

# Die Einführung von Sulfo-Gruppen in Alkane mittels Schwefeldioxyd und Sauerstoff (Sulfoxydation)\*

Von Prof. Dr. phil. L. ORTHNER, Frankfurt/Main, Farbwerke Höchst

Zur „Sulfoxydation“ organischer Verbindungen – insbes. von Paraffinen – wurden das „Licht-Wasser-Verfahren“ und das „Essigsäureanhydrid-Verfahren“ zu technisch brauchbaren, kontinuierlichen Arbeitsmethoden entwickelt. Ihr Reaktionsablauf konnte aufgeklärt werden.

Im nachfolgenden sei ein Überblick gegeben über die Ende 1940 im Werk Höchst der früheren I.G.-Farbenindustrie A.G. von Dr. Carl Platz aufgedeckte Reaktion von Schwefeldioxyd und Sauerstoff mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen<sup>1)</sup>, die wir Sulfoxydation genannt haben. Im Hinblick auf das große technische Interesse wurde in einer Gemeinschaftsarbeit einer Reihe von Laboratoriums- und Betriebschemikern, sowie Ingenieuren der Werke Höchst und Leuna die Reaktion studiert, aufgeklärt und zu einem technischen Verfahren gestaltet (1941–1945). Besonders erwähnt seien Doz. Dr. Graf, Dr. Gruschke und Dr. Schimmelschmidt. Doz. Dr. Graf klärte weitgehend den Reaktionsmechanismus auf, die beiden letztgenannten Herren hatten erhebliche Verdienste an der Verfahrensgestaltung. Ausführlichere Veröffentlichungen an anderen Stellen folgen. Die gewonnenen Erkenntnisse ergaben sich aus einer wechselseitigen Auswertung empirischer Beobachtungen, systematischer Modellversuche und reaktionskinetischer Studien. Mancher Um- und Irrweg mußte beschritten werden, um das Reaktionsgeschehen als Unterlage für die technische Bearbeitung in großen Zügen klarzustellen.

## Die Startreaktion

Läßt man auf reines Cyclohexan, an diesem Kohlenwasserstoff mit 6 gleichen Methylen-Gruppen wurde die Reaktion aufgefunden und studiert, Schwefeldioxyd und Sauerstoff in etwa molarem Verhältnis bei Einstrahlung von photoaktivem Licht –, wir verwandten Hanauer Quarzbrenner (wirksame Linie 3660 Å) – bei 20°–30° einwirken, so entsteht in exothermer Reaktion (Kühlung) eine ölige Abscheidung, die dauernd zunimmt. Auch nach Abstellen der Lichtquelle geht die einmal im Gang befindliche Reaktion unbegrenzt weiter, wenn man das ausgeschiedene Reaktionsprodukt fortlaufend entfernt und frisches Cyclohexan zuführt. Bei der wäbrig-alkalischen Aufarbeitung des ausgeschiedenen „Öles“ findet man Schwefelsäure und Cyclohexan-sulfosäure, die über das Sulfochlorid als Anilid identifiziert wurde und deren Bildung nach der allgemeinen Bruttogleichung 1 formuliert werden kann (R = Alkyl).



Den durch die Belichtung hervorgerufenen Reaktionsstart erzielt man auch im Dunkeln durch eine anfängliche Begasung mit ozonisiertem Sauerstoff und Schwefeldioxyd an Stelle von Sauerstoff und Schwefeldioxyd<sup>2)</sup> oder die Zugabe von wenig Peressigsäure vor der normalen Begasung<sup>3)</sup>. In diesen beiden Fällen läuft die Reaktion nach ihrem Ingangkommen bei Weiterbegasung mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff ohne die den Reaktionsstart auslösenden Maßnahmen weiter. Auch durch anfängliche Begasung des Kohlenwasserstoffs mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff bei einer Temperatur von ca. 80° (Wärme Stoß) läßt sich die Reaktion einleiten und verläuft dann normal weiter<sup>4)</sup>. Diese Tatsachen ließen die begründete Vermutung zu, daß im Reaktionsgeschehen eine Perverbindung eine entscheidende Rolle spielen müsse. Sowohl im ausgeschiedenen „Öl“ als auch in der Cyclohexan-Schicht wurde eine Perverbindung festgestellt und durch quantitative Reaktionen als Cyclohexan-persulfosäure als erstes faßbares Zwischenprodukt nachgewiesen.



Dies geht daraus hervor, daß Cyclohexan, dem man eine geringe Menge einer Lösung dieser Persulfosäure zusetzt, beim Begasen mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff im Dunkeln sulfoxydiert wird. Die Bildung der Persulfosäure erfolgt nach der Bruttogleichung 2.

\* Vortrag anlässlich der Tagung der GDCh in München am 23. Sept. 1949, vgl. diese Ztschr. 61, 450 [1949].

<sup>1)</sup> DRP. 735 096 vom 10. 12. 1940 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erfinder: Carl Platz u. Kurt Schimmelschmidt).

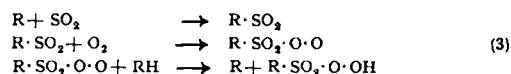
<sup>2)</sup> DRP.-Anm. J 69 611 vom 15. 5. 1941 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erfinder: Ludwig Orthner, Hermann Wagner u. Hans Gruschke).

<sup>3)</sup> DRP.-Anm. J 69 375 vom 10. 4. 1941 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erfinder: L. Orthner u. K. Schimmelschmidt).

<sup>4)</sup> DRP.-Anm. J 74 599 vom 18. 3. 1943 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erfinder: Roderich Graf).

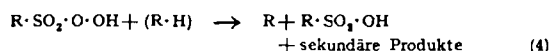
## Der Reaktionsablauf

Die Cyclohexan-persulfosäure zersetzt sich nun in uns genau bekannten komplizierten sekundären Reaktionen, worüber anderen Orts noch berichtet werden wird, und verschwindet damit aus dem Reaktionsgeschehen. Da man aber auch bei einer zeitlich lang ausgedehnten Sulfoxydation von Cyclohexan immer wieder die Persulfosäure findet, muß zwangsläufig der Schluß gezogen werden, daß ihre stetige Neubildung in der Reaktion erfolgt, was verständlich wird, wenn man die Sulfoxydation nach einem Radikalkettenmechanismus 3 formuliert.



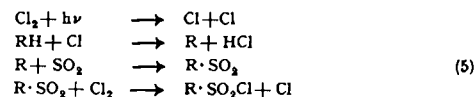
Ein vorhandenes Alkylradikal R reagiert mit Schwefeldioxyd unter Bildung eines Alkansulfonyl-Radikals  $R \cdot SO_2$ , das dann seinerseits mit Sauerstoff unter Bildung eines Alkansulfoperoxy-Radikals  $R \cdot SO_2 \cdot O \cdot O$  sich umsetzt. Schließlich reagiert dieses Radikal mit dem Kohlenwasserstoff unter Bildung der Alkanpersulfosäure und Neubildung eines Alkyl-Radikals R, das immer wieder eine neue Reaktionskette auslösen kann, bis es dann zum Kettenabbruch durch Nebenreaktionen kommt. Das die erste Kette auslösende Radikal wird aus dem Kohlenwasserstoff durch die Maßnahmen des Kettenstarts (Licht, Ozon oder Persäure) gebildet, worüber man ja heute begründete Vorstellungen hat. Auch die Ingangbringung der Sulfoxydation durch längeres Erhitzen auf ca. 80° kann man verstehen, da man hier unter den Bedingungen der Paraffinoxidation arbeitet, die bekanntlich über Persäuren verläuft.

Außerordentlich wichtig erscheint die Tatsache, daß die durch die Radikalkette nach Schema 3 gebildete Alkanpersulfosäure ihrerseits nun ebenfalls der Ausgangspunkt für die Bildung von Kohlenwasserstoff-Radikalen nach dem Schema 4 sein kann, wobei sie in Alkansulfosäure übergeht; außerdem entstehen noch sekundäre Produkte aus dem Kohlenwasserstoff.



Gerade dadurch, daß ein Glied eines Radikalkettenmechanismus seinerseits – sozusagen in Seitenketten – wieder neue Radikalkettenmechanismen starten kann, ist es nun verständlich, daß die Sulfoxydation des Cyclohexans auch ohne die fortlaufende Einwirkung der oben beschriebenen Maßnahmen des Kettenstarts praktisch unbegrenzte Zeit durchgeführt werden kann, da sich die störenden Auswirkungen von Kettenabbrüchen nicht bemerkbar machen können.

Ein Vergleich mit dem Mechanismus der Radikalkettenreaktion der Sulfochlorierung von Alkanen durch die gleichzeitige Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor unter Einstrahlung von photoaktivem Licht<sup>5)</sup> nach dem Schema 5



zeigt die weitgehende Analogie der beiden Reaktionen. In beiden Fällen tritt ein Kohlenwasserstoff-Radikal mit Schwefeldioxyd zum Alkansulfonyl-Radikal  $R \cdot SO_2$  zusammen, das dann bei der Sulfochlorierung mit Chlor zum Alkansulfochlorid unter Bildung eines Chlor-Radikals weiterreagiert. Bei der Sulfoxydation tritt durch Reaktion des Alkansulfonyl-Radikals mit Sauerstoff als weiteres Glied der Kette das Alkansulfoperoxy-Radikal  $R \cdot SO_2 \cdot O \cdot O$  hinzu, das dann mit weiterem Kohlenwasserstoff sich zur Alkansulfopersäure unter Bildung eines Radikals R stabilisiert.

<sup>5)</sup> Am. P. 2 046 090 von C. F. Reed, E. P. 5 11 614 der I.G.-Farbenindustrie A.G., (Leuna-Werke). Näheres s. a. F. Asinger, W. Schmidt u. F. Ebender, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 34, 42, 344 [1942].

Alkansulfochlorid und Alkansulfo-persäure sind die Abschlußglieder der Reaktionskette. Das weitere chemische Geschehen bei der Sulfoxydation wird durch Folgereaktion der Alkansulfo-persäure bestimmt.

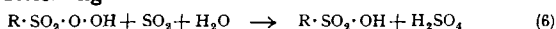
### Sulfoxydation verschiedener Substanzen

Der Sulfoxydation wurden außer Cyclohexan auch andere aliphatische gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe unterworfen. Die Sulfoxydation der gasförmigen Kohlenwasserstoffe führt man am besten in Tetrachlorkohlenstoff durch gemeinsames Einleiten von Kohlenwasserstoff, Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch. Es zeigte sich, daß die niederen Glieder schlecht reagieren, bei Propan und Butan kommt man zu merklichen Umsätzen, während zwischen 6 und 8 Kohlenstoffatomen der Umsatz erheblich ist. Verzweigung der Kohlenstoffkette setzt die Reaktionsgeschwindigkeit merklich herab; Olefine und Aromaten stören die Reaktion außerordentlich stark. Die Licht-Sulfoxydation läßt sich auch bei Derivaten von Alkanen durchführen (Chloralkane<sup>6)</sup>, Alkohole, Äther und Ester<sup>7)</sup>, Carbonsäuren, Carbonsäurechloride, Carbonsäureanhydride, Carbonsäureamide, Nitrile<sup>8)</sup>).

Bei der Übertragung der Sulfoxydation auf längerkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>) unter Zugrundelegung der beim Cyclohexan gesammelten Erfahrungen mußte man leider feststellen, daß die Reaktion nicht richtig in Gang kam und daß bald auftretende Ausscheidungen unter starker Verfärbung sich zersetzen, so daß das Licht nicht mehr zur Einwirkung kommen konnte. Auch mit den anderen Maßnahmen des Kettenstarts kam man nicht viel weiter, da andere Störungen auftraten. Der Vorstoß in das Gebiet der langkettigen, wegen ihrer kapillaraktiven Wirkung zum Einsatz als Waschrohstoffe geeigneten und damit außerordentlich stark interessierenden Sulfosäuren gelang erst dadurch, daß man sie nach ihrer Bildung durch Extraktion mit Wasser fortlaufend dem Reaktionsmedium entzog, wobei allerdings dauernde Bestrahlung<sup>9)</sup> oder im Dunkelversuch die dauernde Zufuhr von ozonisiertem Sauerstoff<sup>10)</sup> nötig war. Bei dieser Arbeitsweise in Gegenwart von Wasser, bildet sich neben 1 Mol Sulfosäure außerdem 1 Mol Schwefelsäure.

### Das „Licht-Wasser-Verfahren“

Einen genauen Einblick in das Reaktionsgeschehen unter den oben geschilderten Bedingungen gewährte wieder der Modellversuch am Cyclohexan. Es wurde festgestellt, daß eine Lösung von Cyclohexan-persulfosäure in Cyclohexan, deren Auftreten als Primärprodukt der Sulfoxydation nach Gleichung 2 festgestellt war, sich bei Gegenwart von Wasser augenblicklich mit Schwefeldioxyd unter Reduktion zur Cyclohexansulfosäure und Bildung von Schwefelsäure ausschließlich umsetzt nach der Gleichung



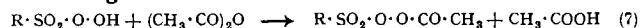
wobei sich auf 1 Mol Sulfosäure 1 Mol Schwefelsäure bildet. Führt man nun die Sulfoxydation von Cyclohexan bei Gegenwart von Wasser durch, so zeigt sich ebenfalls, daß man die Umsetzung nur durchführen kann, wenn man dauernd bestrahlt oder im Dunkelversuch ozonisierten Sauerstoff zuführt, was nun verständlich ist, da die gebildete Persulfosäure augenblicklich durch ihre Abreaktion nach Gleichung 6 verschwindet und Kettenstartradikale nach dem Schema 4, wie dies bei Umsetzungen ohne Wasser der Fall ist, nicht mehr gebildet werden können. Zur Aufrechterhaltung der Reaktion nach Gleichung 3 müssen daher durch Belichtung oder Ozonisierung Radikale erzeugt werden, welche die durch Kettenabbruch verschwundenen ersetzen.

Dieses sog. „Licht-Wasser-Verfahren“ gestattet nun die Sulfoxydation von höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, insbes. des Hydrierungsproduktes einer unter der Bezeichnung „Kogasin II“ für Waschrohstoffsynthesen in großer

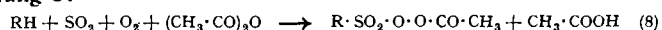
Menge zur Verfügung stehenden von 230°–320° siedenden Fraktion der Kohlenwasserstoff-Synthese nach Fischer-Tropsch, einem Gemisch von wenig verzweigten Aliphaten mit 10–12 Kohlenstoffatomen. Das durch Hochdruckhydrierung praktisch vollkommen von den Olefinen befreite Produkt wurde als „Mepasin“ bezeichnet. Technisch einwandfrei durchführbar erhält man aus Mepasin in glatter Reaktion die Monosulfosäuren (die Verteilung der Sulfo-Gruppen über die Kette erfolgt statistisch), wobei durch deren fortlaufende Extraktion mit Wasser aus dem Umsetzungsaggregat die Bildung der waschtechnisch weniger wertvollen Disulfosäuren vermieden wird. Eine überschlägige Rechnung auf Grund der Ergebnisse von vielen Versuchen im technischen Maßstab zeigt, daß bei der Sulfoxydation von Mepasin nach dem „Licht-Wasser-Verfahren“ eine Gliederzahl der Reaktionskette von 7–8 angenommen werden kann, bevor es zum Kettenabbruch kommt.

### Das „Essigsäureanhydrid-Verfahren“

Wenngleich es für den modernen chemischen Apparatebau kein Problem ist, photochemische Reaktionen großtechnisch zu gestalten, da UV-Lampen mit hohen Leistungsaufnahmen zur Verfügung stehen und auch die Glasindustrie genügend durchlässiges Material in den benötigten Größen liefert, war es während der Material- und Lieferschwierigkeiten im Krieg doch wünschenswert, ein Verfahren für die Sulfoxydation höhermolekularer aliphatischer Kohlenwasserstoffe zur Verfügung zu haben, das ohne Belichtung auskommt, da hiermit eine einfachere apparative Gestaltung möglich war. Ein solches Verfahren wurde gefunden durch die empirische Beobachtung bei Versuchen, den Schwefelsäure-Anteil bei der Sulfoxydation von Mepasin durch Zugabe von wasserbindenden Stoffen zu erniedrigen. Es zeigte sich nämlich, daß die Licht-Sulfoxydation dieses Kohlenwasserstoffgemisches bei Zusatz von Essigsäureanhydrid glatter verläuft und auch ohne weitere Belichtung bis zu einem gewissen Ausmaß weitergeht<sup>11)</sup>. Die Aufklärung der Reaktion und die Erarbeitung der notwendigen Unterlagen für ihre technische Gestaltung brachte wiederum das Studium am Cyclohexan. Eine Lösung von Cyclohexan-persulfosäure in Cyclohexan reagiert mit Essigsäureanhydrid quantitativ unter Bildung des isolierbaren relativ stabilen gemischten Cyclohexan-persulfo-acetanhydrids nach Gleichung 7:

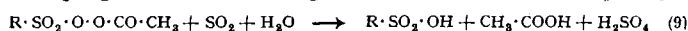


Begast man unter Belichtung Cyclohexan mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff und gibt nach dem Anspringen der Reaktion unter Abschalten der Lichtquelle Essigsäureanhydrid zu, so erhält man als Hauptprodukt das gemischte Anhydrid nach Gleichung 8:



d. h., die gebildete Persulfosäure wird vom Essigsäureanhydrid unter Bildung des stabileren gemischten Anhydrids abgefangen. (Bei der Reaktion nach Gleichung 8 wird die Radikalkette entweder durch die in diesem Falle kurzlebige Persulfosäure nach Schema 4 oder durch das gemischte Anhydrid nach Schema 10 weitergeführt).

Im Gegensatz zur freien Cyclohexan-persulfosäure, die bei Gegenwart von Wasser nach Gleichung 6 mit Schwefeldioxyd augenblicklich zu Cyclohexansulfosäure und Schwefelsäure umgesetzt wird, zeigt das gemischte Anhydrid unter den gleichen Bedingungen nicht ein analoges Verhalten, das nach Gleichung 9



zu einer sofortigen Reduktion und damit Ausschaltung dieser Substanz aus dem Reaktionsgeschehen hätte führen müssen. Überraschenderweise bildet sich bei der Begasung von Cyclohexan in Gegenwart von Wasser mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff im Dunkeln, also unter Bedingungen, wo sonst keine Reaktion eintritt, in Anwesenheit des gemischten Anhydrids Cyclohexansulfosäure und Schwefelsäure im äquimolaren Gemisch, wobei auf 1 Mol zugesetztes gemischtes Anhydrid je nach den Reaktionsbedingungen 20–30 Mole Sulfosäure entstehen<sup>12)</sup>.

<sup>11)</sup> DRP.-Anm. J 72002 vom 9. 4. 1942 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erfinder: R. Graf u. H. Gruschke).

<sup>12)</sup> DRP.-Anm. J 74645 vom 23. 3. 1943 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. Erfinder: R. Graf).

<sup>6)</sup> DRP.-Anm. J 69748 vom 31. 5. 1941 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erfinder: G. Cramer u. K. Schimmelschmidt).

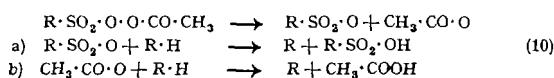
<sup>7)</sup> DRP.-Anm. J 69751 vom 3. 6. 1941 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erfinder: G. Cramer u. K. Schimmelschmidt).

<sup>8)</sup> DRP.-Anm. J 69752 vom 3. 6. 1941 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erfinder: G. Cramer u. K. Schimmelschmidt).

<sup>9)</sup> DRP.-Anm. J 68893 vom 14. 2. 1941 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erfinder: K. Schimmelschmidt, G. Cramer u. R. Graf u. DRP.-Anm. J 74068 vom 13. 1. 1943 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erfinder: K. Schimmelschmidt).

<sup>10)</sup> DRP.-Anm. J 69611 vom 15. 5. 1941 der I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erfinder: L. Orthner, H. Wagner + u. H. Gruschke).

Dieser verblüffende Reaktionsablauf kann nur verstanden werden, wenn das gemischte Anhydrid ebenfalls als Auslöser für einen Kettenstart unter Bildung eines Kohlenwasserstoff-Radikals wirkt, etwa nach dem Schema 10, in dem die beiden Reaktionsmöglichkeiten des gemischten Anhydrids berücksichtigt sind.



Nach Bildung des Kohlenwasserstoff-Radikals mündet dann die Reaktion unter den oben beschriebenen Bedingungen in das Reaktionsschema der Persulfosäure-Bildung nach Gleichung 3 und ihre Weiterreaktion nach Gleichung 6 ein. Das gemischte Anhydrid liefert immer wieder das Startradikal für die Kettenreaktion nach 3 nach.

Bezüglich des Verhaltens der verschiedenen Alkane bei der lichtlosen Sulfoxydation in Gegenwart von Essigsäureanhydrid gilt das bei der Licht-Sulfoxydation bereits Gesagte. Nach dem Essigsäureanhydrid-Verfahren kann man auch Derivate von Alkanen sulfoxydieren: Chloralkane<sup>13)</sup>, Äther, Ketone, Carbonsäuren, Carbonsäureester, Carbonsäureanhydride, Carbonsäurechloride und Nitrile<sup>14)</sup>.

Im Falle der langkettigen Kohlenwasserstoffe, deren Sulfoxydation im Dunkeln wegen Instabilität der Persulfosäure und damit vorzeitigem Kettenabbruch nicht möglich ist, bewirkt nun der Zusatz von Essigsäureanhydrid ein Abfangen der instabilen Persulfosäuren in der stabileren Form des gemischten Anhydrids. Aber auch hier kommt man nur zum Ziel, wenn man die gebildete Sulfosäure mit Wasser dem Reaktionsmedium fortlaufend entzieht. Man arbeitet zweckmäßig so, daß man die Reaktion in zwei Phasen zerlegt und bei niedriger Temperatur aus Mepasin durch Begasung mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff im Dunkeln nach vorhergehendem Reaktionsanstoß bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid das gemischte Anhydrid erzeugt, um dann in einem zweiten Reaktionsgefäß bei etwas höherer Temperatur das Gemisch dieses Produktes mit Mepasin unter weiterer Begasung bei Gegenwart von Wasser ausreagieren zu lassen (Essigsäureanhydrid-Verfahren<sup>15)</sup>).

### Die technische Durchführung

Die beiden für die Sulfoxydation von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen aufgefundenen und laboratoriumsmäßig entwickelten Verfahren wurden in verschiedenen Varianten kontinuierlich gestaltet und in größeren Versuchsanlagen, denen die

<sup>13)</sup> DRP.-Anm. J 74728 vom 30. 3. 1943 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erfinder: E. Fischer).

<sup>14)</sup> DRP.-Anm. J 75138 vom 25. 5. 1943 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erfinder: E. Fischer).

<sup>15)</sup> DRP.-Anm. J 73773 vom 4. 12. 1942 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erfinder: H. Gruschke) u. DRP.-Anm. J 74477 vom 2. 3. 1943 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erf.: R. Graf u. H. Gruschke).

wirtschaftlichsten Verfahren zugrunde lagen, und die anhand von Skizzen beschrieben werden sollen, gefahren. Zu einer fabrikatorischen Auswertung der Verfahren ist es in Deutschland wegen der Schwierigkeiten, die der weitere Kriegsverlauf mit sich brachte, nicht mehr gekommen, obwohl gegenüber dem Verfahren der Sulfochlorierung technische und preisbedingte Vorteile gegeben sind, die vor allem in der Freiheit der Endprodukte von Disulfosäuren liegen, deren erhebliche Bildung sich selbst bei einer nur partiell durchgeführten Sulfochlorierung nie vermeiden läßt (s. Bild 1).

Das Licht-Wasser-Verfahren mit Aufarbeitung auf das Sulfonat zerfällt in die Stufen der Sulfoxydation, Phasentrennung, Neutralisation und Abscheidung des Sulfonats.

In einen zur Innenbestrahlung durch eingebaute Tauchbrenner eingerichteten Turm 1 wird Mepasin aus dem Vorratsgefäß 2 eingefüllt und gleichzeitig aus dem Vorratsgefäß 3 die benötigte Menge Wasser zugeführt. Durch die Pumpe 4 wird über den Kühler 5 umgepumpt, wobei eine starke Durchmischung stattfindet, und dann der Turm 1 mit einem durch die Pumpe 6 im Kreislauf geführten Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff begast, dessen Verbrauch aus Leitungen ergänzt wird. Man hält eine Temperatur von ca. 25°–30°. Ein bestimmter Teil des Inhaltes von Turm 1 wird fortlaufend in den Scheider 7 übergeführt. Hier findet eine Trennung in nicht umgesetztes Mepasin, das in den Turm 1 zurückfließt, und in den wäßrigen Rohextrakt statt, der Sulfosäure, Schwefelsäure und Mepasin enthält (Phasentrennung 1). Der wäßrige Rohextrakt wird aus dem Scheider 7 über ein Syphon unten abgezogen und über den Vorwärmer 8 dem geheizten Scheider 9 zugeführt. Hier scheidet sich als untere Phase eine Schwefelsäure von ca. 22% ab, die abfließt, während als obere Phase (Phasentrennung 2) eine wäßrige Lösung von Sulfosäure, Schwefelsäure und Mepasin, die prozentual erheblich weniger Schwefelsäure als der Rohextrakt enthält, in das kühlbare Neutralisiergefäß 10 mit Rührwerk fließt, in das aus dem Vorratsgefäß 11 die benötigte Menge Natronlauge zugegeben wird, wobei Sulfonat und Natriumsulfat gebildet werden. In der letzten Stufe des Verfahrens muß das in dem neutralisierten Extrakt der Phasentrennung 2 noch enthaltene Mepasin entfernt werden. Dies kann in dem geheizten Verdampfersystem 13 geschehen, das aus einer Rohrschlange besteht, in die durch die Pumpe 12 der neutralisierte Extrakt aus dem Neutralisiergefäß 10 gedrückt wird. Die Schlange mündet in die im Zentrum des Verdampfers 13 angebrachte geheizte Vorlage, die unter Vakuum steht. Der in der Schlange vorgeheizte, neutralisierte, wasserhaltige Extrakt wird in die Vorlage entspannt, wobei Wasser und Mepasin verdampfen, die über den Kühler 16 und den Scheider 17 in die Wechselvorlagen 18 und 19 für Wasser bzw. 20 und 21 für Mepasin abgezogen werden. Die Schmelze des Sulfonats wird unten aus dem Verdampfersystem in die Wechselvorlagen 14 und 15 abgeführt.

Das zweite ausgearbeitete kontinuierliche Verfahren der Sulfoxydation ist das Essigsäureanhydrid-Verfahren. Es soll in seiner Variante zur Herstellung der freien Sulfosäure beschrieben werden. Die einzelnen Stufen sind die Sulfoxydation, die Phasentrennung, die Rückmepasin-Reinigung und die Abscheidung der Sulfosäure (vgl. Bild 2, S. 305).

Die Reaktionstürme 1 und 6 werden aus dem Vorratsgefäß 2 mit Mepasin gefüllt. Der Inhalt von Turm 1 wird über den Kühler 5 durch die Pumpe 4 umgepumpt. In diesen Umpumpkreislauf wird aus dem Vorratsgefäß 3 Essigsäureanhydrid eingespeist und der Turm 1 bei einer Temperatur von ca. 40° mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff begast. Wenn ein bestimmter Persulfosäure-Titer im Turm 1 erreicht ist, zieht man

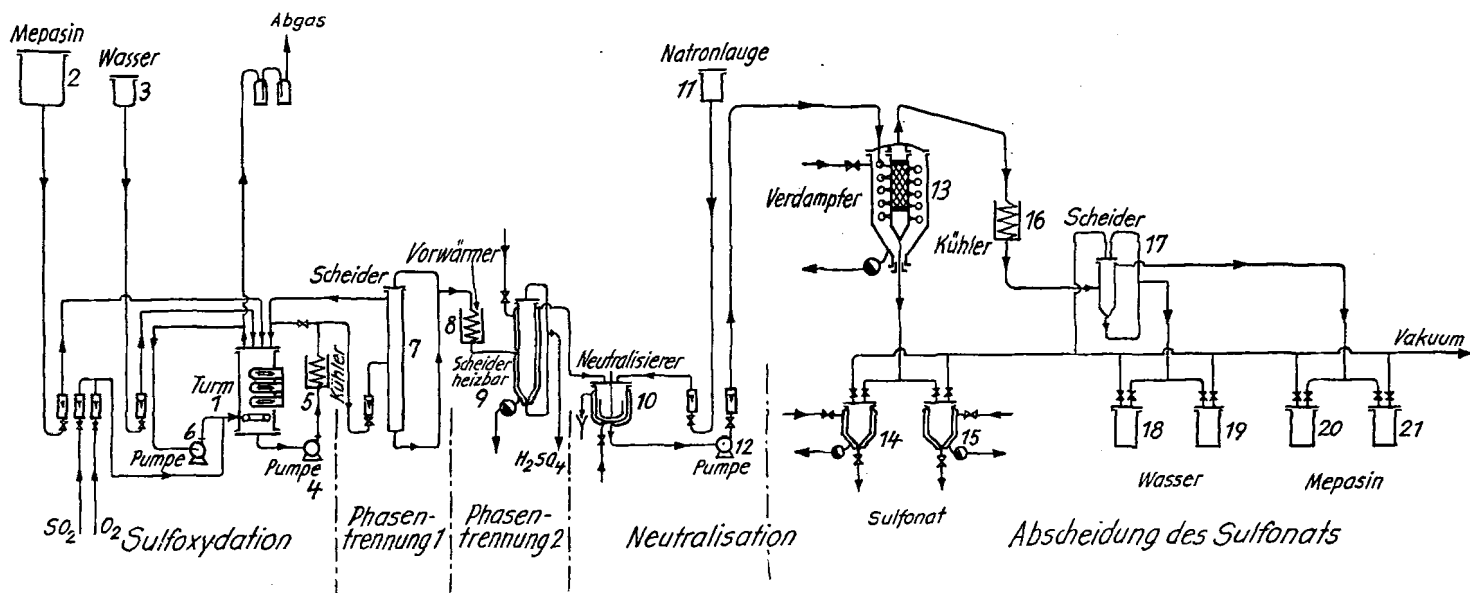


Bild 1. Sulfoxydation Licht-Wasser-Verfahren.

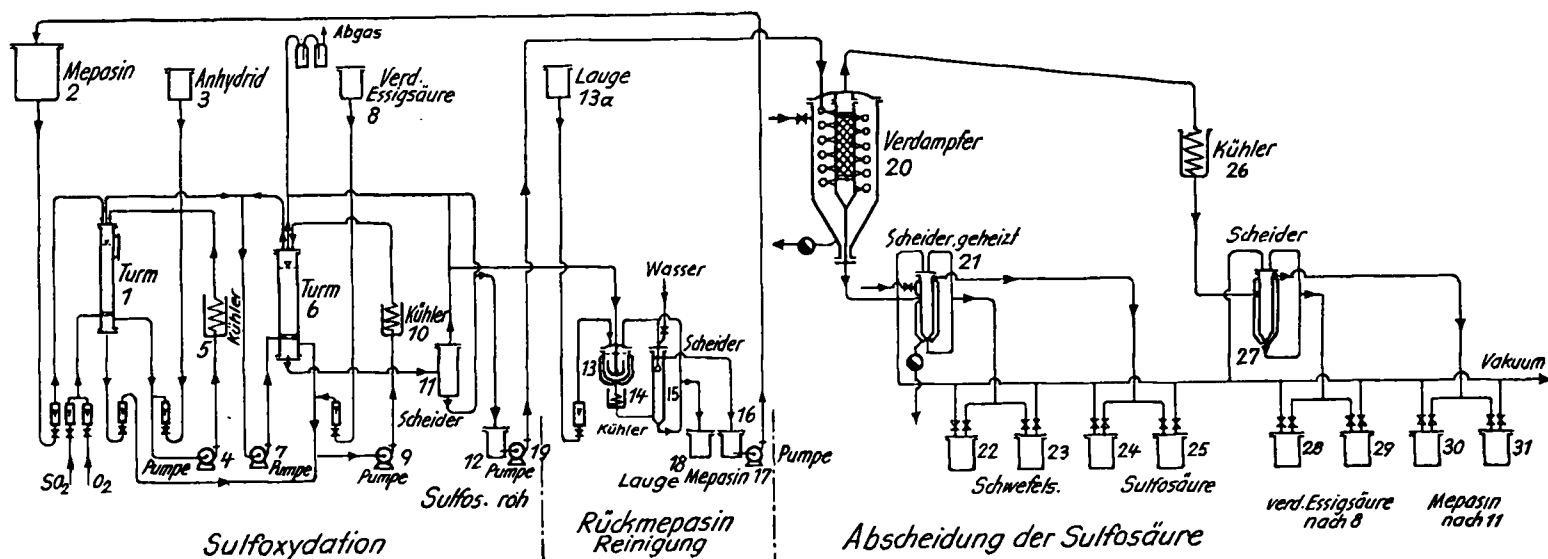
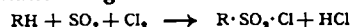


Bild 2. Sulfoxydation Essigsäureanhydrid-Verfahren.

laufend einen Teil seines Inhaltes nach dem Turm 6 ab und ergänzt durch Frischmepasin aus dem Vorratsgefäß 2. Durch Ingangsetzen der Pumpe 7 wird der Turm 6 mit dem überschüssigen Gasgemisch aus dem Turm 1 begast. Der Inhalt des Turmes 6, der auf einer Temperatur von ca. 60° gehalten wird, wird durch die Pumpe 9 über den Kühler 10 umgepumpt. Gleichzeitig läßt man aus dem Vorratsgefäß 8 verdünnte Essigsäure zur Extraktion der Sulfosäure diesem zweiten Umpumpkreislauf zufließen. In dem Maß wie Reaktionsgut aus dem Turm 1 nach dem Turm 6 zufließt, wird es unten aus dem Turm 6 über den Scheider 11 abgezogen, in dem es sich trennt in nicht umgesetztes Mepasin, das oben abfließt, und in eine wäßrige Lösung von Sulfosäure, Schwefelsäure und Essigsäure, die unten über ein Syphon austritt. Das aus dem Scheider 11 abgehende Mepasin fließt zur Reinigung in den geheizten Rührwerkskessel 13, in dem es mit Lauge aus dem Vorratsgefäß 13a von sauren Anteilen befreit wird, und wird über den Kühler 14 dem Waschscheider 15 zugeführt, aus dem unten die Lauge nach dem Gefäß 18 über ein Syphon abfließt, während das Rückmepasin oben in das Gefäß 16 austritt und von dort mit der Pumpe 17 nach dem Vorratsgefäß 2 für Mepasin gefördert wird. Die rohe, wäßrige Sulfosäure, die aus dem Scheider 11 unten nach dem Zwischengefäß 12 austritt, wird durch die Pumpe 19 in das geheizte Verdampfersystem 20 gefördert, dessen Funktion bereits aus der Beschreibung des Verfahrensganges des Licht-Wasser-Verfahrens bekannt ist. Aus dem Verdampfer treten nach der Entspannung im Vakuum Wasser, Mepasin und Essigsäure aus, die im Kühler 26 kondensiert und im Scheider 27 getrennt werden in verdünnte Essigsäure, die unten in den Wechselvorlagen 28 und 29 abfließt, und Mepasin, das oben in die Wechselvorlagen 30 und 31 austritt. Verdünnte Essigsäure und Mepasin gehen von hier aus nach den Vorratsgefäßen 8 bzw. 11 zurück. Die aus dem geheizten Verdampfersystem 20 unten abfließende Mischung von Sulfosäure und Schwefelsäure wird über den geheizten Scheider 21 abgezogen, wobei sich gleichzeitig eine Phasentrennung in konz. Sulfosäure und Schwefelsäure mittlerer Konzentration vollzieht. Die spezifisch schwerere Schwefelsäure wird unten über ein Syphon in die Wechselvorlagen 22 und 23 abgezogen, die Sulfosäure läuft oben ab in die Wechselvorlagen 24 und 25.

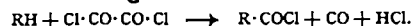
Zusammenfassend sei betont, daß die Sulfoxydation zu einer Reihe von Reaktionen der Alkane gehört, die unter verhältnismäßig milden Bedingungen verlaufen und die berechtigen zeigen, daß die Bezeichnung „Paraffine“ für die gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe nicht mehr zu Recht besteht. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang nur die nach der Gleichung



verlaufende Sulfochlorierung von Alkanen mit Schwefeldioxyd und Chlor<sup>5)</sup>, die Umsetzung von Alkanen mit Phosphortrichlorid und Sauerstoff zu Alkanphosphonsäurechloriden<sup>16)</sup>:



und die Carbochlorierung von Alkanen mit Oxalchlorid<sup>17)</sup>:



Schließlich sei dem Wunsch und der Hoffnung Ausdruck verliehen, daß sich die Reaktionskinetiker des quantitativen Studiums der Sulfoxydation annehmen möchten, das noch wesentliche Einblicke und Aufschlüsse in theoretischer Hinsicht erwarten läßt. Wenn diese Arbeiten hierzu der Anlaß wären, so könnten auch von deutscher Seite erwünschte Beiträge zu einem Arbeitsgebiet, das in den letzten zehn Jahren vornehmlich in Amerika stärker durchforscht wurde und das mit Recht D. H. Hey<sup>18)</sup> als „New Organic Chemistry“ bezeichnet, geleistet werden.

Eingeg. am 27. Februar 1950 [A 253]

<sup>16)</sup> DRP.-Anm. J 73999 vom 4. 1. 1943 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erl.: R. Graf). Ausführli. Veröffentlichung erfolgt an anderer Stelle. Ferner J. O. Clayton u. W. L. Jensen, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3880 [1948].

<sup>17)</sup> Kharasch u. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 64, 329 [1942].

<sup>18)</sup> Nature [London] 156, 36 [1945].

## Physik und Chemie des Waschens

Von Dr. W. KLING, Henkel & Cie., Düsseldorf<sup>1)</sup>

Es wird versucht, auf Grund der bisher vorliegenden wissenschaftlichen Arbeiten ein einigermaßen korrektes und zusammenhängendes Gesamtbild vom Waschvorgang zu geben.

Über das Waschen existiert eine ziemlich weitverzweigte Literatur. Viele Untersuchungen behandeln jedoch nur Teilprobleme. Andere Arbeiten versuchen, mehr oder weniger empirisch, praktische Fragen zu lösen, und sind für eine wissenschaftliche Auswertung nicht brauchbar. Unser wirkliches Wissen vom Waschvorgang ist noch überraschend lückenhaft. Dies ist mit dadurch bedingt, daß das Waschen ein ungewöhnlich komplexer Vorgang ist, der der wissenschaftlichen Bearbeitung große Schwierigkeiten entgegengesetzt. Hier soll trotzdem versucht werden, ein dem heutigen Stande der Wissenschaft entsprechendes Gesamtbild vom Waschvorgang zu entwerfen, wobei starke Beschränkungen und auch gewisse Vereinfachungen nicht zu vermeiden sind.

<sup>1)</sup> Etwas erweiterte Fassung eines Vortrages im Haus der Technik in Essen am 13. 12. 1949.

### Die Teilnehmer des Waschvorganges

Am Waschvorgang sind beteiligt: Schmutz, Unterlage oder Substrat und Waschmittel im weiteren Sinne.

#### Schmutz

Natürlicher Schmutz ist i. allgem. ein kompliziertes Gemisch, über dessen Zusammensetzung wir nichts Genaues aussagen können. Unterscheiden kann man vielleicht zwischen ständigen und wechselnden, mehr oder weniger zufälligen Bestandteilen.

Zu den ständigen Bestandteilen gehören Pigmente, wie Silicate und Ruß, ferner Humusstoffe usw. Außerdem kann man annehmen, daß ständig Fette vorhanden sind, welche diese Pigmente einhüllen. Dabei handelt es sich meist um menschliches Hautfett, das von den Talgdrüsen abgesondert wird. Eine