

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 oxäthylierte 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.

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	Gew.-%
							dis- kontinuierlich
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.

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 unverschoben.

Alkylaryl-sulfonate auf Basis von Erdölkohlenwasserstoffen

P. Hahn, Rodleben

Wegen der geringen biologischen Abbaubarkeit von Tetrapropylenbenzolsulfonat 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.-%									—
	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	gesamt	
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 gewöhnlichen 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).

$C_nH_{2n+2-x}Cl_x$	Gew.-%				
	kontinuierlich Anzahl d. Reaktoren			dis- kontinuierlich	
	1	2	3	4	
0	73,22	71,96	71,59	71,30	70,64
1	19,89	22,04	22,84	23,29	24,55
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 Alkylbenzol-sulfonate.

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 Alkylbenzol-sulfonat-Synthese konnte kein abweichender Verlauf gegenüber Mepasin I festgestellt werden. Alkylbenzol-sulfonate auf n-Paraffin-Basis zeigten auf Grund ihrer ausgesprochen geradkettigen Struktur eine bessere biologische Abbaubarkeit.