

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Patentanspruch

Verfahren zur Reinigung hochmolekularer Wachssäuren, die durch Oxydation hochschmelzender Paraffine mit Alkalibichromatschwefelsäure oder mit nitrosen Gasen in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure, Verseifung der Oxydationsprodukte mit Kalilauge und nachfolgende Extraktion mit Kohlenoxydhydrierungsprodukten, Ansäuern, Auswaschen und Trocknen des Extraktionsrückstandes gewonnen wurden, dadurch gekennzeichnet, daß man dieselben bei 100 - 125° einer schonenden oxydativen Behandlung mit Alkalibichromatschwefelsäure oder mit nitrosen Gasen in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure unterwirft.

An die Patentabteilung!Betr.: Verfahren zur Reinigung hochmolekularer Wachssäuren

Bei der Oxydation hochsiedender Paraffinkohlenwasserstoffe entstehen Oxydationsprodukte die bei zweckmäßiger Einstellung der Oxydationsbedingungen hochmolekulare Wachssäuren neben beträchtlichen Anteilen unveränderter Paraffine enthalten. Die Oxydation der möglichst hochschmelzenden Paraffine muß dabei nach bekannten Verfahren mit Chromsäure oder mit nitrosen Gasen in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure erfolgen. Zur Entfernung der unverseifbaren Bestandteile werden die erhaltenen Oxydationsprodukte sodann mit konzentrierter Kalilauge neutralisiert, worauf sie mit synthetischen Kohlenwasserstoffen, zweckmäßig mit einer Heptanfraktion extrahiert werden. Der erhaltene Extraktionsrückstand liefert nach dem Ansäuern mit Mineralsäuren, Auswaschen und Trocknen unmittelbar reine hochmolekulare Wachssäuren.

Ein Nachteil dieser Arbeitsweise besteht darin, daß die Wachssäuren ziemlich dunkelbraun gefärbt sind, wodurch ihre Verwendungsmöglichkeit stark eingeschränkt ist. Es wurde gefunden, daß die erhaltenen Wachssäuren durch eine zweite schonende oxydative Raffination mit nitrosen Gasen und Nitrosylschwefelsäure oder mit Chromsäure so weitgehend aufgehellt werden können, daß sich elfenbeinfarbige Produkte ergeben. Ein Abbau der Säurekette tritt bei der erfindungsgemäßen Durchführung der Behandlung praktisch nicht ein. Diese Massen können als Ersatz für Montanwachs und ähnliche Produkte dienen.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1

Ein synthetisches Hartparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydratierung das einen Stockpunkt von  $91^{\circ}\text{C}$  aufwies, wurde in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure mehrere Stunden mit nitrosen Gasen oxydiert. Das Oxydationsprodukt hatte eine Neutralisationszahl von 81 und eine Verseifungszahl von 89, es wurde bei  $120^{\circ}\text{C}$  mit hochkonzentrierter Kalilauge verseift. Die hierbei erhaltene Kaliseife extrahierte man mit einer Heptanfraktion, worauf der Extraktionsrückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und danach ausgewaschen und getrocknet wurde. Hierbei ergaben sich hochmolekulare Wachssäuren, die eine Neutralisationszahl von 152 und eine Verseifungszahl von 158 aufwiesen, während der am rotierenden Thermometer bestimmte Erstarrungspunkt bei  $93^{\circ}\text{C}$  lag.

Von den auf diese Weise erhaltenen hochmolekularen Wachssäuren wurden 2 kg bei  $119 - 125^{\circ}\text{C}$  annähernd 2 Stunden lang mit stündlich 600 Ltr. Ammoniakverbrennungsgasen behandelt, die 8,5 Vol. %  $\text{NO}$  enthielten. Dem Ausgangsprodukt wurden hierbei  $150 \text{ cm}^3$  Nitrosylschwefelsäure zugefügt, die ihrerseits 10 %  $\text{NO}$  enthielt.

Das erhaltene Endprodukt wurde saurefrei gewaschen und anschließend getrocknet. Es wies eine Neutralisationszahl von 153, eine Verseifungszahl von 161 und einen am rotierenden Thermometer bestimmten Erstarrungspunkt von  $93^{\circ}\text{C}$  auf. Während das Ausgangsmaterial dunkel-

braun gefärbt war, besaß das Endprodukt eine helle Elfenbeinfarbe. Es war mithin eine gute Raffinationwirkung festzustellen, wobei, wie die angegebenen Kennzahlen zeigen, keine Veränderung der Zusammensetzung eintrat.

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte änderte sich nicht, wenn an Stelle von 150 cm<sup>3</sup> Nitrosylschwefelsäure 200 cm<sup>3</sup> angewandt wurden.

### Ausführungsbeispiel 2

100 g dunkelbraun gefärbter hochmolekularer Wachssäuren mit einer Neutralisationszahl 152, einer Verseifungszahl 158 und einem Erstarrungspunkt von 93°, die gemäß Beispiel 1 hergestellt worden waren, wurden mit einer Lösung von 500 g Natriumbichromat in 9 Liter 40% iger Schwefelsäure 1 Stunde bei 100 bis 110° behandelt. Nach dem Abtrennen der Chromschwefelsäurelauge wurde das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure und zum Schluß mit Wasser säurefrei gewaschen und anschließend getrocknet. Das fast weiße Produkt zeigte eine Neutralisationszahl von 154 und eine Verseifungszahl von 164 bei einem Erstarrungspunkt von 93°. Die Ausbeute betrug 96%. Wie die angegebenen Kennzahlen zeigen, war keine wesentliche Veränderung der Zusammensetzung eingetreten. Der gleiche Raffinationseffekt kann erreicht werden, wenn man mit einer Lösung von 1250 g Bichromat in 9 Liter 40% iger Schwefelsäure arbeitet. In diesem Falle kann die Reaktionsdauer verkürzt und die Bichromat-Schwefelsäure-Mischung mehrmals verwendet werden.

### Ausführungsbeispiel 3

Ein Hartparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, das einen Erstarrungspunkt von 91° aufwies, wurde in geschmolzenem Zustand soweit chloriert bis 8% Chlor aufgenommen waren. Das chlorierte Material wurde sodann bei 320° thermisch dechloriert und darauf mit einer mäßig konzentrierten Chromschwefelsäure solange oxydiert, bis das Oxydationsprodukt eine Neutralisationszahl von 91,5 und eine Verseifungszahl von 102 aufwies. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde das Material bei 120° mit hochkonzentrierter Kalilauge verseift. Das erhaltene Verseifungsprodukt wurde nach dem Pulverisieren mit einer Heptanfraktion der katalytischen Kohlenoxydhydrierung extrahiert bis der Oxydationsrückstand praktisch frei von Unverseifbarem war. Der Rückstand der Extraktion wurde sodann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und danach ausgewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen hochmolekularen Wachssäuren wiesen eine Neutralisationszahl von 119 und eine Verseifungszahl von 145 auf, während der am rotierenden Thermometer bestimmte Erstarrungspunkt bei 96,5° lag.

Von den auf diese Weise erhaltenen gelbbraun gefärbten hochmolekularen Wachssäuren wurden 2 kg bei 115 bis 120° 2 1/2 Stunden lang mit stündlich 750 Liter Ammoniakverbrennungsgas behandelt, die 8,5 Vol.-% NO enthielten. Vorher waren dem Ausgangsmaterial 200 cm<sup>3</sup> Nitrosylschwefelsäure hinzugefügt worden, die 10% NO enthielten.

Das so erhaltene Endprodukt wurde säurefrei gewaschen und anschließend getrocknet. Es wies eine Neutralisationszahl von 142 und eine Verseifungszahl von 149 auf. Der am rotierenden Thermometer bestimmte Erstarrungspunkt lag bei 96°. Das Endprodukt wies eine helle Elfenbeinfarbe auf.

substanz auch 5- und 6-gliedrige Heterocyclen von. Durch oxydativen Abbau mit Nitrobenzol werden etwa 20% des Lignins (in Holz oder Sulfitebleiche) in Vanillin übergeführt. Auch durch katalytische Oxydation mit Sauerstoff erhält man Vanillin, wenn auch mit geringerer Ausbeute. Daneben entstehen noch Phenolderivate. Der Abbau durch Hydrierung führt vor allem zu Phenolen; die Hochdruckhydrierung liefert entsprechend Cyclohexanole usw. Hydriert man in Gegenwart von Alkoholen, so bilden sich neben Phenolen auch Phenoläther. Die Hydrierung mit Hydrazin als wasserstoffabgebendes Mittel führt zu Äthylvanillin. 42. Schrifttumsangaben. (Brennstoff-Chemie 22,265-71. vom 1.12.1941).

Über die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität bei organischen Hochpolymeren. M. Takai und H. Erbring.  
(Kolloid-Z. 95,322-26. Juni 1941; ref.C.1941.II.2443).

Synthetisches Glycerin aus Petroleum.  
(Chem. Age 44,110-12.22.2.41; ref.C.1941.II.2494).

Ungesättigte Ketone. I.G. Farbenindustrie A.G.  
Man setzt Olefine (Isobutylen usw.) mit Säureanhydriden (Essigsäure-, Propionsäure-, Benzoesäure- oder Phthalsäureanhydrid) in Gegenwart von Katalysatoren bei 80-160° um. (DRP (Zweigstelle Österreich) 160 520 Kl. 12. e vom 14.5.1938, ausg. 25.6.1941; ref.C.1941.II.2495).

Die Aussichten der Synthese von Nahrungsmitteln. H. Kraut, Dortmund. (Vortrag, 16.10.1941).  
Kohlhydrate werden von der Natur so billig produziert, dass es sinnlos wäre, dieselben künstlich herstellen zu wollen. Die Fettsynthese durch Paraffinoxydation ist grundsätzlich gelöst. In Tierversuchen wurde festgestellt, dass auch die aus niederen Fettsäuren (C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>) hergestellten Fette vollkommen resorbiert und ausgenutzt werden; sie riechen aber nach Hammelfett. Bei Wiederkäuern lässt sich das Futterweiß teilweise durch Harnstoff oder Glykokoll ersetzen. Aussichtsreicher ist die Synthese von Vitaminen, die heute allgemein als zusätzliche Nahrungsmittel angesehen werden. (Chemie 55, Nr. 1/2.15. vom 3.1.42).

Die Photolyse von Aceton bei hohen Temperaturen und die Wirkung freier Methylradikale auf Propan. A. O. Allen.  
(J. Amer. chem. Soc. 63,708-14. März 1941; ref.C.1941.II.2668).

Katalytische Dehydrierung von Tetralin und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthol-2 in flüssiger Phase. H. Adkins und W.A. Reid.  
(J. Amer. chem. Soc. 63,741-44. März 1941; ref.C.1941.II.2669).

Über kristallin-flüssig auftretende aliphatische Monocarbonsäuren. III. Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten. C. Weygand, R. Gabler und J. Hoffmann.  
(Z. physik. Chem. Abt. B 50,124-27. Sept. 41; ref.C.1941.II.2771).

Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht. V. Tetrachlorkohlenstoff-Benzolgemische. G. Scatchard, S.E. Wood und J.M. Mochel.  
(J. Amer. chem. Soc. 62,712-16. April 1940; ref.C.1941.II.2794).

Katalytische Dehydrierung und Kondensation aliphatischer Alkohole. V. I. Komarewsky und J.R. Coley.  
(J. Amer. chem. Soc. 63,700-02. März 41; ref.C.1941.II.2796).

Die Hydrierung höherer sekundärer Alkohole durch Ni-Katalysatoren, die Mn, Zn oder Th enthalten. K. Kino.  
(J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. 42, 188. B. Mai 1939; ref.C.1941.II.2798).

Studien über die Chemie der Fettsäuren. VII. Die mannigfaltige Struktur der Linol- und Linolensäuren durch das Broderungs-Entbreunungsverfahren. Die Reinigung dieser Säuren durch wiederholte Tieftemperaturkristallisation. N.L. Matthews, W.R. Brode und J.O. Brown.  
(J. Amer. chem. Soc. 63,1064-67. April 1941; ref.C.1941.II.2800).

Die geometrische Isomerie der Linolensäuren. Die Elaidolinolensäure.  
(J. Amer. chem. Soc. 63, 1060-63, April 1941; ref. C. 1941, II, 2800).

J. P. Koss, J. Nichols und G. D. Burr.

Neuer Textilrohstoff. Übersicht über Nylon.  
Orig. ungar.; ref. C. 1941, II, 2893).

B. Lengyel.

Neuere Fasern in ihren Beziehungen zur Färbereipraxis.  
Besprochen werden Pe-Ca-Faser, Vinyonfaser, Nylonfaser, Perluran, Synthofil, Styroflex und Glasfaser.  
(Dtsch. Färber-Ztg. 77, 281-83, 20. 7. 1941; ref. C. 1941, II, 2893).

H. Rettberg.

Die katalytische Dehydratation und Dehydrierung von Butyl- und Amylalkoholen.  
(J. Amer. chem. Soc. 63, 921-22, April 1941; ref. C. 1941, II, 2923).

V. J. Komarowski und J. T. Stringer.

Versuch einer Synthese von 1,2,3-Triphenyl-1,3-butadien. Darstellung und Eigenschaften von 1,2,3-Triphenylallylalkohol.  
(J. org. Chemistry 6, 543-49, Juli 1941; ref. C. 1941, II, 3057).

F. Bergmann.

Spezialerzeugnisse.

Übersicht über die Herstellung organischer Verbindungen aus Kohlenwasserstoffen. (Ann. Rev. Petrol. Technol. 5, 184-212, 1940; ref. C. 1941, II, 3121).

F. H. Braybrock.

Synthetische Textilfasern.

(Coll. Cottoniers 36, 300-03, Juni/Juli 1941; ref. C. 1941, II, 3144).

C. Monti.

Die Oxydation von Aldehyden mit Wasserstoffperoxyd.

(J. Amer. chem. Soc. 63, 226-28, Jan. 1941; ref. C. 1941, II, 3173).

J. H. Payne und G. F. Lemon Jr.

KOHLENWASSERSTOFFE.

Untersuchungen über den thermischen Zerfall höherer Kohlenwasserstoffe I. W. Jost u. J. v. Muffling (Vortrag i. Frankfurt, Juli 1941)

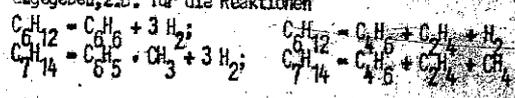
In einer statischen Versuchsanordnung aus Quarz wird der homogene thermische Zerfall von n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, 2,5-Dimethylhexan, 2,2,4-Trimethylpentan, Cyclohexan, Toluol, Äthylbenzol, n- und i-Propylbenzol untersucht. Mittels eines angeschlossenen Quarzspiralenometers wurden die Druckänderungen laufend verfolgt. Zur Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte diente eine Mikrofraktionierkolonne nach Podbialniak, mit der eine Apparatur zur Bestimmung der Ungesättigten durch katalytische Hydrierung verbunden war.

In der Reihe der n-Paraffine und Benzolderivate bewirkt die Verlängerung der C-Atomkette bzw. Seitenkette um ein Glied etwa eine Verdoppelung der Zerfallsneigung. Sekundärreaktionen erschweren Schlussfolgerungen über die Reaktionsordnung und die Aktivierungsenergie. Mit zunehmender Verzweigung treten steigende Mengen H<sub>2</sub> auf, während die C<sub>1</sub>-Fraktion zugunsten der C<sub>2</sub>- und der höheren Fraktionen verschwindet. Der Zusatz von H<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bewirkt offenbar durch Radikalbildung in allen Fällen eine Beschleunigung des Druckanstieges. Druckanstieg-Reaktionsdauer- und Siede-Kurven der Reaktionsprodukte. 23 Abb. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 766-73, Nov. 1941)

Der homogene thermische Zerfall von Cyclohexan und Methylcyclohexan.

G. R. Schultze und G. Naßermann, Berlin

In einer Quarzapparatur wurde der thermische Zerfall von Cyclohexan und Methylcyclohexan bei etwa 490-500 °C und etwa 260 mm Anfangsdruck durch Druckmessung verfolgt. Apparaturbeschreibung (Abb.). Die Umsetzungen sind nicht durch einfache chemische Bruttogleichungen darstellbar. Cyclohexan spaltet schwerer als Methylcyclohexan; bei beiden Stoffen wird die Spaltung durch eine Induktionsperiode eingeleitet. Für eine mögliche Zerfallsreaktionen werden Näherungswerte für die freien Energien angegeben, z. B. für die Reaktionen



Beitr.: Raffination von Oxydpech mit Alkalibichromat-Schwefelsäure

Beispiel 1

100 g Oxydpech, Neutralisationszahl 75, Verseifungszahl 130, das als Rückstand bei der Vakuumdestillation der durch Luftoxydation von Paraffingatsch gewonnenen Fettsäuren angefallen war, wurde unter lebhaftem Rühren mit einer Lösung von 125 g Natriumbichromat in 1250 g 40 %iger Schwefelsäure auf 70° erhitzt. Nach Beendigung der ersten ~~lebhaften~~ <sup>stürmischen</sup> Reaktion wurde die Temperatur auf 110° gesteigert. Nach ca. 1 1/2 Stunden ist dann die Reaktion beendet und es wird nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur das raff. Oxydpech von der verbrauchten Chromsulfatlösung abgegossen und mit frischer Alkalibichromat-Schwefelsäurelösung die gleiche Behandlung wiederholt. Nach dreimaliger Oxydation wurde ein Produkt erhalten, das noch etwas grünlich gefärbt war. Durch Verseifen mit Natronlauge in wässriger Lösung unter Zusatz von etwas Wasserstoffsperoxyd und ~~nachteiliges Ausfällen~~ <sup>Auswischen</sup> der Fettsäuren ~~durch Verdünnen~~ mit Mineralsäuren läßt sich die durch Chrom verursachte grünliche Färbung beseitigen und man erhielt nach dem Reinigen ein gelbbraunes Produkt mit einer Neutralisationszahl 159 und einer Verseifungszahl 195. Die Ausbeute an raff. Oxydpech betrug 78 %.

Beispiel 2

<sup>gem. Beispiel 1.</sup>  
~~100 g Oxydpech, Neutralisationszahl 75, Verseifungszahl 130, das als Rückstand bei der Vakuumdestillation der durch Luftoxydation von Paraffingatsch gewonnenen Fettsäuren angefallen war, wurde mit 150 % der für die Verseifung der Ester notwendigen Menge Natronlauge in 50 %iger wässriger Lösung bei 120° verseift. Nach beendigter Verseifung wurde ~~solange~~ mit verdünnter Schwefelsäure <sup>ausgewaschen</sup> versetzt, bis die Lösung auf Korngapapier sauer reagierte. Das ausgefallene Produkt, das nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen eine Neutralisationszahl 134 und eine Verseifungszahl 155 aufwies, wurde mit einer Ko-~~

sung von 125g Natriumbichromat in 1250 g 40 %iger Schwefelsäure auf 70° erwärmt. Nachdem die heftige Reaktion etwas nachgelassen hatte, wurde noch 1 Stunde auf 105 bis 110° erhitzt. Nach Reinigung mit Wasser erhielt man in einer Ausbeute von 37,5 % ein Produkt mit einer ~~Neutralisationszahl~~ <sup>Neutralisationszahl</sup> 160 und einer ~~Verseifungszahl~~ <sup>Verseifungszahl</sup> 192. Wurde die gleiche Behandlung mit Alkalibichromat-Schwefelsäure wiederholt, so stieg die Neutralisationszahl auf 179 und die Verseifungszahl betrug 198. Die Ausbeute an raff. Oxydpech belief sich danach auf 82 %. Die ~~in Beispiel 1 erwähnte Behandlung des raff. Oxydpechs mit Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd kann auch hier zur Entfernung der in dem Produkt enthaltenen Chrommengen angewendet werden, falls~~ das Produkt eine grünlische Farbe zeigt.

*J. Schmidt*