

Zur Kenntnis der Produkte der gemeinsamen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf aliphatische Kohlenwasserstoffe im ultravioletten Licht. VIII¹⁾

Über die Abhängigkeit der oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften der 8 theoretisch möglichen isomeren n-Hexadekan-Sulfonate von der Stellung der Sulfogruppe in der Molekel²⁾

VON FRIEDRICH ASINGER, HANS ECKOLDT und GERD RICHTER

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wurde an Hand der Hexadekanmolekel als Beispiel festgestellt, daß die Netz- und Schaumwirkung, die entfettende Wirkung bei der Wollwäsche und die Wirkung bei der Weißwäsche (Baumwollwäsche) von Monosulfonaten mit einheitlichem hydrophoben Rest von der Stellung der Sulfogruppe in der Molekel abhängt.

Die Netz-, Schaum- und Entfettungswirkungen, die fast immer im Zusammenhang stehen, werden bei Verwendung des Hexadecylrestes als hydrophobem Anteil immer günstiger, je weiter sich die Sulfonatgruppe gegen die Molekelmitte verschiebt.

Demgegenüber nimmt die Weißwaschwirkung mit Verschiebung der hydrophilen Gruppe nach dem Molekelinneren ab.

Wie vor einiger Zeit festgestellt werden konnte, verlaufen wichtige Substitutionsprozesse bei den höhermolekularen geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffen, z. B. die Chlorierung³⁾, Nitrierung⁴⁾ und Sulfochlorierung⁵⁾, so, daß sich der Substituent statistisch über sämtliche Methylengruppen verteilt, während die Substitution in der endständigen Methylgruppe infolge des geringeren Reaktionsvermögens der primären Wasserstoffatome benachteiligt ist. So bilden sich bei der Sulfochlorierung von n-Hexadekan unter der Annahme des Verhältnisses der relativen Reaktionshäufigkeiten von primären zu sekundären Wasserstoffatomen wie 1:3 nur etwa 6,6 Mol. % Hexadekansulfochlorid(1), während

¹⁾ Vgl. VII., VI. u. V. Mitteilung dieses Journals.

²⁾ Diese Arbeit wurde in den Jahren 1942/43 ausgeführt.

³⁾ F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 668 (1942).

⁴⁾ F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 73 (1944).

⁵⁾ F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 191 (1944).

der Rest von 93,4 Mol. % statistisch über die Methylengruppen der Paraffinkohlenwasserstoffkette verteilt ist, d. h. daß die 7 theoretisch möglichen sekundären n-Hexadekansulfochloride zu je etwa 13,4 Mol. % vorhanden sind. Die Mersole, welche durch Sulfochlorierung von Mepasin⁶⁾ erhalten werden, stellen somit nicht nur Gemische von Sulfochloriden von Paraffinkohlenwasserstoffen mit verschiedener Kettenlänge dar, sondern umfassen jeweils auch die theoretisch möglichen stellungs-isomeren Substitutionsprodukte, die durch den statistisch verlaufenden Ersatz der einzelnen sekundären bzw. primären Wasserstoffatome in den Paraffinkohlenwasserstoffen gebildet werden können. In den technischen Produkten ist also eine Vielzahl von verschiedenen aliphatischen Sulfochloriden vorhanden.

Bei der alkalischen Verseifung solcher Sulfochloridgemische, z. B. mit Natronlauge, bilden sich wasserlösliche Sulfonate, die — die notwendige Länge des hydrophoben Restes vorausgesetzt — gute kapillaraktive und waschtechnische Wirkungen zeigen (Mersolate). Die Zusammensetzung der Mersolate kompliziert sich aber noch dadurch, daß bei der Sulfochlorierung des Mepasins neben Monosulfochloriden auch Disulfochloride gebildet werden, die durch Weitersulfochlorierung von Monosulfochloriden entstehen.

Die Mersole enthalten daher je nach dem Umsetzungsgrad bei der Sulfochlorierung mehr oder weniger Disulfochloride, die dann in den Mersolaten als Disulfonate vorhanden sind und sich in den kapillaraktiven Eigenschaften auswirken. Zur Charakterisierung derartig komplexer technischer Sulfonatgemische im Hinblick auf das kapillaraktive und waschtechnische Verhalten ist es notwendig, drei Einflüsse zu studieren.

1. Die Abhängigkeit der kapillaraktiven Eigenschaften von aus ein und demselben Paraffinkohlenwasserstoffmaterial über die Sulfochlorierungsreaktion hergestellten Sulfonatgemischen vom Gehalt an Di- und Polysulfonaten, gegeben durch den Sulfochlorierungsgrad des Kohlenwasserstoffgemisches (s. Mitteilung VI).

2. Die Abhängigkeit der kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften von über die Sulfochlorierung herstellbaren Sulfonaten von der Kettenlänge des hydrophoben Restes (vergleiche Mitteilung VII).

3. Die Abhängigkeit der kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Alkylsulfonaten von der Stellung der hydrophilen wasserlöslichmachenden Gruppe in der Paraffinkohlenwasserstoff-Molekel bei gleichbleibender Länge des hydrophoben Restes.

⁶⁾ Unter Mepasin versteht man ein durch katalytische Hydrierung völlig abgesättigtes und von sauerstoffhaltigen Verbindungen befreites Kogasin II vom Siedebereich 230–320°, entsprechend einem Paraffinkohlenwasserstoffgemisch von 12–18 C-Atomen.

Während man den Sulfochlorierungsgrad des Paraffinkohlenwasserstoffgemisches bzw. die Kettenlänge des Ausgangsmaterials willkürlich wählen und so die besten Bedingungen einhalten kann, die zu einem qualitativ hochwertigen Verseifungsprodukt führen, hat man wenigstens bisher noch keinen Einfluß auf die Stelle des Eintrittes der Sulfochloridgruppe in die Paraffinkohlenwasserstoff-Molekel. Trotzdem ist es von Bedeutung, auch die Abhängigkeit der kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Alkylsulfonaten von der Stellung der hydrophilen Gruppe in der Paraffinkohlenwasserstoff-Molekel bei gleichbleibender Länge des hydrophoben Restes kennen zu lernen, und in der vorliegenden Mitteilung wird über die von uns in dieser Hinsicht bisher durchgeführten Arbeiten berichtet.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß die kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Monosulfonaten mit einheitlichem hydrophoben Rest deutlich von der Stellung der Sulfogruppe in der

Molekel abhängen. Die Netzwirkung und die Schaumwirkung, die ja fast immer in direktem Zusammenhang stehen, werden in dem Maße besser als die Sulfogruppe sich gegen die Molekelmitte verschiebt. Aus der folgenden Abb. 1 geht dies deutlich hervor. Auf der Abszisse ist die jeweilige Stellung der Sulfonatgruppe in der Hexadekanmolekel angegeben, und auf der Ordinate sind die Gramme Sulfonat aufgetragen, die man in einem Liter destilliertem Wasser lösen muß, um ein Baumwollscheibchen von etwa 30 mm \varnothing in 120 Sekunden zum Untersinken zu bringen⁷⁾.

Man sieht, daß die Konzentration an Sulfonat, die notwendig ist, um immer die gleiche Wirkung hervorzubringen, um so geringer sein

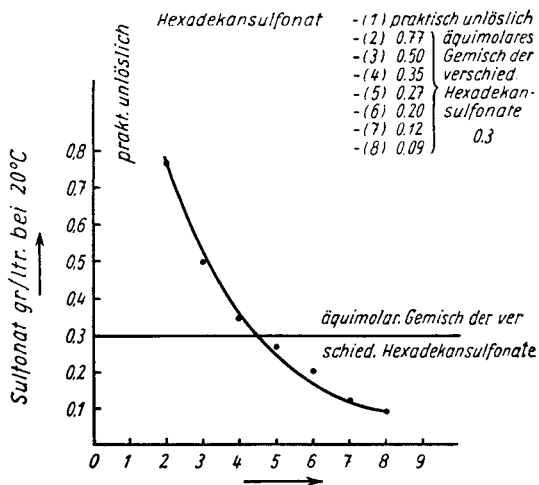


Abb. 1. Stellung der Sulfogruppe in der Hexadekanmolekel. gr Hexadekansulfonat/ltr, welche nötig sind, um ein Baumwollscheibchen von etwa 30 mm Durchmesser in 120 sec zum Untersinken zu bringen

⁷⁾ Über die Ermittlung der Netzwirkung vgl. VI. Mitt. Fußnote 6).

kann, je weiter die hydrophile Sulfonatgruppe gegen die Mitte der Hexadekanmolekel vorrückt, und daß das symmetrische Hexadekansulfonat (8) die größte Netzwirkung aufweist.

Ein äquimolares Gemisch sämtlicher n-Hexadekansulfonate zeigt eine durchschnittliche Wirkung.

In Abb. 2 ist die Abhängigkeit der Schaumwirkung der Hexadekansulfonate von der Stellung der wasserlöslichmachenden Gruppe in der Molekel dargestellt. Auf der Abszisse ist wieder die Stellung der Sulfonatgruppe in der Hexadekanmolekel angegeben,

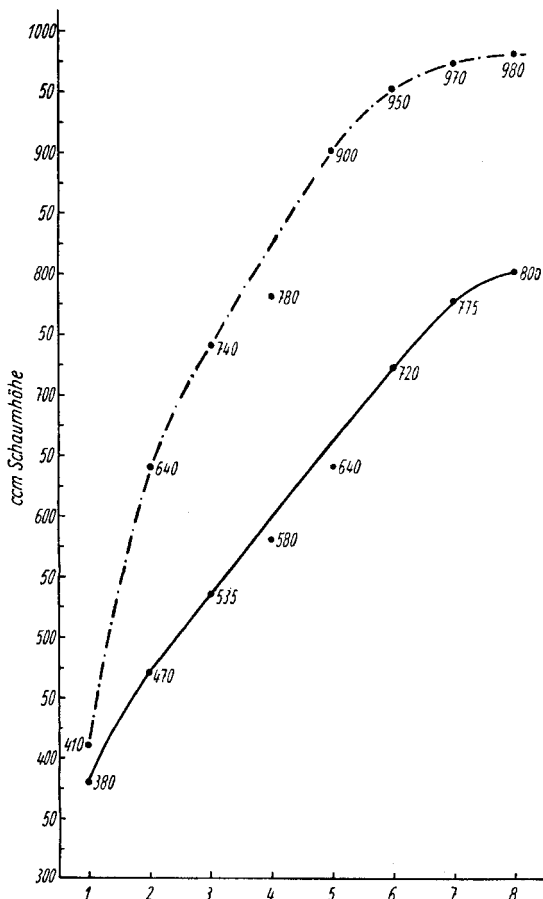


Abb. 2. Stellung der Sulfonatgruppe in der Hexadekanmolekel

während auf der Ordinate die Schaumhöhe in cm^3 aufgeführt ist, die bei Verwendung der einzelnen Sulfonate unter sonst gleichen Bedingungen erzielt wird⁸⁾.

Die voll ausgezogene Linie gibt die jeweilige Schaumhöhe an unter Verwendung von 1 g Sulfonat pro Liter und Wasser von 15° DH mit 2 g/Liter Soda vorentkärtert. Die strich-punktiierte Linie wird erhalten, wenn unter sonst gleichen Bedingungen 2 g Sulfonat pro Liter Lösung angewendet werden. Das Kurvenbild zeigt eindeutig, daß die Schaumkraft der Sulfonate um so größer wird, je weiter die hydrophile Gruppe gegen die Molekelmitte angeordnet ist.

Damit steht auch im Einklang das Verhalten dieser Sulfonate bei der entfettenden Wollwäsche, welches im allgemeinen ja um so günstiger

⁸⁾ Über die Ermittlung des Schaumvermögens vgl. VI. Mitt. Fußnote 9).

wird, je besser das Netz- und Schaumvermögen des betreffenden Sulfonates ist, und in Abb. 3 sind die Verhältnisse übersichtlich zusammengefaßt.

Auch hier ist wieder auf der Ordinate die Stellung der Sulfonatgruppe in der Hexadekanmolekel angegeben, während auf der Abszisse die Prozente Entfettung der Wolle aufgeführt sind, die unter vergleichbaren Verhältnissen erzielt wurden⁹⁾. Man erkennt deutlich, daß die Entfettungswirkung der Hexadekansulfonate in dem Maße zunimmt wie die wasserlöslichmachende Gruppe in das Molekelinnere sich verschiebt.

Die voll ausgezogene Kurve wurde erhalten unter Verwendung von 0,5 g Sulfonat pro Liter destilliertem Wasser, die gestrichelte Kurve unter Verwendung von 0,5 g Liter Sulfonat und 1,5 g Soda pro Liter und die strich-punktiierte Kurve bei Verwendung von 1 g Substanz pro Liter destilliertem Wasser.

Demgegenüber nimmt die Weißwaschwirkung in dem Maße ab als die Sulfogruppe nach dem Molekelinneren wandert. Die Unterschiede sind indessen nicht sehr groß, jedoch kann man die Tendenz deutlich erkennen. Vergleichsversuche mit den Natriumsalzen von C_{16} -Fettsäuren mit verschiedener Stellung der Carboxylgruppe ergaben in bezug auf das verschiedene Verhalten bei der Weißwäsche (Baumwollwäsche) ähnliche Resultate. Am wirksamsten ist das palmitinsäure Natrium, dann folgen in erheblichem Abstand die C_{16} -Seife mit der Carboxylgruppe am Kohlenstoffatom 4 bzw. am Kohlenstoffatom 8. Letztere erweist sich am schwächsten.

In Abb. 4 sind die Wirkungen der einzelnen Sulfonate bzw. Seifen miteinander verglichen. Auf der Ordinate ist wieder die Stellung der

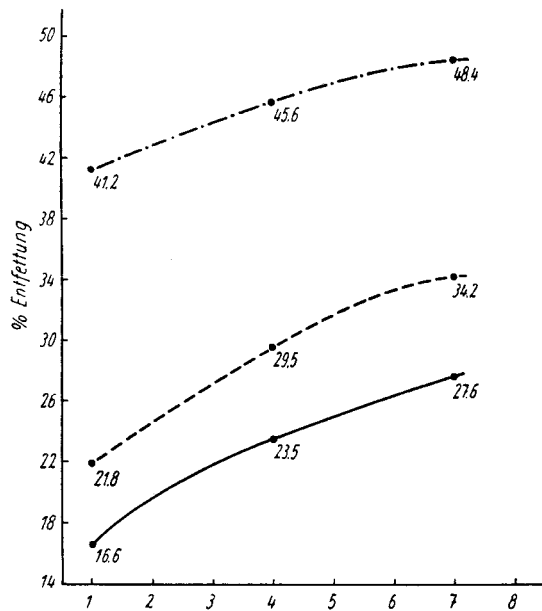


Abb. 3. Stellung der Sulfonatgruppe in der Hexadekanmolekel

⁹⁾ Über die Ermittlung des Entfettungsvermögens vgl. VI. Mitt. Fußnote 15).

Sulfo- bzw. der Carboxylgruppe in der Hexadekanmolekel angegeben, während auf der Abszisse die Weißwaschwirkung in Form der Aufhellungsgrade aufgetragen ist. Die angeführten Resultate sind bei den Sulfonaten

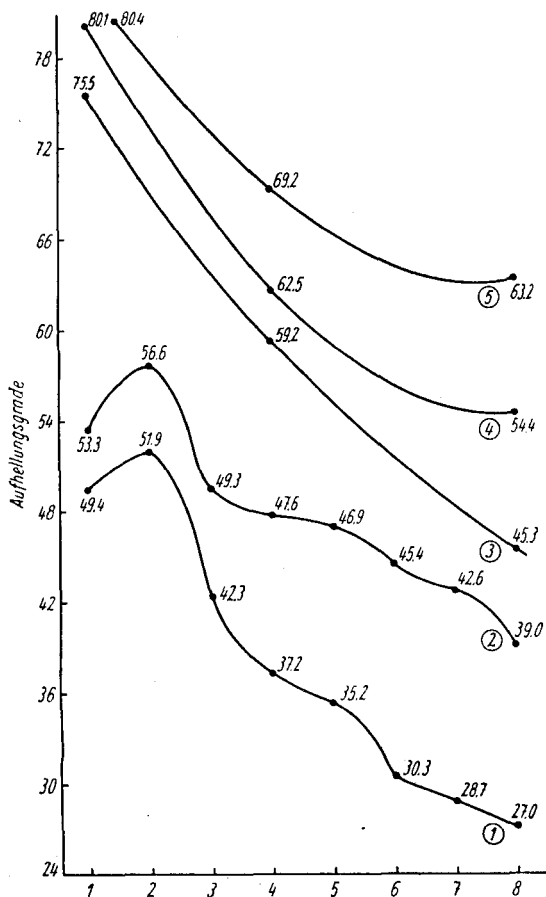


Abb. 4. Stellung der Sulfonatgruppe in der Hexadekanmolekel

Kurve (2) wurde erhalten bei der Weißwäsche mit 0,25 g Substanz pro Liter destilliertem Wasser in Gegenwart von 1 g Soda pro Liter.

Die Kurven 3, 4 und 5 wurden erhalten bei der Weißwäsche unter Verwendung der Natriumsalze der Hexadekansäuren. Kurve (3) wurde erhalten bei Verwendung von 0,5 g Seife und 1 g Soda pro Liter, Kurve (4) bei Verwendung von 1 g Seife und 1 g Soda pro Liter und Kurve (5) bei Verwendung von 2 g Seife und destilliertem Wasser.

¹⁰⁾ Über die Ermittlung der Weiß-Waschwirkung vgl. VI. Mitt. Fußnote 10).

Versuchsreihen entnommen, bei denen mit 0,25 bzw. 0,5 g aktiver Substanz im Liter gearbeitet wurde. Hierbei kann man das unterschiedliche Verhalten der Sulfonate in Abhängigkeit von der Stellung der Sulfo-Gruppe in der Molekel sehr deutlich erkennen. Bei Anwendung höherer Waschmittelkonzentrationen, besonders in Gegenwart von Soda, verwischt sich das Bild oft beträchtlich. Die in fast allen Fällen schlechtere Waschwirkung des Hexadekan-sulfonates mit Stellung der Sulfo-Gruppe am Ende der Molekel ist auf die schlechte Löslichkeit desselben zurückzuführen¹⁰⁾.

Kurve (1) wurde erhalten bei der Weißwäsche mit Sulfonaten bei Verwendung von 0,5 g Substanz pro Liter destilliertem Wasser.

Im Gegensatz zu diesem Befunde stehen die Resultate von PADGETT und DEGERING¹¹⁾, die bei der Untersuchung der kapillaraktiven Wirkung von sekundären Dodecylsulfaten fanden, daß sich diese in dem Maße vermindert, je weiter die hydrophile Sulfatestergruppe gegen das Molekelinnere angeordnet ist.

Primäres Dodecylsulfat mit endständiger Sulfatestergruppe schäumt am besten und setzt auch die Oberflächenspannung des Wassers am stärksten herab, während das Dodecylsulfat (6) mit symmetrisch angeordneter hydrophiler Gruppe die schlechtesten Wirkungen zeigt. Wahrscheinlich verhalten sich auch die einzelnen theoretisch möglichen n-Dodekansulfonate ebenso wie die Sulfate, und die verschiedenen Resultate, die mit Dodecylsulfaten und Hexadekansulfonaten erhalten wurden, sind nicht durch die verschiedene Bindungsart des Schwefels im Sulfat bzw. Sulfonat bedingt, sondern beruhen auf dem Unterschied in der Kettenlänge. Es kann angenommen werden, daß sich die Hexadekansulfate ebenso verhalten wie die Sulfonate.

Über eine ähnliche Erscheinung, bei der sich durch Verlängerung der C-Kette in der Paraffinkohlenwasserstoff-Molekel andersgeartete Resultate ergeben, die zu denen unter Verwendung von kurzkettigem Material im Gegensatz stehen, berichteten wir vor einiger Zeit anlässlich der Untersuchung des Einflusses von Disulfonaten auf die kapillaraktiven und waschtechnischen Wirkungen von Monosulfonaten¹²⁾. Wir fanden dabei, daß Disulfonate die kapillaraktiven und waschtechnischen Wirkungen von Monosulfonaten nur dann stark beeinflussen, wenn der mit der hydrophilen Gruppe verbundene hydrophobe Rest unterhalb eines gewissen C-Zahlbereiches liegt.

Auch die Löslichkeit der Sulfonate sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln ist von der Stellung der hydrophilen Gruppe in der Molekel stark abhängig. Hexadekansulfonat(1) ist im Wasser schwer löslich und nicht hygroskopisch. Hexadekansulfonat(2) ist im Wasser etwas leichter löslich als Hexadekansulfonat(1), aber im Vergleich zu den übrigen sekundären Hexadekansulfonaten immer noch verhältnismäßig schwer löslich und praktisch nicht hygroskopisch. Die übrigen Hexadekanmonosulfonate lösen sich alle im Wasser leicht auf und stellen stark hygroskopische Pulver dar.

Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln geht etwa konform mit der Wasserlöslichkeit. Die sekundären Sulfonate mit Stellung der hydrophilen Gruppe am C-Atom 3 bzw. noch weiter nach dem Molekel-

¹¹⁾ A. P. PADGETT u. ED. F. DEGERING, Ind. Engng. Chem. **32**, 204—208 (1940).

¹²⁾ Vgl. dieses Journal VI. Mitteilung.

inneren sind in Chloroform, Dichlormethan, Petroläther, Ligroin, Methyläthylketon, Benzol usw. löslich, während diejenigen mit Stellung der Sulfonatgruppe am C-Atom 2 oder gar 1 unlöslich sind. Die gleiche Erscheinung zeigen auch die Sulfatester-Na-Salze von Alkoholen, wie sie z. B. durch Addition von konz. H_2SO_4 an Krackolefine gebildet werden¹³⁾.

Versuchsteil

Die Herstellung der 8 isomeren n-Hexadekanmonosulfonate

Die verschiedenen stellungsisomeren Hexadekanmonosulfonate wurden durch Neutralisation der dazugehörigen Hexadekansulfonsäuren mit Natronlauge erhalten. Die Sulfonsäuren wurden ihrerseits durch Oxydation der entsprechenden Mercaptane mittels Ozon hergestellt, während die Mercaptane durch Umsetzung der entsprechenden Hexadecylbromide mit einer absolut wasserfreien alkoholischen Lösung von Natriumsulfhydrat bereitete wurden. Über die Herstellung der 8 stellungsisomeren Hexadecylbromide wurde vor einiger Zeit berichtet¹⁴⁾.

Herstellung der 7 sekundären n-Hexadecylmercaptane

Die Umwandlung der sekundären Hexadecylbromide in die Mercaptane vollzogen wir durch Einwirkung von Natriumsulfhydrat in alkoholischer Lösung.

Das für diese Reaktion benötigte Natriumhydrosulfid muß frei von Sulfid sein, da sonst Thioätherbildung eintritt.

Thioätherbildung tritt auch ein, wie zuerst von ELLIS und REID¹⁵⁾ gezeigt wurde und von WAGNER-JAUREGG und LENNARTZ¹⁶⁾ bestätigt werden konnte, wenn Spuren von Wasser zugegen sind. Das für die Mercaptanherstellung dienende Natriumsulfhydrat darf also nicht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Ätznatronlösung erzeugt werden, sondern muß aus Schwefelwasserstoff und Natriumalkoholat bereitet werden.

Während der Mercaptanherstellung darf kein Verlust von Schwefelwasserstoff eintreten; anderenfalls erfolgt ein partieller Übergang des Hydrosulfids in Sulfid.

Es empfiehlt sich daher, die Umsetzung unter ständigem Einleiten von Schwefelwasserstoff oder besser im geschlossenen Gefäß vorzunehmen¹⁷⁾.

Nachstehend sei am Beispiel des n-Hexadecylmercaptans(2) beschrieben, wie wir praktisch vorgehen.

In eine Mischung aus 200 cm³ Methanol und 200 cm³ Isopropylalkohol wurden langsam 18 g Natrium in kleinen Stücken eingetragen. In die so bereitete Alkoholatlösung wurde bei 0° trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis vollkommene Sättigung eingetreten war. Nunmehr gab man 150 g (~ 1/2 Mol) Hexadecylbromid(2) zu, überführte in einen Schüttelautoklaven (mit Glaseinsatz) und hielt dort 20 Stunden bei 130°. Zur

¹³⁾ D. B. P. 849840 vom 18. 9. 1952, Henkel u. Co. Chem. Zbl. **1953**, S. 944, P. BAUMGARTEN.

¹⁴⁾ F. ASINGER u. H. ECKOLDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 579 (1943).

¹⁵⁾ ELLIS u. REID, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1674 (1932).

¹⁶⁾ Th. WAGNER-JAUREGG u. Th. LENNARTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 27 (1941).

¹⁷⁾ Vgl. auch COLLIN, HILDITCH, MARSH u. MCLEOD, J. Soc. chem. Ind. Japan **52**, 272 (1933).

Aufarbeitung wurde der Alkohol i. V. abdestilliert, der Rückstand in Pentan aufgenommen, über trockenes Natriumsulfat filtriert und das Pentan abdestilliert. Ausbeute: 124 g Merkaptan, das sind 96% d. Th.

In der folgenden Tabelle sind die Schwefelwerte der auf diese Weise gewonnenen Hexadecylmerkaptane zusammengestellt.

Name	S-Gehalt (Th.: 12,4%)
n-Hexadecylmerkaptan (2)	10,8%
n-Hexadecylmerkaptan (3)	11,1%
n-Hexadecylmerkaptan (4)	11,6%
n-Hexadecylmerkaptan (5)	11,5%
n-Hexadecylmerkaptan (6)	5,5%
n-Hexadecylmerkaptan (7)	9,6%
n-Hexadecylmerkaptan (8)	10,4%

Aus dem Defizit, das die angegebenen Schwefelwerte gegenüber der Theorie aufwiesen, folgt, daß die erhaltenen Hexadecylmerkaptane nicht rein waren. Sie enthielten vielmehr neben gewissen Mengen Cetylen Dialkylsulfid.

Herstellung der 8 isomeren n-Hexadekansulfonate

Für die Oxydation von Merkaptanen zu Sulfonsäuren, die in der Literatur durch zahlreiche Beispiele belegt ist, wurde bisher fast ausschließlich Kaliumpermanganat oder Salpetersäure angewandt.

So oxydierte AUTENRITH¹⁸⁾ Äthylmerkaptan mit Kaliumpermanganat zu Äthansulfosäure. REYCHLER¹⁹⁾ bediente sich der Kaliumpermanganat-Oxydation zur Herstellung von Cetansulfosäure aus primärem Cetylmerkaptan. Während REYCHLER und nach ihm NORRIS²⁰⁾ sowie FLASCHENTRÄGER und WANSCHAFF²¹⁾ mit wäßriger Kaliumpermanganatlösung oxydierten, bevorzugten COLLIN, HILDITCH, MARSH und McLEOD²²⁾ organische Medien.

Im Gegensatz zu der Oxydation mit Kaliumpermanganat, bei der primär das betreffende Kaliumsulfonat entsteht, führt die Oxydation der Merkaptane mit Salpetersäure zu der freien Sulfosäure. Dieses Oxydationsmittel wurde beispielsweise von SAYTZEFF²³⁾ zur Darstellung von Butansulfosäure aus primärem Butylmerkaptan benutzt. NOLLER und GORDON²⁴⁾ bereiteten mit Hilfe von Salpetersäure höhermolekulare Sulfonsäuren aus den entsprechenden Bleimerkaptiden. MURRAY¹⁷⁾ oxydierte primäres Cetylmerkaptan mit rauchender Salpetersäure. Die Salpetersäure-Oxydation sekundärer Merkaptane wird in der Patentliteratur beschrieben.

Auf Grund der zitierten Arbeiten erschien die Oxydation der Hexadecylmerkaptane zu den Hexadekansulfosäuren als gelöstes Problem. Trotzdem mußten wir nach einigen

¹⁸⁾ W. AUTENRITH, Liebigs Ann. Chem. **259**, 363 (1890).

¹⁹⁾ A. REYCHLER, Chem. Zbl. **1913**, II, 132.

²⁰⁾ M. H. NORRIS, J. chem. Soc. (London) **121**, 2161 (1922).

²¹⁾ B. FLASCHENTRÄGER u. G. WANSCHAFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1121 (1934).

²²⁾ COLLIN, HILDITCH, MARSH u. McLEOD, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1090 (1933).

²³⁾ SAYTZEFF, Liebigs Ann. Chem. **175**, 344 (1875).

²⁴⁾ C. R. NOLLER u. I. I. GORDON, J. chem. Soc. (London) **1933**, 739.

orientierenden Vorversuchen feststellen, daß sowohl die Kaliumpermanganat-Oxydation als auch die Salpetersäure-Oxydation für unseren speziellen Fall versagten. Gegen die Anwendung des ersteren Verfahrens sprach schon von vornherein der Umstand, daß nicht die Kaliumsulfonate, sondern die Natriumsulfonate hergestellt werden sollten. Seiner praktischen Durchführung standen vor allem Filtrationsschwierigkeiten im Wege, indem nach der Oxydation eine Abtrennung der Sulfonatlösung von dem in feinsten Verteilung vorliegenden Braunstein (Oberflächenaktivität der Sulfonatlösung!) nur sehr schwer möglich war. Die Oxydation der Mercaptane mit Salpetersäure mußte aus rein chemischen Gründen abgelehnt werden. Hier entstand nämlich bis zu 30% Fettsäure, d. h. es trat oxydativer Abbau ein.

Wir fanden, daß die für die vorliegende Aufgabe günstigste Art der Oxydation diejenige mittels Ozon ist. Die Arbeitsweise gestaltet sich denkbar einfach, wie aus der nachstehenden Arbeitsvorschrift hervorgeht.

50 g des zu oxydierenden Hexadecylmercaptans wurden in etwa 450 cm³ Chloroform gelöst und bei Raumtemperatur 5 Stunden lang mit ozonisiertem Sauerstoff (6 g O₃ pro Stunde) behandelt. Nunmehr wurde das Chloroform bei einer Badtemperatur von 35° i. V. abdestilliert und der Rückstand in wäßrigem Methanol aufgenommen. Die wäßrig-methanolische Lösung wurde unter gutem Rühren mit verdünnter Natronlauge genau neutralisiert. Alsdann wurde sie durch 2maliges Ausschütteln mit Pentan vom Neutralöl befreit und eingedampft. Hierbei hinterblieb das Sulfonat als schwach gelb gefärbte Substanz. Die Ausbeute betrug 70–80% d. Th.

Die in der Arbeit als Vergleichspräparate verwendeten Hexadecankarbonsäuren(4) und (8) wurden mit Hilfe der Malonestermethode durch Umsetzung von Natrium-Malonsäurediäthylester mit den entsprechenden Bromalkylen und anschließende Verseifung und Decarboxylierung erhalten. Auf hohe Ausbeuten wurde dabei kein Wert gelegt.

Leuna, Hauptlaboratorium der Leuna-Werke.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1955.