

Zur Kenntnis der Produkte der gemeinsamen Einwirkung
von Schwefeldioxyd und Chlor auf aliphatische Kohlenwasserstoffe
im ultravioletten Licht. X¹⁾

Über den Einfluß von Tetradekandisulfonaten auf die oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Tetradekanmonosulfonaten *)

VON FRIEDRICH ASINGER UND GERHARD FREITAG²⁾

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über die Beeinflussung der kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Tetradekanmonosulfonaten durch Tetradekandisulfonate berichtet. Diese Verbindungen wurden über die Sulfochlorierung von n-Tetradekan hergestellt. In die Untersuchungen wurde ein definiertes Monosulfonat, das Tetradekanmonosulfonat-(1) und ein definiertes Disulfonat, das Tetradekandisulfonat-(1,10) mit einbezogen.

Die erwartete Verschlechterung der kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften der gut wirkenden Monosulfonate durch die wenig aktiven Disulfonate konnte im allgemeinen beobachtet werden, wenn auch nicht in dem erwarteten Ausmaß.

In einer früheren Mitteilung³⁾ wurde der Einfluß von Disulfonaten auf die oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Monosulfonaten am Beispiel des Oktadekans als Träger der hydrophilen Gruppe untersucht und der Zweck dieser Arbeit eingehend dargelegt.

Es konnte dabei festgestellt werden, daß die starke Oberflächenaktivität von Oktadekanmonosulfonaten, die über die Sulfochlorierung von n-Oktadekan erhalten wurden (z. B. gemessen an der Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers), bis zu einem Gehalt von 80% Oktadekandisulfonat praktisch konstant bleibt, obwohl das Disulfonat für sich allein nur eine schwache Wirkung aufweist.

Eine qualitativ gleiche Erscheinung wurde für die Netz- und Schaumwirkung sowie für die Weiß- und Wollwäsche beobachtet.

*) Herrn Prof. Dr. ERICH THILO zum 60. Geburtstage ergebenst gewidmet.

¹⁾ Vgl. IX. Mitteilung: F. ASINGER, G. GEISELER u. M. HOPPE, Chem. Ber. **91** 2130 (1958).

²⁾ G. FREITAG, Dissertation Univ. Halle 1958.

³⁾ F. ASINGER, F. EBENEDEK u. G. RICHTER, J. prakt. Chem. **2**, 201 (1955).

Dieses Ergebnis war überraschend, weil bei den Mersolaten⁴⁾ von der mittleren C-Zahl 14,5 ein Disulfonatgehalt von mehr als 15% sich schon nachteilig auf die kapillaraktiven Eigenschaften auszuwirken beginnt.

In vorliegender Arbeit wird über eine ähnliche Untersuchung am Beispiel des Tetradekans berichtet. Wir erwarteten hier infolge des wesentlich kürzeren Paraffinrestes eine sehr starke Beeinflussung der oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften der Monosulfonate durch die bei der Sulfochlorierung des n-Tetradekans und nachheriger Verseifung mit Natronlauge entstehenden Disulfonate.

Wir konnten dies in der Tat beobachten, wenn auch nicht in dem ursprünglich vermuteten Ausmaß.

Die Untersuchung wurde im Prinzip genauso ausgeführt wie beim Oktadekan³⁾. Auch die einzelnen Prüfmethode wurden beibehalten, um einen wenigstens qualitativen Vergleich zu den früher beim Oktadekan erzielten Resultaten zu ermöglichen.

Folgende Verbindungen wurden miteinander verglichen:

I. Tetradekanmonosulfonat-(S), über die Sulfochlorierung von Tetradekan hergestellt und frei von Disulfonaten und Kochsalz (Bezeichnung in den Tabellen M-(S)).

II. Tetradekandisulfonat-(S) über die Sulfochlorierung von Tetradekan hergestellt und frei von Monosulfonaten und Kochsalz (Bezeichnung in den Tabellen D-(S)).

III. Tetradekanmonosulfonat-(1) rein (Bezeichnung in den Tabellen M-(1)).

IV. Tetradekandisulfonat-(1,10) rein (Bezeichnung in den Tabellen D-(1,10)).

Das Tetradekanmonosulfonat-(S) stellt ein etwa äquimolares Gemisch sämtlicher theoretisch möglicher sekundärer Tetradekanmonosulfonate dar. Das Sulfonat mit Stellung der hydrophilen Sulfogruppe am Ende des Kohlenwasserstoffes liegt nur in geringer Menge vor⁵⁾.

Das Tetradekandisulfonat-(S) ist ein Gemisch von Disulfonaten mit jeweils verschiedener Stellung der Sulfogruppen zueinander, dessen

⁴⁾ Unter Mersolaten versteht man die Verseifungsprodukte der durch Sulfochlorierung von Mepasin (durch katalytische Hydrierung von Kogasin II aufgesättigtes Gemisch von Paraffinkohlenwasserstoffen vom Siedebereich 230–320°) hergestellten Sulfochloridgemische mit Natronlauge nach Abtrennung von nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen. Vgl. F. ASINGER, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, Akademie-Verlag Berlin 1956, S. 444–463.

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

Zusammensetzung jedoch nicht einmal qualitativ angegeben werden kann⁶⁾.

Tetradekanmonosulfonat-(1) wurde durch Umsetzung von Tetradecylbromid mit einer wäßrigen Lösung von Natriumsulfit im Autoklaven hergestellt.

Tetradekandisulfonat-(1,10) wurde ausgehend von Undecylen säuremethylester über das Ozonid, den 10-Formyldekansäuremethylester, 10-Hydroxytetradekansäuremethylester, Tetradekandiol-(1,10), Tetradekandibromid-(1,10), Tetradekandithiol-(1,10) und Tetradekandisulfosäure-(1,10) synthetisiert.

Die Sulfonate I–IV wurden für sich und in Kombinationen miteinander auf die oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften untersucht.

Ein strenger Vergleich mit den in der VI. Mitteilung³⁾ angegebenen Werten für die Beeinflussung der Oktadekanmonosulfonate durch die Oktadekandisulfonate ist nicht möglich, da bei derartigen Untersuchungen die erhaltenen Zahlen immer Relativwerte darstellen.

Ergebnisse der vergleichenden Untersuchung der kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften der verschiedenen Tetradekansulfonate

A. Oberflächenaktivität, gemessen durch die Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers

Die Oberflächenspannung der Sulfonatlösungen wurde nach der Bügelabreißmethode bestimmt⁷⁾.

Zunächst wurde die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration der Sulfonatlösungen bestimmt. Tab. 1 gibt darüber Aufschluß.

Die Reproduzierbarkeit der Werte war bei hohen und mittleren Konzentrationen sehr gut, bei kleineren Konzentrationen etwas schlechter. Bei größeren Schwankungen der Werte (besonders beim Disulfonat-(1,10)) erscheint jeweils der Mittelwert der ersten drei Messungen in den Tabellen.

Das Monosulfonat-(1) ist am wirksamsten. Bei höheren Konzentrationen ist eine Bestimmung wegen der geringen Löslichkeit nicht möglich. Eine ähnlich starke Oberflächenwirksamkeit hat das Monosulfonat-(S). Disulfonat-(S) ist nur in höchsten Konzentrationen wirksam. Disulfonat-(1,10) nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als es insbesondere in kleinen Konzentrationen bemerkenswert aktiv ist und an die Wirksamkeit des Monosulfonat-(S) herankommt.

⁶⁾ Vgl. F. ASINGER u. H. J. NAGGATZ, J. prakt. Chem. (4) 2, 45 (1955).

⁷⁾ F. KOHLRAUSCH, Prakt. Physik, Leipzig, Teubner-Verlag 1955, S. 103–109.

Tabelle 1
 Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration der
 Sulfonatlösungen bei 35° in Dyn/cm

g/l	Monosul- fonat-(S)	Disul- fonat-(S)	Disul- fonat-(1,10)	Monosul- fonat-(1)	Wasser
10	32,60	35,84	37,35	—	72,35 (22°)
5	33,57	41,88	37,46	—	—
3	33,36	45,66	39,29	—	—
2	33,36	47,71	39,51	—	—
1	32,76	53,11	39,51	—	—
0,5	39,08	57,26	40,16	—	—
0,25	44,79	62,72	41,45	38,97	—
0,1	53,54	69,52	53,87	49,66	—
0,05	58,18	70,38	56,46	54,51	—
0,025	63,80	70,49	62,72	55,27	—
0,01	67,79	70,49	65,63	62,83	—
0,005	68,33	70,49	70,71	68,65	—
0,0025	67,79	70,49	70,81	70,38	—
0,001	69,30	70,53	70,81	—	—

Tabelle 2
 Einfluß von Disulfonat-(S) auf die Oberflächenaktivität von
 Monosulfonat-(S)

Gesamtkonzentration	3 g/l Dyn/cm	2 g/l Dyn/cm	1 g/l Dyn/cm	0,5 g/l Dyn/cm
100 M	33,25	33,36	33,36	39,83
80 M : 20 D	33,25	32,92	34,54	41,67
60 M : 40 D	33,14	32,17	35,95	43,29
40 M : 60 D	32,71	32,82	38,86	46,20
20 M : 80 D	32,71	37,13	42,64	49,76
100 D	45,66	47,93	52,68	56,98

Tabelle 3
 Einfluß von Disulfonat-(1,10)
 auf die Oberflächenaktivität von Monosulfonat-(S)

Gesamtkonzentration	3 g/l Dyn/cm	2 g/l Dyn/cm	1 g/l Dyn/cm	0,5 g/l Dyn/cm
100 M	33,25	33,36	33,36	39,83
80 M : 20 D	33,68	33,79	34,98	39,40
60 M : 40 D	33,68	34,22	35,84	39,73
40 M : 60 D	34,00	34,98	36,59	39,83
20 M : 80 D	35,41	37,13	38,00	39,83
100 D	39,08	39,51	39,73	40,05

Tabelle 4
Einfluß von Disulfonat-(1,10)
auf die Oberflächenaktivität von Monosulfonat-(1)

Gesamtkonzentration	3 g/l Dyn/cm	2 g/l Dyn/cm	1 g/l Dyn/cm	0,5 g/l Dyn/cm
100 M			35,48 K	36,17 K
80 M : 20 D	Wegen der geringen Löslichkeit von Monosulfonat-(1) nicht bestimmbar. „K“ bedeutet: Monosulfonat-(1) kristallisierte bei der Messung aus		34,00 K	36,06 K
60 M : 40 D			32,47 K	35,73
40 M : 60 D			35,55 K	36,17
20 M : 80 D			36,92	37,89
100 D			39,08	40,49

Der Einfluß der Disulfonate auf die Oberflächenwirksamkeit der Monosulfonate ist aus den Tab. 2—4 und aus den Abb. 1—2 ersichtlich.

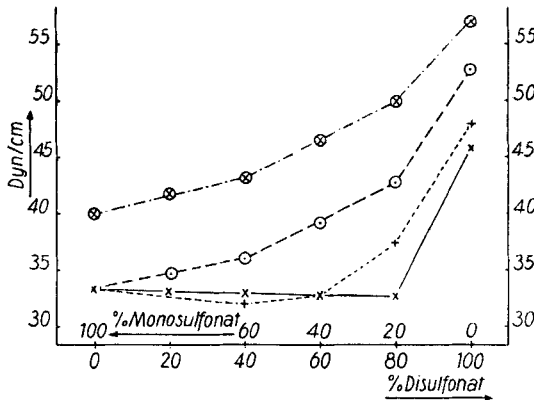


Abb. 1. Die Oberflächenspannung von Tetradekansulfonaten. Temp. 35° C. A. Kombination: Monosulfonat-(S) mit Disulfonat-(S) ——— 3 g/l, - - - - 2 g/l, - - - - 1 g/l, - 0,5 g/l

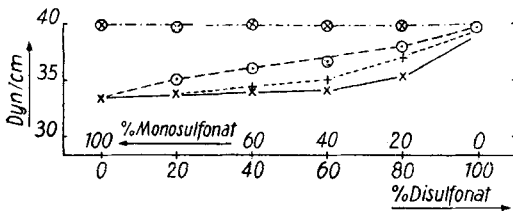


Abb. 2. Die Oberflächenspannung von Tetradekansulfonaten. Temp. 35° C. B. Kombination: Monosulfonat-(S): Disulfonat-(1,10). ——— 3 g/l, - - - - 2 g/l, - - - - 1 g/l, - 0,5 g/l

Tab. 2 und Abb. 1 zeigen für wachsenden Disulfonat-(S)-Gehalt, besonders bei Konzentrationen von 0,5 g/l und 1 g/l einen starken Einfluß auf die Oberflächenwirkung des Monosulfonats-(S). Bei einer Konzentration von 3 g/l besteht kein Einfluß der Disulfonate mehr. Diese Ergebnisse lassen sich folgendermaßen deuten: Bei hohen Sulfonatkonzentrationen sind für eine Oberflächenbesetzung genügend Monosulfonatmoleküle vorhanden, die die für das Monosulfonat charakteristische große Herabsetzung der Oberflächenspannung bewirken. So enthalten Kombinationen mit 80% Disulfonat bei einer Kon-

zentration von 3 g/l noch 0,6 g hochwirksames Monosulfonat; Kombinationen mit 60% Disulfonat bei einer Konzentration von 2 g/l 0,8 g Monosulfonat.

Ähnliche Resultate wurden für die Kombinationen von Monosulfonat-(S) mit Disulfonat-(1,10) erhalten (Tab. 3, Abb. 2). Die Kurven verlaufen wohl flacher, da die Unterschiede der Oberflächenwirksamkeit der reinen Komponenten nicht mehr so groß sind — bei einer Konzentration von 0,5 g/l ist sie für Monosulfonat-(S) und Disulfonat-(1,10) praktisch gleich —, doch läßt sich auch hier ein Einfluß mit steigendem Disulfonatgehalt feststellen.

Für die Kombinationen von Monosulfonat-(1) mit Disulfonat-(1,10) gilt analoges (Tab. 4).

B. Oberflächenspannung, gemessen am Tauchnetzvermögen

Die Messungen wurden wie in der VI. Mitteilung³⁾ beschrieben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 dargestellt.

Tabelle 5
Tauchnetzvermögen der Tetradekansulfonate

Meßtemperatur 20°	Netzwirkung in g/l
Monosulfonat-(S)	0,35
Monosulfonat-(1)	nicht bestimmbar
Disulfonat-(S)	keine
Disulfonat-(1,10)	keine
Meßtemperatur 70°	
Monosulfonat-(S)	0,20
Monosulfonat-(1)	0,143
Kombinationen	
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(S) 80:20	0,40
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(S) 60:40	0,52
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(S) 40:60	0,73
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(S) 20:80	1,11
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(1,10) 80:20	0,40
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(1,10) 60:40	0,52
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(1,10) 40:60	0,70
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(1,10) 20:80	1,16

Ergebnisse: a) Sulfonate für sich:

Monosulfonat-(1) hat die beste Heißnetzwirkung, Monosulfonat-(S) nur eine wenig schlechtere und eine ausgezeichnete Kaltnetzwirkung.

Die beiden Disulfonate haben selbst in höchsten Konzentrationen kein Netzvermögen.

b) Kombinationen:

Auch hier wird wie bei der Oberflächenwirksamkeit ein steter Einfluß der Disulfonate auf die Netzwirkung des Monosulfonats-(S) sichtbar.

C. Schaumvermögen

Die Messungen wurden wie in der VI. Mitteilung³⁾ beschrieben durchgeführt. Die Ergebnisse erscheinen in Tab. 6.

Tabelle 6
Schaumvermögen der Tetradekansulfonate

Sulfonate für sich	cm ³ Schaum	
	dest. Wasser	Wasser 15°D.H.
Monosulfonat-(S) 1 g/l	850	680
Monosulfonat-(S) 2 g/l	980	860
Monosulfonat-(1) 1 g/l	340	—
Monosulfonat-(1) 2 g/l	730	70
Disulfonat-(S) 1 g/l	5	20
Disulfonat-(S) 2 g/l	10	30
Disulfonat-(1,10) 1 g/l	300	220
Disulfonat-(1,10) 2 g/l	440	330
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(S) 80:20 1 g/l . .	850	660
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(S) 80:20 2 g/l . .	980	850
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(S) 60:40 1 g/l . .	750	560
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(S) 60:40 2 g/l . .	880	780
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(S) 40:60 1 g/l . .	590	470
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(S) 40:60 2 g/l . .	740	630
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(S) 20:80 1 g/l . .	340	310
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(S) 20:80 2 g/l . .	580	540
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(1,10) 80:20 1 g/l .	960	780
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(1,10) 80:20 2 g/l .	1100	1020
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(1,10) 60:40 1 g/l .	930	670
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(1,10) 60:40 2 g/l .	1040	880
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(1,10) 40:60 1 g/l .	720	630
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(1,10) 40:60 2 g/l .	900	780
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(1,10) 20:80 1 g/l .	560	490
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(1,10) 20:80 2 g/l .	670	710

Ergebnisse: a) Sulfonate für sich:

Monosulfonat-(S) ist am wirksamsten, Disulfonat-(1,10) relativ gut wirksam, Disulfonat-(S) praktisch unwirksam. Das Schaumvermögen des Monosulfonats-(1) kann nicht genau bestimmt werden, da die Verbindung bei der Meßtemperatur ausflockt.

b) Kombinationen:

Disulfonat-(S) setzt das Schaumvermögen von Monosulfonat-(S) stark herab. Bei 20proz. Zusatz von Disulfonat-(S) ist ein geringes, bei 40proz. Zusatz bereits ein starkes Nachlassen der Schaumwirkung des Monosulfonats-(S) zu beobachten. Bei den Kombinationen mit Disulfonat-(1,10) bildet sich bei einem Gehalt von 20% Disulfonat-(1,10) ein Maximum der Schaumhöhen aus. Weitere Zugabe von Disulfonat-(1,10) bewirkt ein starkes Nachlassen der Schaumwirkung des Monosulfonats-(S). Härtebildner setzen in allen Fällen das Schaumvermögen herab.

D. Waschvermögen

1. Weißwaschvermögen: (vgl. dazu auch VI. Mitteilung³⁾).

Die Waschversuche wurden mit genormter Baumwollnessel ausgeführt. Das gewaschene und gebleichte Gewebe wurde mit einer Suspension von 3 g Rindertalg, 1,5 g Paraffinöl und 10 g Straßenschmutz in 1 l Tetrachlorkohlenstoff angeschmutzt und in etwa 160 cm² (12,5 × 12,5 cm) große Stücke zerschnitten. Von diesen Stoffproben wurden an 6 verschiedenen Punkten mit dem ZEISSschen Weißgradmesser die Weißgrade bestimmt. Gewaschen wurde manuell 1/2 Stunde bei 60° in neutralem, saurem (mit Essigsäure auf p_H = 5 eingestellt) und alkalischem (mit Natronlauge auf p_H = 9 eingestellt) Medium mit 300 ml einer Lösung von 1 g/l und 2 g/l Sulfonat. Nun wurden wieder an den 6 Punkten der Stoffprobe die Weißgrade bestimmt und die Differenzen der Weißgrade zwischen gewaschenem und angeschmutztem Gewebe gebildet. Der Durchschnittswert dieser 6 Differenzen erscheint in den folgenden Tabellen als Aufhellungsgrad.

Als Vergleichssubstanz wurde bei den Kombinationen ein Mersolat (E 30) mit herangezogen⁸⁾.

Ergebnisse: a) Sulfonate für sich:

Die beste Weißwaschwirkung in destilliertem Wasser hat das Monosulfonat-(1), etwas schlechter wäscht das Monosulfonat-(S). Sehr hoch liegen die Werte für das Disulfonat-(1,10) (Analogie zum Okta-

⁸⁾ Mersolat E 30 ist ein aus Mepasin durch 30proz. Sulfochlorierung und anschließende Verseifung hergestelltes Sulfonat vgl. F. ASINGER, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, Akademie-Verlag Berlin 1956, S. 461.

Tabelle 7
 Aufhellungsgrade

Sulfonate für sich		Mono-sulfonat-(S)		Mono-sulfonat-(1)		Disulfonat-(S)		Disulfonat-(1,10)	
		1 g/l	2 g/l	1 g/l	2 g/l	1 g/l	2 g/l	1 g/l	2 g/l
neutral	dest. Wasser	10,97	11,71	14,20	15,34	2,75	5,13	7,51	8,15
	Wass. 15° D.H.	7,43	14,42	2,65	9,80	1,15	2,03	4,40	4,50
sauer	dest. Wasser	12,30	13,20	15,10	15,00	2,72	3,25	8,70	12,65
	Wass. 15° D.H.	7,93	12,40	3,15	3,93	1,38	1,63	6,30	7,10
alkal.	dest. Wasser	6,67	8,68	16,60	16,10	3,44	4,30	5,58	7,10
	Wass. 15° D.H.	6,78	13,13	4,02	11,60	1,77	3,73	5,07	6,32
Kombinationen									
dest. Wasser 1 g/l		Monosulfonat-(S): Disulfonat-(S)							
M-(S)	M-(S):D-(S)	M-(S):D-(S)	M-(S):D-(S)	M-(S):D-(S)	M-(S):D-(S)	M-(S):D-(S)	M-(S):D-(S)	M-(S):D-(S)	D-(S)
10,97	80:20 8,88	60:40 7,17	40:60 4,02	20:80 3,17	20:80 3,17	20:80 3,17	20:80 3,17	20:80 3,17	2,75
dest. Wasser 1 g/l		E 30: Disulfonat-(S)							
E 30	E 30:D-(S)	E 30:D-(S)	E 30:D-(S)	E 30:D-(S)	E 30:D-(S)	E 30:D-(S)	E 30:D-(S)	E 30:D-(S)	D-(S)
19,30	80:20 16,00	60:40 15,66	40:60 14,67	20:80 11,53	20:80 11,53	20:80 11,53	20:80 11,53	20:80 11,53	2,75
dest. Wasser 1 g/l		Monosulfonat-(S): Disulfonat-(1,10)							
M-(S)	M-(S):D-(1,10)	M-(S):D-(1,10)	M-(S):D-(1,10)	M-(S):D-(1,10)	M-(S):D-(1,10)	M-(S):D-(1,10)	M-(S):D-(1,10)	M-(S):D-(1,10)	D-(1,10)
16,90	80:20 16,30	60:40 15,90	40:60 15,07	20:80 12,70	20:80 12,70	20:80 12,70	20:80 12,70	20:80 12,70	7,51
dest. Wasser 1 g/l		E 30: Disulfonat-(1,10)							
E 30	E 30:D-(1,10)	E 30:D-(1,10)	E 30:D-(1,10)	E 30:D-(1,10)	E 30:D-(1,10)	E 30:D-(1,10)	E 30:D-(1,10)	E 30:D-(1,10)	D-(1,10)
19,30	80:20 18,60	60:40 17,60	40:60 17,40	20:80 17,00	20:80 17,00	20:80 17,00	20:80 17,00	20:80 17,00	7,51

dekandisulfonat-(1,12)). Disulfonat-(S) ist praktisch unwirksam. Die Tetradekansulfonate waschen in neutralem, saurem und alkalischem Medium. Härtebildner setzen das Weißwaschvermögen herab. Das Weißwaschvermögen von Monosulfonat-(1) in hartem Wasser kann nicht genau bestimmt werden, da die Verbindung beim Waschen ausflockt.

b) Kombinationen:

Disulfonat-(S) bewirkt ein starkes Nachlassen des Weißwaschvermögens von Monosulfonat-(S) und E 30 bereits bei einem Disulfonatgehalt von 20%. Der Einfluß des Disulfonats-(1,10) auf das Weißwaschvermögen des Monosulfonats-(S) und des E 30 ist nicht so stark ausgeprägt, aber noch deutlich vorhanden. Da das Disulfonat-(1,10) ein recht gutes Waschvermögen hat, kann es keine so stark verschlechternde Wirkung ausüben wie das kaum waschende Disulfonat-(S).

2. Wollwaschvermögen (Entfettungsvermögen)

Die Messungen erfolgten ähnlich wie in der VI. Mitteilung³) beschrieben. Es wurde ein Streichgarn aus 80% Cellulose und 20% Wolle verwendet, das einen Gesamtfettgehalt von 2,607% (Mineralöl, Schmalz) hatte.

Gewaschen wurde wie bei der Weißwäsche (etwa 7 g Streichgarn). Dann wurden je 3 g (Analysenwaage) der gewaschenen und der ungewaschenen Probe im Soxhlet mit einem Petroläther-Methylen-Chlorid-Gemisch (1:1) 3 Stunden extrahiert. Der Extrakt wurde eingedampft und der Rückstand ausgewogen. Beim gewaschenen Garn erscheint der Restfettgehalt, beim ungewaschenen Garn der Gesamtfettgehalt. Der Quotient aus beiden mal 100 gibt den Restfettgehalt in % an, die Ergänzung der Prozentzahl zu 100 das Entfettungsvermögen in %. Die Ergebnisse erscheinen in Tab. 8, wieder wird E 30 bei den Kombinationen als Vergleichssubstanz mitgeführt.

Ergebnisse: a) Sulfonate für sich:

Monosulfonat-(1) ist in destilliertem Wasser am wirksamsten. Monosulfonat-(S) entfettet etwas schwächer, erstaunlich hoch liegen die Werte für Disulfonat-(1,10). Disulfonat-(S) hat eine wesentlich kleinere Wirksamkeit. Entfettung tritt in neutralem, saurem und alkalischem Medium ein und ist im alkalischen Medium im allgemeinen am stärksten.

b) Kombinationen:

Disulfonat-(S) hat einen ungünstigen Einfluß auf die Entfettungswirkung von Monosulfonat-(S) und E 30 erst in einer Konzentration von über 60%. Beim Disulfonat-(1,10) läßt sich kein Einfluß feststellen, da das Entfettungsvermögen der reinen Komponenten nahezu gleich ist. Im Gegensatz zu allen bisher durchgeführten Untersuchungen besteht offensichtlich für die entfettende Wirkung des Monosulfonats-(S) ein stimulierender Einfluß des Disulfonats-(S).

Tabelle 8
Entfettungsvermögen der Tetradekansulfonate in %

Sulfonate für sich in dest. Wasser	Entfettung in %					
	neutral		sauer		alkalisch	
	1 g/l	2 g/l	1 g/l	2 g/l	1 g/l	2 g/l
Monosulfonat-(S)	63,3	76,8	69,7	76,6	72,6	76,4
Monosulfonat-(1)	74,8	76,2	80,4	83,4	75,6	81,7
Disulfonat-(S)	44,6	59,6	27,7	36,2	59,7	65,9
Disulfonat-(1,10)	73,3	75,7	55,0	68,4	74,8	76,2
Sulfonate für sich in Wasser 15° D.H.						
Monosulfonat-(S)	69,7	85,1	57,2	79,7	72,0	83,2
Monosulfonat-(1)	42,2	84,7	48,5	66,7	61,7	85,3
Disulfonat-(S)	32,8	37,2	28,2	33,3	36,2	40,6
Disulfonat-(1,10)	56,9	61,7	59,7	62,5	58,1	58,9
Kombinationen						
in dest. Wasser 1 g/l					Entfettung in %	
Monosulfonat-(S) 100					66,3	
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(S) = 80:20					70,2	
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(S) = 60:40					71,6	
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(S) = 40:60					71,7	
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(S) = 20:80					59,4	
Disulfonat-(S) 100					44,6	
E 30 100					80,2	
E 30:Disulfonat-(S) = 80:20					85,4	
E 30:Disulfonat-(S) = 60:40					83,2	
E 30:Disulfonat-(S) = 40:60					79,7	
E 30:Disulfonat-(S) = 20:80					76,2	
Disulfonat-(S) 100					44,6	
Monosulfonat-(S) 100					66,3	
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(1,10) = 80:20					70,5	
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(1,10) = 60:40					66,3	
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(1,10) = 40:60					72,7	
Monosulfonat-(S):Disulfonat-(1,10) = 20:80					65,8	
Disulfonat-(1,10) 100					73,3	
E 30 100					80,2	
E 30:Disulfonat-(1,10) = 80:20					81,2	
E 30:Disulfonat-(1,10) = 60:40					84,6	
E 30:Disulfonat-(1,10) = 40:60					79,5	
E 30:Disulfonat-(1,10) = 20:80					70,6	
Disulfonat-(1,10) 100					73,3	

Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen

Allgemein konnte eine wesentlich stärkere Beeinflussung der oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften der Tetradekanmonosulfonate durch die Tetradekandisulfonate beobachtet werden, als bei den entsprechenden Untersuchungen an den Oktadekansulfonaten. Der erwartete starke Effekt trat aber nicht auf, was wiederum ein Beispiel für die komplizierten Verhältnisse in den Lösungen kapillaraktiver Verbindungen ist. Die Untersuchungen werden an anderen geeigneten Präparaten fortgesetzt.

Versuchsteil

Herstellung der Sulfonate

1. Tetradekanmonosulfonat-(S)

Das als Ausgangsmaterial verwendete n-Tetradekan wurde sowohl aus einer entsprechenden Fraktion aus dem Mepasin der FISCHER-TROPSCH-Synthese über das Harnstoffaddukt durch Rektifikation gewonnen als auch aus n-Heptylchlorid mit Hilfe der WURZZschen Reaktion hergestellt. Die physikalischen Konstanten des Tetradekans aus beiden Quellen stimmen völlig überein. Schmp. $5,5-6^{\circ}$ $n_D^{20} = 1,4295$, $d_{20} = 0,7625$.

Die Sulfochlorierung, die Trennung der Mono- von den Disulfochloriden, ihre Verseifung und Reinigung erfolgten genau wie beim Oktadekan³⁾.

Die Sulfochlorierung des Tetradekans wurde bis zu einem Gehalt an hydrolysierbarem Chlor von 12,55% (Gesamtchlor 14,95%, Kettenchlor daher 2,40%) ausgeführt.

Das so erhaltene Rohsulfochlorid wurde mit dem gleichen Volumen flüssigem Schwefeldioxyd und dem dreifachen Volumen Pentan bei -20° kräftig gerührt, wobei der Monosulfochloridanteil zum Großteil vom Pentan, die Di- und Polysulfochloride vom Schwefeldioxyd aufgenommen wurden. Dem Di- und Polysulfochloridanteil wurde nach dem Abdestillieren des Schwefeldioxyds das noch anhaftende Monosulfochlorid durch Ausschütteln mit dem 5fachen Volumen Pentan entzogen. Die Pentanextrakte wurden vereinigt und das Pentan abdestilliert. Aus dem so erhaltenen Rohmonosulfochlorid wurde der Anteil an noch vorhandenem Di- und Polysulfochlorid durch mehrfache Extraktion mit dem dreifachen Volumen Pentan und dem zweifachen Volumen flüssigen Schwefeldioxyds entzogen, bis der Wert für das hydrolysierbare Chlor im Schwefeldioxydextrakt mit dem des reinen Tetradekanmonosulfochlorids übereinstimmte.

Bei 6 nacheinander durchgeführten Extraktionen wurden folgende Werte für das hydrolysierbare Chlor erhalten:

14,4 13,05 11,9 11,7 11,6 11,6; Theorie: **11,93**.

Die vier letzten Extrakte wurden mit dem ursprünglichen Rohmonosulfochlorid vereinigt, die beiden ersten dem Rohdisulfochlorid zugefügt.

Das Monosulfochlorid, welches das gesamte Neutralöl enthielt, wies einen Chlorgehalt von 5,7% auf. Es wurde mit 5proz. wäßriger Natronlauge bei 80° verseift, dann die Sulfonatlösung mit dem gleichen Volumen Methanol versetzt und das Neutralöl mit Pentan erschöpfend ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Methanols wurde das Monosulfonat, um es von etwa noch vorhandenen Disulfonatresten zu trennen, mit Kochsalz ausgesalzen, völlig getrocknet und mit Isobutanol zur Befreiung von Kochsalz er-

schöpfend extrahiert. Man erhielt es in Form einer farblosen, glasigen, hygroskopischen Masse mit folgenden Analysenzahlen:

$C_{14}H_{29}SO_3Na$ (300,44)	C	H	O	S	Na
ber.	55,96	9,73	15,98	10,67	7,66;
gef.	55,97	9,62	16,09	10,52	8,08.

Das aus dem Pentanextrakt durch Abdampfen des Pentans anfallende Neutralöl enthielt 4,3% Chlor.

2. Tetradekanmonosulfonat-(1)⁹⁾

In 250 g n-Tetradecanol wurde bei 120° während 8 Stunden ein Strom trockenen Bromwasserstoffs (aus Brom + H₂ + Tonerde)¹⁰⁾ eingeleitet. Ausbeute 276 g, d. s. 85% d. Theorie, Sdp.₂ 148–150°.

$C_{14}H_{29}Br$ (277,3).	Brom
ber.	28,8
gef.	28,6.

276 g (1 Mol) n-Tetradecylbromid, 145 g Natriumsulfit (1,15 Mole) und 750 cm³ Wasser wurden 9 Stunden im Schaukelautoklaven auf 180–200° erhitzt. Das schwerlösliche Rohsulfonat wurde filtriert, mit H₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet, Ausbeute an Rohsulfonat 420 g.

Nach Extraktion mit Pentan zur Entfernung der organischen Verunreinigungen wurde mit Äthanol ausgekocht; das Sulfonat löst sich in heißem Äthanol und kristallisiert beim Erkalten in silberglänzenden Schuppen.

$C_{14}H_{29}SO_3Na$ (300,44)	C	H	O	S	Na
ber.	55,96	9,73	15,98	10,67	7,66
gef.	55,99	9,71	15,44	10,58	7,60.

3. Tetradekandisulfonat-(S)

Der durch Extraktion erhaltene Di- und Polysulfochloridanteil aus der Sulfochlorierung von n-Tetradecan enthält noch beträchtliche Mengen Monosulfochlorid. Die Trennung erfolgte auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten in Pentan. Monosulfochloride sind leicht löslich, Disulfochloride schwer löslich und Polysulfochloride unlöslich. Tab. 9 gibt über den Verlauf der Pentanextraktion Aufschluß.

Die Extrakte 6–9 können als reines Disulfochlorid angesehen werden. Sie wurden durch Erhitzen mit dem 25fachen Volumen Methanol am Rückfluß in die freie Disulfonsäure übergeführt¹¹⁾. Das Chlor entweicht dabei als Methylchlorid, ein kleiner Teil bleibt als Chlorwasserstoff im Methanol gelöst. Das Methanol wurde deshalb unter vermindertem Druck abdestilliert. Die Disulfosäure wurde in Methanol gelöst und mit methano-

⁹⁾ R. H. REED u. H. V. TARTAR, J. Amer. chem. Soc. **57**, 571 (1935); **58**, 322 (1936).

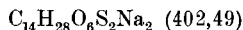
¹⁰⁾ E. E. REID u. Mitarb., Org. Syntheses **15**, 24, 35 (N.Y. 1935).

¹¹⁾ DRP. 742927 (1943) IG-Farben-Industrie-A.G., Erf. K. SMEYKAL u. E. BÖCK.

Tabelle 9
Pentanextraktion des Disulfochloridanteils

Produkt	Extraktions- temp. (°C)	n-faches Vol. Pentan	g Extrakt	hydrol. Cl ₂
Ausgangsprodukt			374	17,2
1. Pentanextrakt	—30	5	52	12,9
2. Pentanextrakt	—30	10	30	13,2
3. Pentanextrakt	—30	10	30	14,4
4. Pentanextrakt	—30	10	22	15,9
5. Pentanextrakt	0	15	42	17,6
6. Pentanextrakt	0	15	30	18,1
7. Pentanextrakt	0	15	24	17,85
8. Pentanextrakt	—20	25	16	17,8
9. Pentanextrakt	—20	25	5	18,1
reines Tetradekan- disulfochlorid				17,92
10. Pentanextrakt	0	30	9	19,4
11. Pentanextrakt	0	30	5	18,9
12. Pentanextrakt	25	30	4	19,1
13. Pentanextrakt	25	40	7	19,0
14. Pentanextrakt	25	40	9	19,8
15. Pentanextrakt	25	40	9	19,6
Rückstand			52	19,85

lischer Natronlauge neutralisiert. Die Lösung wurde eingengt und im Vakuumtrockenschrank getrocknet; Ausbeute 72 g eines schwach gelblichen, hygroskopischen Pulvers:

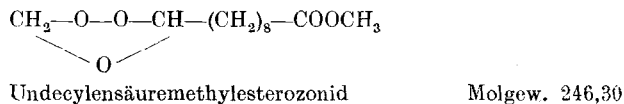
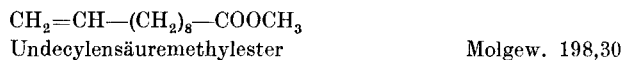


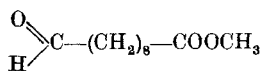
	C	H	O	S	Na
ber.	41,77	7,01	23,85	15,92	11,44
gef.	40,77	6,93	23,97	14,96	11,59.

Die Disulfonate haben bereits stark anorganischen Charakter, ihre quantitative Verbrennung ist daher recht schwierig. Wahrscheinlich ist dies der Grund für die zu niedrig gefundenen Kohlenstoff- und Schwefelwerte.

4. Tetradekandisulfonat-(1,10)

Als Ausgangsprodukt diente Undecylensäure, die folgenden Reaktionen unterworfen wurde:





10-Oxodekensäuremethylester Molgew. 200,28

$\text{C}_4\text{H}_9 - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{COOCH}_3$
10-Hydroxytetradekensäuremethylester Molgew. 258,40

$\text{C}_4\text{H}_9 - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_2\text{OH}$
Tetradekandiol-(1,10) Molgew. 230,39

$\text{C}_4\text{H}_9 - \text{CHBr} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_2\text{Br}$
Tetradekandibromid-(1,10) Molgew. 356,21

$\text{C}_4\text{H}_9 - \text{CHSH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_2\text{SH}$
Tetradekandimercaptan-(1,10) Molgew. 262,52

$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$
|
 SO_3N
Tetradekandisulfosäure-(1,10) Molgew. 358,52

$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{Na}$
|
 SO_3Na
Tetradekandisulfonat-(1,10) Molgew. 402,49.

a) Undecylensäuremethylester¹²⁾

928 g (5 Mole) Undecylensäure, 480 cm³ Methanol, 150 cm³ Methylenchlorid und 15 cm³ konz. H₂SO₄ wurden 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abtrennung der Schwefelsäure wurde über eine kleine Kolonne rektifiziert. Sdp₁₀ 123–125°, Ausbeute 984 g, d. s. 85% d. Th., farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit.

C₁₂H₂₂O₂ (198,30)

	Bromzahl	Säurezahl	Esterzahl
ber.	80,8	0,0	282,0
gef.	81,9	2,78	275,1.

b) 10-Oxodekensäuremethylester¹³⁾

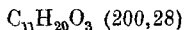
199 g (1 Mol) Undecylensäuremethylester, gelöst in 600 cm³ Eisessig, wurden bei 10–12° ozonisiert (4 g Ozon/Stunde) bis eine Kaliumjodidlösung, die an das Ozonisierungsgefäß angeschlossen war, freies Jod ausschied (Dauer etwa 12 Stunden).

Die Lösung des Ozonids wurde hierauf mit 800 cm³ Äther verdünnt, mit 21 cm³ Wasser versetzt und portionsweise mit insgesamt 200 g Zinkstaub reaktiv gespalten.

Nach dem Abfiltrieren vom Zinkacetatschlamm wurden der Äther und die Essigsäure abdestilliert und der Oxodekensäureester durch Destillation isoliert; Sdp₂ 120 bis 126°. Aus 1220 g Undecylensäuremethylester wurden insgesamt 738 g 10-Oxodekensäuremethylester erhalten, d. s. 61% d. Th.

¹²⁾ R. O. CLINTON u. S. C. LASKOWSKI, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3135 (1948).

¹³⁾ C. R. NOLLER u. R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **48**, 1074 (1926).

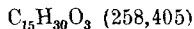


	Carnoyl- zahl	Säure- zahl	Ester- zahl
ber.	279,5	0,0	279,5
gef.	274,0	3,9	271,5.

c) 10-Hydroxytetradekansäuremethylester

Dieses bisher unbekannte Präparat wurde folgendermaßen hergestellt:

247 g (1,8 Mole) n-Butylbromid, gelöst in 540 cm³ Äther wurden zu 49 g (2 Gramm-
atome) Magnesium, die mit 140 cm³ Äther überschichtet waren, gegeben. Diese GRIGNARD-
Lösung wurde bei -38° im Laufe von 2 Stunden in 365 g (1,8 Mole) 10-Oxodekansäure-
methylester, gelöst in 360 cm³ Äther, unter Rühren getropft. Anschließend wurde bei
Zimmertemperatur unter Rühren mit Ammoniumchloridlösung zersetzt. Nach dem
Abdampfen des Äthers hinterblieben 365 g einer farblosen viskosen Flüssigkeit, die bei
1,5 Torr bei 157–160° überging. Das Destillat erstarrte zu einer farblosen kristallinen
Masse, die aus Methanol umkristallisiert wurde und bei 32,5–33° schmolz. Ausbeute
187 g, d. s. 40,5% d. Th.



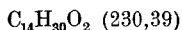
	C	H	O
ber.	69,65	11,70	18,60
gef.	69,31	11,49	19,00.

d) Tetradekandiol-(1,10)

Die Hydrierung der Estergruppe zur primären Alkoholgruppe wurde nach ADKINS¹⁴⁾
mit einem Bariumkupferchromitkatalysator ausgeführt, der nach einer Vorschrift von
LAZIER und ARNOLD¹⁵⁾ hergestellt wurde.

185 g 10-Hydroxytetradekansäuremethylester und 18,5 g Kontakt wurden in einem
V₂A-Schüttelautoklaven bei Raumtemperatur unter 100 atm Wasserstoffdruck gesetzt
und auf 255° erhitzt. Der endgültige Druck wurde hernach auf 220 atm eingestellt.
Im Verlaufe von 4 Stunden sank der Druck auf 190 atm und blieb dann konstant. Das
Reaktionsprodukt wurde in 250 cm³ Methanol aufgenommen und der Kontakt mit 250 cm³
heißem Methanol gewaschen.

Die methanolische Lösung wurde zur Verseifung von nicht umgesetztem Ester nach
Zusatz von Alkali mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht und hierauf in das 30fache
Volumen einer 2proz. wäßrigen Calciumchloridlösung gegeben, wobei das Calciumsalz
der 10-Hydroxytetradekansäure und das Tetradekandiol-(1,10) ausfielen. Nach dem
Trocknen wurde das Diol in Essigester in der Hitze gelöst. Beim Erkalten kristallisierte
es in farblosen Schuppen vom Schmp. 57,5–58° aus. Ausbeute 118 g, d. s. 72% d. Th.

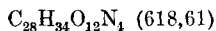


	C	H	O	OH-Zahl
ber.	72,98	13,13	13,88	486
gef.	72,71	13,21	13,50	486.

¹⁴⁾ H. ADKINS u. R. CONNOR, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1091 (1931); F. FOLKER u.
H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1145 (1932).

¹⁵⁾ W. A. LAZIER u. H. R. ARNOLD, Org. Syntheses **19**, 31 (N.Y. 1939).

Das 3,5-Dinitrobenzoat, hergestellt durch Umsetzung von 2 g Diol in 30 ml Chloroform und 30 cm³ Pyridin mit 5 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, wurde mit 56% Ausbeute erhalten; farblose Blättchen aus Toluol-Methanol (1:2), Schmp. 87–88°.

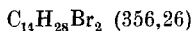


	C	H	N
ber.	54,36	5,54	9,06
gef.	54,23	5,29	8,94.

e) Tetradekandibromid-(1,10)

145 g Tetradekandiol wurden bei 120° mit trockenem Bromwasserstoffgas (hergestellt aus Br₂ + H₂ + Tonerde)¹⁰⁾ 8 Stunden begast. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen und bei 50–60° im Vakuum getrocknet. Ausbeute 187 g, d. s. 84% d. Th.

Auf eine Destillation wurde wegen der Gefahr der Dehydrobromierung verzichtet.

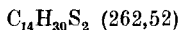


	Brom
ber.	44,9
gef.	42,0.

f) Tetradekandithiol-(1,10)¹⁶⁾

187 g Tetradekandibromid-(1,10) (0,52 Mole) wurden in einem V₂A-Autoklaven mit 120 g Natriumhydrogensulfid (2,15 Mole), gelöst in 900 cm³ absolutem Äthanol, bei 130° geschüttelt.

Der Alkohol wurde hierauf abdestilliert, der Rückstand in Pentan aufgenommen und mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Pentans wurden 97 g eines hellgelben Öles erhalten, d. s. 71% d. Th.

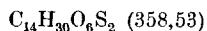


	S
ber.	24,3
gef.	21,3.

Der niedrige Schwefelgehalt ist darauf zurückzuführen, daß bereits ein Dibromid mit geringerem Bromgehalt zum Einsatz kam und ferner darauf, daß bei der Umsetzung mit Natriumhydrogensulfid Dehydrobromierung vor sich gegangen ist.

g) Tetradekandisulfonat-(1,10)

97 g Dimercaptan wurden in 1 l Chloroform gelöst und bei 0–5° mit ozonisiertem Sauerstoff (etwa 4 g O₃ pro Stunde) so lange begast, bis eine nachgeschaltete Kaliumjodidlösung Jod abschied. Nach dem Abdampfen des Chloroforms im Vakuum verblieb ein Rückstand von 131 g eines rotbraunen klaren Öles.



ber.	Säurezahl	312
gef.		357.

¹⁶⁾ Vgl. VI. Mitteilung, J. prakt. Chem. (4) 2, 226 (1955).

Diese Disulfonsäure, deren Säurezahl infolge Anwesenheit carboxylgruppenhaltiger niedermolekularer Spaltprodukte etwas höher lag als nach der Theorie zu erwarten war, wurde in Methanol gelöst, mit Natronlauge neutralisiert und mit Pentan zur Entfernung von Neutralöl ausgeschüttelt.

Nach dem Eindampfen und Trocknen erhielt man 141 g Rückstand, welcher mit Isobutanol extrahiert wurde. In Lösung gingen dabei Monosulfonat und fettsaure Salze.

Man erhielt schließlich 54 g eines weißen stark hygroskopischen Pulvers, das frei von Chlorid- und Sulfationen war.



	C	H	O	S	Na
ber.	41,77	7,01	23,85	15,92	11,44
gef.	40,80	6,80	23,76	15,30	11,40.

Der Chemotechnikerin Fräulein MARTHA FREESE danken wir bestens für die Ausführung der waschtechnischen Ausprüfungen.

Halle, Institut für organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und Organische Abteilung der Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juli 1958.