

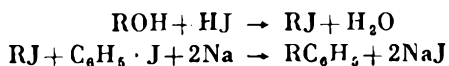
Die Synthese von Alkylarylsulfonaten als waschaktive Rohstoffe

Von A. v. SEGESSER und H. STÜPEL

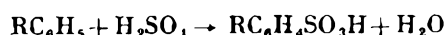
Laboratorium der Seifenfabrik Hochdorf

Alkylbenzolsulfonate stellen derzeit den größten Anteil an synthetischen, waschaktiven Rohstoffen^{1,2,3}. Dies ist aus mehreren Gründen und vor allem durch die Fortschritte der Petrochemie und der Alkylierungsverfahren in den USA bedingt⁴.

Die Darstellungsmethoden gehen bis ins Jahr 1886 auf KRAFFT zurück⁵, der höhermolekulare Alkohole mittels Jod und Phosphor in Alkyljodide überführte und mit Jodbenzol und Natrium alkylierte:

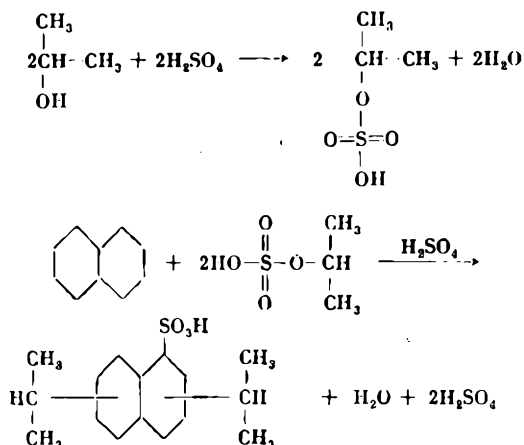


Das Alkylbenzol führte KRAFFT mit Schwefelsäure in die Sulfosäure über:

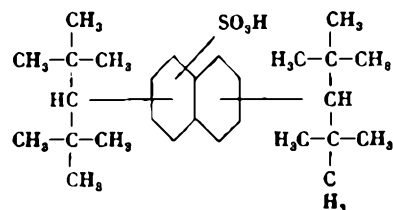


Dieses Verfahren war technisch nicht gangbar, und es ist das Verdienst GÜNTHERS und HETZERS⁶, die leichte Alkylierbarkeit vom dinuklearen System erkannt zu haben.

Als Netzmittel wurden polyalkylierte Naphtalinsulfonate durch die Patente der I.G.⁷ unter der Bezeichnung «Nekal» in den Sektor oberflächen- und waschaktiver Substanzen in die Textilindustrie eingeführt. «Nekal A», ein Diisopropylnaphtalinsulfonat, ist der Grundtyp der Polyalkylnaphtalinsulfonate. Durch gemeinsame Einwirkung von 3–4 Kohlenstoffatome enthaltenden Isoalkoholen mit Schwefelsäure auf Naphtalin tritt Veresterung der Alkohole, Alkylierung und letztlich bei gesteigerten Reaktionsbedingungen Sulfonierung des Kerns ein:



Mit den Diisobutylnaphtalinsulfonaten, die bessere Netz- kraft, Emulgierkraft und Waschkraft besitzen⁸, war der Typ des «Nekal BX» erreicht. Die Butylierung wurde reaktionschemisch von BROMBY et al.⁹ untersucht und fand durch die Alkylierung von 2,2',4,4'-Tetramethyl- pentan¹⁰ ihre Bestätigung:

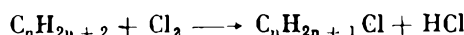


Es gilt die Regel¹¹: Je verzweigter der Alkylrest ist, um so besser ist die Netzwirkung, und je höhermolekular, desto besser ist die Waschwirkung.

Aber nur Hauptvalenzketten, die möglichst unverzweigt sind und über 10–18 Kohlenstoffatome verfügen, sind genügend waschaktiv und schmutztragend, um als Basisprodukte für Waschmittel in Frage zu kommen. Octyl- und Nonylnaphtalinsulfonate der Sharples Chem. Co. (Neolene 110, 220) verwendeten aus reaktionstechnischen Gründen noch den Naphtalinkern als Träger des hydrophoben und hydrophilen Prinzips. Ein weiterer Schritt war die Alkylierung des Toluols, das als disubstituiertes Benzolderivat zwar nicht mehr durch gemeinsame Umsetzung von niedrigen Alkoholen und Schwefelsäure alkylierbar ist, aber in ortho-Stellung zur Methylgruppe genügend aktiviert, daß die Alkylierung leicht durchführbar ist.

Damit war die dritte Etappe der Alkylierungsverfahren, die der langgestreckten Hauptvalenzkette an ein mononukleares System beschritten. Dieses wurde auf Benzol ausgedehnt, wobei die besten Eigenschaften erreicht wurden^{12,13,14}.

Zuerst erkannte man im I.G.-Werk Höchst die Bedeutung der Alkylbenzolsulfonate und schuf im «Igepal NA» ein Tetradeacylbenzolsulfonat, wovon 1937 Gebrauch gemacht wurde und 1943 843 Jahrestonnen hergestellt wurden¹⁵. Das Ausgangsmaterial war n-paraffinreiches Kogasin mit Siedegrenzen von 160–230°C, das chloriert



¹ J. W. McCUTCHEON, *Synthetic Detergents* 19, McNair-Dorland Co., New York 1950.

² H. STÜPEL, *Chem. Rdsch.* 3, Nr. 8 und 9 (1950).

³ H. STÜPEL, *Chem. Techn.* 6, 263 (1951).

⁴ H. STÜPEL, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 77, 23, 43, 63 (1951).

⁵ KRAFFT, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 19, 2903 (1886).

⁶ BASF: D. P. 336 558.

⁷ D. P. 493 875; 525 158.

⁸ J. HETZER, *Chem.-Ztg.* 64, 325 (1940).

⁹ BROMBY, PETERS und ROWE, *J. Chem. Soc.* 1943, 144.

¹⁰ Seifenfabrik Hochdorf, *Schwz. P.* 272 814 (1951).

¹¹ H. STÜPEL, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 77, 182, 233, 256 (1951).

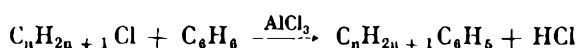
¹² Allied Chemical and Dye Corp., U.S.P. 2,223,364; 2,233,400; 2,283,199; 2,314,929; 2,340,654.

¹³ Monsanto Chem. Co., U.S.P. 2,161,173.

¹⁴ Sharples Solvents Corp., U.S.P. 2,210,962.

¹⁵ BIOS Final Report 421, 15.

und das Chloralkan nach FRIEDEL-CRAFTS mit Aluminiumchlorid an Benzol alkyliert wurde:



Die theoretischen Grundlagen dieser Reaktion wurden von THOMAS¹⁶, KRÄNZLEIN¹⁷ und in jüngster Zeit von HESSE¹⁸ eingehend studiert.

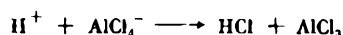
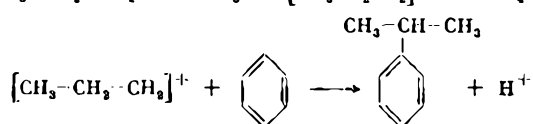
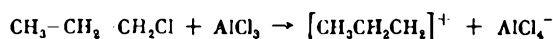
Anstelle von Aluminiumchlorid wurden andere Katalysatoren erprobt und patentiert.

In der letzten Zeit wird Borfluorid bevorzugt, da es weniger zu Umlagerung und Krackreaktionen neigt als Aluminiumchlorid. Es gilt als allgemeine Regel, daß Metasubstitution Alkylierung verhindert, während ortho- und para-ständige Substituenten aktivierend wirken (daher zuerst der Weg über Toluol). Unter bestimmten Bedingungen können auch Naphtene, wie Cyclopropan, mit Benzol alkyliert werden¹⁹. Zink und Salzsäure wirken bei 200–450°C ebenfalls katalysierend²⁰. Der Reaktionsmechanismus der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion ist noch nicht endgültig geklärt.

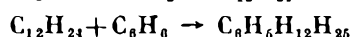
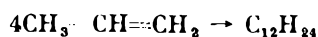
Nach dem Carboniumionenmechanismus^{21,22} entsteht ein Alkylradikal:



Das Carboniumion selber ist ein elektronenaffiner Körper, der den aromatischen Kern unter Ausstoß eines Protons angreift:



Die theoretischen Arbeiten der Wiener Schule über die Alkylierung mononuklearer Systeme bestätigen diese Auffassung. Eine andere Art der Alkylierung besteht in der Tetramerisierung von Propylen und Anlagerung des Monoolefins an Benzol:



Diese Reaktion wurde fast gleichzeitig²³ in der I. G. und der Chemischen Fabrik Pott & Co. entdeckt²⁴.

Krackgase enthalten niedrige Olefine und können mit Katalysatoren zu höheren Monoolefinen polymerisiert werden²⁵.

¹⁶ C. A. THOMAS, *Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry*, Reinhold Publ., New York 1941.

¹⁷ KRÄNZLEIN, *Aluminiumchlorid in der organischen Chemie*.

¹⁸ HESSE, *Angew. Chem.* 62, 239 (1950).

¹⁹ IPATJEFF, *J. Org. Chem.* 5, 253 (1940).

²⁰ SCHMERLING und IPATJEFF, U.S.P. 2,361,065 (Universal Oil Products Co.).

²¹ HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, Kapitel 10, McGraw-Hill, New York 1940.

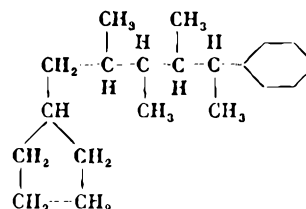
²² NIGHTINGALE, *Chem. Rev.* 25, 329 (1939).

²³ K. LINDNER, *Fette u. Seifen* 53, 213 (1951).

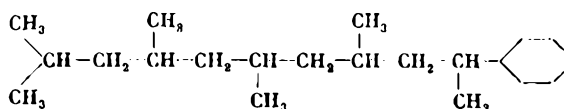
²⁴ D. P. 514 080; 544 889; B. P. 322.005.

²⁵ Universal Oil Products Co., U.S.P. 2,517,720 (1950).

Im Gegensatz zu dem 1931 in Amerika entdeckten LURIE-Verfahren²⁶, das sich unter Verwendung niedriger Alkylhalogenide nur auf mehrfachnukleare Systeme bezieht, ist die Olefinalkylierung mit Phosphorsäure als Katalysator auch für Benzol anwendbar. Für die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion dienen jetzt natürliche Kohlenwasserstoffe des Erdöls²⁷ als Basissubstanz. Unverzweigte, naphthenarme Kohlenwasserstoffe werden bevorzugt, wie sie in den pennsylvanischen Ölen vorliegen. Derartige Alkylate weichen aber vom Bau der hydrophoben Fettketten in Seifen noch weitgehend ab, ein Beispiel ihrer Konstitution gibt BRAMSTON-COOK:



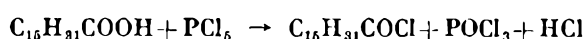
Die Olefinalkylierung, die von der Oronite Chem. Co. großtechnisch durchgeführt wird, liefert ein Alkylat der Konstitution²⁸:



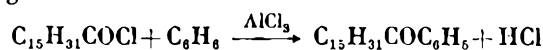
Schon während des Krieges wurde in Deutschland dieser Weg durch Alkylierung der sogenannten P 12-Fraktion (Tetrapropylen) beschränkt und neben dem Höchster Verfahren technisch ausgewertet.

Die bisher besprochenen Alkylarylsulfonate weichen nicht nur durch die Sulfogruppe, sondern vor allem durch den heterogenen Bau ihrer Hauptvalenzkette in Konstitution und Wirkungsweise von der Seife ab. Durch Arbeiten von ADAM²⁹ wurde erstmals nachgewiesen, daß Alkylarylsulfonate mit höhermolekularen, unverzweigten Hauptvalenzketten sehr ähnliche Eigenschaften mit Seifen aufweisen. Er beschränkt folgenden Syntheseweg:

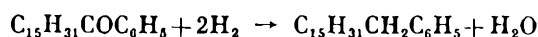
Fettsäure (Palmitin-) wird in das Chlorid übergeführt:



dieses mit Benzol und Aluminiumchlorid als Katalysator umgesetzt:



Palmitophenon läßt sich mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in Hexadecylbenzol überführen:



und dieses mit Oleum sulfonieren.

Auch die hochmolekularen Phenone selber stellen wert-

²⁶ LURIE, U.S.P. 1,980,543.

²⁷ ANON, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 76, 549 (1950).

²⁸ BRAMSTON-COOK, *Les détergents synthétiques*, Semaine techn. de l'A. F. T. P. (1949).

²⁹ Proc. Roy. Soc. Ser. A, 103, 676 (1923).

volle Reinigungs-, Emulgier- und Netzmittel dar^{23,30}. Das ADAMSCHE Reaktionsschema über Säurehalogenide ist zu kompliziert, um großtechnisch ausgewertet zu werden, wiewohl diese Alkylbenzolsulfonate wesentlich bessere waschaktive Eigenschaften aufweisen als die modernen Petrolderivate.

Eine weitere, zu chemisch weniger definierten Verbindungen führende Reaktionsfolge ist die gemeinsame Sulfonierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Fettalkoholen. Phenole haben in dieser Beziehung noch weit mehr Aussicht, durch Kernreaktion zu agieren, als die Kohlenwasserstoffe selber³¹. Auf diese Weise entstand das «Melioran F 6», das sich von den Nekalen durch gute Waschwirkung neben hohem Netzvermögen auszeichnet²³.

Die Eigenschaften der Alkylarylsulfonate, wobei wir primär die Alkylbenzolsulfonate verstehen, sind Billigkeit, hohe chemische Resistenz gegen Säuren und Laugen, Bleichmittel auf Sauerstoff- und Chlorbasis, thermische Beständigkeit (Heißversprühung), gute Netz-, Emulgier- und Dispergierkraft sowie ein Waschvermögen, das jenes der Alkylsulfonate (Mersolate) übertrifft, aber an Fettalkoholsulfonate, Fettsäurekondensationsprodukte und Carboxylalkaliseifen nicht heranreicht.

³⁰ K. LINDNER (Oranienburger Chemische Fabrik AG.): D. P. 553 811; 561 603; 567 361.

³¹ Oranienburger Chem. Fabrik AG.: D. P. 438 061; 583 686; F. P. 640.617; 679.187; 706.131; B. P. 454.183 u. a.

Das Aufziehen auf Eiweißfasern und Haut von Sulfverbindungen ist bekannt³², kann aber durch «Dermolane», «Rohagit» und die in den meisten synthetischen Waschmitteln vorhandene Carboxymethylcellulose («Tylose HBR», «Glycocellon», «Cellfon» usw.) verhindert werden.

Durch Zusatz von Natriumsulfat wird die Waschkraft von Alkylarylsulfonaten mehr gesteigert, als es bei anderen synthetischen Rohmaterialien der Fall ist³³. Durch Auswahl der entsprechenden «Gerüststoffe» (Alkali-gerippe, *builders*), kann mit Alkylarylsulfonaten eine Waschkraft erreicht werden, die jener der Seife nicht nachsteht^{23,34,35,36,37,38}. Alle diese Daten über Waschkraft und auch die angedehnten praktischen Versuche der großen amerikanischen Firmen haben nur teilweise Bezug auf europäische Verhältnisse.

In unsern Ländern ist das Textil schwerer und die Beschmutzung höher⁹, so daß wahrscheinlich für Schwerwaschzwecke andere und besser wirkende Gerüststoffe verwendet werden müssen, mit denen aber Waschmittel aufgebaut werden können, die der Seife ebenbürtig sind.

³² R. JAEGER, Chem. Ind. 64, 160 (1941).

³³ J. C. HARRIS, Amer. Dyestuff Rep. 37, 16 (1948).

³⁴ O. UHL, Fette u. Seifen 53, 84 (1951).

³⁵ T. H. VAUGHN und C. E. SMITH, J. Amer. Oil Chem. Soc. 25, 44 (1948).

³⁶ F. D. SNELL, J. Amer. Oil Chem. Soc. 26, 338 (1949).

³⁷ G. MARROC und J. P. SISLEY, Teintex 13, 399 (1948).

³⁸ S. FUNNY et al., Proc. Amer. Text. Chem. Colorists 1948, 751.