

In (4) zeigt die frei rotierende CH_3^1 -Gruppe eine Zuordnung des Außerplanarbereiches, die CH -Gruppe eine des Planarbereiches. Dies zeigt, daß in (4) eine Konformation, bei der das Methin-Proton bevorzugt in der Ebene der Amidgruppe steht, bevorzugt wird. Unsere Zuordnung für den Planarbereich stimmt mit theoretischen Berechnungen^[6] überein, die zur bisherigen Zuordnung frei rotierender CH_3 -Gruppen im Widerspruch standen. Alle Zuordnungen erfolgten durch Benzolverdünnungsmethode, Doppelresonanz und bei (4) durch $\text{F}-\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{C}-\text{H}$ -Fernkopplung, für die $\text{cis} > \text{trans}$ gilt. Eine unabhängige Zuordnung folgt aus Verbindung (5) mit fixierter Amidgruppe, wobei chemische Verschiebungen von $\tau = 6,4$ für H^1 und $\tau = 5,4$ für H^2 gefunden wurden. Für die Isopropylgruppe in (5) gilt das gleiche wie bei (4).

Ein Vergleich von Amiden mit Thioamiden zeigt gemäß Fernkopplungen und der Benzolverdünnungsmethode in den Spektren von $\text{CH}_3\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{CS}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, daß die Anisotropiewirkung umgekehrt ist. Thioamide zeigen offenbar einen weiter geöffneten Einflußkegel des Planarbereiches, so daß hier die Zuordnung der frei rotierenden CH_3 -Gruppe mit der Zuordnung des Planarbereiches übereinstimmt.

Eingegangen am 8. August 1966 [Z 307]

- [1] M. T. Rogers u. J. C. Woodbrey, J. phys. Chem. 66, 540 (1962); A. G. Whittaker, D. M. Moore u. S. Siegel, ibid. 68, 3431 (1964); R. C. Neuman jr. u. L. B. Young, ibid. 69, 1777 (1965).
- [2] F. A. L. Anet u. A. J. R. Bourn, J. Amer. chem. Soc. 87, 5250 (1965).
- [3] B. B. Wayland, R. S. Drago u. H. F. Henneke, J. Amer. chem. Soc. 88, 2455 (1966).
- [4] J. V. Hatton u. R. E. Richards, Molecular Physics 3, 253 (1960); D. L. Hooper u. R. Kaiser, Canad. J. Chem. 43, 2363 (1965).
- [5] H. Paulsen u. F. Leupold, Carbohydrate Research, im Druck.
- [6] P. T. Narasimhan u. M. T. Rogers, J. phys. Chem. 63, 1388 (1959).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Grenzflächenaktive Stoffe

Die Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin und die Chemische Gesellschaft in der DDR luden vom 29. bis 31. März 1966 nach Berlin zur III. Internationalen Vortrags-tagung über grenzflächenaktive Stoffe ein. Im folgenden sind Referate einiger besonders den Chemiker ansprechender Vorträge wiedergegeben.

Reaktionen bei der Hydrierung ungesättigter Fettsäuren zu ungesättigten Fettalkoholen

H. Bertsch, E. König und H. Reinheckel,

Berlin-Adlershof und Rodleben

Mono- und poly-ungesättigte Carbonsäuren können katalytisch durch selektive Hochdruckhydrierung in ungesättigte Alkohole übergeführt werden. Keiner der bisher bekannten Katalysatoren wirkt so selektiv, daß es dabei nicht doch je nach Säure mehr oder weniger zur Hydrierung von $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen kommt.

Reine Öl-, Elaidin-, Eruca-, Brassidin-, Undec-10-en-, Octadec-2-en-, Ricinol-, Linol-, Ricinen-, Linolen- sowie α - und β -Eläostearinsäure wurden unter gleichen Bedingungen in einem 250 ml-Schüttelautoklaven bei 300 °C an einem mit Sodalösung gefällten Kupfer-Cadmium-Katalysator ($\text{Cu}:\text{Cd} = 3:1$ bis $4:1$) bei 300 atm hydriert.

Die Alkohole konnten nach Verseifung des Hydrierungsproduktes isoliert und IR-spektroskopisch sowie durch Ermittlung ihrer Kennzahlen identifiziert werden.

Öl-, Elaidin-, Eruca- und Brassidinsäure werden annähernd vollständig zu Oleyl-, Elaidyl-, Erucyl- bzw. Brassidylalkohol reduziert. Die Selektivität der CO_2H -Hydrierung sinkt mit steigender Zahl der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen. Linolsäure wird bereits zu einem Gemisch ungesättigter Fettalkohole hydriert (ca. 20 % der $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen werden gesättigt); zu einer Konjugation der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen kommt es dabei nur zu geringem Teil (ca. 4 %). Nach den IR-Spektren haben 30 % der Alkohole trans-Doppelbindungen, wenn nur eine trans-Doppelbindung pro Molekül angenommen wird. Linolensäure wird unter 70-proz. Erhaltung der Doppelbindungen nur zu 50 % in Alkohole übergeführt. Der Anteil an trans-Doppelbindungen steigt bei Verlängerung der Reaktionszeit mit der Sättigung an. α - und β -Eläostearinsäure ergeben in 58-proz. Ausbeute Fettalkoholgemische, in denen nur noch weniger als die Hälfte der ursprünglichen Doppel-

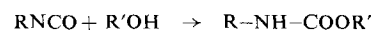
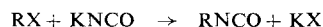
bindungen vorhanden sind. Ricinensäure läßt sich unter den angegebenen Bedingungen überhaupt nicht hydrieren.

Die Verschiebung der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen wurde durch Ozonisierung der Hydrierprodukte und durch gaschromatographische Untersuchung der aus der oxidativen Ozonid-spaltung resultierenden Säuren ermittelt. Bei Octadec-9-ensäuren tritt eine Verschiebung nach Δ^{10} , Δ^{11} und Δ^8 und im gleichen Maße (ca. 5:1:2 %) bei Docos-13-ensäuren nach Δ^{14} , Δ^{15} sowie Δ^{12} auf. Bei Polyensäuren ist die Analyse schwieriger, da hier sowohl Stellungsisomerisierungen als auch partielle Hydrierungen neben einander verlaufen.

Über neue Synthesen oberflächenaktiver Saccharoseurethane

W. Gerhardt, Berlin-Adlershof

Nach einem neuen Syntheseprinzip werden grenzflächenaktive Saccharose-Derivate durch Umsetzung reaktionsfähiger Alkylhalogenide mit Alkalicyanat und einem Alkohol in einem aprotischen Lösungsmittel, besonders Dimethylformamid, zum Carbaminsäureester gewonnen:



Die als Zwischenprodukt auftretenden Alkylisocyanate können isoliert werden.

Verwendet man als Halogenverbindung ein langkettiges n-Alkylhalogenid, z. B. n-Dodecylbromid, und als alkoholische Komponente Saccharose, so erhält man Saccharose-N-n-dodecyl-urethan, das auch durch Reaktion von n-Dodecylisocyanat mit Saccharose in Dimethylformamid gewonnen wird. Das neue Verfahren kommt aber ohne direkten Einsatz der oft nur schwer zugänglichen Alkylisocyanate aus. Als Halogenverbindungen können bei ca. 95 °C Alkylbromide oder bei ca. 145 °C -chloride verwendet werden. Durch Zusatz von Kalibromid zum Reaktionsgemisch werden Alkylchloride zu Alkylbromiden umhalogeniert, die dann bei ca. 95 °C reagieren.

Auch halogenierte Fettsäureester lassen sich mit Saccharose und Kaliumcyanat in Dimethylformamid zu N-substituierten Saccharoseurethanen umsetzen. Die Verseifung führt zu den

Salzen der Saccharose-N-(carboxyalkyl)-urethane, die sich durch bessere Wasserlöslichkeit auszeichnen.

Auch durch Oxäthylierung an den OH-Gruppen läßt sich die Wasserlöslichkeit erhöhen. Dazu setzt man entweder oxäthylerte Saccharose mit Alkylisocyanat um, oder man addiert Äthylenoxid an Saccharose-N-alkylurethane.

Eine weitere Variation besteht im Einsatz von Alkylsulfonsäurechloriden (Mersolen) als Halogenverbindungen; man erhält damit Saccharose-N-(alkylsulfonyl)urethane.

Epoxide bei der Flüssigphasen-Oxidation von Olefinen

Anneliese Greiner, Berlin-Adlershof

Die reaktionsfähigen Epoxide sind als Ausgangsstoffe für grenzflächenaktive Substanzen von großem Interesse. Es fehlt bisher an einem einfachen Verfahren, das durch direkte Oxidation längerkettiger Olefine zu Epoxiden führt.

Von uns wurden daher am 1-Dodecen Versuche zur gezielten Oxidation durchgeführt. Beim Einsatz von reinem Sauerstoff kommt es zu einer erheblichen Bildung von Carbonyl- und Carboxylverbindungen. Als für die Epoxidbildung am günstigsten erwies sich ein Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch mit 12 Vol.-% Sauerstoff, bei 130 °C.

In früheren Untersuchungen wurde die hervorragende Wirkung des Ozons zur Initiierung von Oxidationsreaktionen festgestellt [1]. Eine O₃-Zugabe beeinflusst den Primärschritt der Oxidation – die Hydroperoxidbildung –, die sich bei den Olefinen an dem der Doppelbindung benachbarten C-Atom vollzieht. Es wurde daher Ozon in Konzentrationen von ca. 1 bis ca. 3 Vol.-% dem Oxidationsgas zugemischt. Stets ist eine Beschleunigung der Oxidationsreaktion und eine verstärkte Epoxidbildung bei allen Versuchen zu beobachten.

Auch durch Zusatz von 5 % 1-Dodecenozonid ergibt sich eine Erhöhung der Epoxidausbeuten. In der Annahme, daß nicht allein die peroxidischen Zerfallsprodukte des Ozonids diese Ausbeutesteigerung verursachen, sondern daß auch die beim Zerfall gebildeten Carbonylverbindungen beteiligt sind, wurden Oxidationsversuche unter Zusatz von Carbonylverbindungen gemacht (50 % 1-Dodecen, 45 % Paraffinöl, 5 % Dodecylaldehyd, 130 °C, N₂:O₂ = 7:1 v/v). Bei diesen Versuchsbedingungen kommt man zu Dodecan-1,2-epoxid-Ausbeuten von über 50 % des umgesetzten 1-Dodecens.

Gaschromatographisch wird nachgewiesen, daß Dodecan-1,2-epoxid entsteht, daneben aber Dodec-1-en-3-ol sowie Dodec-1-en-3-on in der Epoxidfraktion enthalten sind. Im nicht umgesetzten 1-Dodecen blieb die Doppelbindung unverändert.

Alkylaryl-sulfonate auf Basis von Erdölkohlenwasserstoffen

P. Hahn, Rodleben

Wegen der geringen biologischen Abbaubarkeit von Tetrapropylbenzolsulfonat mußte vom Rohstoff Tetrapropylen abgegangen werden.

[1] G. Wagner, J. prakt. Chem. 15, 327 (1962); 27, 297 (1965).

Tabelle 1. Bestandteile in Paraffingemischen verschiedener Herkunft.

Kohlenwasserstoff	Gew.-%										gesamt	\bar{n}
	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅				
A Mepasin I												
normal	0,6	3,0	13,6	31,1	21,3	7,2	1,4	0,9	79,1		11,4	
iso		0,4	1,4	6,2	7,8	4,5	0,6		20,9			
B n-Paraffin C ₁₀ -C ₁₄												
normal			3,1	44,3	43,4	5,1			95,9		11,7	
iso				0,1	0,7	2,3	1,0		4,1			
C n-Paraffin C ₁₀ -C ₁₃												
normal		0,4	3,2	45,5	39,5	8,7	0,2		97,5		11,6	
iso			0,1	0,2	1,2	1,0			2,5			

Als neuer Rohstoff für die Alkylbenzol-Produktion treten neben α -Olefinen die nach den Molekularsiebverfahren gewonnenen n-Paraffine immer stärker in den Vordergrund.

In Tabelle 1 sind Kettenlängenverteilung, Gehalt an n- und iso-Verbindungen sowie mittlere Kettenlänge \bar{n} eines Fischer-Tropsch-Paraffingemisches (Mepasin I) (A) den aus dem Parex-Verfahren erhaltenen Paraffinen (B,C) gegenübergestellt.

Tabelle 2. Chlorverteilung (Gew.-%) im Chlor-Mepasin I bei einem Chlorierungsgrad von 6 Gew.-%. (Chlorierung bei 85 °C).

C _n H _{2n+2-x} Cl _x	Gew.-%				dis- kontinuierlich
	kontinuierlich				
	Anzahl d. Reaktoren				
	1	2	3	4	
0	73,22	71,96	71,59	71,30	70,64
1	19,89	22,04	22,84	23,29	24,65
2	5,18	4,91	4,65	4,65	4,25
3	1,37	0,91	0,76	0,76	0,45
4	0,34	0,17	0,17	0,00	0,00

Die n-Paraffine besitzen also einen Reinheitsgrad von 96 bis 98 % und sind hinsichtlich qualitativer und quantitativer Zusammensetzung ein geeigneter Rohstoff für Alkylbenzolsulfonate.

Tabelle 3. Zusammensetzung von Natrium-alkylbenzol-sulfonaten (Gew.-%) in Abhängigkeit vom Ausgangskohlenwasserstoffgemisch.

Paraffin-Gemisch	Neutralöl	Na ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ CO ₃	ABS–Na	Farbe	Jodfarbzahl [*]
Mepasin I	0,9	10,8	1,78	0,19	86,3	gelblich	8
n-Paraffin C ₁₀ –C ₁₄	1,0	10,8	—	0,28	87,9	gelblich	5–10
n-Paraffin C ₁₀ –C ₁₃	0,9	9,2	—	0,34	89,6	gelblich	5

[*] DIN 6162.

Die für die Alkylbenzol-Synthese benötigten Monochlorparaffine werden durch thermische Chlorierung des Paraffins erhalten. Um eine möglichst hohe Ausbeute an Monochloriden bei möglichst geringer Bildung von Nebenprodukten zu erreichen, setzt man das Paraffingemisch bis zu einem Chlorierungsgrad von 6–8 Gew.-% um (vgl. Tab. 2). Das Chlorparaffin wird anschließend mit Benzol und AlCl₃ zu n-Alkylbenzol umgesetzt, fraktioniert, mit 20-proz. Oleum sulfoniert und neutralisiert. Die Zusammensetzung der erhaltenen Natrium-alkylaryl-sulfonate sowie die Jodfarbzahl der ungebleichten 25-proz. Lösung, die ein weiteres Güte Merkmal für das Endprodukt darstellt, zeigt Tabelle 3.

Im Verlauf der gesamten Alkylbenzolsulfonat-Synthese konnte kein abweichender Verlauf gegenüber Mepasin I festgestellt werden. Alkylbenzolsulfonate auf n-Paraffin-Basis zeigten auf Grund ihrer ausgesprochen geradkettigen Struktur eine bessere biologische Abbaubarkeit.