

[Handwritten signature]

G. Campen

Untersuchungen über das Parestol

1. Mitteilung

Hauptlaboratorium Treibstoffwerk Rheinpreussen Forschungsabt. II
Meerbeck im März 1943

[Handwritten signature]

I n h a l t

| | Seite |
|--|-------|
| I. <u>Die Fettsäuresynthese.</u> | 1 |
| Allgemeines über die Synthese, kurze Beschreibung unserer Produkte, Ziel der vorliegenden Arbeit. | |
| II. <u>Orientierende Analysen und Analysemethoden.</u> | 2 |
| Säurezahl, Verseifungszahl, Esterzahl, Extraktions- analyse, Beschreibung der Apparatur zur Analyse, Nachweis von Alkoholen, Oxysäuren, Bestimmung nach Pardun, Nachweis H ₂ O-löslicher Produkte. | |
| III. <u>Die Produkte der Luftoxydation bei verschiedener Oxydationszeit.</u> | 7 |
| IV. <u>Abtrennung der unverseifbaren Bestandteile.</u> | 8 |
| 1) Destillation des Unverseifbaren. | 8 |
| 2) Verseifung mit mechanischer Abscheidung der Unverseifbaren, alkoholische Verseifung, wässrige Verseifung, Unverseifbares I und II. | 8 |
| 3) Verseifung und Extraktion des Unverseifbaren. | 10 |
| 4) Abtrennen der Unverseifbaren durch Lösungsmittel ohne vorherige Verseifung. | 11 |
| V. <u>Untersuchung der unverseifbaren Anteile.</u> | 12 |
| Paraffin, Alkohole, Isolierung der Alkohole. | |
| Va. <u>Emulsionen aus Unverseifbarem.</u> | 16 |
| VI. <u>Untersuchung der wasserlöslichen Anteile.</u> | 17 |
| VII. <u>Untersuchung der Säuren.</u> | 19 |
| Fettsäuren, Oxysäuren, Esterzahl der Säuren, Destillation der Säuren, Abtrennung der Oxysäuren, Ausbeute an reinen Fettsäuren. | |
| VIII. <u>Wachse aus Parastol.</u> | 21 |
| IX. <u>Ester mit niederen Alkoholen.</u> | 25 |

I. Die Fettsäuresynthese.

Die Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen mittels Sauerstoff oder sauerstoffhaltiger Gase, insbesondere Luft, ist unter dem Namen "Paraffinoxydation" oder "Fettsäuresynthese" seit einer Reihe von Jahren in der chemischen Fachwelt bekannt geworden. Eine fast unübersehbare Zahl angemeldeter und erteilter Patente beschäftigen sich mit dieser modernen Synthese und den damit in Zusammenhang stehenden Fragen der Aufarbeitung. Die Bearbeitung des Gesamtproblems ist auch heute noch in vollem Gange. Eine recht brauchbare Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten findet man in dem Buch von F. WITTKA (1). Beim Studium dieses Buches sieht man, dass für eine restlose Erforschung der Synthese und ihrer Produkte noch viel Arbeit zu leisten ist, da viele Angaben nur ungenau sind, oder Vermutungen darstellen. Unbekannt allerdings ist zur Zeit noch der Stand der Kenntnisse bei den Forschungslaboratorien der deutschen Fettsäurewerke und der I.G. Farben, die sich seit Jahren neben vielen anderen eifrigst um dieses Problem bemühen und nur spärliche Veröffentlichungen herausgeben.

Nach einem Vorschlag von IMHÄUSER ist das heute ausschliesslich verwandte Ausgangsprodukt der bei der Benzinsynthese nach F. FISCHER anfallende Gatsch. Fast alle Veröffentlichungen beziehen sich auf dieses Ausgangsprodukt. Das bei der Benzinsynthese nach FISCHER anfallende Hartparaffin lässt sich aber ebenfalls unter geeigneten Bedingungen zu sauerstoffhaltigen Produkten oxydieren. Laborversuche zur Auffindung der geeigneten Reaktionsbedingungen wurden in einer anderen Abteilung des hiesigen Laboratoriums durchgeführt. Das Ergebnis der Arbeiten war die Erstellung einer kleinen Anlage, in der Paraffin mittels Luft zu sauerstoffhaltigen Produkten oxydiert wird. Die entstehenden Produkte sind gelblich gefärbt und haben eine Konsistenz von der Art des Lanolins. Die Produkte reagieren sauer. Sie wurden mit den Decknamen Pantoxyl oder Parestol bezeichnet. Beide Produkte unterscheiden sich lediglich durch die Säurezahl. Ersteres weist eine solche von etwa 30 auf, während das zweite, das Parestol, eine solche von etwa 80 - 100 zeigt. Aus organisatorischen Gründen wird in unserem Betrieb das Parestol, also das höher oxydierte Produkt, fast ausschliesslich hergestellt.

1) F. WITTKA, Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe. Leipzig 1940

Die Oxydation des Gatsches und des Hartparaffins wurde von vornherein mit dem Ziel durchgeführt, reine Carbonsäuren der Fettsäurereihe zu erhalten, um daraus Seifen oder gar Speisefette herzustellen. Leider aber verläuft die Reaktion nicht ideal in der gewünschten Richtung. Neben den normalen Fettsäuren erhält man ausser dem unveränderten Paraffin noch Oxyfettsäuren, ungesättigte Säuren, Alkohole, Ester, Estolide, Laktone, Dicarbonsäuren und andere (2). Auch unsere Oxydationsprodukte stellen keineswegs ein Gemisch reiner Fettsäuren dar, was bereits nach den ersten orientierenden Versuchen klar wurde. Schon bald nach der Herstellung grösserer Mengen Parestol wurde mit der genauen Untersuchung begonnen und die Möglichkeiten der Weiterverarbeitung studiert. Der vorliegende Bericht beschäftigt sich ausschliesslich mit der Analyse, der Konstitutionsermittlung und der chemischen Verarbeitung des Parestols. Alle Versuche, Pantoxyl oder Parestol in ursprünglicher Form zu verarbeiten, müssen einem weiteren Bericht vorbehalten bleiben. Derartige Möglichkeiten sind durch die Herstellung von Emulsionsmitteln, Bohrölen, Farben, Putzmitteln und dgl. gegeben.

II. Orientierende Analysen und Analysemethoden.

Zur Festlegung, wieweit das eingesetzte Paraffin oxydiert wurde, diene zunächst die Bestimmung der Säurezahl. (S.Z.) Die Oxydationsprodukte sind in einem Gemisch von Benzol und Alkohol gut löslich und können in dieser Lösung mit alkoholischer Kalilauge titriert werden. Die mit Pantoxyl bezeichneten Produkte haben eine mittlere S.Z. von 30, die mit Parestol bezeichneten eine solche von 80-100. Es ist möglich, jede dazwischen liegende S.Z. durch rechtzeitiges Abbrechen der Reaktion zu erhalten. Die Reaktion kann bis zu einer S.Z. von etwa 140 getrieben werden. Von hier ab steigt die S.Z. nur noch sehr wenig an.

Kocht man die Oxydationsprodukte mit alkoholischer Kalilauge am Rückflüsskühler eine Stunde lang in benzolischer Lösung und titriert die verbrauchte Lauge zurück, erhält man die Verseifungszahl (V.Z.) Die Verseifungszahlen liegen bei allen Produkten höher als die Säurezahlen. (Pantoxyl VZ = 60; Parestol VZ = 200) Die besonders hoch oxydierten Produkte erreichen Werte von etwa 350.

Schon diese ersten Analysen zeigen eindeutig, dass ein Teil der

2) WITTKA, l.c. S 88

Säuren in verbesserter^{esterter} Form vorhanden sind. Ob es sich dabei um echte Ester zwischen Säure und Alkohol handelt, oder um laktoneartige Bindungen, bei denen ^{die} Carboxylgruppen mit einer Oxygruppe des gleichen Moleküls in Reaktion getreten ist, kann ohne weiteres nicht entschieden werden. Nach den Erfahrungen der Fettsäuresynthesen aus Gatsch kommen beide Möglichkeiten nebeneinander in Frage. Die Differenz zwischen V.Z. und S.Z. ist die Esterzahl. Diese Esterzahlen betragen demnach bei den beiden technischen Produkten 30 bzw. 100. Bei den besonders hoch oxydierten Produkten sogar 210. Behandelt man Parastol mit Kalilauge, so müssen die Fettsäuren Seifen bilden, die wasserlöslich sind. Unangegriffene Paraffine müssen, da unlöslich, im Rückstand verbleiben. Gleichzeitig werden aber auch durch Behandlung mit Alkali die Esterbindungen gespalten, wobei die saure Komponente als Seifen in Lösung geht, während der Alkohol (soweit es sich um höhere Glieder handelt) gleich dem Paraffin im Rückstand verbleibt. Laktone gehen ohne Rückstands- bildung als Seifen von Oxyssäuren in Lösung. Die unlöslichen Anteile, Paraffin und Alkohole, müssen als Rückstand von den Seifenlösungen abfiltriert werden können. Da aber die Seifen leicht emulgierend wirken ist eine Abtrennung durch Behandlung mit Äther, in dem die Seifen unlöslich sind, analytisch sauberer. Auf Grund dieser Überlegungen wurde eine Methode ausgearbeitet, die es gestattet, die Unverseifbaren quantitativ abzutrennen und der exakten Bestimmung zugänglich zu machen. Die Methode wurde zunächst an einem Modellgemisch von Hartparaffin und Stearinsäure erprobt. Hierbei zeigte es sich, dass es bei Beachtung einiger Kunstgriffe gelingt, ~~eine~~ ~~gelingt~~, eine genügend saubere Trennung zu erzielen.

Die Analyse wird in der in Abbildung 1 gezeichneten Apparatur durchgeführt. 10 g der Oxydationsprodukte werden mit 350 cm³ $\frac{n}{2}$ alkohol. Kalilauge durch Kochen am Rückflusskühler verseift. Die Verseifungsdauer soll mindestens 4 Stunden betragen, da einige Produkte sich nur schwer verseifen. Bei unseren Versuchen betrug die Dauer sogar 12 Stunden, um völlig sicher zu gehen. Anschliessend fügt man noch 40 g Ätznatron in wenig Wasser gelöst zu. Der grosse Alkaliüberschuss ist notwendig, damit bei der anschliessenden Extraktion mit Äther keine Seifen in den Extrakt gelangen. Der im Kolben (1) befindliche Äther wird zum Sieden erhitzt. Sobald der Äther aus der Fritte (3) herausläuft, füllt man das erkaltete Verseifungsgemisch in das Extraktionsrohr (2) ein. Bei früherem Einfüllen kann

es leicht passieren, dass sich die Fritte durch die Seifen verstopft. Man füllt nunmehr vorsichtig mit Wasser bis etwa 10 cm unterhalb des Überlaufs (4) auf. Der Äther strömt jetzt fein verteilt durch die Lösung und läuft bei (4) über, wobei er die ätherlöslichen Anteile herauslöst. Der Äther verdampft im Kolben (1), wird im Kühler (5) kondensiert und gelangt durch die Fritte zur Extraktion zurück. Nach genügend langer Zeit wechselt man den Kolben (1) und wiederholt diesen Wechsel so lange, bis der Äther beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Die Summe der Rückstände stellt das Unverseifbare dar. Im Unverseifbaren kann man zur Kontrolle noch S.Z. und V.Z. bestimmen, die beide praktisch 0 sein sollten. Die erstere würde bedeuten, dass Seifen durch Emulsionsbildung mit dem Äther übergelaufen sind, die zweite, dass die Probe nicht völlig verseift war. Die Seifenlösung wird abgelassen, Alkohol und Äther werden abdestilliert und die wässrige Lösung wird mit verdünnter Mineralsäure angesäuert. Dabei werden die freien Fettsäuren abgespalten, die in Äther aufgenommen werden. Nach Behandlung der ätherischen Lösung mit geglühtem Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und die Säure gewogen.

Die Apparatur erscheint für diese Bestimmung etwas reichlich kompensiös. Es hat sich aber gezeigt, dass sie zur Vermeidung übelster Emulsionen zwischen Äther und Seifenlösung, die erst nach tagelangen Stehen wieder auseinandergehen, sich bezahlt macht. Die später auf Seite 5 beschriebene Methode nach PARDUN braucht zwar keine Apparatur, dauert dafür aber durch die nie zu vermeidende Emulsionsbildung oft tagelang.

Eines der ersten durch Laborversuche erhaltene Oxydationsprodukt (V.Z. = 105; S.Z. = 31; E.Z. = 74) wurde nach der obigen Methode untersucht. Dabei wurden folgende Werte gefunden:

| | |
|----------------|--------|
| Unverseifbares | 39,5 % |
| Fettsäuren | 60,5 % |

Die Fettsäuren hatten eine S.Z. von 126,5, woraus sich ein mittleres Molgewicht von 442 errechnet. Das entspricht einer Kettenlänge von 29 C-Atomen im Durchschnitt.

Die OH.Z. des Unverseifbaren betrug 45. Unter Annahme eines mittleren Molgewichts von 430 (in Analogie zum Molgewicht der Säuren) errechnet man einen Alkoholgehalt von 29%.

Die Zusammensetzung des Oxydationsproduktes müsste demnach die folgende sein:

| | | |
|-------------------------------|--|--------|
| Paraffine | | 28,0 % |
| Alkohole (M.G. 430 OH.Z. 130) | | 11,5 % |
| Säuren (M.G. 443 S.Z. 126) | | 60,5 % |
| oder | | |
| Paraffin | | 28,0 % |
| Ester (M.G. 855 V.Z. 65,5) | | 23,3 % |
| Säuren (M.G. 443 S.Z. 126) | | 48,7 % |

Die errechnete E.Z. dieses Gemisches müsste 15,3 betragen. Tatsächlich findet man aber 74. Dieser auffällige Unterschied kann nur durch Laktone bedingt sein, die zwar eine V.Z. zeigen, aber bei der Verseifung keinen Alkohol abspalten. Laktone wiederum können aber nur dann entstehen, wenn Oxysäuren vorhanden sind. Die Anwesenheit dieser Oxysäuren konnte durch die nachfolgende Untersuchung wahrscheinlich gemacht werden. Die Elementaranalyse einer nach obiger Methode gewonnenen Säure mit dem Molgewicht 368 (berechnet aus der S.Z.) ergab folgende Werte:

$$C = 71,7\%; H = 8,5\%; O = 19,8\%$$

Die hieraus berechnete Formel lautet $C_{23}H_{34}O_5$, während die Formel für die normale Säure gleicher Molekülgrösse $C_{23}H_{46}O_2$ lauten müsste. Der hohe Sauerstoffgehalt deutet auf die Anwesenheit von Oxysäuren. Auch Ketosäuren sind durch diese Analyse nicht ausgeschlossen.

Nach Untersuchungen an Produkten der Synthese aus Gatsch handelt es sich bei den Oxysäuren nicht um wohldefinierte Produkte, wie etwa die Ricinolsäure, die hier mit Oxysäuren bezeichneten Produkte sind wesentlich komplexerer Natur. Eine angenäherte Bestimmung gelingt nach der Methode von PARDUN (3). Hiernach wird nach Verseifung und Abtrennen des Unverseifbaren mittels Äther die Seifenlösung angesäuert und die erhaltenen Säuren nach dem Trocknen mit Petroläther behandelt. Hierbei bleiben die sogenannten Oxysäuren im Rückstand. Die Methode gestattet nur eine rohe Trennung, die aber wenigstens angenähert Aufschluss über den Oxydationsgrad gibt.

Bei einem Produkt mit der S.Z. 30 wurden 9,1% Oxysäuren im Gesamtprodukt gefunden oder 20,2% der Gesamtsäuren. Bei einem Parestol mit der S.Z.83 waren 31% der Gesamtsäuren Oxysäuren.

3) Fette und Seifen 1941 S.398

Bei der Durchführung der Bestimmung nach PARDUN zeigt es sich, dass die Summe von Unverseifbarem, Fettsäuren und Oxysäuren nicht dem Einsatz entspricht. Die Differenz wird durch die Anwesenheit wasserlöslicher Säuren erklärt. Diese Säuren gehen mit der Unterlauge beim Ansäuern der Seifen zur Gewinnung der Fettsäuren verloren. Eigene Oxydationsprodukte ergaben ähnliche Analyseergebnisse, wie die von PARDUN untersuchten Gemische. Parestol mit einer V.Z. von 200 und einer S.Z. von 100 zeigte folgende Gesamtanalyse:

| | | |
|----------------------------------|--------|--------|
| Unverseifbares | 30,5 % | (33,2) |
| Fettsäuren | 29,4 % | |
| Oxysäuren | 20,1 % | (48,3) |
| H ₂ O-lösliche Säuren | 20,0 % | (18,5) |

Diese Werte stimmten mit den in Klammern gesetzten Werten, die nach unserer Methode gefunden wurden, überein.

Auf Grund der bisher durchgeführten Analysen ist für die Zusammensetzung unserer Oxydationsprodukte folgendes klargestellt:

Die Produkte enthalten:

- 1) Unverseifbare Anteile, die aus unverändertem Paraffin bestehen. Dass schon vor der Verseifung freie Alkohole vorhanden sind, ist bei dem grossen Säureüberschuss unwahrscheinlich.
- 2) Freie Säuren
- 3) Oxysäuren, die zum grössten Teil innere Ester nach Art der Laktone bilden.
- 4) Ester aus Säuren und Alkoholen.
- 5) Wasserlösliche Bestandteile, die aber erst nach der Verseifung frei werden.

Noch nicht nachgewiesen, aber nach Erfahrungen anderer Laboratorien vorhanden sind:

- 1) Aldehyde und Ketone
- 2) Säureanhydride
- 3) Stoffe mit Doppelbindungen.

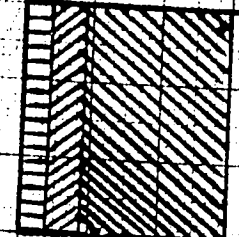
Zur weiteren Konstitutionsermittlung der Produkte ist eine saubere Trennung in die verschiedenen Stoffklassen unerlässlich. Auch für die Weiterverarbeitung der Gesamtprodukte oder einzelner Anteile ist eine Aufarbeitung kaum zu umgehen. Die folgenden Arbeiten wurden mit zwei Zielen durchgeführt: Einmal zur Ermittlung der Konstitution der Produkte, zum anderen zur technischen Isolierung

Analysen des Gases nach verschiedenen Kondensationszeiten

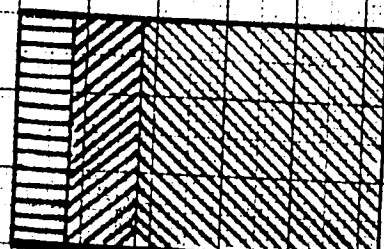
nach 1 Std



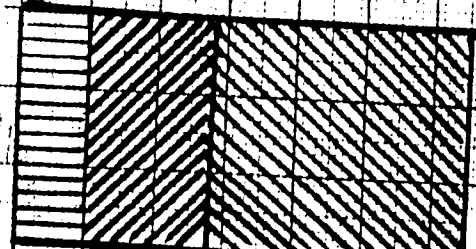
nach 4 Std



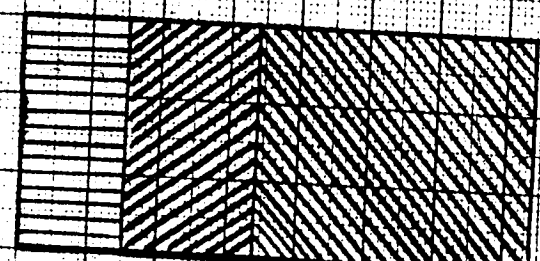
nach 8 Std



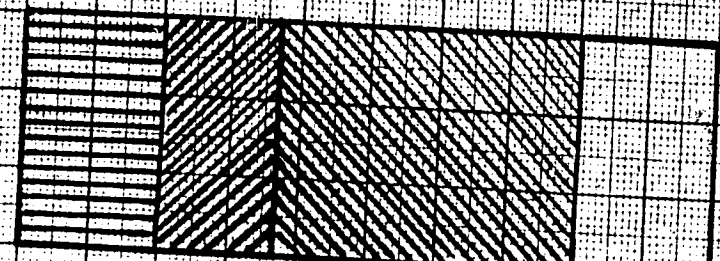
nach 13 Std



nach 18 Std



nach 23 Std



100

50

80

70

60

50

40

30

20

10

0

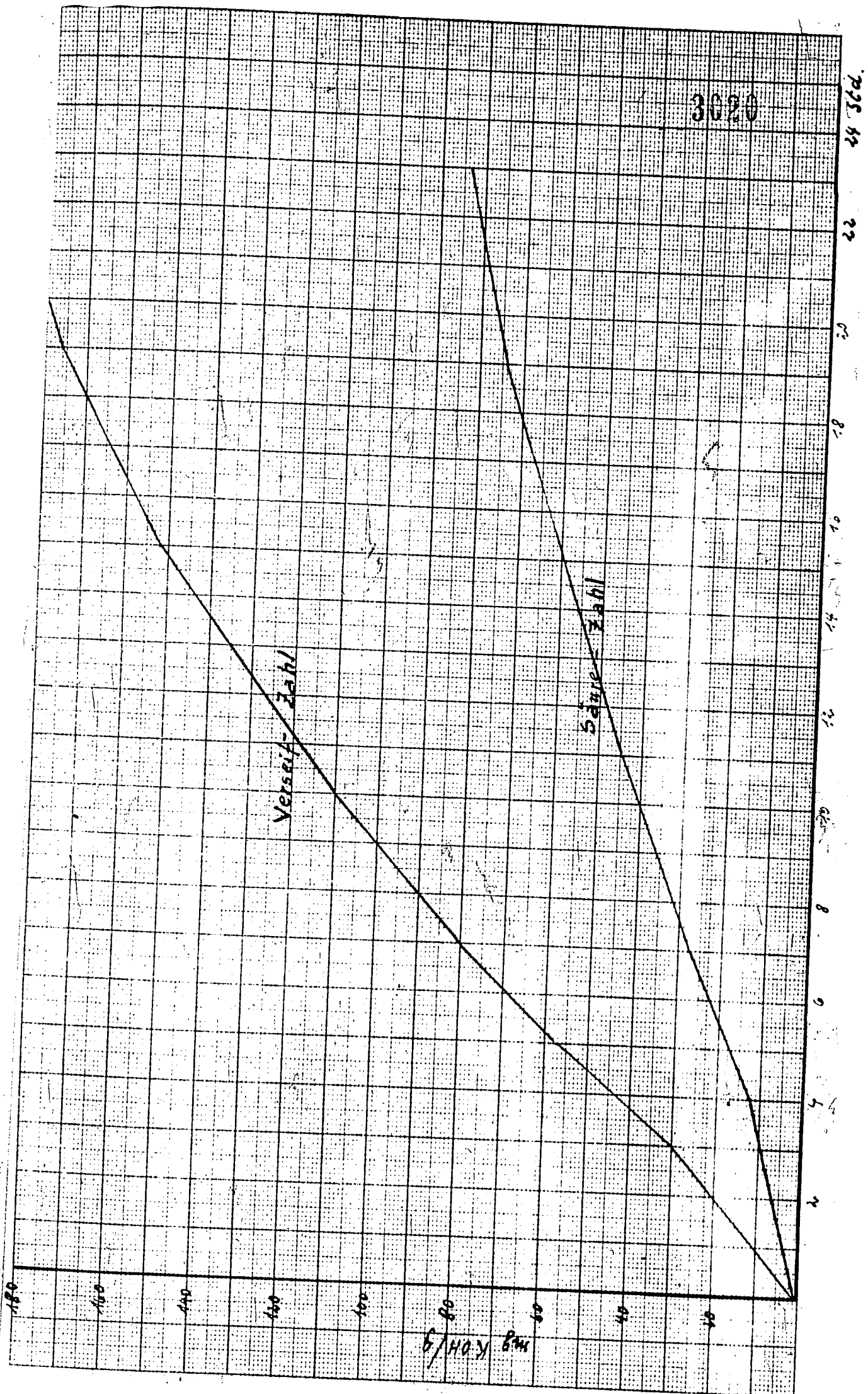
Unverfugbares

Wasser

Wasserlöslich

Wasserunlöslich

15/1/43



einzelner Individuen in möglichst reiner Form, die entweder sofort verwendungsfähig sind, oder auf geeignete Art chemisch umgewandelt werden. Im einzelnen sind folgende Ausführungen nicht nach den beiden Richtungen getrennt, sondern nebeneinander behandelt.

III. Die Produkte der Luftoxydation bei verschiedener Oxydationszeit.

Bevor die Abtrennung der einzelnen Bestandteile unserer Oxydationsprodukte näher behandelt wird, soll noch kurz von einem Versuch gesprochen werden, dessen Ergebnisse für das Verständnis später erörterter Massnahmen wesentlich ist.

Während der Reaktion mit Luft wurden einer Charge unserer technischen Anlage von Zeit zu Zeit Proben entnommen und darin Säurezahl und Verseifungszahl bestimmt. Aus dem Diagramm sieht man, dass die Verseifungszahl bedeutend rascher ansteigt als die Säurezahl. Die Kurven der Verseifungszahlen ist wesentlich steiler:

$$\operatorname{tg} \alpha (\text{Säurezahl}) = 0,339; \quad \operatorname{tg} \alpha (\text{Verseifungszahl}) = 0,631.$$

Bei einigen Proben wurden genaue Analysen durchgeführt, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind (Siehe auch Diagramm 2).

| Probe Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Reaktionszeit in Std. | 1 | 4 | 8 | 13 | 18 | 23 |
| Unverseifbares % | 90,5 | 69,9 | 46,9 | 35,7 | 25,5 | 19,7 |
| Fettsäuren % | 8,3 | 22,9 | 35,8 | 36,1 | 41,3 | 41,2 |
| Oxysäuren % | 0,1 | 3,2 | 9,1 | 18,2 | 18,0 | 18,6 |
| H ₂ O-lösliches % | 1,1 | 4,0 | 8,2 | 10,0 | 15,2 | 20,5 |

Tabelle 1

Es ist ausserordentlich interessant, dass nach etwa 13 Stunden der Gehalt an Säuren nicht weiter zunimmt. Nur die H₂O-löslichen Substanzen bilden sich langsam weiter aus, wobei die unverseifbaren Anteile gleichmässig abnehmen. Der Gehalt an Oxysäuren steigt erst nach etwa 4 Stunden an, ebenso der Gehalt an H₂O-löslichen Anteilen. Aus der Probe nach 4 Stunden erhält man noch gute Fettsäuren ohne störende Beimengungen.

PARDUN machte bei seinen Versuchen ganz ähnliche Beobachtungen

IV. Abtrennung der unverseifbaren Bestandteile.

3022

1) Destillation des Unverseifbaren.

Nach langen Versuchen hat sich die Technik der Fettsäuresynthese aus Gatsch für folgenden Weg zur Abtrennung der unverseifbaren Anteile entschieden. Die Oxydationsprodukte werden mit Ätzalkalien oder Alkalicarbonaten (die letzteren vornehmlich) verseift. Die unverseifbaren Anteile werden durch Destillation von den Seifen getrennt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der angewendete Gatsch sich im Hochvakuum destillieren lässt. Bei unseren Produkten hat das eingesetzte Material einen wesentlich höheren Siedepunkt. Das Hartparaffin lässt sich bei einem Vakuum von 1 mm Hg bei einer Temperatur von 250° nur zu etwa 8 - 10% destillieren. Verseiftes Parestol liess sich unter den gleichen Bedingungen bis zu etwa 20% abdestillieren. In Ermanglung geeigneter eiserner Gefässe wurde aus einer Retorte abdestilliert. Dabei zeigte es sich, dass bei höheren Temperaturen als 250° Zersetzungen eintraten. Wir nahmen daher davon Abstand, diese Versuche weiter zu verfolgen. Es bleibt noch zu prüfen, ob bei Anwendung von Druckgefässen eine Destillation bei Anwesenheit von überhitztem Wasserdampf oder die Durchführung in einer FLASH-Anordnung leicht bessere Resultate zeitigt. Diese Versuche sind vorgesehen und es wird im nächsten Bericht über die Resultate zu schreiben sein.

2) Verseifung und mechanische Abscheidung der Unverseifbaren.

Verseift man Oxydationsprodukte mittels Alkalien und lässt das Reaktionsgemisch erkalten, so scheidet sich ein fester Kuchen von Unverseifbarem oben ab. Diesen kann man abziehen. Zunächst glaubten wir, die Produkte mit alkoholischer Lauge verseifen zu müssen. Die Verseifungszahl wurde bestimmt und hiernach die theoretisch notwendige Menge Alkali berechnet.

1 kg Parestol mit einer V.Z. von 185,5 wurde mit 200 g Ätzkali (etwa 8% Überschuss) und 8 l i-Propanol am Rückflusskühler zur Verseifung 12 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten schied sich ein fester Paraffinkuchen ab, der abgehoben wurde. Die Ausbeute betrug 98 g oder 9,8% U.V. Die Extraktionsanalyse ergab für das gleiche Produkt 25,3% U.V. Es konnte demnach also bei weitem nicht die gesamte Menge abgeschieden werden. Die übrigen Anteile waren im Alkohol gelöst geblieben.

Bei dem nächsten Versuch wurde daher bei der Verseifung nur 2 l Alkohol eingesetzt und dafür nach der Verseifung mit 6 l Wasser

verdünnt. Auch hierbei schied sich ein fester Kuchen ab, dessen Gewicht 193 g betrug, was einer Ausbeute von 19,3% entspricht. Dieser Wert stimmte wenigstens grössenordnungsmässig mit der Analyse überein. Aus der Seifenlösung liess sich der Alkohol durch Destillation als azeotropes Gemisch Alkohol-Wasser entfernen.

Bei weiteren Versuchen wurde der Alkohol direkt nach der Verseifung abdestilliert und volumenmässig durch Wasser ersetzt. Dadurch sollte die Löslichkeit von UV. völlig vermieden werden. Der Erfolg allerdings war nur gering. Es wurden 20,7% U.V. gewonnen. Dafür aber waren nunmehr die Seifen nicht mehr klar gelöst, sondern bereits zum Teil ausgeflockt. Die Löslichkeit der Seifen nimmt mit der Grösse der Fettsäuren beträchtlich ab. Zur völligen Lösung wurden etwa 30 l Wasser benötigt. Diese grosse Verdünnung ist natürlich bei einem grösseren Betrieb kaum erträglich. Es wurde aber festgestellt, dass die ausgeflockten Seifen ein Sieb von etwa 2 mm Maschenweite glatt passierten, während das Unverseifbare zurückgehalten wurde. Die völlige Abscheidung der paraffinartigen Anteile ist aber nach dieser Methode nicht möglich. Über die Gründe dafür wird später noch zu sprechen sein. In den noch warmen Lösungen liegen die Unverseifbaren geschmolzen als obere Schicht vor. Diese obere Schicht lässt sich in der Wärme natürlich auch abziehen. Die hierbei erzielten Ergebnisse sind noch um einige Prozente schlechter als die bei der Abtrennung der erkalteten Produkte erhaltenen Werte.

Ein Oxydationsprodukt mit sehr niedriger V.Z. und einem hohen Gehalt an U.V. lässt sich nach dieser Methode nicht aufarbeiten, da die grossen Mengen an U.V. selbst bei extremer Verdünnung die Seifen durch Emulsionsbildung festhalten.

100 g Pantoxyl mit einer V.Z. von 47 und 80% U.V. wurden verseift und anschliessend mit 20 l (!) Wasser verdünnt. Nach längerem Stehen schied sich das U.V. ab. Eine Analyse ergab, dass 30% der Seifen noch im unverseifbaren Anteil eingeschlossen waren.

Da die Verwendung alkoholischer Laugen zur Verseifung den Prozess kompliziert und verteuert, wurde versucht, den Alkohol völlig fehlen zu lassen. Dabei zeigte es sich, dass Verseifung mit wässrigen Alkalien zwar längere Zeit beansprucht, aber sonst völlig einwandfrei geht. Es wurde weiterhin festgestellt, dass bei Verwendung von Ätzkali anstelle von Ätznatron sich die Unverseifbaren besser absetzen; die Kaliseifen sind löslicher im Wasser, als die Natronseifen. Aber trotzdem wurde dem billigeren Ätznatron der

Vorzug gegeben.

500 g Parestol (V.Z. 185,5) wurden mit 100 g Wasser und 110 g Ätznatron (25% Überschuss) 8 Stunden lang am Rückflusskühler verseift. Die festen Anteile wurden nach dem Erkalten durch ein Sieb von 2 mm abgeschieden. Ausbeute an U.V. 20,3%. Nach der exakten Analyse mussten 25,3% abgeschieden werden.

Die Seifen wurden durch Ansäuern in die Fettsäuren aufgespalten. Die freien Säuren wurden abgeschieden und getrocknet. Diese Säuren wurden ebenfalls einer Extraktionsanalyse unterworfen. Dabei wurden noch 25% U.V. in den ^{freien} Säuren gefunden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei anderen Versuchen gefunden. Die Seifen halten demnach noch immer einen Teil des U.V. emulgiert, in Lösung. Die gleichen Beobachtungen wurden auch von anderer Seite gemacht (4). Das sich abscheidende U.V. wird in der Literatur allgemein als U.V.I bezeichnet und das in den Säuren verbleibende als U.V.II.

Alle Versuche, das U.V.II ebenfalls zur Abscheidung zu bringen schlugen fehl. Stundenlanges Absitzenlassen bei 60 - 70° war erfolglos. Zentrifugieren der verseiften Gemische brachte keinen weiteren Erfolg. Die Verseifung unter Druck und anschliessendes Absitzen unter Druck zeigten die gleichen Ergebnisse. Es wurde auch schon vorgeschlagen, das U.V.I zuerst abzutrennen und dann das U.V.II durch vorsichtiges ansäuern der Seifenlösungen zur Abscheidung zu bringen. Unsere Versuche zeigten aber, dass nach überschreiten eines bestimmten p_H -Wertes sofort ein Gemisch von Säuren und U.V. ausfällt.

3) Verseifung und Extraktion der Unverseifbaren.

Es ist naheliegend, die analytische Methode der Abtrennung mittels Äther oder anderer geeigneter Lösungsmittel ins Technische zu übertragen. Diese Methode wurde auch schon vorgeschlagen und auch durchgeführt. Allerdings hat die Methode, die Unverseifbaren Anteile abzudestillieren, im technischen Betrieb diese Arbeitsweise völlig verdrängt. Bei unseren Produkten allerdings stört die Schwerlöslichkeit der Seifen. Man braucht eine sehr grosse Verdünnung, da sich sonst leicht hartnäckige Emulsionen bilden.

Günstiger erschien uns folgender Weg: Verseifen mit wässrigen Alkalien, wie bereits beschrieben, eindampfen der gesamten Mischung bis zur Trockene und Extraktion der getrockneten Masse. In der Tat

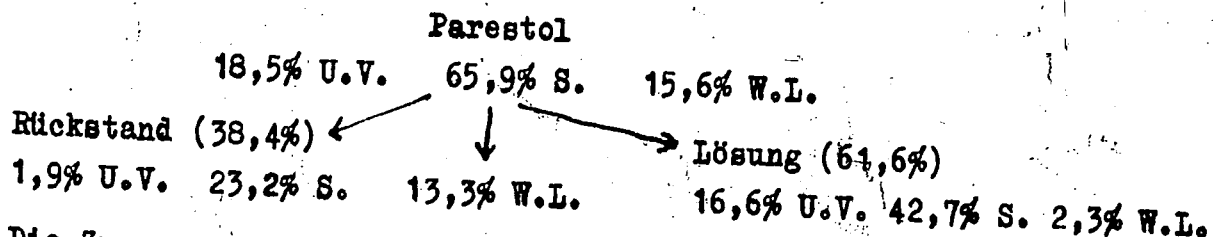
4) WITTKA, S.91

liessen sich nach dieser Methode die gesamten unverseifbaren Anteile abtrennen. Die vorgetrockneten Seifen werden am besten in einer Knetmaschine völlig getrocknet und dabei gleich gekörnt. Das gekörnte Material wird in kleine Extraktoren eingesetzt und am vorteilhaftesten mit Benzol extrahiert. Auch gechlorte Lösungsmittel sind ausserordentlich gut geeignet. Unsere eigenen Benzine haben ein geringeres Lösungsvermögen und sind deswegen weniger gut geeignet. In den gewonnenen Fettsäuren waren höchstens noch 2% U.V. vorhanden. Also ein gutes Ergebnis. Leider bietet die Aufarbeitung von Produkten mit kleiner V.Z. und grossen Anteilen an U.V. nach dieser Methode Schwierigkeiten. In diesem Falle fällt bei der Extraktion das Gut in den Extraktoren leicht zusammen und hindert das Lösungsmittel am Durchfluss.

Auch Versuche, das Verseifen in der Schmelze gleich in der Knetmaschine durchzuführen, waren erfolgreich. Allerdings muss das Alkalihydroxyd in konzentrierter Lösung zugegeben werden und nicht in fester Form. Die Temperatur muss mindestens 200 - 250°C betragen. Nach dieser Arbeitsweise lassen sich die Oxydationsprodukte sicherlich auch in grösseren Chargen aufarbeiten.

4) Abtrennen der Unverseifbaren durch Lösungsmittel ohne vorherige Verseifung.

Die Extraktionsanalyse ergibt für das Parestol drei Gruppen von Bestandteilen: Unverseifbares, Säuren, H₂O-lösliches. Nach PARDUN erhält man noch eine zusätzliche Gruppe: Die Oxysäuren. Es wurde nun gefunden, dass bei der Behandlung des Parestols mit verschiedenen Lösungsmitteln ein Teil schwerlöslich ist und beim Erkalten wieder ausfällt. Es wurde daher das Parestol in zwei Teile getrennt und jeder Anteil für sich nach PARDUN analysiert. Bei Behandlung mit Pentan wurde folgende Aufteilung erhalten:



Die Zusammensetzung von Rückstand und Lösung zeigt die nächste Tabelle:

| | <u>Rückstand</u> | <u>Lösung</u> |
|----------------------------|------------------|---------------|
| Unverseifbares | 4,95% | 26,95% |
| Fettsäuren | 22,15% | 50,50% |
| Oxysäuren | 38,30% | 18,81% |
| H ₂ O-lösliches | 34,60% | 3,74% |

Tabelle 2

Die Werte zeigen, dass es nicht möglich ist, einen Bestandteil quantitativ entweder in den Rückstand oder in die Lösung zu verweisen. Es tritt zwar gegenüber dem Ausgangsprodukt eine merkliche Verschiebung ein, aber diese reicht nicht aus um ein brauchbares Produkt herzustellen.

Ausserdem Pentan wurden auch andere Lösungsmittel oder deren Gemische angewandt. Der Erfolg war bei allen Versuchen negativ. Als schnell auszuführende Analyse wurde von Rückstand und Gelöstem die S.Z. bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Das angewandte Parestol hatte eine S.Z. von 74

| Nr. | Lösungsmittel | Parestol:Lösungsm. | S.Z. | |
|-----|---------------|--------------------|---------|-----------|
| | | | löslich | unlöslich |
| 1 | Methanol | 1 : 2 | 79,4 | 70,0 |
| 2 | 1.-Propanol | 1 : 1 | 84,3 | 59,7 |
| 3 | " | 1 : 2 | 79,4 | 65,0 |
| 4 | " | 1 : 4 | 81,7 | 48,4 |
| 5 | " | 1 : 6 | 77,5 | 51,1 |
| 6 | sec.-Butanol | 1 : 1 | 81,5 | 42,6 |
| 7 | " | 1 : 2 | 83,3 | 41,3 |
| 8 | " | 1 : 5 | 79,6 | 39,6 |
| 9 | " | 1 : 6 | 80,1 | 35,7 |
| 10 | Amylalkohol | 1 : 2 | 72,2 | 57,3 |
| 11 | Äthyläther | 1 : 1 | 79,0 | 51,7 |
| 12 | Benzol | 1 : 1 | 75,9 | 72,2 |
| 13 | Toluol | 1 : 1 | 78,5 | 73,5 |

Tabelle 3

V. Untersuchung der unverseifbaren Anteile.

Aus einem Parestol mit der S.Z. 93 und V.Z. 186 wurde das U.V. abgeschieden und mit dem zur Oxydation eingesetzten Paraffin verglichen.

gegenüber verändert hatte.

3027

| | Original- paraffin | Unverseif- bares |
|---|-----------------------|---------------------|
| Destillation bis 250° bei 1 mm Rückstand | 8,0% | 17,8% |
| E.P. vor der Destillation | 92,0% | 82,2% |
| E.P. des Destillats | 85° | 57° |
| E.P. des Rückstandes | 40° | 36° |
| | 90° | 62° |

Tabelle 4

Das Unverseifbare hat demnach eine geringere Molekülgrösse als das Paraffin. Die Erweichungspunkte sind erheblich herabgesetzt. Es ist gut möglich, dass während der Oxydation ein Teil der Paraffine gespalten wird. Wir müssen eben auch bedenken, dass das U.V., wie schon früher bewiesen wurde, Alkohole enthält, die eine Schmelzpunktsdepression hervorrufen können. Die im U.V. enthaltenen besonders hochmolekularen Alkohole sind vermutlich für viele Zwecke recht brauchbar. Besonders die kosmetische Industrie hat an hohen Alkoholen Interesse. Es wurde daher versucht, zuerst einmal die Alkohole gewichtsmässig zu erfassen. Die OHZ-Bestimmung versagte bei den hochmolekularen Stoffen, da bei der Durchführung der Bestimmung erhebliche Lösungsschwierigkeiten auftreten. Günstiger gestaltete sich die Bestimmung der aktiven H-Atome nach ZEREWITINOFF. Allerdings muss auch bei dieser Methode mit Fehlern bis zu 10% gerechnet werden. Die Bestimmung geschah in benzolischer Lösung. Hat man die aktiven H-Atome bestimmt, braucht man zur Errechnung der $\frac{R}{OH}$ -Gehalte noch das Molgewicht. Bestimmungen nach der BECKMANNschen Methode ergaben aber völlig indiskutable Werte, die sich auch nicht einmal reproduzieren liessen.

Es wurde versucht, durch Oxydation der Gemische mit Natronkalk die Alkohole zu Säuren zu oxydieren (5). Die entstehenden Säuren können dann Anhaltspunkte für die Molekülgrösse ergeben.

20 g U.V. aus Parestol (S.Z. 92; V.Z. 181) wurden im Eisentiegel mit Kalikalk (60 g) eine Stunde auf 310° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzol extrahiert und die Seifen mit Säure zerlegt. Die Säuren wurden in Äther aufgenommen und getrocknet. Nach verdampfen des Äthers erhielt man 4,9 g Säuren mit einer S.Z. von 135. Das entspricht einem Molgewicht von 415. Das Molgewicht

5) H. Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung
Auf. 5 S. 290

Das Molgewicht der zugehörigen Alkohole beträgt 401, die mittlere Kettenlänge C₂₇.

Die Unverseifbaren des normaloxydierten Parestols enthalten also etwa 20% Alkohole mit durchschnittlich 27 C-Atomen und einem mittleren Molgewicht von 400.

Zur Isolierung oder wenigstens zur Anreicherung der Alkohole wurde das U.V. von einem besonders hoch oxydierten Parestol, (S.Z. 131; V.Z. 312) in dem sehr viele Alkohole und zwar auch niedrigere vermutet werden können, einer fraktionierten Destillation unterzogen und die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen mit den Siedepunkten bekannter Alkohole und Paraffine verglichen.

| | | | | |
|------------|-------------|------------|---------|--------------|
| Einsatz | | | 210,6 g | 100,00 Gew.% |
| Fraktion 1 | 98° - 110° | 0,08 mm Hg | 3,3" | 1,57 " |
| " 2 | 110° - 150° | 0,1 " " | 9,3" | 4,43 " |
| " 3 | 150° - 200° | 0,2 " " | 17,6" | 8,35 " |
| " 4 | 200° - 218° | 0,5 " " | 11,8" | 5,61 " |
| Rückstand | | | 165,0" | 78,40 " |
| Verlust | | | 3,6" | 1,71 " |

Fraktion 1

| | | | | |
|------------------------------|-----------------|-----------|------|--|
| Pentadecanol | Kp ₀ | 109° | M.G. | 228,4 |
| Hexadecan | Kp ₁ | 110° | M.G. | 226,4 |
| | | mittleres | M.G. | 227,4 |
| aktiver H = 0,31 Atome/100 g | | | = | 70,6% C ₁₅ H ₃₁ OH |

Fraktion 2

| | | | | |
|------------------------------|------------------|-----------|------|--------------------------------|
| Octadecan | Kp ₃ | 157° | M.G. | 254,5 |
| Nonadecan | Kp ₀ | 111° | M.G. | 268,5 |
| Elkosan | Kp ₀₆ | 148° | M.G. | 282,6 |
| Octadecanol | Kp ₀₃ | 153° | M.G. | 270,5 |
| Heptadecanol | Kp | ? | M.G. | 256,5 |
| | | mittleres | M.G. | 266,5 |
| aktiver H = 0,203 Atome/100g | | | = | 53,4% ROH (C _{17,5}) |

Fraktion 3

| | | | | |
|------------|--------------------|-----------|------|-------|
| Trikosan | Kp ₀ | 142,5° | M.G. | 324,6 |
| Trikosanol | Kp _{0,7} | 192° | M.G. | 340,6 |
| Docosanol | Kp _{0,22} | 180° | M.G. | 326,6 |
| Eikosanol | Kp _{1,4} | 178° | M.G. | 298,5 |
| | | mittleres | M.G. | 322,6 |

aktiver H = 0,163 Atome/100 g = 53,1% C₂₂H₄₅OH

Fraktion 4

aktiver H = 0,1418 Atome/100g = 50,2% C₂₄H₄₉OH

Rückstand

aktiver H = 0,163 Atome/100 g

geschätztes Mol.-Gew. (analog Befund S.) 400
= 50% ROH

Eine Anreicherung der Alkohole in einer der Fraktionen hat nach den obigen Ergebnissen nicht stattgefunden. Bei der Untersuchung der Wachse ist eine Methode beschrieben, nach der es gelingen soll, höhere Alkohole von Paraffinen abzutrennen (6). Als selektives Lösungsmittel wird dort ein Gemisch von Amylalkohol und konz. Salzsäure angewandt, in dem die Paraffine unlöslich sind, während die Alkohole aus der erkalteten Lösung ausfallen. 100 g unverseifbare Anteile aus einem Parastol mit der S.Z. 67 und der V.Z. 200 wurden mit 500 g Amylalkohol und 500 g Salzsäure bis zur völligen Lösung erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich ein fester Kuchen ab, der reines Paraffin darstellen soll. Die Lösung wurde eingeeengt und die gelösten Alkohole gewonnen.

Rückstand 70,0%

Alkohole 30,0%

Die Analyse nach ZEREWITINOFF zeigte aber, dass die Trennung keineswegs selektiv war.

| | | | |
|-------------|-------|-------|---------|
| Rohprodukt: | 0,112 | Atome | H/100 g |
| Alkohole: | 0,151 | Atome | H/100 g |
| Rückstand: | 0,095 | Atome | H/100 g |

Die Alkohole wurden im Hochvakuum destilliert und in den einzelnen Fraktionen die $\frac{At}{H}$ -Atome bestimmt. Die Molgewichte wurden wiederum durch Vergleich der Siedelage mit bekannten

6) HOLDE, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle u. Fette. Aufl. S.

Alkoholen bestimmt.

| | | | |
|-------------|-------------|---------------|-------------------|
| 1. Fraktion | 110° - 215° | 5,9 g = 20,5% | 0,1855 at. H/100g |
| 2. " " | 215° - 225° | 5,5 g = 19,1% | 0,149 " " |
| 3. " " | 225° - 250° | 6,3 g = 21,9% | 0,1425 " " |
| Rückstand | | 9,8 g = 34,0% | 0,1368 " " |
| Verlust | | 1,3 g = 4,5% | |

| | | | |
|------------|-----------|----------------------------|-------------|
| Fraktion 1 | Mol. Gew. | 284,5 (C ₁₉) | = 52,8% ROH |
| " 2 | " | 375,4 (C _{25,5}) | = 56,0% ROH |
| " 3 | " | 397 (C ₂₇) | = 56,5% ROH |

Die Methode ist demnach ungeeignet, die hohen Alkohole von den Paraffinen abzutrennen.

Die Lösung der Aufgabe wurde auch mit flüssigem SO₂ versucht, der Erfolg war negativ.

Die Aufgabe, die Alkohole von den Paraffinen abzutrennen, muss noch weiter bearbeitet werden. Die Arbeiten sind vorgesehen.

Über die Ergebnisse wird später berichtet werden.

Va. Emulsionen aus Unverseifbarem.

Wir haben gesehen, dass die unverseifbaren Anteile zu etwa 50% aus Alkoholen bestehen. Die kosmetische Industrie emulgiert zur Herstellung von Hautcremes höhere Alkohole, die sie mit paraffinischen Anteilen streckt. Es wurde daher versucht, unsere Gemische aus Alkohol und Paraffin mit Wasser zu emulgieren.

Zu diesem Zweck wurde das U.V. geschmolzen und die Schmelze mit Wasser zusammen durch eine Emulgiermaschine getrieben, wobei Emulsionen entstanden.

Die folgenden Mengen wurden miteinander emulgiert.

| | | | |
|----|------------|----------------|-----------------|
| 1. | 120 g U.V. | + 140 g Wasser | = 53,2 % Wasser |
| 2. | 120 g U.V. | + 190 g " | = 61,2 % " |
| 3. | 120 g U.V. | + 240 g " | = 66,7 % " |
| 4. | 120 g U.V. | + 290 g " | = 70,6 % " |
| 5. | 120 g U.V. | + 340 g " | = 74,0 % " |

Die Emulsion Nr. 1 wurde nach dem Erkalten so hart, dass sie nicht mehr streichfähig war. Das Wasser wurde nicht wieder abgeschieden.

Die Emulsion Nr. 2 war ebenfalls noch nicht recht streichfähig. Sie schied aber bereits Wasser ab.

Die Emulsionen Nr. 3 - 5 waren zwar streichfähig, schieden aber,

besonders beim Aufstreichen auf die Haut, das Wasser wieder ab. Es ist demnach bisher nicht möglich gewesen, die Unverseifbaren unserer Produkte so zu emulgieren, dass streichfähige Pasten entstehen.

VI. Untersuchung der wasserlöslichen Anteile.

Bei der Analyse der Oxydationsprodukte nach Pardun oder nach der von uns entwickelten Extraktionsanalyse wurde die Feststellung gemacht, dass die Summe der unverseifbaren Anteile und der Fettsäuren nicht der eingesetzten Menge entspricht. Pardun und andere Bearbeiter erklären diese Verluste durch die Anwesenheit wasserlöslicher Säuren, die beim Ansäuern der Seifenlösungen mit den Unterlaugen verloren gehen. Als lösliche Säuren können in Frage kommen: die niederen Fettsäuren bis etwa zur Buttersäure, Dicarbonsäuren der Oxylsäurereihe oder Oxydicarbonsäuren vom Typus der Weinsäure und Schleimsäure. Die Anwesenheit von Buttersäure müsste allerdings durch den Geruch wahrnehmbar sein, was nicht der Fall ist.

Es wurde zuerst untersucht, ob nicht die Oxyssäuren während der Verseifung oder überhaupt durch Wärmebehandlung Wasser abspalten, wodurch der Substanzverlust erklärbar wurde. Zu diesem Zweck wurden 50 g Parestol 8 Stunden lang mit Xylol am Rückflusskühler gekocht und damit auf etwa 140 - 150° erhitzt. Die Apparatur entspricht der bekannten Anordnung zur Bestimmung des Wassers in Teeren. Es zeigte sich aber, dass nicht die geringste Spur Wasser abgespalten wurde.

Bei einem anderen Versuch wurden 50g Parestol mit der erforderlichen Menge alkoholischer Kalilauge verseift. Dem Verseifungsgemisch wurde etwas Toluol zugegeben. Bei Anwesenheit von Wasser bildet sich ein ternäres Gemisch Toluol-Alkohol-Wasser aus, das zwei Schichten bildet und deren untere Schicht hauptsächlich aus Wasser besteht. Bei der Verseifung wurden 1,4 cm³ Wasser abgeschieden. Nach der Säurezahl des eingesetzten Produkts, war diese Menge zu erwarten. Eine weitere Menge, die auf eine Abspaltung von Wasser aus Oxyssäuren hindeuten würde, wurde nicht festgestellt. Diese beiden Versuche beweisen eindeutig, dass eine Abspaltung von Wasser nicht stattfindet. Auch eine Abspaltung von CO₂ konnte beim Erwärmen nicht beobachtet werden. Die

grossen Verluste von etwa 20% müssen also tatsächlich auf die Anwesenheit löslicher Anteile zurückgeführt werden. Zur Isolierung dieser Stoffe wurden verschiedene Parestole mehrmals mit heissem Wasser extrahiert. Beim Eindampfen der Waschwässer wurden nur geringe Mengen an Rückständen gefunden, die überdies noch durch kleine Anteile emulgierten Parestols verunreinigt waren. Eine genaue Untersuchung war nicht möglich, es konnte nur der saure Charakter der Rückstände bestätigt werden.

Da wir befürchteten, dass die Rückstände mit Wasserdampf flüchtig sein könnten, wurden die Waschwässer zunächst gegen Phenolphthalein genau neutralisiert und dann erst eingedampft. Aber auch bei dieser Arbeitsweise entsprach die Menge bei weitem nicht den sonst gefundenen 20%.

290 g Parestol wurden mit heissem Wasser extrahiert. Die Waschwässer wurden mit Natronlauge genau neutralisiert. Nach dem Eindampfen zur Trockene wurden 10,7 g Salze erhalten. Die Salze wurden zur Bildung von Na_2SO_4 und zur Zerstörung der organischen Substanzen mit konz. Schwefelsäure abgeraucht.

Es wurden 5,5 g Na_2SO_4 oder 1,8 g Natrium erhalten. Daraus berechnet man 8,9 g freie Säuren oder 3,1% vom Parestol. Aus dem Verbrauch an Natronlauge errechnet man ein Molgewicht von 230 bei der Annahme von Dicarbonsäuren.

Bei einem zweiten Versuch wurden 3,0% Säuren mit einem mittleren Mol.-Gewicht von 300 erhalten. Dem Molgewicht nach handelt es sich um Säuren mit 12 C-Atomen, wenn man nicht Oxy Säuren annehmen will.

Auch von anderer Seite wurde die Beobachtung gemacht, dass man durch Extraktion mit Wasser nicht die gesamte Menge an wasserlöslichen Substanzen erhalten kann. Man muss daraus schliessen, dass die löslichen Säuren als Ester vorliegen, die natürlich unlöslich sind. Erst nach der Verseifung bilden sich die freien Säuren, die in den Unterlaugen löslich sind.

Zur Identifizierung dieser Säuren muss man also die Unterlaugen heranziehen. Die Aufarbeitung dieser Laugen bereitet aber erhebliche Schwierigkeiten. Dampft man die Salzsäuren Laugen ein, so erhält man die löslichen Säuren neben sehr viel Kochsalz. Es wurde versucht, aus den grossen Kochsalzmengen diese Säuren zu

extrahieren, was aber nicht gelang. Macht man die Unterlagen neutral, so erhält man die Salze der Säuren neben viel Kochsalz. Auch hier ist eine Trennung kaum möglich. Wir gingen daher so vor, dass wir die gesamte Unterlage in die Apparatur zur Extraktionsanalyse einsetzten und mit Äther extrahierten. Ein grosser Teil der Dicarbonsäuren ist nämlich ätherlöslich. Auf diese Weise wurden 18,1 g wasserlösliche Anteile aus 200 g ursprünglich angewandtem Parestol extrahiert. Aus dem Extrakt liessen sich Kristalle gewinnen, die der äusseren Beschaffenheit nach Dicarbonsäuren waren. Die S.Z. von 640 deutete ebenfalls auf Dicarbonsäuren. Weitere Versuche liessen sich mit den geringen Mengen nicht anstellen.

Auch die Untersuchung der H₂O-löslichen Anteile ist keineswegs abgeschlossen, sondern wird weitergeführt.

VII. Untersuchung der Säuren.

Das eigentliche Ziel der Oxydation des Paraffins mittels Luft ist die Herstellung von Fettsäuren. Es wurde schon beschrieben, dass zur Gewinnung reiner Säuren zunächst das Unverseifbare abgetrennt werden muss. Gleichzeitig müssen die Säuren durch Aufspaltung der Ester freigemacht werden. Beide Aufgaben sind in befriedigender Weise gelöst worden, wie im Abschnitt III beschrieben wurde. Dabei werden Säuren erhalten, die frei von Unverseifbarem sind. Je nach dem Oxydationsgrad des eingesetzten Paraffins zeigen die gewonnenen Säuren verschiedene Eigenschaften. Bei einem nur schwach anoxydiertem Paraffin sind die gewonnenen Säuren sehr hochmolekular. Das mittlere Molgewicht, berechnet aus der S.Z., beträgt etwa 380 und entspricht einer Kettenlänge von C₂₅ im Mittel. Bei den höher oxydierten Produkten vom Typ des Parestol beträgt das mittlere Molgewicht 330 und die Kettenlänge C₂₁. Bei besonders hoch oxydierten Produkten sinkt das Molgewicht auf 280 und die Kettenlänge auf C₁₇. Man sieht daraus, dass bei fortschreitender Oxydation die Produkte mehr und mehr abgebaut werden. Es ist möglich, in gewissen Grenzen, durch Wahl der Oxydationsdauer, Säuren bestimmter Grössen zu erzeugen. Es wurde aber auch gefunden, dass die Säuren neben der S.Z. noch eine Esterzahl aufweisen, die in Richtung der hochoxydierten Produkte ansteigt. Da die Alkohole bei der Verseifung bereits abgeschieden wurden, kann es sich nicht um echte Ester handeln. Vielmehr kommt die Esterzahl durch Lakton-

bildung zustande. Mit fortschreitender Oxydation steigt der Gehalt an Oxysäuren an, sodass bei den hochoxydierten Produkten auch die höchsten Esterzahlen gefunden werden. Es ist sogar so, dass die Esterzahlen beim Stehen der Säuren langsam zunimmt. Bei jeder Erwärmung geht die Laktonbildung besonders rasch vonstatten. Parallel mit dem Gehalt an Oxysäuren und damit an Laktonen geht eine Farbvertiefung von gelb über braun bis beinahe schwarz

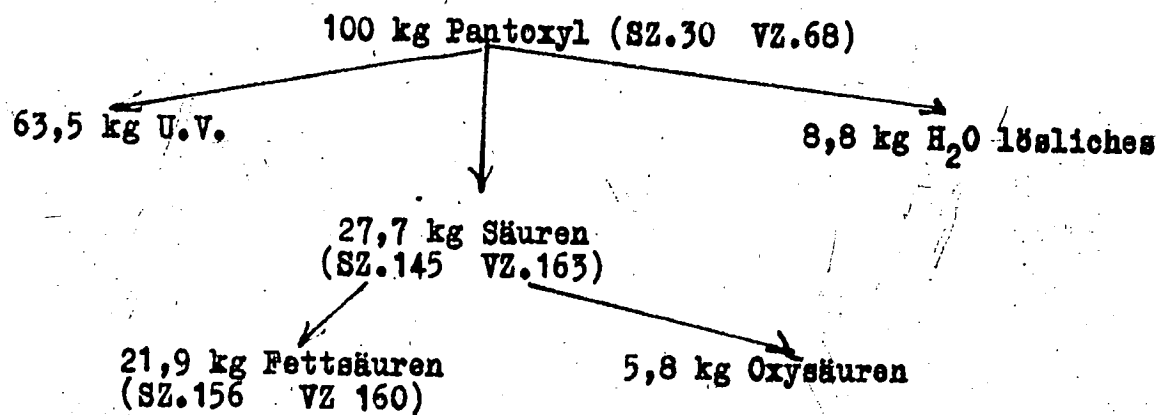
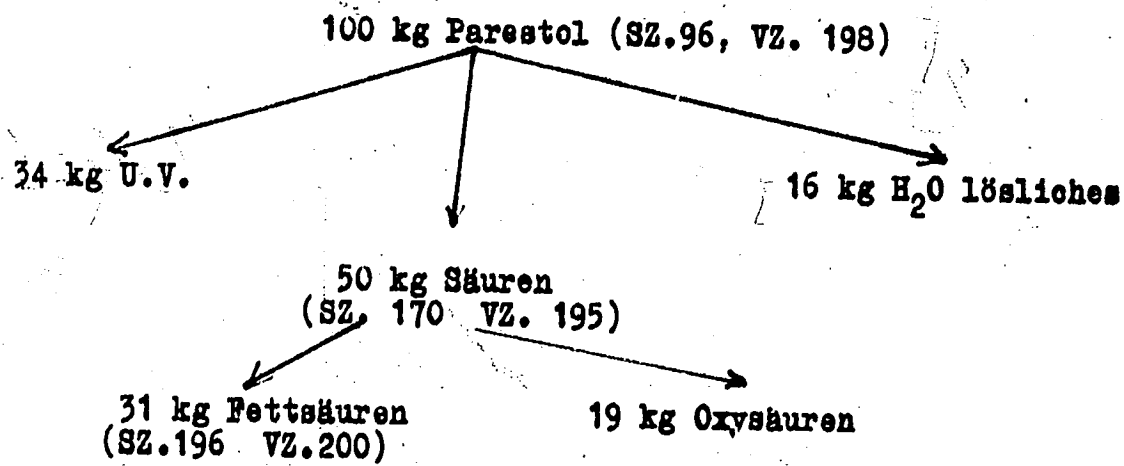
| Parestol | | | Fettsäuren | | | Oxysäuren |
|----------|-----|-----|------------|-----|-----|-----------|
| SZ. | VZ. | EZ. | SZ. | VZ. | EZ. | % |
| 30 | 68 | 38 | 145 | 163 | 18 | 21 |
| 98 | 200 | 102 | 170 | 195 | 25 | 38 |
| 136 | 316 | 170 | 200 | 252 | 52 | 75 |

Tabelle 5

vor sich. Die Säuren werden dadurch äusserlich unansehnlich. Besondere Schwierigkeiten treten bei den Destillationen der Säuren auf. Schon bei niedrigen Temperaturen tritt eine Crackung ein, die eine Destillation unmöglich macht. Am empfindlichsten sind hier auch wieder die Säuren mit hoher Esterzahl. Es scheint so, als ob die gebildeten Laktone die Ursache für die frühzeitige Crackung sind. Die Säuren aus den Produkten des Pantoxyltyps sind bei weitem die besten. Wie oben erwähnt, bereitet es grosse Mühe, gerade diese niedrig oxydierten Produkte aufzuarbeiten. Bei der Fettsäuresynthese aus Gatsch finden sich die gleichen Erscheinungen wieder. Hier vermeidet man die Bildung der unangenehmen Oxysäuren dadurch, dass ^{man} die Reaktion vorzeitig abbricht und lieber sehr viel U.V. abdestilliert, was dann erneut eingesetzt wird.

Bei der Beschreibung der Analysen wurde eine Abtrennung der Oxysäuren durch Petroläther erreicht. Die Oxysäuren setzten sich dabei als zähe schwarze Klumpen ab. Nach einigen Versuchen lässt sich der Petroläther durch die Pentanfraktion unseres Stabilbenzins ersetzen.

Die mit Pentan behandelten Säuren haben eine wesentlich hellere Farbe, dunkeln bei der Wärmebehandlung nur unwesentlich nach und lassen sich destillieren. Durch die hohen Gehalte an Oxysäuren sind allerdings die Ausbeuten recht mangelhaft. Dazu kommt noch, dass für die Oxysäuren noch kein Verwendungszweck gefunden wurde. Die beiden nachfolgenden Schemata für Pantoxyl und Parestol geben Aufschluss über die erzielbaren Ausbeuten:



Es wurden auch Versuche durchgeführt, die einmal gebildeten Oxysäuren wieder zu zerstören. Durch Wasserabspaltung müssten ungesättigte Säuren entstehen, die wesentlich wertvoller wären.

Zu diesem Zweck wurde die Verseifung in der Schmelze mit Alkali bei Temperaturen bis zu 350° durchgeführt. Der Gehalt an Oxysäuren in den daraus gewonnenen Seifen ging aber höchstens um einige Prozente zurück. Die Verseifung unter Druck, die Behandlung mit überhitztem Wasserdampf brachten ebenfalls keinen sichtbaren Erfolg.

VIII. Wachse aus Parestol.

Gelegentlich der Behandlung von Parestol mit verschiedenen Lösungsmitteln zur Differenzierung der im Parestol enthaltenen Gemische wurde ein Rückstand mit den folgenden Kennzahlen erhalten:

S.Z. = 15,5 V.Z. = 114,3 E.Z. = 98,8

Diese Kennzahlen stimmen verblüffend gut mit den Kennzahlen von Bienenwachs überein. Auch die Konsistenz des Produktes war typisch wachsartig.

Das Parestol war mit sec.-Butanol im Verhältnis 1 : 10 behandelt worden. Es ist bekannt, dass Alkohole schlechte Lösungsmittel für die hohen Ester der Wachse sind. Es wäre also denkbar, dass die Alkohole aus den Parestolen alle Bestandteile ausser den hohen Estern zwischen Säuren und Alkoholen herauslösen. Daraufhin wurden ein Parestol mit verschiedenen Alkoholen in verschiedensten Mischungsverhältnissen behandelt. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle aufgezeichnet.

Der grösste Teil der erhaltenen Produkte ist weich und klebrig und zeigt keinerlei wachsartige Eigenschaften. In 4 Fällen wurden wachsartige, harte und glänzende Produkte erhalten. Leider aber sind die Ausbeuten so gering, dass ^{an} eine technische Verwertung kaum gedacht werden kann.

Dazu kommt noch folgendes: Die Versuche der Tabelle wurden jeweils mit 100 g Parestol durchgeführt. Bei Wiederholung der günstigen Versuche mit Mengen von 1 kg wurden die Produkte wesentlich schlechter. Alle Bemühungen, dies zu verhindern scheiterten.

Tabelle 6

| Lösungsmittel | Parestol : Lösungsm. | W a c h s e | | | | | Ausbeute % | äußere Beschaffenheit |
|------------------|-------------------------|-------------|-----|-----|-----|--------|------------|-------------------------|
| | | VZ. | SZ. | EZ. | EP. | Tr.P.° | | |
| Methanol | 1 : 5 | 153 | 53 | 100 | 55 | 59 | 36,2 | weich, schmierig |
| Methanol | 1 : 10 | 149 | 35 | 114 | 56 | 60 | 29,5 | weich, klebrig |
| Äthanol | 1 : 10 | 130 | 46 | 84 | 63 | 71 | 13,0 | wachsartig, weich |
| i.-Propanol | 1 : 5 | 143 | 57 | 86 | 63 | 71 | 10,0 | wachsartig, weich |
| i.-Propanol | 1 : 10 | 121 | 41 | 80 | 66 | 79 | 4,9 | wachsartig, hart |
| sek.-Butanol | 1 : 5 | 169 | 60 | 109 | 66 | 70 | 12,9 | wachsartig, weich |
| sek.-Butanol | 1 : 10 | 132 | 44 | 88 | 70 | 72 | 9,6 | " , hart glänzend |
| Butanol 50% | 1 : 5 | 145 | 86 | 59 | 76 | 81 | 1,7 | weich, klebrig |
| Leichtbenzin 50% | 1 : 10 | 115 | 41 | 74 | 79 | 88 | 1,3 | wachsart.hart, glänzend |
| Butanol 80% | 1 : 5 | 138 | 47 | 91 | 69 | 75 | 4,4 | weich, klebrig |
| Leichtbenzin 20% | 1 : 10 | 113 | 48 | 65 | 73 | 81 | 3,5 | wachsart.hart, glänzend |
| Butanol 80% | 1 : 5 | - | - | - | - | - | Spuren | - |
| Leichtbenzin 20% | 1 : 10 | - | - | - | - | - | Spuren | - |

Ausgangsprodukt: V.Z. 252,5 S.Z. 102,2 E.Z. 150,4

3037

IX. Ester mit niederen Alkoholen.

Im Anschluss an die vergeblichen Versuche zur Wachsherstellung aus Parestolen, wurden Ester mit niederen Alkoholen dargestellt. Die erhaltenen Produkte sollten auf ihre Brauchbarkeit als Wachse untersucht werden. Dabei stellte sich aber heraus, dass die entstehenden Ester sehr weich und salbenartig sind. Wachsähnliche Beschaffenheit wurde bei keinem der dargestellten Ester gefunden; auch die Ester mit normalen Alkoholen im Gegensatz zu sekundären Alkoholen ~~Alle~~ waren weich und salbenartig.

Bei der Darstellung selbst wurde so vorgegangen, dass zunächst die Fettsäuren aus dem Parestol isoliert wurden. Diese Säuren wurden mit einem grossen Überschuss an Alkohol versetzt unter Zusatz von etwa 2 - 3% Schwefelsäure oder Phosphorsäure als Katalysator. Bei der Veresterungsreaktion entsteht Wasser, das möglichst entfernt werden muss. Dies erreicht man gut durch den Zusatz von etwas Benzol oder Toluol. Diese bilden mit dem Alkohol und dem Wasser ein ternäres Azeotrop siedendes Gemisch, das aus zwei Schichten besteht. Die untere Schicht dieses Destillates besteht zum grössten Teil aus Wasser, sodass man auf diese Weise das Wasser gut aus dem Reaktionsgemisch entfernen kann. Wichtig ist hierbei die Verwendung einer guten Kolonne, da sonst das ternäre Gemisch durch das etwas höher siedende binäre Gemisch Benzol Alkohol verunreinigt wird. Dabei wirkt der Alkohol als Lösungsvermittler, sodass das Destillat homogen wird und eine Abtrennung des Wassers nicht mehr möglich ist.

Die Versuche ergaben, dass die Verwendung von Schwefelsäure günstiger ist als Phosphorsäure. Die Wirkung der letzteren als Katalysator ist für diese spezielle Reaktion weniger gut, als Salzsäure. Die Schwefelsäure dagegen hat die unangenehme Eigenschaft, die Produkte leicht dunkel zu färben.

Die entstehenden Butylester zeigen im allgemeinen noch eine Säurezahl von 20. Nur bei Verwendung von Oxyssäurefreien Säuren gelang es, die SZ. auf etwa 4 Einheiten zu senken.

Die Veresterung mit i.-Propylalkohol und Ätheralkohol zeigte ganz ähnliche Ergebnisse. Die Säurezahlen der fertigen Ester lagen immer noch etwas höher, als die der Butylester. Dies liegt wohl daran, dass die Reaktionstemperaturen bei Verwendung der niedrig siedenden Alkohole zu gering sind, um die Veresterung völlig zu Ende zu führen.