.A.S. zu verarbeiten und nicht mit Oxyäthansulfonsäure zu kondensieren. Hierbei wurde von den Fettverlusten abgesehen, die sowohl beim F.A.S.-Verfahren, wie auch beim Alipon-Verfahren zweifellos eintreten.

Die Versuche zeigen weiter, dass das Alipon CA, das uns die J.G. bemusterte, schlechter wäscht als Igepon T, immer bezogen auf Produkte mit 15 % Fettsäuregehalt.

Unsere Vergleichsversuche sind eine Ergänzung des Materials das wir für die Aussprache mit der J.G. bereithalten und auch noch erweitern müssen. Es wäre aber verfehlt, auf die anderen Arbeiten mit substanzgleicher Basis weniger Gewicht zu legen, da sie ebenfalls für uns sprechen und über die Wahl der Vergleichsbasis wohl kaum eine vollkommene Einigung erzielt werden kann.

Es sollen nun die Erfahrungen mitgeteilt werden, die wir bei der Prüfung der neuen Modellesubstanzen auf Basis Laurinsäure sammeln konnten. Hier zeigt es sich, dass die chemische Verdünnung der mechanischen Verdünnung mit Glaubersalz unter Umständen stark überlegen sein kann.

Wie aus den herungereichten Musterkarten hervorgeht, wächst die Fettersparnis im Vergleich zum Dodecylnatriumsulfat bei den verschiedenen Waschbedingungen in folgender Reihe:

Bei Zusatz von 1,5 g Soda ist am ungünstigsten S 132. S 75 wäscht deutlich besser, dann folgen mit weitem Abstand als erheblich fettsparend S 155, S 153 und S 152a, ohne dass es möglich ist, zwischen diesen drei äußerst wirksamen Produkten eine klare Entscheidung zu treffen, welches Präparat das beste ist.

In dest. Wasser ist der Abstand zwischen den nicht fettsparenden S 132 und S 75 und den drei anderen Produkten noch größer, da die ausgleichende Wirkung der waschaktiven Soda wegfällt. Der Unterschied zwischen den drei wirksamen Produkten S 153, S 152a und S 155 ist jedoch wiederum nicht groß.

In 12° DH Wasser gibt vor allem wie schon gesagt die Löslichkeit der Ca'' Salze der Produkte den Ausschlag, das einzige der neuen Produkte, das unter diesen Bedingungen noch besser fettausnützend wirkt als Dodecyl-

natriumsulfat, ist S 155. Alle anderen fallen gegenüber dieser Vergleichsbasis deutlich ab.

Ich komme nun zum Schluss. Zusammenfassend hat die Untersuchung ergeben, dass mit Alipon CA und auch mit Igepon T noch keine wirkliche Fettersparnis im Vergleich zu den Fettalkoholsulfonaten gegeben ist. Unsere Modellversuche weisen uns jedoch den Weg, der weiter beschritten werden muß und aller Voraussicht nach Erfolge bringen wird.

S 155 - Lauroylaminodiphenyläthersulfonat - erwies sich als praktisch härtebeständig, die chemische Verdünnung bewirkt hier unter allen Umständen eine recht erhebliche Fettersparnis. Durch diese Versuche ist exakt bewiesen, dass es tatsächlich gelingt, den Dodecylrest vornehmlich durch aromatische Reste zu verlängern.

Das chloresubstituierte Lauroylaminodiphenyläthersulfonat S 152 a gibt selbst in hochverdünnten Lösungen hochviskose seifenleimartige Bäder, sodaß man daran denken kann, mit diesem Produkt andere Feinwaschmittel zu verschneiden, um ihre Gebrauchslösungen gehaltvoller erscheinen zu lassen.

Aus Rohstoffgründen und im Hinblick auf seine einfache Synthese ist insbesondere S 153 - Lauroylaminotetralinsulfonat - trotz seiner geringeren Härtebeständigkeit von Interesse.

Es wird notwendig sein, von diesen drei Produkten von PC-Fettsäure ausgehend, weitere Homologen herzustellen und zu prüfen.

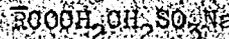
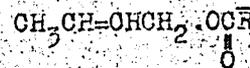
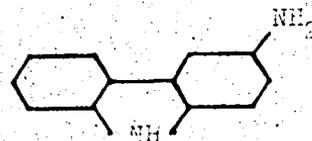
Bei der Bearbeitung dieses Themas muss man sich auch immer vor Augen halten, dass heute Produkte wie das

Mesapon aktuell sind, die durchaus nicht extrem härtebeständig zu sein brauchen.

Es ist sicher, dass durch Kettenlängenauswahl und Mischung eine Verbesserung der Löslichkeit in hartem Wasser zu erzielen ist.

Besonders wichtig erscheint mir auch das Studium der Streckmittel bei der Ausarbeitung fettsparender Waschmittel. Es ist durchaus nicht gesagt, dass Natriumsulfat in allen Fällen das beste ist, wenn es auch den Vorteil großer Billigkeit liebet. Man müsste auch die hydrotropen, das heisst löslichkeitserhöhend wirkenden Produkte Maja-min und Harnstoff neben Natriumsulfat zum Verschnitt der neuen Produkte ausprobieren.

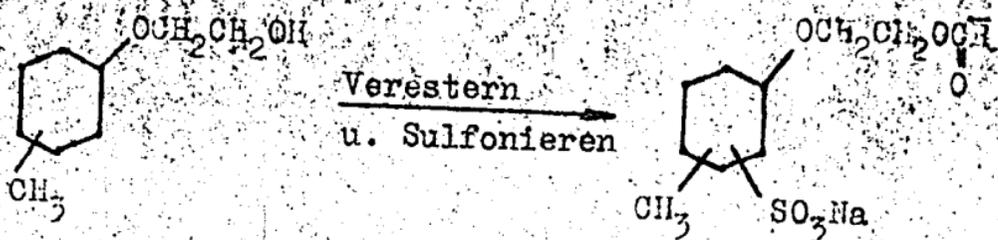
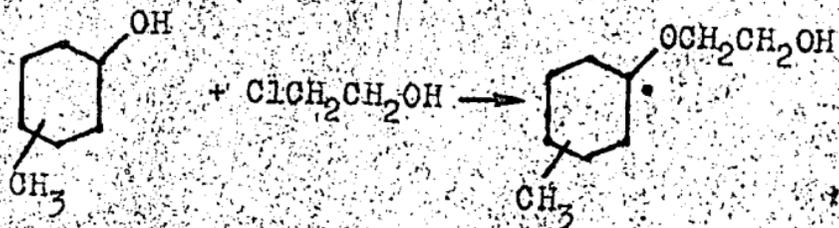
Es bietet sich vielleicht Gelegenheit, hierüber später einmal zu berichten.

Alipon GA:Fettsäureanilidsulfonat:Crotylalkoholveresterung:D-Amidocarbazol:

B4

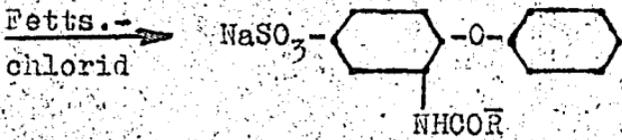
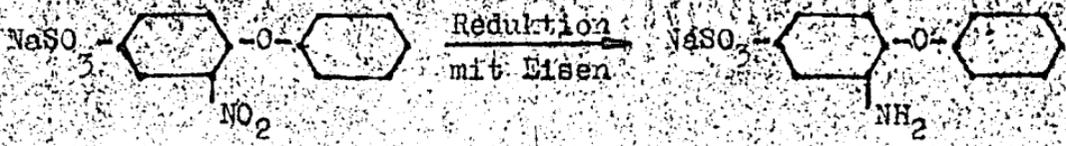
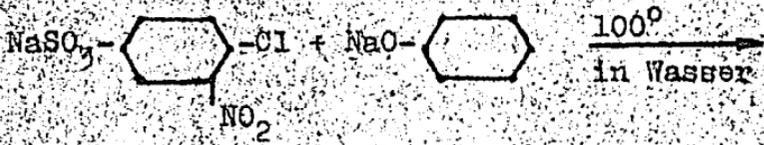
-26-

254

Geplante Synthese!

B5

S 155: 2-Lauroylaminodiphenyläther-4-sulfonat

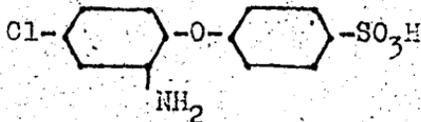


B6

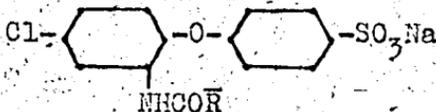
S 152 a: 2-Lauroylamino-4-chlor-diphenyläther-4'-sulfonat.



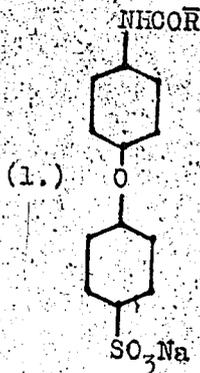
Sulfonierung
u. Reduktion



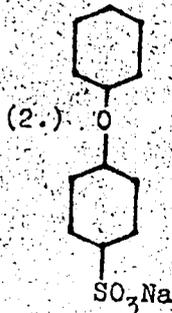
Fetts.-
chlorid



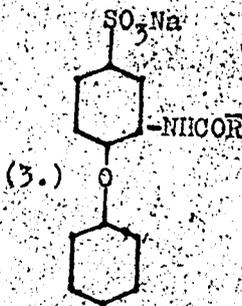
Chlorfreie Produkte:



fast unlöslich

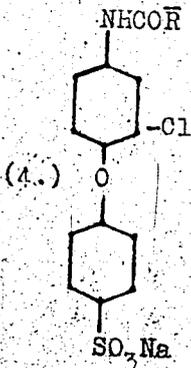


zu schwer löslich, kristallin

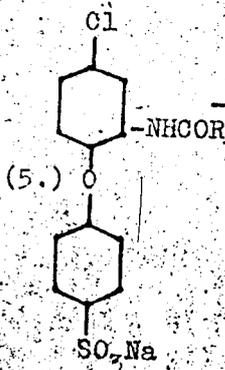


Waschmittel
S 155
gibt viskose Lsg.

Chlorhaltige Produkte:

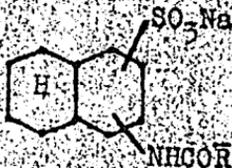


leichter löslich als
(1.) und (2.), als
Waschmittel jedoch
noch zu kristallin

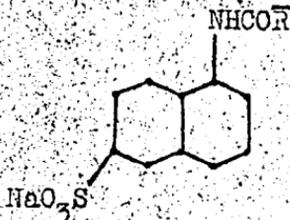


Waschmittel
S 152a
gibt äusserst
viskose Lsg.

S 155: Lauroylaminotetralinsulfonat.



S 132: 1-Lauroylamino-naphtalin-6-sulfonat.



Dr. Bertsch erläutert die Grundideen für diese Arbeiten. Die J.G. hat die Behauptung aufgestellt, dass die von ihr geschaffenen Waschmittel besonders fettsparend sind. Diese Behauptung hat grosse Unruhe gestiftet, da zutreffendenfalls die Fettalkoholsulfonat-Herstellung zugunsten der JG-Waschmittel eingestellt werden müsste. Verschiedene Punkte der J.G.-Ausführungen, durch die diese Behauptung erhärtet werden sollte, sind jedoch sehr anfechtbar. Wir sind bereit, Vergleichsversuche gegenüber den J.G.-Waschmitteln durchzuführen, wobei selbstverständlich wirkliche Vergleichsmöglichkeiten benutzt werden müssen. Wir sind dabei sogar bereit, für unsere Vergleichssubstanzen solche Fettsäuren zu verwenden, die die J.G. für die günstigsten für ihre Produkte hält. Wir haben die von der J.G. übersandten Fettsäuren in Alkoholsulfonate übergeführt. Die J.G. diese Fettsäuren in Alipon. Die Rohstoffe wurden ausgetauscht. Bei der von Dr. Götte vorgenommenen Prüfung ergab sich, dass die Behauptung der J.G. zu Unrecht aufgestellt wurde.

Dr. Hentrich weist daraufhin, dass auch die Igepone allgemein als Waschmittel nichts taugen, ausser den auf Ölsäurebasis.

Dr. Bertsch hält es für erforderlich, in gleicher Weise auch die Äthylenoxydprodukte zu prüfen, da die J.G. sicherlich hiermit bei den Reichsstellen vorstellig werden wird.

Dr. Blaser bittet um Muster für das P3-Gebiet und zwar, ohne Rücksicht auf den Preis. Bisher sind bei bestimmten Verwendungs-Gebieten die Äthylenoxydprodukte die besten. Wir kennen hier nur noch Rückstände aus der Reinigung von Roherdöl, die allerdings erst in erheblich grösseren Konzentrationen wirksam und praktisch nicht greifbar sind.

Dr. Götte bittet um grössere Mengen der netzmittelfreien Produkte für Untersuchungszwecke.

Dr. Hentrich bittet um Mitteilung der Befunde.

4.) Die Auswertung der Reed-Reaktion zur Schaffung neuartiger
Netzmittel

Referent Dr. Hentrich - Eigenreferat

Bei den Bemühungen, eine neue Grundlage für das Netzmittel Arosin von Böhme zu finden, wurden recht bemerkenswerte Eigenschaften bei einer Reihe von neuen Stoffen festgestellt.

Es handelt sich um die Sulfosäuren von
Perhydrodiphenyl
Perhydrodiphenylmethan
Perhydrodiphenyläthan und
2-Dimethyl-4-methyl-pentan

Die Perhydrodiphenylprodukte werden erhalten aus den entsprechenden aromatischen Grundkörpern durch Hydrierung in Gegenwart von Mischpulvern, die Reaktion verläuft glatt. Die cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe werden dann mit Hilfe der Reed-Reaktion, d.h. durch gleichzeitige Einwirkung von SO_2 und Cl_2 mit oder ohne aktives Licht in die entsprechenden Sulfochloride umgesetzt und man erhält bei deren Verseifung die Sulfosäuren der cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe.

Das 2-Dimethyl-4-methyl-pentan-sulfonat entsteht ebenfalls aus dem Grundkohlenwasserstoff Diisobutan, also einem isomeren Octan, durch die Reed-Reaktion mit SO_2 und Cl_2 auf dem gleichen Wege. Das Diisobutan entsteht beim Hydrieren des Diisobutylens, welches seinerseits bekanntlich sehr leicht aus Isobutylen durch Dimerisation erhalten wird.

Isobutylen kann aus Isobutylalkohol - einem Hauptprodukt der Kohlenoxydhydrierung - durch Wasserabspaltung gewonnen werden, aber auch aus den Abgasen der Kohlehydrierung nach dem Leuna-Verfahren, sowie aus den Crak-Gasen.

Die Stellung der wasserlöslichmachenden Gruppe im Sulfonat des Diisobutans wurde noch nicht experimentell bewiesen. Im allgemeinen entstanden aus 100 Teilen Sulfochlorid 60 Teile Sulfonat-Kochsalz-Gemisch, das selbst wieder 20% Kochsalz enthielt und 40 Teile Unsulfiertes, das jedoch etwas Chlor aufgenommen hatte, was durchaus dem normalen Verlauf der Reed-Reaktion entspricht. Die Alkalisulfonate erwiesen sich in destilliertem Wasser auch in höheren Konzentrationen als völlig oder praktisch wirkungslos beim Netzversuch. Dieser Befund war an sich nicht besonders überraschend.

Es ist nun bekannt, daß Produkte mit sozusagen noch nicht voll entwickelten Seifeneigenschaften in Bädern mit extremen Elektrolytgehalten plötzlich oberflächenaktiv werden. Es sei hier an die Spezialnetzmittel für Mercerisierlaugen erinnert, die zum Teil auf Kresolbasis aufgebaut sind. Die Tergitole z. B. werden in ihrer Wirksamkeit sehr stark durch die verschiedenen Elektrolytzusätze in den Behandlungsbädern beeinflusst, so daß die Herstellerfirma in ihren Prospekten die einzelnen Tergitolmarken nach der Höhe der Elektrolytkonzentrationen anbietet, bei denen sie angewendet werden sollen.

Die eingangs genannten Produkte eignen sich nun als Mercerisiernetzmittel nicht und entwickeln auch keine Netzmitteleigenschaften bei Gegenwart der allgemein gebrauchten textilistischen Badzusätze.

Trotz dieser wenig ermutigenden Feststellungen und obwohl das Dekalin-SO₃Na-Salz, hergestellt aus Dekalin, SO₂ und Chlor, keinerlei kapillaraktive Eigenschaften aufwies, wurden die Prüfungen fortgesetzt und auch Laugierflotten, Bittersalzapparaturen und Feuerschutzimprägniersalze also konzentriertere Elektrolytlösungen, die in ihrem Eindringungsvermögen durch Netzmittel verbessert werden könnten, in den Kreis der Untersuchungen

Patent-Abteilung

einbezogen. Es zeigte sich nunmehr, daß einzelne der eingangs erwähnten Produkte recht wertvolle Netzmittel für diese Sondergebiete darstellen.

Laugierflotten werden gebraucht, um z.B. in der Wirkwarenausrüstung Maschenbild, Dehnbarkeit und Haltbarkeit der Erzeugnisse aus Kunstseide zu verbessern und enthalten etwa 70 g Ätznatron/l.

Bittersalzlösungen für Appreturzwecke enthalten etwa 200-400 g Bittersalz/l und werden meist in Verbindung mit Türkischrotöl-Präparaten angewandt. Das Türkischrotöl hat hier nicht die Aufgabe, als Netzmittel zu wirken, sondern wird als Avivagemittel zugesetzt.

Von besonderem Interesse sind Netzmittel für Feuerschutzimprägnierungen, die im allgemeinen gesättigte Lösungen anorganischer Ammoniumsalze vorzugsweise von Ammoniumphosphaten darstellen.

Für diese Sonderzwecke wurden die neuen Präparate mit bestem Erfolg eingesetzt. Im einzelnen ergab sich folgendes:

Als Netzmittel in Laugierflotten eignet sich insbesondere perhydrodiphenylsulfonsaures Na, also gewonnen aus dem aus Benzol leicht zugänglichen und großtechnisch hergestellten Diphenyl durch Hydrierung und nachfolgende Reed-Reaktion. In Bittersalzapreturflotten ist vor allem Perhydrodiphenyläthansulfonat geeignet; es empfiehlt sich allerdings in diesem Falle mit lauwarmen Flotten zu arbeiten, was technisch jedoch keinerlei Schwierigkeiten macht und nicht ungewöhnlich ist.

Als Netzmittel für Feuerschutzimprägniersalze kommt vor allem das Sulfonat von 2-Dimethyl-4-methylpentan in Frage. Es löst

sich beispielsweise klar in einer hochkonzentrierten Lösung von Ammoniumbiphosphat und bei einem Zusatz von 2 g/l steigert es bereits erheblich die Netzkraft und die Oberflächenaktivität der Salzlösung. Ebenfalls noch gut löslich, wenn auch nicht klar löslich, ist das perhydrodiphenylsulfonsaure Na, das auch bei 2 g/l akt. Substanz fast ebenso gut netzt, wie das zuerst genannte Produkt.

Die üblichen Netzmittel des Handels einschließlich Nekal werden durch die gesättigten Salzlösungen mehr oder weniger schnell ausgesalzen und sind im Gebrauch entweder störend oder unbequem zu handhaben.

Das 2-Dimethyl-4-methyl-pentan in Form seines Sulfonats hat ein zeitbedingtes unmittelbares Interesse, da heute die Feuer-schutzimprägnierungssalze vereinheitlicht werden. Es ist geplant, in Zusammenarbeit mit einer Rechtsstelle dieses neue Produkt weiter prüfen zu lassen. Vielleicht ist es auch möglich, dieses oder ähnliche Produkte wegen ihres Schaumvermögens in hochkonzentrierten Salzlösungen, insbesondere bei Feuerlöschern, die mit Bicarbonat und sauren Salzen oder Säuren arbeiten, einzusetzen.

Auch die theoretischen Folgen dieser Arbeit sind bemerkenswert. Vor allem an dem Beispiel mit dem Diisobutanderivat läßt sich zeigen, daß durch hohe Elektrolytzusätze die Mizellbildung auch bei extrem kurz-kettigen Molekülen erzwungen werden kann. Das Produkt ist in destilliertem Wasser nicht oberflächenaktiv und schäumt nicht, dagegen in gesättigten Salzlösungen ist es stark oberflächenaktiv und es entwickelt in Gegenwart von viel Salz einen dichten, gut haltbaren Schaum.

Es erscheint nach dieser Untersuchung durchaus möglich, auch für extreme Bedingungen optimale, nicht aussalzbare Netzmittel zu finden, die bei anderen Elektrolytkonzentrationen, für die sie nicht ausgearbeitet wurden, oder in Wasser allein inaktiv oder weniger wirksam sein können.

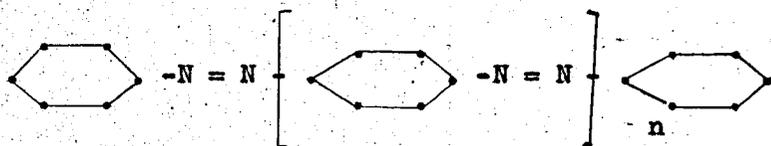
264 207

Die Darstellung und Prüfung weiterer Produkte für spezielle Anwendungen und insbesondere auch als Ersatz für Vorlaufderivate auf dem Netzmittel- und Vorwaschgebiet sind vorgesehen.

Vorerst planen wir Untersuchungen mit perhydrierten Triphenylmethan, Phenylxenylmethan, Dixenylmethan, Dinaphthylmethan, ferner auch mit perhydrierten Phenylketten wie Terphenyl und Quaterphenyl. Bei diesen Produkten ist wahrscheinlich eine günstigere Wirkung zu erwarten als bei den kompakteren Molekülen der Sulfonate perhydrierter Polycyclen wie Perhydroanthracen und dergleichen.

Nach unseren Arbeitshypothesen erscheint es auch durchaus möglich, daß das eine oder andere Produkt Waschmittelcharakter besitzt, wenn dafür gesorgt wird, daß möglichst viele hydroaromatische Kerne kettenförmig angeordnet werden.

Es ist nicht ohne Interesse in diesem Zusammenhang auf die Arbeiten von Ruggli und Stäubli[†]) über die Sulfonsäuren von polyazobenzolen



hinzuweisen.

Von 4 Benzolkernen in der Kette an sind die K-Salze der Disulfonsäuren in Wasser kolloidal gelöst. Es ist also hier bereits der Beweis geliefert, daß kettenförmig verknüpfte Ringe Sulfonate von kolloidalem Charakter liefern. Um die Produkte für textile Zwecke brauchbar zu machen ist es allerdings notwendig, die starke Färbungen hervorrufende Azogruppe gegen

[†]) Helv. chim. Acta 24, 1080 (1941)

265

stabilere Gruppen auszutauschen und die Kerne aufzuhydrieren, um den aliphatischen Charakter der Verbindungen zu verstärken.

Es ist ferner geplant, die bisher als Ausgangsstoffe für die Reed-Reaktion verwendeten zwei oder mehrkernigen hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe definierter Zusammensetzung durch Hydroaromaten harzartigen Charakters und entsprechend höherem Molekulargewicht zu ersetzen. Das heißt, wir werden anstelle z.B. des Diphenyls oder Diphenylmethans als Ausgangsstoffe die altbekannten Harze aus Tetralin bzw. Naphthalin und Formaldehyd verwenden oder auch die Harze aus Cyclohexanon für sich bzw. Cyclohexanon und Formaldehyd u.dgl. Da die Reed-Reaktion glatt nur bei vollständig gesättigten Verbindungen verläuft, müssen diese Harze vor der Einwirkung von SO_2 und Chlor erst durchhydriert werden. Es erscheint nicht aussichtslos, daß man hier auf neuen Wegen zu waschenden oder mindestens stark netzenden Substanzen gelangt.

Dr. Blaser bemerkt, daß die Produkte auch bei hohem Preis Interesse für das P3-Gebiet haben.

5.) ZuckerhydrierungReferent Dr. Stickdorn - Eigenreferat

Bereits im Jahre 1927 hatte die I.G. ein Patent angemeldet, um Poly-Oxy-Verbindungen mit aliphatischen Oxy-Gruppen, insbesondere Kohlehydrate, wie Holz und Zucker, mit Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 190 und 300° zu hydrieren, wobei angegeben wurde, daß in wechselnder Ausbeute Glycerin, Propylenglycol und einige Nebenprodukte erhalten worden sind.

Zu der jetzigen patentrechtlichen Lage solcher Verfahren sei gleich von vorneherein gesagt, daß es kein allgemeines Verbotungsrecht für die Hydrierung von Zucker gibt und für die Hydrierung zu niedrigmolekularen Alkoholen überhaupt kein Verbotungsrecht mehr besteht. Eine genauere Betrachtung der einzelnen Schutzrechte erfolgt zweckmäßig erst nach der Besprechung der technischen Möglichkeiten.

Wir haben uns etwas später als die I.G. mit dem zunächst ziemlich unwahrscheinlich aussehenden Verfahren der Hydrierung von Holzmehl befaßt und sind dabei anfangs zu anderen Resultaten gekommen, wobei wir in der Hauptsache einwertige, wasserunlösliche Alkohole in einer Ausbeute von ca. 25% des angewendeten Holzmehls, ferner etwas höhersiedende Alkohole, nur 5-10% mehrwertige Alkohole und 10% Harz erhielten. Wir konnten damals das Hauptprodukt, die 25% der zwischen 80 und 165° Alkohole - hauptsächlich Amyl- und Hexylalkohol - in Form ihrer Acetate als Lösungsmittel für Nitrocellulose empfehlen. Bei weiteren Hydrierungsversuchen erzielten wir nach einem besonderen Verfahren ca. 33% wasserlösliche, mehrwertige Alkohole, bezogen auf Holz, und 17% wasserunlösliche Anteile.

Die Herstellung der Glykole aus Holz hatte aber den einen technischen Nachteil, daß viel teerige Nebenprodukte anfielen, die herausgewaschen werden mußten. Es wurde daher die Hydrierung von Rohrzucker zu Glykolen näher studiert.

Bei diesen Versuchen zeigte sich als erster Übelstand, daß der Zucker sehr leicht zum Karamelisieren neigt und dann in dieser Form an den Autoklavenwänden klebt. Hydrierungsversuche in Wasser verliefen zunächst negativ, sodaß in alkoholischem Lösungsmittel gearbeitet wurde. Als bestes Lösungsmittel erwies sich Äthylalkohol, jedoch schien die Hauptarbeit bei der Feststellung der günstigsten Hydrierungsbedingungen darin zu liegen,

- 1.) den geeigneten Katalysator zu finden
und
- 2.) die für diesen Katalysator geeignetsten
Arbeitsbedingungen herauszubekommen.

An Katalysatoren wurden durchprobiert:

ein Kobalt-Katalysator,
ein gerüsteter Cu-Mn-Katl.,
HD IX (Kupferchromit)
der Katalysator von Homer Adkins
und
HD VIII (Cu-Mn-Al.)

Dabei stellte sich heraus, daß der Kobalt-Katalysator gut arbeitet, HD IX etwas weniger gut, der Cu-Mn-Katl. etwas schlechter und der HD VIII-Katalysator ebenso gut wie der Kobalt-Katalysator.

Die meisten dieser Katalysatoren ließen sich nur schlecht von der Lösung trennen, die überdies durch diese Katalysatoren mehr oder weniger stark gefärbt war. Besser als alle diese Katalysatoren erwies sich dagegen der Katl. HD III, ein Kupfer-Kieselgut-Katl. mit 28% Kupfer und Spuren von Ni, Al und Fe, der bei uns bereits seit längerer Zeit in der Hochdruckanlage zur Hydrierung von Kokosfett verwendet wird. Die Lösung war nach Hydrieren mit diesem Katalysator entweder garnicht oder nur ganz schwach gefärbt und ließ sich außerdem gut filtrieren.

Die Hydrierung des Rohrzuckers verläuft im vorliegenden Falle zweifellos in der Weise, daß die Sauerstoffbrücken des Disaccharids gesprengt und Hexite gebildet werden, die durch weitere Hydrierung in Glycerin gespalten werden, das dann teilweise unter Abspaltung von Wasser zu 1-2-Propylenglycol hydriert wird.

Es ist also nicht nötig, wie anfangs angenommen, den Rohrzucker vor der Hydrierung zu invertieren (wie z.B. durch Kochen mit Phosphorsäure) sondern die destruktive Hydrierung kann direkt erfolgen.

Die günstigsten Bedingungen zur Erreichung guter Ausbeuten und eines einwandfreien klarlöslichen Propylenglycol-Glycerin-gemisches waren nach unseren Versuchen nun folgende:

- 1.) Der Autoklav (Rührautoklav) muß vor Beginn der Hydrierung erstmalig mit Kupfer-Katalysatoren und Fetten zu Fettalkoholen gut eingearbeitet sein. Die darauf vorgenommene Zuckerhydrierungen gelingen dann auch erst mit dem gewünschten Ergebnis beim 2. oder 3. Male.
- 2.) Der Gasraum des Autoklaven soll im Verhältnis zum Hydriergut nicht zu klein sein. Wir haben nur bis zu 30% des Gasraumes ausgenutzt.
- 3.) Das beste Lösungsmittel ist Äthylalkohol, der zum Zucker im Gewichtsverhältnis 5:3 angewendet wird.
- 4.) Der geeignetste Katalysator ist HD III (Cu-Kieselgur-Katalysator), 10% auf Zucker gerechnet. (Im Großbetrieb dürfte sich dieser Anteil wahrscheinlich wesentlich verringern lassen.)

- 5.) Der kaltaufgebrachte Anfangsdruck des Wasserstoffes beträgt am besten 170 Atm., wobei sich ein Betriebsdruck von 250-280 atü entwickelt; die Hydrierzeit ist 40 Minuten bei 240°.

Nach der Hydrierung wird abfiltriert und einfach destilliert. Nach dem Abtrennen des Äthylalkohols geht ein geringfügiger Vorlauf über, dann der Hauptlauf des 1,2-Propylenglycol und anschließend ein Nachlauf, der noch Propylenglycol, scheinbar etwas Äthylenglycol und vor allem Glycerin enthält. Die Ausbeute an mehrwertigen Alkoholen beträgt insgesamt nach unseren letzten Versuchen bis zu 78%, gerechnet auf Zucker, was ca. 85-90% der Theorie entspricht. Dabei erhält man 55-60% 1,2-Propylenglycol technisch und kann den Rest als Glycerinlauf bezeichnen. Hierbei ist zu bemerken, daß sich mitunter ohne Änderung der Versuchsbedingungen und ohne ersichtliche Ursache das Verhältnis der beiden Fraktionen ungefähr auf 3:2 ändert, sodaß unter Umständen mit höheren Glycerinausbeuten auf Kosten des Propandiols zu rechnen ist. Die Produkte sind, wie bereits mitgeteilt, alle in Wasser klar löslich.

Wir haben bisher allerdings wohl kaum ein Hydrierverfahren beobachtet, daß derartig von der genauen Einhaltung der vorstehend genannten Bedingungen abhängig ist wie dieses. Bei Verkürzung der Arbeitszeit wird eine erhebliche Menge undestillierbaren Produktes - Zuckeralkohol oder Zucker - zurückbehalten; bei Verlängerung der Hydrierzeit fallen bereits einige wasserunlösliche Produkte an. Das Gleiche tritt ein, wenn die Temperaturen etwas höher gewählt werden. Die Filtrierbarkeit und die Farbe des Hydriergutes ist von der Höhe des Druckes abhängig, und es ist wohl eher ein höherer Druck zulässig als ein niedrigerer, obwohl auch schon mit Kaltärucken unter 150 atü noch günstige Ergebnisse erzielt werden.

Anstelle von Äthylalkohol als Lösungsmittel kann Isopropylalkohol benutzt werden, wenn die Katalysatormenge von 10% HD III auf 6,5% (im Großbetrieb vermutlich noch wesentlich weniger) herabgesetzt und die Hydrierdauer von 40 Minuten auf 60 Minuten ausgedehnt wird. Die Ausbeuten bleiben dieselben.

Note!

270 - 279

THERE ARE NO DOCUMENTS
FOR THESE NUMBERS
DUE TO FAULTY
NUMBERING

Unsere Versuche, den Zucker in wässriger Lösung zu hydrieren, wobei wir Mischpulver (Ni-Cu-Mn-Katl.) und red. Ni-Kieselgurkatalysator benutzten, ließ uns eine Ausbeute von ca. 50% mehrwertige Alkohole erreichen, die aber noch Säurezahlen bis zu 50 besaßen. Das technische Arbeiten in wässriger Lösung wird also nach dem jetzigen Stand unserer Versuche durch diese Säurezahlen ziemlich ausgeschlossen, da die Apparatur auf die Dauer zu stark korrodiert werden würde.

Hierzu kann bemerkt werden, daß nach Weidenhagen die Hydrierung des Zuckers nicht über Glycerin verläuft, wie das bei uns und wohl auch bei anderen Bearbeitern ziemlich sicher von-statten gegangen war, sondern nach seiner Ansicht wird der Zucker zunächst in Hexosen, diese wiederum in Aldo-Keto-Triosen übergeführt, die durch Wasserabspaltung in Methylgloxal übergehen. Dieses Methylgloxal wird zwar weiter zu Acetol hydriert, kann aber in wässriger Lösung eine Canizzaro'sche Umwandlung in Milchsäure erleiden, die wie gesagt auch bei unseren Versuchen in wässriger Lösung in Erscheinung trat.

Für die technische Durchführung des von uns ausgearbeiteten Verfahrens ergab sich noch eine grundsätzliche Schwierigkeit in der Verwendung des Äthylalkohols. Dieser besitzt bei der Hydriertemperatur von 235° schon einen erheblichen Dampfdruck, zum anderen gelingt es nicht, den Zucker vorher im Alkohol zu lösen, um diese Lösung in die Großapparatur einpumpen zu können. Der Zucker löst sich in Alkohol erst ab 140° , wozu weitere Druckapparaturen nötig wären. Es mußte daher versucht werden, mit höhersiedenden Lösungsmitteln zu arbeiten. Hierbei erschien das 1,2-Propylenglycol selbst besonders geeignet. Der Zucker löst sich darin bei 135° und die weiter vorgenommenen Versuche dienten zur Festlegung der richtigsten Hydrierbedingungen. Es wurde weiter mit HD III als Katalysator gearbeitet und auch

anstelle reinen Propylenglycols mit Erfolg das rohe, undestillierte Hydrierungsprodukt selber als Lösungsmittel verwendet. Durch besondere Versuche konnte festgestellt werden, daß schon ein Wasserzusatz von wenigen Prozenten die Hydrierung schädlich beeinflusst, indem sich trübe lösliche Produkte bilden.

Bei der Verwendung von Rohablauf mußte daher das darin enthaltene Reaktionswasser durch Abdestillieren eines Vorlaufs entfernt werden, ferner mußte der darin evt. noch enthaltene unhydrierte Zucker zur Herstellung des richtigen Mischungsverhältnisses von Lösungsmittel und Zucker berücksichtigt werden. Dieses Verhältnis mußte bei Verwendung von Propylenglycol oder Rohablauf zu Zucker wie 2:1 liegen, während bei Äthylalkohol oder Isopropylalkohol als Lösungsmittel dieses Verhältnis bei 5:3 liegen konnte. Die Bedingungen sind nach diesen Versuchen die folgenden:

1 Teil Zucker, gelöst in 2 Teilen Propylenglycol, wasserfreiem Gesamtlauf oder wasserfreiem Rohablauf

10% HD III oder HD IX auf Zucker gerechnet;
möglichst hoher H_2 -Druck (kalt 180 atü)
60 Minuten bei 215° .

Die Ausbeuten liegen einige Prozent niedriger als bei Verwendung von Äthylalkohol als Lösungsmittel.

Inzwischen brachte die IG das "Glycerogen" auf den Markt. Die Untersuchung eines Musters dieses Produktes zeigte, daß es sich wahrscheinlich um ein Gesamthydrierungsprodukt des Zuckers handelt, das mehr Glycerin als unser Produkt, dafür aber auch mehr Udestillierbares enthält, also auch Hexite. Es hat folgende Zusammensetzung:

- ca. 7% Vorlauf, hauptsächlich niedere einwertige Alkohole mit Wasser
- ca. 34% Propylenglycollauf
- ca. 35% Glycerinlauf
- ca. 24% schwer- bzw. udestillierbare Anteile, wahr-

scheinlich Diglycerin und Hexite.

Bei Durchführung unserer Zuckerhydrierung mit Äthylalkohol oder Isopropylalkohol als Lösungsmittel wurden bisher besonders die Ausbeuten an Propylenglycol und Glycerin bewertet. Um aber ein dem Glycerogen ähnliches Produkt zu erhalten, müßte man lediglich das Lösungsmittel abdestillieren, und das zurückbleibende Hauptprodukt nötigenfalls entfärben. Bei den früheren Versuchen wurden Lösungsmittel und Vorlauf abdestilliert und im Durchschnitt folgendes Resultat erhalten:

100 Teile Zucker liefern 90 Teile Gesamtprodukt, seinerseits bestehend aus:

57%	Propylenglycollauf	{ 51%	auf Zucker gerechnet)
30%	Glycerinlauf	{ 27%	" " "
13%	Undestillierbares	{ 12%	" " "
	Hexite		

Gegebenenfalls können von dem mit dem Lösungsmittel abdestillierten Vorlauf einige Prozent der Mischung hinzugefügt werden, sofern diese nicht zur Deckung des Lösungsmittelverlustes gebraucht werden. Bei der Verwendung von Gesamtlauf als Lösungsmittel anstelle von Äthyl- bzw. Isopropylalkohol wird ein etwas anderes Endergebnis erhalten. Der wasserhaltige Vorlauf muß auf jeden Fall entfernt und zum Fertigprodukt gegeben werden, während die größte Menge des Hauptproduktes wieder als Lösungsmittel für die nächste Hydrierung benutzt werden muß, wobei es in geringem Umfang ebenfalls zu Vorlaufprodukten abgebaut wird. Unter Berücksichtigung dieser Umstände kommt man angesichts der vorliegenden Versuche zu folgendem Ergebnis:

Aus 100 Teilen Zucker werden ca. 85 Teile Gesamtprodukt erhalten, seinerseits bestehend aus:

18% Vorlauf, niedere Alkohole und Wasser
(16% auf Zucker gerechnet)

66% Propylenglycol (56% auf Zucker gerechnet)

11% Glycerinlauf (9% auf Zucker gerechnet)

5% Undestillierbares, Hexite

(4% auf Zucker gerechnet)

Die Farbe des undestillierten Produktes war bei diesem Verfahren meistens wasserhell.

Eine dem "Glycerogen" in der Zusammensetzung ähnlichere Mischung kann man nach den vorliegenden Erfahrungen zweifellos durch Verkürzen der Hydrierzeit oder Herabsetzung der Temperatur erreichen (vegl. Verfahren "Natta"), wobei weniger Vorlauf und Propylenglycol und mehr Glycerin und mehr undestillierbare Zuckeralkohole entstehen.

Jedenfalls dürfte die Regulierung der Zusammensetzung auf diese Weise in ziemlichen Grenzen möglich sein, besonders wenn dem Äthylalkohol oder Isopropylalkohol als Lösungsmittel der Vorzug gegeben wird.

Als Rohstoff kommt außer Rohrzucker evt. noch Holzzucker in Betracht, jedoch sind mit diesem Produkt noch keine Versuche durchgeführt worden.

Eine wesentliche Vereinfachung und Verbilligung des Hydrierverfahrens würde die Durchführung in wässriger Lösung bedeuten. Nach dem Vergleich zwischen unseren Resultaten im wässrigen Medium mit den Ergebnissen von Weidenhagen erscheint es aber möglich, daß beim Arbeiten mit besonders hohen H_2 -Drucken (etwa 600-700 atü) die Säurebildung vermieden werden kann.

Zur Patentlage sei im einzelnen folgendes vermerkt:
Die Reichspatente 524 101 und 541 362 der I.G. Farbenindustrie, welche speziell die Überführung höherwertiger Alkohole in niedrigerwertige durch katalytische Hydrierung zum Gegenstand hatten und daher besonders störend waren, sind in den Jahren 1934 bzw. 1935 erloschen und stehen demzufolge der gewerblichen Zuckerhydrierung zu glycerinähnlichen Produkten nicht mehr hindernd im Wege; die Patentansprüche dieser Schutzrechte haben folgenden Wortlaut:

DRP 524 101: Verfahren zur Überführung von höherwertigen Alkoholen in niedrigerwertige, dadurch gekennzeichnet, daß man die höherwertigen Alkohole in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren, die durch Zusatz von Alkalien, Erdalkalien, oder den Verbindungen oder von Elementen der 3. bis 7. Gruppe des periodischen Systems oder deren Verbindungen aktiviert sind, mit Wasserstoff in erheblichem Überschuß reduziert.

DRP 541 362: Verfahren zur Hydrierung von Polyoxyverbindungen mit aliphatischen Oxygruppen, dadurch gekennzeichnet, daß man flüssige Polyoxyverbindungen oder feste Polyoxyverbindungen in wässriger Lösung oder Suspension mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren unter erhöhtem Druck und bei Temperaturen über 150°, zweckmäßig bei 190 bis 300°, behandelt.

Abgesehen von diesen verfallenen Schutzrechten existieren noch die Reichspatente 544 666 und 554 074 der I.G. Farbenindustrie, von denen das letztere im Zusatzverhältnis zu dem erstgenannten steht. Diese Patente befinden sich noch in Kraft und schützen die Darstellung hochwertiger Alkohole durch katalytische Reduktion von Zuckerarten mit aktivierten Katalysatoren, wobei Stoffe, die in wässriger Lösung Hydroxylionen zu bilden vermögen, mitverwendet werden können. Die Patentansprüche dieser Schutzrechte lauten folgendermaßen:

DRP 544 666: Verfahren zur Darstellung von hochwertigen Alkoholen durch katalytische Reduktion von Zuckerarten mit Wasserstoff, gekennzeichnet durch die Verwendung von mit anderen Verbindungen als Nickeloxyd aktiviertem Nickel oder von Kupfer als Metall oder Oxyd in aktivierter Form als Katalysatoren.

DRP 554 074: Weiterbildung des Verfahrens des Hauptpatentes 544 666. dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion der Zucker in Anwesenheit von Hydroxylionen vorgenommen wird, wobei statt der in dem Hauptpatent angegebenen Katalysatoren auch unedle Metalle oder deren Verbindungen enthaltende, zur katalytischen Hydrierung von Zuckern geeignete Katalysatoren verwendet werden können.

Von einer Umwandlung höherwertiger Alkohole in niedrigerwertige ist in den genannten Patentschriften nicht die Rede, sondern ledig-

lich von der Überführung der Zuckerarten in die entsprechenden Alkohole. Diese Reduktion der ungesättigten Aldehyd- oder Ketongruppen in Zuckern tritt aber zweifellos auch bei der Zuckerhydrierung zu glycerinähnlichen Produkten ein, da sehr wahrscheinlich die Zuckerhydrierung mit der Reduktion der vorhandenen Aldehyd- bzw. Ketogruppen einsetzt. Außerdem sind in den Endprodukten der abbauenden Zuckerhydrierung stets auch noch höherwertige Zuckeralkohole vorhanden. Sofern daher "aktivierte" Katalysatoren bei der abbauenden Zuckerhydrierung verwendet werden, ist ein Eingriff in das Patent 544 666 und allenfalls auch in das Patent 554 074 nicht zu vermeiden.

Wie bereits berichtet, ist es nun aber praktisch möglich, die Überführung von gewöhnlichem Zucker in niedrigwertige Alkohole mit Hilfe nicht besonders aktivierter Kupferkatalysatoren, die auf einem Trägermaterial niedergeschlagen sind, wie der beschriebene HD III, in befriedigender Ausbeute vorzunehmen und damit über eine Arbeitsweise zu verfügen, die durch die Reichspatente 544 666 und 554 074 nicht verboten wird; denn in der erstgenannten Patentschrift ist eingangs ausdrücklich gesagt, daß als Katalysatoren mit anderen Verbindungen als Nickeloxyd aktiviertes Nickel oder Kupfer als Metall oder Oxyd in aktivierter Form verwendet werden sollen. An einer anderen Stelle derselben Patentschrift heißt es, daß nicht so gute Resultate wie bei dem patentierten Verfahren erzielt werden wenn in bekannter Weise unter Verwendung nicht aktivierter Kontakte, wie z.B. Platin, Nickel, Kobalt oder Kupfer als Metall oder als Oxyd in feiner Verteilung gearbeitet wird. Damit ist zum Ausdruck gebracht, daß nicht Gegenstand des Patentes 544 666 ist, Kupfer, das nicht besonders aktiviert vorliegt, als Katalysator für die Hydrierung von Zuckern zu den entsprechenden Alkoholen zu verwenden. Wird hierbei jedoch in Gegenwart solcher Stoffe gearbeitet, die in wässriger Lösung Hydroxylionen bilden, so greift allerdings das Reichspatent 554 074 Platz, da hiernach auch andere Katalysatoren als die im Hauptpatent beschriebenen aktivierten Katalysatoren verwendet werden können, sofern - wie gesagt - in Anwesenheit von Hydroxylionen hydriert wird. Arbeitet man dagegen

erstens in Abwesenheit alkalischer Mittel und zweitens mit nichtaktivierten Kupferkatalysatoren, so besteht keinerlei Verbotungsrecht.

Zum Schluß sollen noch das Reichspatent 634 588 der Fa. Böhme Fettchemie und das Reichspatent 698 642 der I.G. Farbenindustrie erwähnt sein. Von diesen betrifft das Böhme-Patent die Herstellung von den einfachen Zuckeralkoholen entsprechenden Polyalkoholen durch Hydrolysierung von Kohlehydraten, wie Stärke, Inulin u.dgl., und unmittelbare Hydrierung der Hydrolysenprodukte. Das I.G.-Patent beschreibt ein Verfahren zum Abtrennen von Glycolen und Glycerin aus Gemischen mit höherwertigen Alkoholen, wobei die Verwendung von Xylol, Tetralin, Dekalin oder Cyclohexanon als Lösungsmittel für die höheren mehrwertigen Alkohole vorgeschlagen wird.

Da nach unseren Verfahren aber entweder garnicht oder durch einfache Destillation getrennt wird, sind auch in diesem Fall keine Schwierigkeiten vorhanden.

Dir. Funck weist darauf hin, daß im vergangenen Jahr das Glycerogen als Kälteschutzmittel zur Verfügung stand und daß es für uns gilt, ein ähnliches Produkt in eigener Fabrikation herzustellen. Nach Dr. Blaser soll die I.G. eine große Produktion an Glycerogen haben. Die Kapazität soll 1500 jatos betragen. Die Hydrierung wird angeblich in sehr langen Rohrsystemen vorgenommen. In Abteilung 51 können jederzeit die Untersuchungen der Produkte auf ihre Eignung als Gefrierschutzmittel vorgenommen werden.

6.) Neue Emulgatoren für kosmetische Erzeugnisse
Referent Dr. Gündel - Eigenreferat

Die in der Kosmetik zur Verwendung kommenden Emulsionen teilen sich bekanntlich in zwei Gruppen: in solche, bei denen das Fett im Wasser emulgiert ist und in solche, bei denen umgekehrt das Wasser im Fett verteilt ist. Dies ist ein grundsätzlicher Unterschied insofern als im ersten Falle das Wasser, im anderen Fall das Fett die äußere zusammenhängende Phase ist. Zu der erstgenannten Gruppe, zu dem Wasser-in-Öl-Typ, gehören die sogenannten Tages- oder mattierenden Creams, zur letztgenannten Gruppe, die in den letzten Jahren zu erheblicher Bedeutung gekommenen Fettcrems. Die Dehydag verfügt bis jetzt in den Lanette-wachs-Marken nur über Grundlagen, die zur Herstellung von Creams vom Öl-in-Wasser-Typ dienen, und sie tritt mit diesen Produkten als ein ernst zu nehmender Konkurrent gegen die früher fast ausschließlich benutzte Stearinsäure auf und gegen die von der Firma Goldschmidt mit Erfolg in die Kosmetik eingeführten Produkte: Tegin, Tegazid und Emulgator 157.

Der große geschäftliche Erfolg, den die Firma Beyersdorf mit ihrer Nivea-Creme, einer typischen Wasser-in-Öl-Creme, erzielen konnte, veranlasste die Firma Goldschmidt zur Herstellung einer Salbengrundlage, die ähnliche Wasser-in-Öl-Cremes liefert. Dieses Produkt ist unter dem Namen Protegin im Handel; die Grundlage der Nivea-Creme von Beyersdorf unter der Bezeichnung Euzerin.

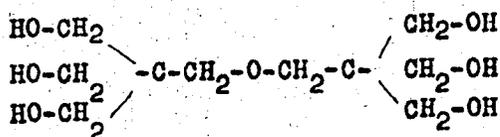
Beide Produkte, das Euzerin sowohl als auch das Protegin, bestehen in der Hauptsache aus Vaseline und enthalten als Emulgator Produkte, die durch Raffination von Wollwachs erhalten werden. Der Firma Goldschmidt kam bei der Einführung des Protegins zugute, daß Beyersdorf sein Euzerin an

kosmetischen Fabriken nicht abgab, sondern nur an Apotheken, und auch da nur in kleinen Gebinden. Goldschmidt verfügt somit hinsichtlich der Belieferung der kosmetischen Industrie über eine gewisse Monopolstellung, die insofern stark ist, als diese Firma den Wünschen ihrer Kundschaft nach beiden Emulsionstypen gerecht werden kann. Die kaufmännische Abteilung von Dehydag hingegen stieß bei ihrer Werbung immer wieder auf den Hinweis, daß sie gerade den in den letzten Jahren immer wichtiger gewordenen Fettcremes, bzw. einer entsprechenden Grundlage nicht die nötige Beachtung schenke.

Grundsätzlich, vor allem auch patentrechtlich, stünde den Hydrierwerken nichts entgegen, sich ebenfalls des raffinierten Wollwachses als Emulgator zur Herstellung einer solchen Salbengrundlage zu bedienen. Es sind jedoch in der letzten Zeit Gesichtspunkte laut geworden, die es ratsam erscheinen lassen, neue Wege zu gehen. Vor allem ist gegen die Verwendung von Vaseline der wohlbegründete Vorwurf erhoben worden, daß es sich hierbei um einen hautfremden Stoff handelt, ein Umstand, auf den von den Gesundheitsämtern und den Dermatologen immer wieder hingewiesen wird. Unter den Erzeugnissen der Dehydag findet sich hingegen eine ganze Anzahl interessanter Fettprodukte, wie Walrat, Cetiol, Rilanit u. a. m., deren ausgezeichnete Verträglichkeit mit der menschlichen Haut erwiesen ist, so daß es außerordentlich erfreulich wäre, wenn es gelänge, gerade diese Substanzen an Stelle von Vaseline zum Aufbau einer derartigen Salbengrundlage verwenden zu können. Leider bieten gerade diese Substanzen bei dem Versuch, sie mit Wollwachs stabil zu emulgieren, ganz erhebliche Schwierigkeiten, so daß wir zur Lösung des uns übertragenen Problems zwangsläufig nach neuen und leistungsfähigeren Emulgatoren suchen mußten.

Als wir im Frühjahr des vergangenen Jahres mit der Bearbeitung dieses Gebietes begannen, waren wirklich brauchbare synthetische W/O-Emulgatoren noch keine bekannt geworden. Die

Zusammensetzung und der chemische Aufbau des Wollwachses, dem einzigen bis dato wirklich guten Emulgator dieser Art, ist nur mangelhaft geklärt und deshalb war es schwer, auch nurvermutungsweise anzugeben, welche Atomgruppen und welche Atom-Konfiguration in einem synthetischen Erzeugnis unbedingt vorhanden sein müssen, damit der betreffende Stoff, als Emulgator verwendet, das Wasser im Öl verteilen soll. Wir begannen mit unseren Überlegungen in Ermangelung eines Besseren trotzdem beim Wollwachs. Die Kennzahlen des Wollwachses lassen erkennen, daß in ihm sowohl freie Hydroxylgruppen als auch Doppelbindungen und Estergruppen vorhanden sind, und darum gingen wir unbeschwert von komplizierten theoretischen Überlegungen daran, Verbindungen aufzubauen, die diese Gruppen im Molekül enthalten. Wir hatten hierbei das Glück, daß bereits die erste Verbindung, die wir in die Hand bekamen und prüften - es war dies der Dipentaerythrit-diölsäure-ester - sich als ein hervorragender Wasser-in-Öl-Emulgator erwies. Der Dipentaerythrit,



ein unvermeidliches Nebenprodukt der Pentaerythrit-Fabrikation war uns damals von der Degussa gelegentlich einer Besprechung mit der Bitte übergeben worden, nach einem Verwendungszweck Ausschau zu halten. Die Beobachtung war eine recht erfreuliche, nicht nur, weil wir zum ersten Mal einen chemisch klar definierten Stoff hatten, der die langgesuchte Eigenschaft besitzt und somit die Möglichkeit gegeben war tiefer in das Gebiet einzudringen, sondern auch deshalb, weil sich zur Herstellung solcher Emulgatoren aller Wahrscheinlichkeit nach ein bis dato wertloses, z. Zt. unter den Öfen verbranntes Abfallprodukt einer befreundeten Firma zu eignen schien.

Als erste Aufgabe, die sich aus dieser Beobachtung ergab, galt es festzustellen, wie weit ist die bei dem genannten Ester des Dipentaerythrits gemachte Feststellung verallgemeinbar und inwieweit lassen sich allgemeingültige Zusammenhänge zwischen der chemischen Konstitution und dem W/O-Emulgator-Effekt festlegen.

Wir haben deshalb eine große Anzahl von Fettsäureestern des Dipentaerythrits und ähnlicher Methylolalkane hergestellt und fanden, daß alle mehr oder minder gute Wasser-in-Öl-Emulgatoren darstellen, jedoch nur dann, wenn noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe darin enthalten ist. Der Dipentaerythrithexaölsäureester war kein Emulgator mehr. Als der beste Emulgator der Dipentaerythrit-Reihe erwies sich der Diölsäureester, insofern als bei diesem mit der geringsten Menge auszukommen ist.

Bei der Prüfung der einzelnen Produkte, auf die näher einzugehen hier zu weit führen würde, ergab sich, daß einige dieser Emulgatoren nicht nur Wasser in Vaseline stabil zu emulgieren vermögen, sondern daß man einen namhaften Teil der Vaseline - bis zu 70% - durch unsere werkeigenen und hautfreundlichen Produkte, wie Cetiol, Walrat, Rilanit usw. ersetzen kann. War damit auch noch nicht das gesteckte Endziel d.h. ganz ohne Vaseline auszukommen, erreicht, so war doch ein hoffnungsvoller Anfang gemacht.

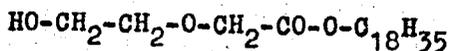
Ehe ich über den nächsten Schritt, der uns dann weiterbrachte, berichte, möchte ich einige Worte einschieben über die von uns zu ermittelten Zusammenhänge zwischen Konstitution und W/O-Emulgator-Effekt.

Auf Grund unserer Versuchsserien war abzuleiten, daß es folgende Momente sind, die eine Verbindung zu W/O-Emulgator machen:

- 1) Es muß ein Fettprodukt sein mit mindestens einem, besser aber mehreren Fettresten, von denen der größere Teil, am besten alle ungesättigter Natur sein müssen.
- 2) Es müssen Estergruppen vorhanden sein.
- 3.) Es müssen freie Oxygruppen vorhanden sein, mindestens eine, besser möglichst viele, und zwar vorteilhafterweise primäre Oxygruppen.

Verbindungen, die diesen Bedingungen genügen, sind nun nicht allein durch teilweise Veresterung mehrwertiger Alkohole herzustellen. Wenn die obigen Erkenntnisse richtig sind, war zu erwarten, daß umgekehrt auch die Ester ungesättigter Fettalkohole mit Oxy Säuren W/O-Emulgatoren darstellen. Dies erwies sich tatsächlich als der Fall.

Der Zitronensäuretriöleyl ester ist ein leidlicher Wasser-in-Öl-Emulgator, zwar nicht ganz so gut, wie die vorhin genannten Dipentaerythrit-Produkte. Besser noch als der Zitronensäure ester erwies sich bei der Durchmusterung dieser Reihe der Oxäthoxyessigsäure-öleyl ester,



was insofern u.U. interessant ist, als die Herstellung dieser Säure der Firma Henkel durch ein früher genommenes Patent geschützt ist.

Als Endergebnis aller unserer Arbeiten, im Verlauf derer etwa 70 Emulgatoren geprüft wurden, stellte sich eindeutig heraus, daß die leistungsfähigsten Emulgatoren in der zuerst angeschnittenen Dipentaerythrit-Reihe liegen. Innerhalb dieser ist der Diölsäure ester, das Produkt G 225, als der beste anzusprechen. Die auf unseren Wunsch von der Degussa vorgenommenen Versuche zur Isolierung und Reinigung von Dipentaerythrit sind inzwischen ebenfalls von Erfolg gekrönt gewesen, und wir besitzen heute als erste Probelieferung bereits 75 kg dieses Produkts und die Zusage einer monatlichen Lieferung von 500 kg die dieser Tage beginnen soll.

Bei der Patentierung dieser Befunde mußten wir uns einige Beschränkungen auferlegen insofern, als diese Stoffe grundsätzlich nicht neu sind und aus diesem Grunde naturgemäß nur einen Verwendungsschutz zuließen. Eine weitere Beschränkung ergab sich dann aus der Tatsache, daß die Verwendung von Fettsäureester von Glycerin, Mannit und Sorbit in kosmetischen Emulsionen bereits vorgeschlagen worden ist, so daß wir uns auf die Verwendung von Fettsäureestern von höheren mehrwertigen primären Alkoholen beschränkt haben. Ob unsere Anmeldung zu einem Patent führt, kann heute noch nicht gesagt werden; aus Literaturnotizen der allerjüngsten Zeit können wir entnehmen, daß man sich in Amerika mit diesem Gebiet, neuerdings auch mit den Estern des Erythrits und Dipentaerythrits sehr intensiv beschäftigt. Nichtsdestoweniger möchte ich es nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß es sich hier um ganz ausgezeichnete Wasser-in-Öl-Emulgatoren handelt, für die wir uns auch interessieren sollten, wenn die eigene Anmeldung nicht zum Patent führt. Denn schließlich macht bei einem patentfreien Gegenstand derjenige das Geschäft, der an den Rohstoff herankann und mit dem Produkt als erster auf dem Markt erscheint.

Wie ich vorhin bereits erwähnt habe, vermag unser bester Emulgator G.225 Cetyl und Walrat nur dann stabil zu emulgieren, wenn eine gewisse Menge Vaseline zugegen ist. Da das Gleiche auch bei Verwendung bester Wollwachs-Emulgatoren der Fall ist, war es aussichtsreicher, einen geeigneten Ersatz für Vaseline zu finden, als nach noch wirksameren Emulgatoren, von denen wir bereits etwa 70 hergestellt und geprüft haben.

Die Dipentaerythrithexaester sind, da sie keine freien Oxygruppen mehr besitzen, keine Emulgatoren mehr, haben aber, wie sich zeigte die bemerkenswerte Eigenschaft, daß sie selbst ungewöhnlich leicht emulgierbar sind, speziell von unseren ihnen artverwandten Emulgatoren. Bei der Mitverwendung des Dipentaerythrithexaälsäureesters - es ist dies unser Produkt G 236a - oder eines Dipentaerythrithexa-PC-säure-C₁₇-C₁₈-esters an Stelle von Vaseline in den Walrat-

Cetid-Kompositionen, gelingt es, - wie sich ergab - zu recht stabilen und auch wärmebeständigen Emulsionen zu gelangen.

Die schwer emulgierenden Fettstoffe lassen sich durch Mitverwendung eines sehr leicht emulgierenden zur Bildung einer stabilen Emulsion zwingen, womit das eigentliche Problem, einen Emulgator und einen Weg zu finden, ohne Verwendung von Vaseline eine Wasser-in-Öl- emulgierende Salbengrundlage aufzubauen, im Prinzip gelöst wäre.

Die weitere Bearbeitung des Gebietes liegt zur Zeit bei der kosmetischen Abteilung in Chemnitz, speziell in Händen von Dr. Baumann, der die Aufgabe hat, die günstigste Zusammensetzung der eigentlichen Fettkomponente ausfindig zu machen. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind zur Zeit noch nicht spruchreif, da die angesetzten Proben einer längeren Beobachtungszeit unterzogen werden müssen. Es dürfte aber nicht zweifelhaft sein, daß wir bereits in Kürze klar sehen werden.

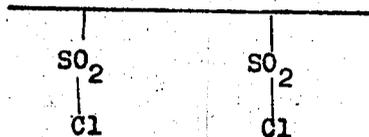
II. Arbeiten der Abteilung 51, Düsseldorf

1.) Arbeiten zur Verwertung von UV-Mersol
Referent Dr. Blaser - Eigenreferat

Um die synthetischen Arbeiten auf Basis UV-Mersol in den richtigen Rahmen zu stellen, ist es notwendig, sich über die Absichten der I.G. auf dem Mersol-Gebiet klar zu werden. Zu Beginn des Krieges hat die I.G. als "Mersol D" das Einwirkungsprodukt eines Gemisches von Schwefeldioxyd und Chlor auf Dieselöl der Fischer-Tropsch-Synthese herausgebracht. Zur Herstellung dieses Produktes wird die Reed'sche Reaktion bis zu einem etwa 80%igen Umsatz getrieben. Das Hauptprodukt der Reaktion stellt das Sulfochlorid eines Paraffins von folgender Formel dar:



Als Nebenprodukte entstehen bei diesem Verfahren Disulfochloride:



chlorierte Paraffinsulfochloride:



und chlorierte Kohlenwasserstoffe:



HENKEL & CIE. G.m.b.H.**Patent-Abteilung**

Neben unverseifbarem Dieselöl stellen die chlorierten Dieselblanteile die unverseifbaren Bestandteile des Mersols D dar. Dieses U.V.M. liegt bei dem technischen Mersol D in einer Menge von etwa 18% vor und wird bei dem Verseifungsprozess in einer Menge von etwa 10-12% des Mersols D gewonnen. Die I.G. Farbenindustrie hat den Abnehmern keinen Hinweis für die Verwendung des U.V.M. gegeben, sie hat sich darüber hinaus geweigert, dieses Material zurückzunehmen, sodaß das U.V.M. wenig wichtigen Zwecken zugeführt wurde, ja z.T. vernichtet wurde. Um diese Übelstände zu beseitigen, hat das Ammoniak-Werk Merseburg eine Großanlage geschaffen, um durch Edelanu-Extraktion mit flüssigem Schwefeldioxyd eine Befreiung des Mersols D von seinen unverseifbaren Bestandteilen zu erzielen. Das auf diese Weise beabsichtigte U.V.-freie Mersol wurde "Mersol E" genannt. Die Betriebsversuche haben zu einem völligen Fehlschlag geführt, sodaß das Mersol E zu streichen ist.

Seit einiger Zeit hören wir von einer Lösung, die in dem Wolfener-Werk der I.G. vorgeschlagen wurde und die zu einem verseiften, weitgehend U.V.-freien Mersolat, dem sogenannten "Mersolat H" führen soll. Wir haben dieses Produkt noch nicht in Händen gehabt, eine Versuchsanlage soll in diesen Tagen mit einer Kapazität von 5 Motos in Wolfen in Gang gekommen sein. Über die waschtechnischen Eigenschaften des Mersolats H liegen auch von dritter Seite keine zuverlässigen Angaben vor. Beim Reichsamt wurde gelegentlich behauptet, daß es einen sehr stark erhöhten Wascheffekt gegenüber Mersol D besäße. Die I.G. gibt keine Auskunft, weil aus den jetzigen Versuchsmustern noch nicht auf den späteren technischen Anfall zu schließen sei. Genaue Einzelheiten über die Fabrikation des Mersolats H sind uns nicht bekannt. Es ist jedoch nach verschiedenen Informationen anzunehmen, daß Wolfen die Reed'sche Reaktion nur bis zu einem geringen Umsatz (vielleicht 30 oder 50%) treibt, das Reaktionsgemisch mit Natronlauge verseift und entweder durch Absetzenlassen oder Wasserdampfdestillation die Mersolatmasse vom Unverseifbaren befreit. Wolfen beabsichtigt, das Mersolat H in einer pumpbaren Paste folgender Zusammensetzung herauszubringen:

70% Mersolat
4% U.V.
2-3% Natriumchlorid

Das als Zwischenprodukt gewonnene U.V.M. soll erneut der Reed'schen Reaktion unterworfen werden. Aus diesem Fabrikationsgang läßt sich ohne weiteres ableiten, daß sowohl das Mersolat H als auch das wieder in den Kreislauf gegebene Unverseifbare Vorzüge vor den entsprechenden Produkten des Mersols D haben werden. Es werden sowohl die Bildung der chlorierten Kohlenwasserstoffe als auch der chlorierten Sulfochloride zugunsten der Hauptreaktion zurückgedrängt, wobei ebenfalls die Bildung der waschtechnisch wertlosen Disulfochloride stärker als beim Mersol-D-Verfahren zurücktritt. Nach Angaben der I.G. Wolfen entfallen auf 90 Teile Monosulfosäure im Mersolat H nur 10 Teile Disulfosäure.

Aus dieser Tatsache kann man folgende Schlüsse ziehen:

- 1.) Verwertungsversuche an U.V.M haben nur dann Aussicht auf praktische Durchführung, wenn sie rohstoffmäßig günstig zu waschtechnisch guten Produkten führen.
- 2.) Vorschläge zur Verwertung des U.V.M. haben nur dann Aussicht, wenn sie baldmöglichst geschehen, bevor über die Umstellung des gesamten Mersols auf Mersolat H entschieden worden ist.

In Düsseldorf sind an verschiedenen Stellen Versuche über die Verwertbarkeit des U.V.M. durchgeführt worden. Im Laboratorium von Dir. Dr. Weber und bei der Firma Thompson sind Versuche zur Fußbodenpflege, Lederfettung und Lederherstellung durchgeführt worden. Die Firma Thompson hat U.V.M. in gefärbtem und parfümiertem Zustand als Mopöl in den Handel gebracht. Auch in Abteilung 51 sind mehrere Ver-

Verwendungszwecke des U.V.M. in chemisch unverändertem oder bearbeitetem Zustande ausgearbeitet worden. Unseren Hauptaugenmerk haben wir jedoch auf solche Verwendungszwecke gerichtet, bei denen aus dem U.V.M. Waschrohstoffe herstellbar waren. Im wesentlichen haben wir dabei drei Wege beschrritten.

- 1.) Versuche zur Luftoxydation des U.V.M. haben gezeigt, daß Vorlauffettsäuren und Fettsäuren nach dieser Methode herstellbar sind, daß jedoch eine sehr starke Bildung von niederen wasserlöslichen Säuren eintritt, die im gegenwärtigen Zustande eine Luftoxydation des U.V.M. uninteressant macht.

- 2.) U.V.M. enthält durchschnittlich 4 bis 6% Chlor. Durch Nachchlorierung bis zu einem für ein Monoparaffin theoretischen Chlorgehalt (etwa 14%), nachfolgende HCl-Abspaltung und Anlagerung von Schwefelsäure gelangt man zu Olefinsulfonaten, deren Waschvermögen als hervorragend zu bezeichnen ist, und die etwa als Fewa gleich bewertet wurden. Die theoretische Durchführung des Verfahrens stößt jedoch wegen der erzielbaren Ausbeute auf Schwierigkeiten. In Übereinstimmung mit der Literatur und den uns aus Rodleben bekannten Erfahrungen ist die Chlorierung von Dieselöl, falls man die für ein Monochlorparaffin theoretischen Mengen Chlor zum Einsatz bringt, nur so durchzuführen, daß ein Gemisch von höchstens 60% Monochlorparaffin mit unverändertem Material und höherchlorierten Produkten anfällt. Selbst bei quantitativer Olefinbildung ist also nicht die Herstellung eines 100%igen Olefins möglich, sondern man erhält durchschnittlich Gemische mit 60% Olefin. Bei Berücksichtigung eines Sulfonierungsgrades von 70 sind also die Ausbeuten des Verfahrens an Olefinsulfonaten als zu gering zu bewerten. Wenn wir trotzdem die Arbeiten auf

diesem Gebiet noch nicht abgebrochen haben, so liegt dieses neben der vorzüglichen Qualität der herstellbaren Sulfonate daran, daß wir hoffen, aus den un-sulfonierbaren Anteilen Schmieröle herstellen zu können.

Für die Olefinherstellung und die Herstellung der unter 3.) zu besprechenden Produkte ist die Durchführung einer möglichst guten Monochlorierung von ausschlaggebender Bedeutung. Für die Durchführung im Großen planen wir die Aufstellung einer Glassäule aus Jenenser Material. In der Säule soll an mehreren Stellen in verschiedener Höhe durch Fritten Chlorgas eingeleitet werden, während warmgehaltenen U.V.M. vom Fuß der Kolonne zum Kopf der Kolonne fließt. Es würde in den oberen Teilen der Glassäule bei dieser Arbeitsweise das Chlor durch entstehenden Chlorwasserstoff verdünnt sein, so daß gerade in der gefährlichsten Reaktionsstufe, nämlich beim Umsatz schon weitgehend chlorierten Materials mit Chlor, eine erwünschte Verdünnung des Chlorgases eintreten müßte.

3.)

Als das beim jetzigen Stand unserer Kenntnisse am besten durchführbare Verfahren zur Herstellung eines Waschrohstoffes aus U.V.M. sehen wir die Herstellung von alkylierter Benzolsulfonsäure an. Wir hatten zunächst beabsichtigt, in bestehenden Düsseldorfer Apparaturen nach gewissen Abänderungen eine Produktion von etwa 50 Motos Alkylbenzolsulfonsäure aufzuziehen. Im Gang dieser Entwicklung und besonders nachdem Dr. Engeroff vom Reichsamt für Wirtschaftsausbau bei einem Düsseldorfer Besuch Anfang Dezember 1941 uns auf die Wichtigkeit der Verwertbarkeit von U.V.M. hingewiesen hatte, haben wir unsere Absichten erweitert und haben

dem Reichsamt am 20.1.1942 einen Antrag auf Herstellung von alkylierter Benzolsulfonsäure aus dem Gesamtanfall des U.V.M. in Düsseldorf und Genthin eingereicht. An diesen beiden Produktionsstätten fallen z.Zt. 160 Motos U.V.M. an. Wir hoffen, durch geeignete Verfahrenslenkung, die wir bei einem Interesse an U.V.M. vornehmen würden, auf 200 Motos U.V.M. zu kommen. Aus diesem Wechsel unserer Absichten heraus haben wir häufig unsere Produktionsidee geändert. Während wir bei kleiner Produktion nur die bestgeeignetste Fraktion des U.V.M. einsetzen wollten, bezwecken wir nunmehr den Einsatz des gesamten U.V.M. zugunsten der schnellen Ausarbeitung einer technischen Durchführbarkeit haben wir also alle theoretischen Versuche zur Herstellung eines Spitzenproduktes, welches jedoch nur auf unbefriedigende Weise zu gewinnen war, vernachlässigt. Obgleich es also z.B. durchaus selbstverständlich war, daß beim Arbeiten mit einem schwach chlorierten U.V.M. die Qualität der Produkte besser sein würde, haben wir mit Rücksicht auf die Kapazität der Anlage nur mit einem Monochlorparaffin gearbeitet. Bei optimistischer Betrachtung der realen Versuchsunterlagen hoffen wir zu folgenden dem Reichsamt genannten Ausbeuten zu kommen:

	2 400	Jatos U.V.M.
	1 200	" Chlor
	1 200	" Benzol
	144	" Al Cl ₃ wasserfrei
sollen geben	2 850	" Alkylbenzol
neben entsprechend	3500	Jatos Alkylbenzolsulfonsäure (100%).

Die in der Wittener Fabrikation anfallenden Rohoxydate zeigten stark streuende Farbwerte, was sich in ebenfalls streuenden Farbwerten der Rohfettsäuren ausdrückte. Es ist aber nach unserer jetzigen Kenntnis von Vorteil, die Oxydation so zu lenken, daß die Farbe des unverseiften Oxydates möglichst gering ist, da unter diesen Bedingungen bei der Destillation weniger pechartige Rückstände entstehen. Bei Versuchen von Dr. Mannes und Dr. Elköhler zeigte sich, daß unter Laboratoriumsbedingungen sämtliche in Druck kommenden Gatschsorten auf helle Farben verarbeitet waren. Nach längeren Betriebsversuchen wurde erreicht, daß nunmehr auch die Wittener Produktion Rohoxydate liefert, die in verseifter Form schwach gefärbt sind. Dieses Ziel wurde durch erhöhte Katalysatorenzugänge, bessere Katalysatorenverteilung und bei den ersten Versuchen durch abgeänderte Luftzuführung erreicht. Bei den weiteren Versuchen zeigte sich jedoch, daß die jetzt in Witten übliche Luftverteilung zur Erzielung befriedigender Oxydate ausreicht.

Bei der jetzigen Verwendung des Wittner Hauptdestillates zur Herstellung von Handwaschseifen ist der Geruch außerordentlich störend. Nach unserer jetzigen, durch Gespräche mit der I.G. bestätigten Meinung sind die Geruchsträger komplexer Natur:

Gehalt an niedrigsiedenden Bestandteilen

Gehalt an verzweigten Fettsäuren, Ketonen, Laktone

Destillations-Craskgemisch

Eine nicht völlige Geruchsbeseitigung jedoch eine merkbare Verbesserung hat Dr. Elköhler durch eine nochmalige Destillation der Wittener Seifenfettsäure erzielt. Nach diesem Vorschlag, der in den kommenden Wochen in halbertechnischem Maßstab ausgeführt werden soll, wird aus dem Wittener

Hauptlauf bei Temperaturen unter 200° ein geringer Vorlauf abdestilliert.

Längere Versuchsreihen wurden über das Verhalten von Seifen bei der Erhitzung unter den Bedingungen der UV-Anlage durchgeführt. Da sich bei diesen Versuchen eine starke Zersetzung zeigte, wurde die Temperatur der Wittener UV-Anlage von 360° auf 320° herabgesetzt, was sich in einer Verbesserung der Ausbeute ausdrückte, ohne daß der UV-Gehalt der Destillatfettsäure unzulässig anstieg. Bei Modellversuchen, die mit Natriumsalz reiner Laurinsäure durchgeführt wurden, zeigte es sich, daß nur ein Teil der Säure unter Zerstören der Carboxylgruppe in Unverseifbares übergeführt wurde. In größeren Anteilen wird die aliphatische Kette zersprengt. Es ist merkwürdig, daß jedoch auch ein Aufbau zu Säuren stattfindet, deren Natur noch nicht völlig geklärt ist, die jedoch nicht die Carbonsäuren oder sauerstoffhaltigen Säuren darstellen. Im ganzen ähnelt der Säureanteil einer thermisch zersetzten laurinsäuren Seife einer Paraffinoxidationsrohfettsäure.

Die angespannte Kalkulation des Sperrholzleimes "Pressal" veranlasste weitere Arbeiten über die rationelle Herstellung von Melamin im kontinuierlichen Verfahren und außerdem das Studium von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und schwefelhaltigen Stickstoffverbindungen. Außerdem wurden wegen des zurzeit herrschenden Stärkemangels Versuche durchgeführt, aus Cellulose durch geeigneten Abbau dextrinartige Produkte zu gewinnen.

Im P_3 -Gebiet wurden für das Gebiet der Metallreinigung neue Reiniger entwickelt, die sich gut bewährt haben. Eine technische Unterlegenheit besteht auf dem Gebiet der alkalischen Reinigung gegenüber den Calgonit-Reinigern von Benckiser bei speziellen Verhältnissen.



Bei hartem Wasser und empfindlicher Reinigungsapparatur sind die metaphosphathaltigen Produkte unseren Reinigern überlegen, obgleich keine prinzipielle Überlegenheit besteht. Polyphosphate (deren Verwendung uns aus patentrechtlichen Gründen zustehen würde) sind nicht zugänglich und außerdem nicht anwendbar, da sich aus solchen Reinigungsbädern ein fester Kalkniederschlag auf den Heizschlägen absetzt.

Die 11. Sitzung des Beirats soll am Freitag, den 12.6.42 in Leipzig, Hotel Astoria stattfinden.