

# Die Sulfonierungs-Reaktion in der Waschmittel-Chemie

Von Dr. H. STÜBEL, Hochdorf (Schweiz)

Seifenfabrik Hochdorf (Schweiz)

Es wird die Herstellung von Waschhilfsmitteln durch Einwirkung sulfurierend wirkender Agenzien auf gesättigte und ungesättigte Fettalkohole, auf Fettsäuren und Fette, auf Paraffin-Kohlenwasserstoffe und auf Alkylaryl-Verbindungen unter Angabe der Patentliteratur beschrieben.

Über 80% aller wasch- und oberflächenaktiven Produkte enthalten einen Schwefelsäure-Rest in der Molekel. Die meisten anionogen-aktiven synthetischen Waschmittel sind Salze von echten Sulfonsäuren oder von Mono-Schwefelsäure-Estern. In erster Linie sind drei Gruppen zu nennen:

Alkylsulfate ( $\text{RO} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ )

Alkylsulfonate ( $\text{R} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ )

Alkylarylsulfonat ( $\text{R} \cdot \text{Ar} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ )

Daneben spielen die Sulfonierungsprodukte von Fetten und Fettsäuren und Fettsäure-Kondensationsprodukte eine untergeordnete Rolle.

## I. Alkylsulfate

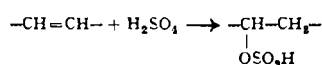
Alkylsulfate<sup>1)</sup> werden bei der Veresterung primärer und sekundärer Hydroxyl-Gruppen mit Schwefelsäure und bei Anlage- rung von Schwefelsäure an olefinische Doppelbindungen erhalten. Der geradkettige, hydrophobe Alkanrest, die sogenannte Hauptvalenzkette, besteht in den praktisch wichtigen Fällen aus 10 bis 18 Kohlenstoff-Atomen.

Als Sulfurierungsmittel wurden vorgeschlagen: Schwefelsäure<sup>2)</sup>, Oleum<sup>3)</sup>, Chlorsulfonsäure<sup>4)</sup>, Sulfurylchlorid<sup>5)</sup>, Glycerinschwefelsäure<sup>6)</sup>, Äthylschwefelsäure<sup>7)</sup> usw.

Die Reaktion mit Sulfurylchlorid geht über den Chlorsulfonsäureester des Fettalkohols  $\text{ROSO}_2\text{Cl}$ , der durch alkalische Verseifung in  $\text{ROSO}_3\text{Na}$  übergeht. Sehr energische Sulfurierung kann zu Alkylsulfosäuren führen, die allerdings nur 2–6% des Gesamtproduktes betragen<sup>8)</sup>.

Veresterung ungesättigter Fettalkohole. Ungesättigte Fettalkohole enthalten zwei Angriffsstellen für Schwefelsäure in der Molekel<sup>9)</sup>:

a) die Schwefelsäure wird an die Doppelbindung angelagert:



b) die Hydroxyl-Gruppe wird verestert.

Die Reaktion a)<sup>10)</sup> hängt nur wenig von der Temperatur ab. Läßt man z. B. auf Oleinalkohol (Octadecenol) 40% seines Gewichtes an Schwefelsäure 5 h einwirken, so treten bei 0° C 30,9%, bei 40° C 40,2% des Alkohols an der Doppelbindung in Reaktion. Arbeitet man jedoch unter Bedingungen, die zu einer Hydroxyl-Gruppen-Veresterung führen, so findet bei 0° C nur eine 3,9proz. und bei 30° C eine 40,1proz. Veresterung statt. Reaktion a) liefert vorzugsweise „interne“ Schwefelsäureester des Octadecandiolis mit freier, endständiger Hydroxyl-Gruppe, während bei Reaktion b) die Schwefelsäure zu gleichen Teilen mit der Doppelbindung und der endständigen Hydroxyl-Gruppe reagiert.

Soll die Doppelbindung, die sich auf die oberflächenaktiven Eigenschaften des Endproduktes günstig auswirkt, erhalten bleiben, so sind mehrere Wege möglich:

1) Veresterung mit Schwefeldioxyd unter Druck in Gegenwart von Pyridin<sup>10a)</sup>.

<sup>1)</sup> DRP. 542048, 609456, 622268, 628064, 640681, 640997, 643052, 659277; E. P. 308824, 317039, 318610, 351403, 351452, 357649/50, 358539, 365938, 406641, 434452, 441601; F. P. 679186, 718395, 735235, 776044; A. P. 2044919, 2060254, 2081865, 2091956; Schweiz. P. 146178, 172043; Ö. P. 144366.

<sup>2)</sup> F. P. 776044, 766044; E. P. 350432, 354851, 365938; A. P. 1933431.

<sup>3)</sup> DRP. 546807, 593709; F. P. 671456; A. P. 1968793/97; Ö. P. 143634, 148620, 150296.

<sup>4)</sup> DRP. 592569; E. P. 388485; F. P. 693814.

<sup>5)</sup> DRP. 608413.

<sup>6)</sup> E. P. 388485; F. P. 693814; A. P. 2044399; Schweiz. P. 174511/14.

<sup>7)</sup> DRP. 592569, 606083.

<sup>8)</sup> Lindner, Russe u. Beyer, Fettchem. Umschau 40, 93 [1933].

<sup>9)</sup> Riess, Collegium 1933, 580.

<sup>10)</sup> V. Cochenhausen, Dinglers polytechn. J. 303/304, 283 [1897].

<sup>10a)</sup> DRP. 648448.

2) Anwendung eines Adduktes von Schwefeltrioxyd an Dioxan<sup>11)</sup>, ein Weg, der in USA auch technisch beschritten wurde. Vorteilhaft ist dabei die geringe Menge organischen Lösungsmittels (1 Mol Dioxan, Molekulargewicht 56, bindet 2 Mol  $\text{SO}_3$ ).

3) Veresterung mit Oleum, Chlorsulfonsäure oder Pyrosulfat in Gegenwart organischer Basen wie z. B. Pyridin<sup>12)</sup>.

4) Veresterung mit dem Natriumsalz des Pyroschwefelsäuremonochlorides ( $\text{Cl--SO}_2\text{--O--SO}_2\text{ONa}$ )<sup>13)</sup>.

5) Chlorsulfonsaures Natrium ( $\text{Na--O--SO}_2\text{--Cl}$ ) verestert ebenfalls die endständige Hydroxyl-Gruppe unter weitgehender Schonung der Lückenbindung<sup>14)</sup>.

Veresterung gesättigter Fettalkohole. Außer Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen wurden folgende Mittel für die Veresterung vorgeschlagen:

1) Ein Additionskomplex von  $\text{SO}_3$  und Natriumnitrit<sup>15)</sup>.

2) Schwefelsäure in Äther (z. B. Dimethyläther) als Lösungsmittel<sup>16)</sup>.

3) Erhitzen des Alkohols mit primärem Ammonsulfat auf 100–150° C<sup>17)</sup>.

4) Erhitzen mit niedrigen Alkylsulfaten (z. B. Kaliumäthylsulfat)<sup>18)</sup>.

5) Schwefelsäure-Behandlung der Borsäureester von Fettalkoholen, wobei Mischungen von Schwefelsäureestern mit Borsäure entstehen<sup>19)</sup>.

Die kontinuierliche Veresterung wird neuerdings von Procter und Gamble<sup>20)</sup> und von den Henkel-Werken durchgeführt. Neben Laurinalkohol sulfonat sind die Sulfonate von Oleyl und Cetylalkoholen, sowie deren Mischungen technisch bedeutsam.

## Technische Durchführung der Veresterung von Fettalkoholen

1) Im allgemeinen wird mit 98–100proz. Schwefelsäure gearbeitet. Besser ist die Veresterung mit Chlorsulfonsäure. Das Mengenverhältnis von Schwefelsäure zu Alkohol beträgt 1:2 bis 1:1,5.

2) Die Temperatur liegt bei technischen  $\text{C}_{12}$ -Alkoholen um 30° C, sie steigt mit zunehmender Kohlenstoffatom-Anzahl in der Hauptvalenzkette, z. B. für Stearinalkohol auf ca. 50° C.

3) Werden wasserlösliche Produkte gewünscht, was praktisch immer der Fall ist, so muß das freie H-Atom der Sulfat-Gruppe mit Alkalien neutralisiert werden. Hierzu dienen in erster Linie Natronlauge, Ammoniak und Äthanolamine. Die beiden Stickstoff-Verbindungen verleihen dem Endprodukt besonders gute Wasserlöslichkeit, bzw. flüssige Konsistenz, setzen aber seine chemische Resistenz herab. Die Neutralisation soll so schnell wie möglich erfolgen, wobei örtliche Überhitzungen zu vermeiden sind, und eine Durchschnittstemperatur von etwa 30° C einzuhalten ist.

Technische Fettalkohole, die durch Hydrierung von Fettsäuren gewonnen werden, enthalten eine gewisse Menge an Paraffin-Kohlenwasserstoffen, die als unsulfonierbar in das Neutralisat übergehen. Je nach Qualität des Fettalkohols schwankt dieser Anteil von 1–5%.

<sup>11)</sup> A. P. 2099214, 2098114.

<sup>12)</sup> A. P. 2079347.

<sup>13)</sup> DRP. 639625.

<sup>14)</sup> E. P. 479482; A. P. 2075914/15.

<sup>15)</sup> Wolter, Procter and Gamble Co., A. P. 2231979.

<sup>16)</sup> Bertsch, Th. Böhme Fettchemie A.-G., DRP. 669955.

<sup>17)</sup> Mac Mullen, Rohm u. Haas Co., A. P. 2250557.

<sup>18)</sup> Brodersen und Quaedvlieg, I.G., DRP. 606083, 557428.

<sup>19)</sup> Mauersberger, Richards Chemical Works, A. P. 2042952.

<sup>20)</sup> Mills, Procter and Gamble Co., A. P. 2187244, E. P. 499373.



sauerstoffaktiven Bleichmittels. Über eine praktische Verwendung ist nichts bekannt geworden.

**Veresterung von sekundären Hydroxyl-Gruppen.** Seit 1936 bringt die Carbide & Carbon Co. die Schwefelsäureester sekundärer Alkohole unter dem Markennamen Tergitol in den Handel<sup>28)</sup>. Die benötigten aliphatischen Alkohole mit sekundären Hydroxyl-Gruppen werden vor allem durch Kondensation von Ketonen mit Aldehyden und Reduktion der Kondensationsprodukte hergestellt.

Aus Methylisobutyl-ketonen, Äthylhexyl-acetaldehyd und nachfolgendem Hydrieren erhält man z. B. das 7-Äthyl-2-methylundecan-4-ol, das durch Behandeln mit Sulfonierungsmitteln in ein sekundäres Sulfat übergeführt wird. Tergitol 4 stellt ein ausgezeichnetes Netzmittel dar. Die Sulfonierung wird bei 0–10° C mit 95proz. Schwefelsäure (in Gewichtsäquivalenz zum sekundären Alkohol) in Gegenwart von Essigsäureanhydrid vorgenommen.

Aus Äthylhexylaldehyd und Aceton wird analog 5-Äthylnonan-2-ol, ein sekundärer Undecylalkohol, gewonnen<sup>29)</sup>. Die Veresterung erfolgt mit Chlorsulfonsäure in Gegenwart von  $\beta$ -Dichloräthern als Verdünnungsmittel<sup>30)</sup>.

Allen Fettalkoholen, die sich von verzweigten Hauptvalenzketten ableiten, kommen besonders ausgeprägte oberflächenaktive Eigenschaften zu<sup>31, 32)</sup>.

Alkylsulfate aus Oxo-Alkoholen, die vorzugsweise  $C_{12}$ – $C_{16}$ -Ketten enthalten, sind weicher und plastischer und haben weniger angenehmen Geruch als solche aus natürlichen Fetten. Das getrocknete Produkt eignet sich nicht so gut für Hausaltspackungen. Das Optimum der Kettenlänge liegt bei  $C_{12}$ – $C_{14}$ .

### Alkylsulfate durch Anlagerung von Schwefelsäure an Olefine

Voneinander unabhängig führten die Shell und die I.G. die Schwefelsäure-Anlagerung an höhermolekulare Olefine in den technischen Maßstab über.

Das Shell-Produkt Teepol stellt wohl den bekanntesten Vertreter dieser Körperklasse dar, und es wird bereits seit langem in Stanlow (England) und seit neuerem in Pernis (Holland) in großtechnischem Maßstab erzeugt. Weitere Werke sind in Bau oder Planung.

Um gute Waschwirkung zu erhalten, soll die hydrophobe Kohlenwasserstoff-Kette 12 bis 18 Kohlenstoff-Atome enthalten. Die oberflächenaktiven Eigenschaften nehmen beim Ansteigen von  $C_{12}$  zu  $C_{18}$  zu, während die Wasserlöslichkeit und die Schaumkraft zurückgehen.

Die Qualität des Olefins spielt eine große Rolle. Olefine, die durch Cracken von Hartwachs aus Fischer-Tropsch-Anlagen gewonnen werden, geben bessere Resultate als Primärolefine aus Kogasin. Es wird angenommen, daß die Primärolefine in der Hauptvalenzkette verzweigt sind als Crackprodukte, die außerdem die Doppelbindung gegen das Ende verschoben enthalten.

Die Schwefelsäure kann direkt angelagert werden, oder man kann zuerst Wasser an die Doppelbindung anlagern und das Hydroxyl danach verestern.

Endständige Doppelbindungen führen zu sekundären Alkylsulfaten.

In der I.G. wurde beobachtet, daß die direkte Anlagerung bessere Produkte liefert als der Umweg über den Alkohol. Der Shell ist es gelungen, in Teepol eine Kettenlänge von ca.  $C_{13}$  (optimale Eigenschaften bei  $C_{12}$ – $C_{14}$ !) und ein Molekulargewicht des Endproduktes von ca. 303 zu realisieren. Die Gesamtsynthese erfolgt in mehreren Stufen:

- 1) Cracken des Paraffins (Erdölparaffin oder Paraffin aus der Furfurol-Raffination oder Fischer-Tropsch-Paraffin).
- 2) Reinigung des Olefins durch Destillation und Schnitt einer bestimmten Fraktion ( $C_{10}$ – $C_{15}$ ).
- 3) Umsetzung des Olefins mit Schwefelsäure, was kontinuierlich oder im Kesselverfahren geschehen kann.

<sup>28)</sup> Carbide and Carbon Chemical Co., F. P. 782835.

<sup>29)</sup> Carbide and Carbon Chemical Co., F. P. 786734, 789406; Schweiz. P. 188499; I.G., E. P. 471483.

<sup>30)</sup> Carbide and Carbon Chemical Co.; F. P. 789405; E. P. 456214.

<sup>31)</sup> Wilkes u. Wickert, Ind. Engng. Chem. 29, 1234 [1937].

<sup>32)</sup> Wacker, F. P. 805706, 806112.

Ein 15proz. Überschuß an Säure soll die Dialkylsulfat-Bildung zurückdrängen. Für sehr reine Olefine genügt 98proz. Säure. Der notwendige  $SO_3$ -Gehalt ändert sich mit dem Paraffin- und Fettalkoholgehalt der Olefine. Die Temperatur beträgt etwa 10° C und hängt vom Erstarrungspunkt des Olefins ab.

- 4) Neutralisation mit Natronlauge.
- 5) Abtrennung bzw. Verseifung von Dialkylsulfaten.
- 6) Entsalzung, eventuelle Bleichung und Einstellung auf  $pH$ , Konzentration usw.

In Stanlow und Pernis werden diese Operationen weitgehend automatisch gesteuert. Das Werk Stanlow weist eine Kapazität von nahezu 100000 jato Teepol auf.

Sekundäre Alkylsulfate vereinen die Eigenschaften sehr gut löslicher Produkte, die hohe Kapillaraktivität besitzen, mit den günstigen kolloidchemischen Eigenschaften von Fettalkoholsulfonaten, ohne aber die Netzwirkung der Tergitole einerseits oder das Waschvermögen von Laurylsulfat andererseits zu erreichen.

Zu den natürlichen Olefinen, die durch Sulfatierung in waschaktive Substanzen übergeführt werden können, zählt das Squalen<sup>33)</sup>, das in Fischölen, besonders im Haifischlebertran vorkommt.

## II. Direkte Sulfonierung der Hauptvalenzkette zu Alkylsulfonaten

Die direkte Einführung von Schwefelsäure in geradkettige Grenzkohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n+2}$ , wobei n ca. 8–20 bedeuten kann, stößt auf erhebliche Schwierigkeiten.

### Sulfochlorierung

Die sogenannte Reedsche Reaktion<sup>34)</sup> der Sulfochlorierung mit  $SO_2 + Cl_2$  führte zum technischen Ziel. Alkylsulfosaures Natrium resultiert als übliche Handelsware. Unter den vielen Patenten seien nur die wichtigsten genannt<sup>35)</sup>. Die I.G. nahm die Untersuchung und großtechnische Erzeugung dieser Produkte auf<sup>36)</sup>.

Die Reaktion wird durch sichtbares oder ultraviolettes Licht aktiviert. Geht man von Kohlenwasserstoffen mittleren Molekulargewichtes aus, etwa von einer  $C_8$ – $C_{12}$ -Fraktion, so erhält man Produkte mit gut netzenden, schnell aufschäumenden Eigenschaften, die hohe Dispergierkraft aufweisen. Für allgemeinere Zwecke wird eine von 250–350° C siedende Kohlenwasserstofffraktion angewandt.

Die Kohlenwasserstoffe werden in Gegenwart von Licht mit einer Mischung von Schwefeldioxyd und Chlor im Verhältnis 1:1 bis 4:1 bei Temperaturen von 40–100° C behandelt. Sulfurylchlorid  $SO_2Cl_2$  kann an Stelle einer Mischung von  $SO_2$  und  $Cl_2$  verwendet werden. Gegenwart kleiner Mengen organischer Basen, wie Pyridin, verbessern die Ausbeute und kürzen die Reaktionszeit wesentlich ab<sup>37)</sup>. Als Nebenprodukte entsteht immer eine gewisse Menge Chloralkane, Disulfonate usw. Die Entfernung der Disulfonate machte Schwierigkeiten<sup>38)</sup>. Eine Erhöhung der Ausbeute an Sulfonylchloriden wird durch eine Mischung von Chlor, Schwefeldioxyd, Schwefel und Kohlenmonoxyd oder Thionylchlorid erreicht<sup>39)</sup>. Diese Aktivatoren sind nur mit Licht einer Quecksilberdampf-Lampe wirksam.

**Apparaturen und Arbeitsweise:** Die Kohlenwasserstoffe werden in der BASF in Polyvinyl-verkleideten Stahltürmen kontinuierlich mit Schwefeldioxyd-Chlor-Gemisch umgesetzt. Die Alkylsulfonylchloride werden anschließend diskontinuierlich mit 15–17proz. Natronlauge neutralisiert.

Ausgangsprodukte sind Paraffin-Kohlenwasserstoffe aus natürlichem Erdöl, aus der Kogasinsynthese, der Hochdruckhydrierung oder aus der Braunkohlenteer-Destillation. Mepasin BR

<sup>33)</sup> Bunbury et. al., I. C. 1., E. P. 354417; A. P. 1961683.

<sup>34)</sup> Reed u. Tartar, J. Am. Chem. Soc. 57, 570 [1935]; 58, 322 [1936].

<sup>35)</sup> Reed u. Horn, A. P. 2046090; I.G., DRP. 711822, 715323, 721722, 717680, 719059, 721892, 710965; A. P. 1765601, 2173133, 2225960, 2142934, 2146744, 2147346, 2174856, 2046090 (Re. 20968, 2046090); 2174110, 2174111, 2174492, 2242086; F. P. 849393, 848001, 848002, 853686, 870163, 870294; E. P. 508801, 508794; It. P. 368810, 369149; Holl. P. 51039; Belg. P. 434141; Schweiz. P. 210199.

<sup>36)</sup> S. z. B. F. Asinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 191 [1944].

<sup>37)</sup> Calcott, E. I. du Pont de Nemours & Co., A. P. 2335259; Kharasch, E. I. du Pont de Nemours & Co., A. P. 2383319/20; Kharasch u. Read, J. Amer. Chem. Soc. 61, 308 [1939].

<sup>38)</sup> I.G. Farbenindustrie A.G., DRP. 742741.

<sup>39)</sup> Colgate-Palmolive Co., E. P. 548276.

wird durch Hydrierung einer Gasölfraction gewonnen. Bild 2 stellt das technische Arbeitsschema dar, wie es während des Krieges von IG-Werken ausgeführt wurde.

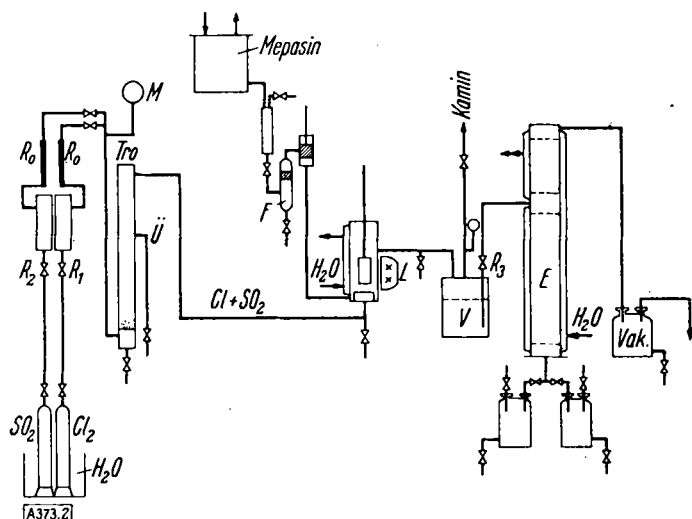


Bild 2  
Darstellung von Mepasin BR

Sulfochlorierung von Kohlenwasserstoffen  
 $R_{1,2,3}$  = Regulatoren    F = Filter  
 $R_0$  = Rheostat    L = Belichtung  
M = Manometer    V = Vorlage  
Tro = Trockenturm    E = Entgasungskolonne  
Ü = Überlauf    Vak. = Vakuum

Chlor und Schwefeldioxyd werden getrocknet, gemessen, gemischt und in einem Turm mit Schwefelsäure nochmals getrocknet.

Mepasin passiert ein Filter und eine Pumpe und tritt mit dem  $SO_2$ -Chlor-Gemisch in den Reaktor ein, der belichtet wird und mit einem Rührwerk ausgestattet ist.

In einer Vorlage wird die Reaktionsmasse aufgefangen und von dort in einen Entgasungsturm gepumpt, aus dem das Mersol abfließt. Die Endprodukte sind auf leichte Alkalität eingestellte, bräunliche Pasten.

Die Sulfochlorierung führt zur Einführung der Sulfonsäure in statistischer Verteilung über die ganze Molekel. Dadurch werden die waschaktiven Eigenschaften gemindert, da auf die solvatationsfähige Gruppe bezogen, die Hauptvalenzketten in gebrochener Form vorliegen.

### Der Hostapon-Lichtprozeß (Sulfoxydation)

Der sogenannte Hostapon-Lichtprozeß, der in Höchst ausgearbeitet wurde, sulfoniert mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff unter Einwirkung von photoaktivem Licht. Er wurde in dieser Zeitschrift eingehend beschrieben<sup>40)</sup>

Hostaponsulfonsäure kann auch durch Sulfonierung mit Schwefeldioxyd und ozonisiertem Sauerstoff in Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhalten werden<sup>40)</sup>. Säurechloride und Ketone sind ebenfalls katalytisch wirksam.

Das Licht, bzw. die Mithilfe von Strahlungsenergie, spielt bei allen drei Prozessen, der Sulfochlorierung, der Sulfoxydation und der Variante mit Essigsäureanhydrid die ausschlaggebende Rolle.

Ein Belichtungsreaktor, wie er in der IG für die Sulfochlorierung angewandt wurde, ist in Bild 3 dargestellt. Der Reaktionszylinder hat eine Ummantelung für Wasserkühlung. Der Rührer arbeitet mit 180 Umdrehungen/Minute. Ein Teil des Zylinders ist mit Glas zur Belichtung versehen. Die Apparatur arbeitet kontinuierlich, wobei der belichtete Raum mit ca. 10 l Inhalt angenommen werden kann.

In USA wurden durch die E. I. Du Pont de Nemours Co. Alkylsulfonate unter der Bezeichnung MP — 189 erzeugt. Jedoch soll die Du Pont ihre Alkylsulfochlorierung aufgegeben haben. Auch den deutschen Nachkriegsprodukten, wie Mersolat (Bayer), Witolat (Imhausen), Mainolat (Bayerische Rohstoffgesellschaft AG) sind in den Alkylarylsulfonaten, wie z. B. Marlon, eine große Konkurrenz erwachsen.

<sup>40)</sup> L. Orthner, diese Ztschr. 62, 302 [1950].

Details der Sulfochlorierung mit guter Literatur- und Patent) zusammenstellung sind in der Monographie von Moellering<sup>41)</sup> enthalten.

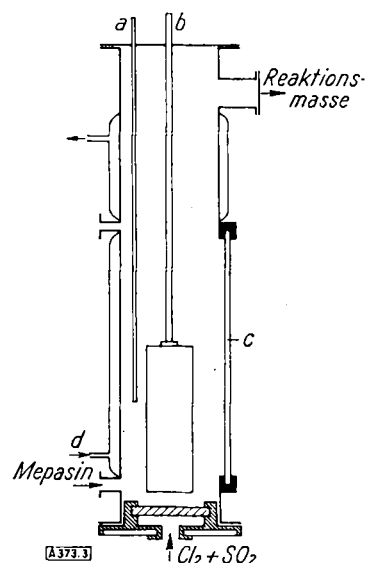


Bild 3

Belichtungsreaktor für die Sulfochlorierung  
a) Thermometer; b) Rührer; c) Glasscheibe; d) Kühlwasser

### Petroleumsulfonate

Bei der Sulfonierung des Petroleums, seiner Fraktionen und Raffinationsprodukte entstehen Alkylsulfonate. Dabei handelt es sich um die mannigfachsten Verfahren, die in der Mineralölindustrie als Raffinationsprozesse in großem Umfang ausgeführt werden. Die resultierenden Produkte stellen undefinierte Mischsulfonate dar. Vor allem reagieren alle ungesättigten Verbindungen, Aromaten, Hydroaromaten, auch phenolische Anteile, sowie tertiär gebundene Wasserstoffatome.

Die entstehenden dunklen, hygroscopischen Sulfonate haben gewisse technische Bedeutung als Netzer und Emulgatoren. Ihre Qualität als Waschmittel ist im Durchschnitt gering. Sog. Mahogani-Säuren oder „Grünsäuren“ sind die bekanntesten Raffinationsabfälle.

Die Gewinnung oberflächenaktiver Körper bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Erdöl ist in einer großen Anzahl von Patenten beschrieben<sup>42)</sup>.

### III. Sulfonierung natürlicher Fette und Öle

#### Direkte Sulfonierung

Der Sulfonierung werden Fette und Öle sowie freie Fettsäuren unterzogen.

Die erste Sulfonierung von fetten Ölen geht auf Runge 1834 zurück, der Olivenöl mit Schwefelsäure behandelte. Der Engländer Crum sulfonierte 1875 als erster Ricinusöl. Ihren Höhepunkt und Abschluß fand die Entwicklung der Ölsulfonierung in Stockhausens Monopolsäure um die Jahrhundertwende. Die Zeit der „Hochsulfonate“ setzte sich bis in die zwanziger Jahre fort.

Eine Diskussion und Zusammenstellung über die Sulfonierung von Fetten findet man in der Monographie von Burton und Robertshaw<sup>43)</sup>.

Ausgangsmaterial sind z. B. Klauenöl, Baumwollöl, Rapsöl, Leinöl, Ricinusöl und viele andere, in erster Linie aber solche, die ungesättigte Fettsäuren enthalten. Die Sulfonierung führt meist zu flüssigen, mehr oder weniger dunklen Produkten. Gewisse Glyceride, vor allem solche mit hohem Gehalt an ungesättigten Fettsäuren (Oleostearin-glycerid) und hohen Titern geben beste Sulfonate<sup>44)</sup>. Fiero und Loomis beschreiben die Sulfonierung hydrierten Ricinusöls<sup>45)</sup>.

<sup>41)</sup> Moellering u. Luettgen: Sulfohalogenierung und Sulfohalogenide, Stuttgart 1942.

<sup>42)</sup> F. P. 622693, 628129, 635264, 637848, 663314, 679210, 694236, 701256, 711952, 770252 usw.; E. P. 252051, 354297, 267924 usw.; A. P. 1642060, 1671586, 1703838, 1707506, 1731716, 1761744, 1767344, 1775622, 1847709, 1868596, 1901383, 1930488, 1935668, 1947861, 1981799, 2036469, 266084, 2252957, 2035106, 2140263, 2166117, 2396673, 2158680, 246374, 2307743, 2355310, 2214037, 2395774 usw.; DRP. 412822, 426947, 510303, 536273, 539270, 536806, 539551, 540514, 545968, 546943, 595604, 595987, 605444 usw.

<sup>43)</sup> Burton und Robertshaw: „The Sulfonated Oils and Allied Products“, Harvey, London 1939 (Chem. Pub. Co. New York 1940).

<sup>44)</sup> B. R. Harris, A. P. 2029168.

<sup>45)</sup> J. Amer. Pharm. Assoc. 34, 218 [1945].

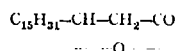
Die Sulfonierung der Doppelbindung und/oder der Hydroxyl-Gruppe von Ölen wird gewöhnlich von einer Hydrolyse des Glycerin-Restes begleitet. Die technische Sulfonierung ist unvollkommen, obwohl auch wasserlösliche und teilweise kalkbeständige Sulfonate erhalten werden.

Die übliche Sulfonierungsmethode besteht in der Behandlung der Öle mit gewöhnlicher Schwefelsäure von 66° Bé bei Temperaturen, die nicht wesentlich unter 25° C liegen. Die Sulfurierungsmasse wird mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfat gewaschen und mit Alkali neutralisiert. Die Patentliteratur über Ölsulfonierung ist erheblich<sup>46)</sup>.

Reaktionsmechanismus. *Thieme*<sup>47)</sup> hat gezeigt, daß durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Kokosfettsäure eine Anlagerung an die Carboxyl-Gruppe stattfindet. Die resultierenden Kristalle bestanden aus einem Addukt, das auf 1 Mol Fettsäure 1,5 Mol Schwefelsäure enthielt.

Ähnlich wie bei den ungesättigten Fettalkoholen kann durch Sulfonierung von z. B. Ölsäure an die Doppelbindung Wasser angelagert werden, wodurch Oxystearinsäure resultiert.

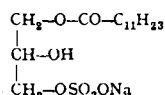
Laktone wurden von *Saytzeff* bei der Ölsäure-Sulfonierung isoliert<sup>48)</sup>,



Nach *Fahrion*<sup>49)</sup> reagiert bei Ricinolsäure die Carboxyl-Gruppe (zu  $-\text{CO}\cdot\text{OSO}_2\text{OH}$ ), die Hydroxyl-Gruppe und die Doppelbindung mit der Schwefelsäure.

## Doppelte Umesterung

Der Kokosglycerin-schwefelsäureester oder das Mono-undecan-carbonsäure-trioxypropyl-schwefelsäure Natrium

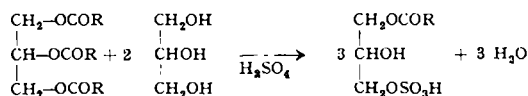


stellt die einzige Verbindung innerhalb der Sulfurierungsprodukte von Fetten dar, die in großtechnischem Maßstab hergestellt wird und Bedeutung als modernes, synthetisches Waschmittel gewonnen hat. Das Handelsprodukt *VeL* der Colgate-Palmolive-Peet enthält den Kokosäureester als aktive Substanz.

Schon 1909 wurden gemischte Fettsäureschwefelsäureester des Glycerins studiert<sup>50)</sup>. Die moderne Entwicklung in den USA durch die Colgate Palmolive-Peet Co. fußt auf den Patenten A. P. 2023387 und 2023388, die *B. R. Harris* erteilt wurden, und den Re 20636 und 21322. In Deutschland wurden derartige Produkte zuerst von der Dehydag und der I.G. hergestellt (DRP. 635903, A. P. 2014502, E. P. 364107). Eine Reihe weiterer Patentanmeldungen folgten<sup>51)</sup>.

Zwei grundsätzliche Wege können eingeschlagen werden:

- 1) Herstellung der Fettsäure-monoglycerinester aus Fettsäure und Glycerin mit anschließender Sulfonierung.
- 2) Gleichzeitige Veresterung (doppelte Umesterung) der Fette mit Glycerin und Schwefelsäure in einem Arbeitsgang:



Der zweite Prozeß wird von der Colgate kontinuierlich ausgeführt<sup>52, 53)</sup>. Die Produkte sind als Synthex-Verbindungen im

Handel. Ihr Hauptnachteil ist die chemische Unbeständigkeit. Durch Kochen mit Wasser oder durch Alkalien und Säuren sind sie leicht verseifbar. Alkalien verseifen die Carboxyl-Gruppe, Säuren hydrolysieren den Schwefelsäure-Rest. Nahe dem  $\text{p}_\text{H}$  7 und bei Temperaturen bis 80° sind sie für die meisten Haushalts- und industriellen Anwendungszwecke genügend stabil.

In einer Patentanmeldung der Seifenfabrik Hochdorf AG<sup>54)</sup> wird ein Gemisch von Kokos- und Stearinsäure-triglycerid mit technischem, 7% Wasser enthaltendem Glycerin und einer größeren Menge Schwefelsäure als im Colgate-Patent umgesetzt. Vorteilhaft ist dabei die Anwendung des wohlfeileren, technischen Glycerins und die Vermeidung besonderer Neutralisationsvorrichtungen, da die Verseifungsgeschwindigkeit bei einer Ester-Reaktionsmasse, die Stearinsäure enthält, weniger auf eine Temperaturerhöhung anspricht als bei reinem Kokosäure-glycerinester.

Der nach dem Colgate-Verfahren gewonnene Monokokosäure-Glycerin-schwefelsäureester wird als 31proz. Ware (mit ca. 7% Phosphaten und Sulfat als Füllstoff) unter der Bezeichnung *VEL* in den Handel gebracht. Das Produkt zeichnet sich durch sehr hohes Fettlöse- und Emulgiervermögen aus, durch sehr gute Beständigkeit gegen die Härtebildner des Wassers und durch gutes Schaumvermögen. Sein Hauptanwendungsgebiet ist das Abwaschen von Geschirr, allgemeine Haushaltreinigung und Feinwäsche. *VEL* gehört zu den meistverkauften „light duties“ des amerikanischen Marktes. Gegen Alkylarylsulfonat, das ebenfalls als *VEL* in manchen Teilen der USA verkauft wird, wird es vom Konsumenten bevorzugt.

Prinzipiell ähnlich aufgebaute Produkte wurden bei Verwendung von Pentaerythritestern hydrierter Harze (Dihydro- oder Perhydroabietinsäure)<sup>55)</sup> an Stelle von Glycerin erhalten. Produkte, die aus Kokosäure mit Äthylenglykol und Formaldehyd erhalten werden<sup>56)</sup> ( $\text{RCOO}-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ), Fettsäureester von Methallylalkohol<sup>57)</sup> ( $\text{RCO}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ) und Monoglyceride und Glykolester von Naphthensäuren (z. B. Äthylenglykol-naphthenat) liefern bei der Sulfonierung ebenfalls waschaktive Substanzen<sup>58)</sup>.

## IV. Fettsäure-Kondensationsprodukte

In dieser wichtigen Verbindungsklasse ist die Carboxyl-Gruppe mit einem Rest blockiert, der die hydrophile Gruppe trägt. Die Sulfat-Gruppe kann durch direkte Sulfonierung eingeführt werden oder sie ist bereits im blockierenden Rest enthalten.

Eine große Anzahl von Fettsäureamid-Kondensationsprodukten ( $\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ ) wird durch Umsetzung der Fettsäuren mit Äthanolamin und anschließende Veresterung der alkoholischen Hydroxyl-Gruppe mit Schwefelsäure erhalten. Die Sulfatierung wird wie bei den Fettalkoholen vorgenommen und bietet nichts Neues.

*Igepon T* z. B. wird durch Kondensation eines Säurechlorides (Ölsäurechlorid) mit Methyltaurin erhalten, das die löslich-machende Sulfo-Gruppe bereits enthält.

Außer Amin- oder Amid-Kondensationsprodukten kann eine Reihe kürzerer Molekelreste zum Verschluß der Carboxyl-Gruppe herangezogen werden. Der Fettsäure-Rest kann vielen Modifikationen unterworfen werden, die für die Anwendung der resultierenden oberflächenaktiven Substanzen von Bedeutung sind.

## V. Alkylarylsulfonate

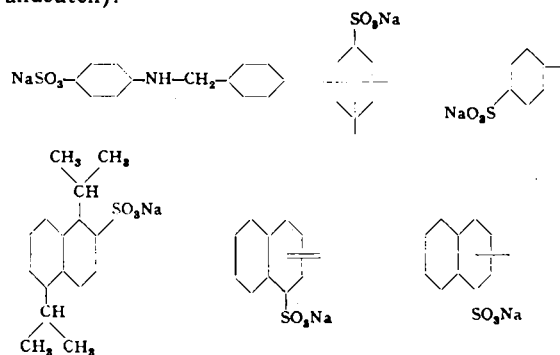
Aromatische Sulfosäuren, in denen der Ring oder das Ringsystem einen integrierenden Faktor des hydrophoben Anteiles darstellt, sind die meist erzeugten Rohstoffe für den Aufbau synthetischer Waschmittel. Durch Länge, Sitz und Konstitution des aliphatischen Restes und Variation des Ringes können viele Varianten aufgebaut werden.

Der allgemeine Typus ist:  $\text{R}\cdot\text{Ar}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{Kation}$ .

*M. J. P. Sisley*<sup>59)</sup> hat eine schematische Klassifizierung in

<sup>46)</sup> Muenz, General Aniline Works, A. P. 1796801, 1822977/9, 1836487; Berisch, Böhme Fettchemie, A. P. 1918372, 1967655, 2032313/4; Eaton u. P. W. Volk, Houghton Co., A. P. 2352698; I.G., DRP. 591196, 670962; Böhme Fettchemie, DRP. 643052, 640997; Ciba, DRP. 645608; I.G.; E. P. 272967, 296999, 303917, 306052, 298599, 344828.  
<sup>47)</sup> J. prakt. Chem. 85, 298 [1912].  
<sup>48)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 541 [1886]; J. prakt. Chem. (2), 35, 269 [1887].  
<sup>49)</sup> Seifenfabrikant 1915, 365. J. P. Sisley: Index des huiles sulfonées et détergents modernes, Ed. Teintex, Paris 1949.  
<sup>50)</sup> Thieme, J. prakt. Chem. 85, 284 [1912]; Koninkl. shad. Wetenschap (Amsterdam) 10, 855 [1909]; Chem. Abstracts 4, 754 [1910].  
<sup>51)</sup> Hildich u. Rigg, I. C. I., E. P. 440888; Procter and Gamble Co., F. P. 757763; ferner die Patente: DRP. 635903; F. P. 810847; Schweiz. P. 171359, 174511/14, 175866/70; A. P. 2073797; I.G., F. P. 702626.  
<sup>52)</sup> Muncie, Colgate-Palmolive-Peet Co., A. P. 2242979; Brodersen u. Quaed-vlieg, I.G., DRP. 702598, 689511.  
<sup>53)</sup> Bell et. al., Colgate-Palmolive-Peete Co., A. P. 2187144; Can. P. 426100, 426101, 426103.

<sup>54)</sup> Seifenfabrik Hochdorf AG., Schweiz. P. Anm. 43164.  
<sup>55)</sup> Earson, Hercules Powder Co., A. P. 2362882.  
<sup>56)</sup> Loder u. Gresham, E. I. du Pont de Nemours & Co., A. P. 2366738.  
<sup>57)</sup> Price u. Kapp, National Oil Products Co., A. P. 2341060; E. P. 545415/6.  
<sup>58)</sup> Mikeska, Standard Oil Development Co., A. P. 2293965; I. G., DRP. 713853.  
<sup>59)</sup> „Structure et propriétés des agents tensio-actifs“. Vortrag an der Semaine technique de l'A.F.T.P., Paris 1949, ed. l'A.F.T.P.



**Wir wollen nur zwei Gruppen unterscheiden:**

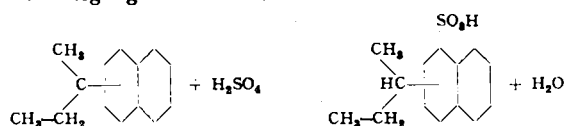
- 1) Kurzkettig mehrfach alkylierte Naphthalinsulfonate.
- 2) Langkettig alkyliertes Benzol (Dodecylbenzol-sulfonat).

Den Gruppen gemeinsam ist hohes Netzvermögen, sehr gute chemische Resistenz, gutes Entfettungs- und Emulgiervermögen und günstige waschaktive Eigenschaften. Die Schaumkraft steigt mit der Länge und Geradkettigkeit des aliphatischen, hydrophoben Restes.

### 1. Alkyl naphthalinsulfonate

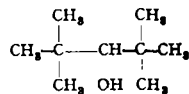
Die von *Guenther* und *Hetzer* in der IG. dargestellten Isopropyl-naphthalinsulfonate<sup>60)</sup> stellen die klassischen Typen einer ganzen Reihe von Verbindungen dar<sup>61)</sup>.

Isalkohole (Isopropyl- und Isobutylalkohol bevorzugt) werden mit Schwefelsäure verestert, z. B. zu  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OSO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Zu hohe Temperaturen führen dabei zu dunklen Produkten und verminderten Ausbeuten. Mit Naphthalin kondensieren sich die Ester mit überschüssiger Schwefelsäure zu Alkyl-naphthalin, das durch Steigerung der Reaktionsbedingungen im selben Arbeitsgang sulfoniert wird:



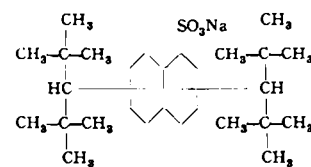
Mit Isopropylalkohol verläuft die Reaktion im selben Sinn. Um gute Netzeigenschaften zu erhalten, wird eine zweite Alkylgruppe eingeführt. Zu diesen Verbindungen gehören die wichtigsten Netzer des Vorkrieges, die Nekale der IG (Diisopropyl- und Diisobutyl-naphthalinsulfonat). Die Butylierung von Naphthalin wurde von *Rowe* und Mitarb.<sup>62)</sup> eingehend studiert. Die Reaktion geht mit andern niederen Alkoholen ähnlich vor sich. Nach der Sulfonierung wird die überschüssige Schwefelsäure mit Natronlauge neutralisiert.

Netzmittel, welche die Nekale in ihrer Oberflächenaktivität noch übertreffen, wurden von der Seifenfabrik Hochdorf AG. beschrieben<sup>68</sup>). In ihnen wird das neuerdings technisch leicht zugängliche Diisobutylcarbinol



verwandt, das durch seine maximale Verzweigung als Alkyl-Rest in Naphthalinsulfonaten besondere Vorteile hat. Die Hydroxyl-Gruppe ist leicht zu verestern; da sie keine Abspaltung bei üblichen Temperaturen erleiden kann, resultieren sehr helle Produkte. Es ist möglich, einen oder zwei Diisopropylmethyl-Reste in das Naphthalin einzuführen. Ein Netzmittel, das an

die Tergitole heranreicht, ist das Di-(Diisobutylmethyl) naphthalinsulfosaure Natrium:



Infolge des großen Volumens der 2,2',-4,4'-Tetramethylpentyl-Reste ist mit je einem Eintritt in einen Kern zu rechnen. Bei dem Versuch, eine Triisopropylierung und Sulfonierung zu erreichen, wurde unter nicht ausreichenden Reaktionsbedingungen ein Endprodukt mit wechselndem Gehalt an freiem Alkylnaphthalin (Triisopropyl-naphthalin) erhalten, das bessere Netzeigenschaften aufweist als ein vollständiges Sulfonat<sup>64</sup>). Auf Grund sterischer Überlegungen ist beim Eintritt eines dritten Propyl-Restes ebenfalls mit einer Alkylierung an beiden Ringen zu rechnen.

Mit der Anzahl der eingeführten Alkyl-Reste und ihrem Molekulargewicht steigt die Hydrophobität des Sulfonates. Triamlynnaphthalinsulfonate sind schlecht wasserlöslich. A. M. Schwartz<sup>26)</sup> gibt 15 Aromaten und 23 Alkyl-Reste an, die schon ausprobiert wurden.

Die Bedeutung der Nekal-Typen wurde durch die Entwicklung der modernen Petrolchemie wesentlich eingeschränkt.

## 2. Dodecylbenzol-sulfonat

Dodecylbenzol-sulfonat ist die weitaus meist hergestellte waschaktive Substanz unter allen synthetischen, waschaktiven Produkten. 46% aller in den USA 1948 erzeugten synthetischen Waschrohstoffe waren Alkylarylsulfonate (162000 t auf 30proz. Substanz bezogen)<sup>6a</sup>.

Toluol-Derivate liefern zwar besser netzende, aber schlechter waschende und hygroskopischere Sulfonate als Benzol.

Die technisch erzeugten Dodecylbenzole enthalten neben dem  $C_{18}$ -Rest niedriger- und höhermolekulare Kohlenwasserstoff-Ketten. Die Ketten sind zum Teil vom Kern aus verzweigt, da die durch Chlorierung gewonnenen Chlordodecane das Halogen statistisch über die Kettenlänge verteilt enthalten. Theoretisch liegt nur  $\frac{1}{8}$  der Gesamtmenge in Form geradkettigen Dodecylbenzols vor, daneben gibt es fünf Verzweigungsisomere. Abgesehen davon treten mehrfach alkylierte Produkte auf.

Eine Analyse des sehr guten Sulframins AB (Ultra Chemical Works) ergab z. B. ca. 80% Monoalkylat, die restlichen 20% bestehen in der Hauptsache aus Dialkylaten. Etwa 2–5% sind nicht umgesetztes Chlordodecan neben andern sog. unsulfonierbaren Anteilen.

Vor der Sulfonierung der Kohlenwasserstoffe ist die Siedekurve der Kohlenwasserstoffe nach *Engler* oder *ASTM* unbedingt zu ermitteln. Ein sehr gutes Dodecylbenzol amerikanischer Provenienz ergab die Werte der Tabelle 1.

Übergegangen		Übergegangen		Übergegangen	
in %	bei °C	in %	bei °C	in %	bei °C
0	277	20	289	90	309
1	280	30	292	92	311
2	283	40	293	93	312
3	286	50	295	94	313
4	287	60	298	95	315
5	287	70	301	96	318
10	288	80	305	97	321
				98	323
				Destillationsende 328° C	
				Verluste	2%

Spezifisches Gewicht bei 15,5° .....	0,8747
Durchschnittliches Molekulargewicht .....	243
Anilinpunkt .....	8,5° C
Bromzahl .....	0,16
Farbe nach Saybolt .....	26
Viscosität bei 20° in Centipolse .....	13
Brechungsindex .....	1,4875
Flammpunkt nach Pensky Martens .....	127° C

Tabelle I  
Destillationstest und Eigenschaften von Dodecylbenzol nach Engler

<sup>60)</sup> DRP. 336558.

"1) I. G. DRP. 436881, 472289, 438061, 449113, 449114, 453431, 455588, 466362, 469482, 497627, 453430, 459605, 472959, 525158, 526279, 554889, 573504; F. P. 619436, 626768, 630614, 657176, 678684, 681036/7, 681877, 713082, 714680, 767736; A. P. 1722904, 1770635, 1980543, 1737792, 1836588, 1901507; *Cook u. Valjevec*, Arkansas Co., A. P. 2133282; *Pospijche*, chemische Fabrik Pölt and Co., DRP. 544889; *Todd*, I. C. I. A. P. 2020385; *E. Lurie*, A. P. 1980543; *Stanley*, et. al., A. P. 2143493.

<sup>62)</sup> Rowe, Bromby, Peters, J. Chem. Soc. [London] 1943, 144.

<sup>63)</sup> Schweiz. P. Anm. 41 800.

<sup>64)</sup> Seifenfabrik Hochdorf AG., Schweiz. P. Anm. 43 164.

<sup>48</sup>) A. M. Schwartz u. J. W. Perry: Surface Active Agents, Interscience Publishers, New York, London 1949.

<sup>66)</sup> Seifenfabrik Hochdorf, Chemische Rundschau 1960, Nr. 8/9.

$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & | & & \text{H} & & | & | \\ \text{H}_2\text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{Cyclohexyl} \\ & & | & & & & | & & | \\ & & \text{H} & & & & \text{H} & & \text{CH}_3 \end{array}$$

$\begin{array}{c} \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_2 \\ | & & & & | & & \\ \text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH} < > \\ | & & & & & & \\ \text{CH}_3 & & & & & & \end{array}$$

## Die Sulfonierung von Alkylbenzol

<sup>67)</sup> Les détergents synthétiques. Semaine technique de l'A.F.T.P. [1949].  
<sup>68)</sup> Chem. Engng. 55, 6, 120—122 [1948].

Sulfonatpasten geben schlechtere Kennzahlen bei Schaum-, Netz- und Waschtesten als getrocknete Produkte, weil sie Kohlenwasserstoffe enthalten, die bei der Trocknung zusammen mit dem Wasser abziehen.

[A 373]

<sup>b)</sup> Vgl. E. Kirschbaum: Destillier- und Rektifizierteknik, 2. Aufl., S. 330, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heldelberg [1950].

<sup>a)</sup> E. L. Quinn u. C. L. Jones: Carbon Dioxide, S. 183—188, Reinhold Publishing Corporation, New York, USA [1936].