

Über die Bildungsbedingungen von kristallisierten Ausscheidungen  
bei der Schmierölsynthese

Einleitung

Beschreibung der Versuche

Versuchstechnik

Einselversuche

- I. Einfluß der Reaktionstemperatur
- II. Einfluß von Zusätzen
- III. Einfluß von Dosierungsverschiebungen
- IV. Naben statt Esben als Lösungsmittel
- V. Einfluß der Reaktionsdauer
- VI. Verwendung höher chlorierter Sattkasone
- VII. Verwendung von Roh- bzw. Reinnaben
- VIII. Untersuchung eines besonderen Ansatzes

Zusammenfassung

Nachtrag: Über die technische Bedeutung des  $\beta\beta'$ -Dinaphthyls

Sachbearbeiter: Dr. Ullmann

Über die Bildungsbedingungen von kristallisierten Ausscheidungen  
bei der Schmierölsynthese

Einleitung.

Bei einzelnen Chargen der technischen Schmierölsynthese wurde in der Fraktion IV III das Auskristallisieren eines gelben bis gelblich-grünen Stoffes beobachtet. Die Fraktionierung eines derartigen Grundöls im Labor ergab, dass die auskristallisierenden Anteile bei einem Vakuum von 4 mm in einem Temperaturbereich von etwa 195 - 300° übergehen. Der mengenmässige Anteil des Kristallisats in den einzelnen Fraktionen wurde wie folgt gefunden:

Fraktion 215 - 225°:	Gesamt: 87,6 g;	krist. Anteil: 0,5 g bzw. 0,57 %
" 225 - 230°:	" : 89,4 g;	" " : 0,5 g bzw. 0,56 %
" 230 - 240°:	" : 158,7 g;	" " : 0,8 g bzw. 0,50 %
" 240 - 245°:	" : 54,9 g;	" " : 0,2 g bzw. 0,37 %
" 245 - 250°:	" : 59,7 g;	" " : 0,2 g bzw. 0,34 %

Durch Absaugen, Auswaschen mit Benzin Kp. 60 - 90, wiederholtes Umkristallisieren aus Eisessig anschliessend Alkohol, durch weiteres Reinigen über das mehrfach aus Benzol umkristallisierten Pikrats wurde aus dem fraglichen Stoff eine reine Verbindung gewonnen und auf Grund ihrer Eigenschaften als  $\beta\beta$ -Dinaphthyl erkannt.

Eigenschaften der isolierten Verbindung, die zur Identifizierung als  $\beta\beta$ -Dinaphthyl führten:

1. Aussehen: Farblose Schuppen von leicht blau-violetter Fluoreszenz. Erst durch das Reinigen über das Pikrat verschwindet eine hartnäckig anhaftende Gelbfärbung; vergl. Wegscheider B.23 S.3200(1890)
2. Löslichkeit: l. Benzol; l. Eisessig, swl. Äthylalkohol; fast unlösl. in Benzin Kp. 60 - 90 in der Kälte.
3. Schmelzpunkt: 186,5° uncorr. bzw. 188,3° korr. Literaturwert: 187,8° korr. (Chattaway Soc. 67 S. 657.)
4. Schmelzpunkt des Pikrats: 185,5° Literaturwert: 184 (Wegscheider a.a.O.)
5. Elementaranalyse:  $C_{20}H_{14}$  Ber. C 94,45 H 5,55  
gef. C 94,26 H 5,58

6. Molekulargewicht: Berechnet: 254,3

gef. nach Rast: 285

Durch Titration des Pikrats: 236

Abgesehen von der bekannten pyrogenen Entstehung finden sich in der Literatur u. a. folgende Angaben über die Bildungsbedingungen des BB' Dinaphthyls, die im Zusammenhang mit den chemischen Vorgängen der Schmierölsynthese von Interesse sind. BB' Dinaphthyl bildet sich:

1. Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphthalin bei 100° neben anderen Kohlenwasserstoffen. (Homer, Soc 91 S. 1110; C 1939 II S. 3914 AP. 2164 780)
2. Bei der Einwirkung aliphatischer meist niedermolekularer Chlorkohlenwasserstoffe auf Gemenge von Naphthalin und Aluminiumchlorid, insbesondere beim Einleiten von Methylchlorid in ein geschmolzenes Gemenge von 130 g Naphthalin und 26 g Aluminiumchlorid (Roux, A.ch. 12 S. 296; Bischoff B. 23. S. 1905; vergl. auch Wegscheider B. 23 S. 3200)

Bei der letzteren Bildungsweise ist die Rolle der Chlorkohlenwasserstoffe nicht ersichtlich. Es handelt sich bei diesen Arbeiten um Versuche zur Herstellung alkylierter Naphthaline. Ob die Gegenwart von Chlorkohlenwasserstoffen die bereits bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphthalin erfolgende Dinaphthylbildung tatsächlich begünstigt, ist anscheinend nicht untersucht worden.

Weiterhin finden sich in der Literatur darüber Angaben, dass bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphthalin auch noch andere Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Homer, (L.c.) nennt die Bildung der Kohlenwasserstoffe unbekannter Konstitution  $C_{14}H_{16}$  (Öl, sehr leicht löslich in P.A.);  $C_{26}H_{22}$  (ebenfalls Öl sehr leicht löslich in P.A. und Eisessig) sowie  $C_{40}H_{26}$  (rötlich, gelbes Pulver). Scholl (B. 55 S. 169) beobachtete die Bildung von  $\alpha\alpha'$  Dinaphthyl, das sich in BB' Dinaphthyl umlagert aber auch zu Perylen  $C_{20}H_{12}$ , FP 264° weiterreagieren kann. Nach den gemachten Angaben ist die Bildung von BB' Dinaphthyl bei der Schmierölsynthese, bei der Naphthalin mit aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen in Gegenwart von aktiviertem Aluminium eingesetzt wird, an sich verständlich.

Die Frage, ob ausser BB' Dinaphthyl auch noch andere kernverknüpfte Naphthalinderivate gebildet werden, kann nicht ohne weiters beantwortet werden. Einerseits wurde beobachtet, dass der Schmelzpunkt der aus dem technischen Syntheseöl auskristallisierenden Anteile ohne vorheriges Unkristallisieren der nur mit AK Benzin ausgewaschenen Substanz bereits 184° betrug. Aus dem verhältnismässig hohen, in unmittelbarer Nähe des FP. von reinem BB' Dinaphthyl liegenden Schmelzpunkte auss-

gefolgert werden, daß die auskristallisierenden Anteile bereits einen ziemlich einheitlichen Stoff darstellen, der zumindest in seiner Hauptmenge aus SS'Dinaphthyl besteht. Andererseits wurde bei den weiter unten beschriebenen Versuchsansätzen gefunden, dass das Auskristallisieren des fraglichen Stoffes in manchen Fällen trotz Animpfen mit SS'Dinaphthyl Wochen und Monate dauerte, während in anderen Fällen die Kristallisation in einigen Tagen praktisch beendet erschien. Aus der letzteren Beobachtung kann umgekehrt gefolgert werden, daß die auskristallisierenden Anteile in Abhängigkeit ihrer Bildungsbedingungen aus verschiedenen Verbindungen bzw. Gemischen bestehen. Die nachstehend näher beschriebenen Versuche verfolgten das Ziel, diejenigen Faktoren, die bei der technischen Schmierölsynthese ganz allgemein die Bildung kristalliner Ausscheidungen begünstigen bzw. hemmen, zu ermitteln.

Beschreibung der Versuche.

Versuchstechnik.

Als "Normalansatz" galt ein Ansatz folgender Zusammensetzung:

- 125 g Nalan
- 203 g Lösungsmittel (Esben bzw. Nabon)
- 144 g Sattkason, d = 0,902
- 1,8 g Alka
- 5-10 g Teer zur Aktivierung des Alkas

Reaktionsgang und Aufarbeitung erfolgte wie bei der Schmierölsynthese üblich. Abweichend vom normalen Aufarbeitungsgange erfolgte lediglich die Fraktionierung des Grundöls. Das oberhalb 200° 15 mm siedende Grundöl wurde in folgende Fraktionen zerlegt:

- | A.               | oder | B.               |
|------------------|------|------------------|
| 1. bis 290° 4 mm |      | 1. bis 240° 4 mm |
| 2. Rückstand     |      | 2. bis 290° 4 mm |
|                  |      | 3. Rückstand     |

Nach erbligter Destillation wurden die Fraktionen des Grundöls mit SS'Dinaphthyl angeimpft und sich selbst überlassen. Zur Versuchsbeurteilung diente lediglich die Tatsache, ob nach Animpfen kristalline Ausscheidungen - im folgenden "k.A." abgekürzt - auftraten. Die Menge der Ausscheidungen wurde nur geschätzt. Isoliert und gereinigt wurden die Kristalliate nicht. Es wurde also bewusst darauf versichtet, im Einzelfalle den Identitätsnachweis zu führen, dass die k.A. tatsächlich aus SS' Dinaphthyl oder möglicherweise auch aus anderen durch Kernverknüpfung gebildeten Naphthalinderivaten bestanden.

### Einzelversuche:

#### I. Normalansatz bei erhöhten Reaktionstemperaturen, Esbon als Lösungsmittel.

Versuchsreihe 1. Statt einer Normaltemperatur von ca.  $90^{\circ}$  wurde die Kondensation bei folgenden Temperaturen durchgeführt:

- a. bei  $90^{\circ}$  Vergleichsansatz
- b. bei  $120^{\circ}$
- c. bei  $150^{\circ}$
- d. bei  $170^{\circ}$
- e. bei  $190^{\circ}$
- f. bei  $190^{\circ}$  Vergleichsansatz mit Hg-aktiviertem Aluminium.

Ergebnis: Bildung von k.A. konnte nicht beobachtet werden. Die mit Teeraktivierung gefahrenen Ansätze zeigten ganz allgemein einen trägeren Reaktionsbeginn als die mittels Hg-aktiviertem Aluminium gefahrenen.

Durch Temperaturerhöhung sprang die Reaktion wie zu erwarten schneller an und verlief stürmischer. Um ein allzu stürmisches Anspringen der Reaktion zu vermeiden, konnte beim Reaktionsbeginn nicht über  $150^{\circ}$  gearbeitet werden. Bei den Versuchen d, e und f wurde daher die Temperatursteigerung auf  $170^{\circ}$  bzw.  $190^{\circ}$  erst nach erfolgtem Reaktionsbeginn vorgenommen.

Sonstige Beobachtungen: In der Ausbeute tragen kleine Verschiebungen auf. Die Teermenge nahm mit steigender Reaktionstemperatur ab und sank bei  $190^{\circ}$  auf etwa 50 % des Normalwertes. Der Teer wurde ausserdem fester. Ferner stieg die Ausbeute der über  $200^{\circ}$  15 mm siedenden Anteile (Grundöl) von ca. 40 % auf 50 % des Neuprons. Da es sich in der Regel um Einzelversuche handelte, können genauere Zahlenangaben, die frei von Zufälligkeiten sind, über die Ausbeuteverhältnisse kaum gemacht werden.

Der Vergleichsweise mit Hg-aktiviertem Aluminium an Stelle von Teer und Alka, durchgeführte Versuche bei einer Reaktionstemperatur von  $190^{\circ}$  ergab eine besonders hohe Ausbeuteverschiebung; Grundöl: statt 40 % ca. 62 % des Neprons; Teer: statt 45 g nur 11 g!

#### II. Normalansatz mit Zusätzen; Esbon als Lösungsmittel.

In diesen Versuchen sollte die Wirkung von Eisen und niedermolekularen Chlorkohlenwasserstoffen, die bei der technischen Schmierölsynthese als "Zufällige" Reaktionsteilnehmer auftreten können, untersucht werden. Die bei der technischen Sättigung sich bildenden niedrigsiedenden Chlorkohlenwasserstoffe werden normalerweise mit der austretenden Salzsäure abgeführt und kondensieren in einem Abscheider der Krebsanlage. Zu den

Versuchen diene u. a. ein derartiges als "Kondensat" bezeichnetes Produkt. Ein besonderes Interesse besaßen diese Versuche im Hinblick auf die Literaturangaben, in denen eine Bildung von Dinaphthyl bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphthalin in Gegenwart von niedrigsiedenden Chlorkohlenwasserstoffen beschrieben wird.

Es wurden folgende Versuche durchgeführt:

Versuchsreihe 2.

- a. Zusatz von Propylchlorid: 14 g rohes Propylchlorid zum Normalansatz.
- b. " " Kondensat 66,6 % des Sattkassons durch Kondensat ersetzt.
- c. " " Eisen 2 g Eisenfeilspäne.

Ergebnis: Keiner der drei Versuche führte zu einem Öl, das k.A. zeigte.

Sonstige Beobachtungen: Keine Besonderheiten.

III. Abänderungen des Normalansatzes; Lösungsmittel Esbon.

Versuchsreihe 3. Nalanüberdosierung.

An Stelle der Nalanmenge des Normalansatzes wurden:

- a. 120 %
- b. 140 %
- c. 160 %
- d. 200 %

der Normalmenge zur Reaktion eingesetzt.

Ergebnis: Obwohl eine Überdosierung von Nalan die Bildung von Dinaphthyl an sich begünstigen sollte, konnte trotzdem in keinem der nach obigen Versuchen erhaltenen Öle eine Ausscheidung von k.A. beobachtet werden.

Sonstige Beobachtungen: Die Ausbeutesteigerung durch Nalanüberdosierung war beträchtlich. Das Verhältnis Naban zu Grundöl blieb nahezu konstant.

Versuchsreihe 4. Nalanunterdosierung.

An Stelle der Nalmenge des Normalansatzes wurden:

- a. 90 %
- b. 50 %

der Normalmenge zur Reaktion eingesetzt.

Ergebnis: Keine Bildung von k.A.

Sonstige Beobachtungen: Auch bei Nalanunterdosierung blieb das Verhältnis von Naban zu Grundöl nahezu konstant. Die absolute Ausbeute an Grundöl sank.

Versuchsreihe 5. Esbonunterdosierung.

An Stelle der Esbonmenge des Normalansatzes wurden:

2778

a. 80 %

b. 60 %

der Normalmenge zur Reaktion eingesetzt.

Ergebnis: Keine Bildung von k.A. Rückgang der Absolutausbeute an Grundöl.

Versuchsreihe 6. Sattkasonunterdosierung.

An Stelle der Sattkasonmenge des Normalansatzes wurden:

a. 90 %

b. 70 %

c. 50 %

d. 30 %

e. 3 %

der Normalmenge zur Reaktion eingesetzt.

Ergebnis: Die Versuche 6 a und b führten nicht zur Bildung von k.A., während bei den Versuchen 6 c, d und e Bildung von k.A. beobachtet wurde. Versuch 6 c konnte trotz dreimaliger Wiederholung nicht reproduziert werden. Versuch 6 d war dagegen häufig oft reproduzierbar. Versuch 6 e führte zu einer derart reichlichen k.A. Bildung, dass der über 200°/15 mm siedende Rückstand des Reaktionsproduktes zu einem gelben Brei erstarrte.

Sonstige Beobachtungen: Ausbeuterückgang durch Sattkasonunterdosierung. Der Ausbeuterückgang ist aber verhältnismässig geringer als es der Verringerung der Sattkasonmenge im Reaktionsansatz entspricht.

Gegenüber dem Normalansatz besitzt der Ansatz 6 d einen Unterschuss an Sattkason bzw. einen Überschuss an den übrigen Reaktionsmitgliedern Esbon, Alka und Habon. Es entsteht die Frage, welcher dieser Reaktionsmitglieder und in welchem Überschusse für die beobachtete Bildung der k.A. verantwortlich zu machen ist. Zur Klärung dieser Frage wurden die folgenden orientierenden Versuche durchgeführt.

Versuchsreihe 7. Ansatz 6 d mit wechselnder Esbonmenge.

Ausgehend vom Normalansatz wurde die Sattkasonmenge zunächst entsprechend Ansatz 6 d auf 30 % herabgesetzt, ferner wurde die Esbonmenge auf;

a. 80 %

b. 57 %

c. 36 %

d. 15 %

der Normalmenge herabgesetzt.

Ergebnis: In allen Fällen wurde die Bildung von k.A. beobachtet. Obwohl bei den Versuchen 7 c und 7 d die k.A. Mengen etwas geringer waren, kann trotzdem geschlossen werden, dass die im Reaktionsgemisch vorhandene Lebonmenge zumindest keinen wesentlichen Einfluss auf die k.A. Bildung hat.

Versuchsreihe 8. Ansatz 6 d mit heruntergesetzter Alkamenge. Die Alkamenge des Ansatzes 6 d wurde auf:

a. 50 %

b. 30%

heruntergesetzt.

Ergebnis: Bei Versuch 8 a findet Bildung von k.A. in sehr geringer Menge statt. Versuch 8 b zeigt bereits keine k.A. Bildung. Wesentlich für das Ergebnis des Versuches 6 d ist somit unter anderem das Verhältnis der Sattkason- zur Alkamenge.

Zusammenfassend lassen die Versuchsreihen unter III folgendes erkennen: Die an sich bekannte Bildung von Dinaphthyl oder anderen kernverknüpften Naphthalinverbindungen durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphthalin kann auch unter den Bedingungen der Schmierölsynthese bei Verwendung von Lebon als Lösungsmittel stattfinden. Voraussetzung für die Bildung derartiger als k.A. in Erscheinung tretender Verbindungen ist eine recht erhebliche Dosierungsverschiebung der einzelnen Reaktionsteilnehmer gegenüber dem Normalansatz. Um eine Übersicht zu ermöglichen, sind die wesentlichsten Versuche dieses Abschnittes in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst; hierbei wurde das Verhältnis der Reaktionsteilnehmer auf Alka = 1 bezogen. Es bedeuten:

- keine k.A. Bildung;    + Geringe k.A. Bildung; die Zahl der Kreuze soll ungefähr die Menge an k.A. andeuten.

	Alka	Sattkason	Nalan	k.A.
Normalansatz	1	80	69,5	-
Ansatz 6 a	1	72	69,5	-
" 6 b	1	56	69,5	-
" 6 c	1	40	69,5	+ ?
" 6 d	1	24	69,5	++
" 6 e	1	2,4	69,5	+++
" 8 a	1	48	139	+
" 8 b	1	80	231	-
" 3 d	1	80	139	-

Die Versuchsreihe 6 lässt erkennen, dass mit sinkendem Einsatz von Sattkason eine steigende Bildung von k.A. stattfindet. Bezüglich der



zur Bildung von k.A. führenden Reaktion kommt dem Sattkason offenbar nur die Bedeutung zu, aus dem metallischen Alka das katalytisch wirksame Aluminiumchlorid zu bilden. Daher sind zur Bildung von k.A. nur minimale Sattkasonmengen (Versuch 6 e) erforderlich, während die Gegenwart grösserer Sattkasonmengen die Bildung von k.A. verhindert. Die Versuche der Reihe 6 zeigten weiter, dass die Gefahr einer Bildung von k.A. offenbar dann gegeben ist, wenn das Verhältnis Sattkason/Alka unter den Wert  $40 : 1$  sinkt, Versuch 6 c und d. Andererseits zeigt die Versuchsreihe 8, dass eine Bildung von k.A. auch bei einem Verhältnis von Sattkason/Alka gleich  $48 : 1$  noch eintritt; gegenüber dem Versuch 6 c liegt aber beim Versuch 8 a ausserdem eine Überdosierung von Nalan vor. Soweit aus den vorliegenden Ergebnissen geschlossen werden kann, besteht bei gegebener Nalmenge offenbar ein kritisches Verhältnis von Sattkason/Alka, das zwecks Vermeidung einer Bildung von k.A. nicht unterschritten werden darf. Wie die Versuche 6 und 8 zeigen, liegt aber ein solches kritisches Verhältnis der Reaktionsteilnehmer weit ausserhalb des Normalansatzes.

Wenn somit durch die obigen Versuche die Bildung von k.A. unter den Reaktionsbedingungen der Schmierölsynthese im Laborversuch zwar gezeigt werden konnte, so sind doch die hierzu erforderlichen Dosierungsverschiebungen so gross, dass eine Bildung der k.A. aus gleicher Ursache im technischen Betriebe verhältnismässig unwahrscheinlich ist. Es war daher anzunehmen, dass im technischen Betriebe andere Ursachen für das Auftreten der k.A. verantwortlich zu machen sind. Die Untersuchungen wurden daher unter diesem Gesichtspunkte fortgesetzt.

#### IV. Nabon statt Esbon als Lösungsmittel.

Bei der Schmierölsynthese wird das im Reaktionsansatz enthaltene Esbon soweit es sich nicht an der Kondensation beteiligt und verbraucht wird, bei der Destillation des Neuprons wieder zurückgewonnen. Es fällt mit einem Gehalt von ca. 10 - 20 % Nalan an. Es lagen bisher keine Bedenken vor, das unter der Bezeichnung Nabon zurückgewonnene Esbon/Nalan unter richtiger Berücksichtigung seines Nalangehaltes erneut als Lösungsmittel in die Synthese einzusetzen.

Im Zusammenhang mit dem Problem der k.A. Bildung wurde auch die Verwendung von Nabon als Lösungsmittel in die vorliegenden Untersuchungen mit einbezogen. Die folgende Versuchsreihe arbeitet mit steigender Nalanüberdosierung, wie sie sich betriebsmässig ergeben könnte, wenn im Nabonvorratsgefäss durch Ausfrieren und Wiederaufschmelzen von Nalan, rechnerisch unberücksichtigte Konzentrationsänderungen stattfinden

Versuchsreihe 9. Nalanüberdosierung, Nabon als Lösungsmittel.

a. Vergleichsansatz ohne Nalanüberdosierung (Normalansatz)

b. 109 % Nalan

c. 118 % "

d. 128 % "

e. 138 % "

f. 147 % "

Ergebnis: Beginnend mit Ansatz 9 d wurde in den über 200<sup>o</sup>/15 mm siedenden Fraktionen nach Animpfen und mehrtägigen Stehen das Auftreten steigender Mengen von k.A. beobachtet. Eine nach etwa 9 Monaten erfolgte erneute Durchsicht des ganzen Versuchsmaterials liess erkennen, dass auch die Ansätze 9 a, b und c geringe Mengen von k.A. enthielten (Vergleiche die in der Einleitung Seite 3 oben gemachten Ausführungen.) Das Ergebnis der obigen Versuchsreihen war insofern überraschend, als die früher unter Verwendung von Esbon als Lösungsmittel durchgeführten Versuche selbst bei weit höherer Nalanüberdosierung (Versuchsreihe 3) keine Bildung von k.A. beobachten liessen. Um jede Täuschung auszuschliessen, wurde die Versuchsreihe 9 a - f nochmals, aber unter Verwendung von Esbon als Lösungsmittel, wiederholt. Eine Bildung von k.A. konnte nicht beobachtet werden.

Es ergibt sich somit die zwingende Schlussfolgerung, dass das Auftreten der beschriebenen k.A. in den Fraktionen der über 200<sup>o</sup>/15 mm siedenden Anteile der Schmierölsynthese, durch die Verwendung von Nabon als Lösungsmittel begünstigt, bzw. durch die Verwendung von Esbon gehemmt wird. Bereits der Normalansatz bzw. eine verhältnismässig geringere Überdosierung an Nalan führt beim Arbeiten mit Nabon zu geringen bzw. reichlichen Mengen k.A., während sie beim Arbeiten mit Esbon als Lösungsmittel erst bei ganz extremer Dosierungsverschiebung erhalten werden.

Um Zufälligkeiten mit Sicherheit auszuschliessen, wurde der Versuch 9 f mehrfach wiederholt. Hierbei wurde beobachtet, dass zwar immer die Bildung von k.A. eintrat, die Mengen der k.A. waren aber von Versuch zu Versuch deutlich unterschiedlich. Obgleich stets eine möglichst gleichbleibende Arbeitsweise angestrebt wurde, musste aus dieser Beobachtung trotzdem geschlossen werden, dass unabhängig von der Art und dem Mengenverhältnis der Reaktionsteilnehmer auch noch andere Faktoren die Bildung der k.A. begünstigen oder hemmen. Auffallend war die Tatsache, dass die mit Esbon gefahrenen Ansätze verhältnismässig träge ansprangen, während die mit Nabon gefahrenen Ansätze sehr leb-

haft ansprangen, in der Regel sofort nach Alkazygabe, ohne vorheriges Einleiten von Salzsäure. Es hatte zunächst den Anschein, als ob die Bildung grosser Mengen an k.A. immer dann eintrat, wenn die Reaktion besonders lebhaft verlaufen war, so dass zwischen Bildung von k.A. und Reaktionslebhaftigkeit ein ursächlicher Zusammenhang vermutet wurde. Die Durchsicht eines grösseren Versuchsmaterials zeigte indessen derart häufige Ausnahmen, dass an der obigen Vermutung nicht festgehalten werden konnte. Zur Lösung des obigen Problems erschien es auf Grund zufälliger Beobachtungen aussichtsreich, auch die Rolle der Reaktionsdauer auf die Bildung von k. A. zu untersuchen.

#### V. Bildung von k.A. bei langer Reaktionsdauer.

Nach der üblichen Arbeitsweise wurden die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Rührung) für die Dauer von zwei Stunden, gerechnet vom Zeitpunkte des Anspringens der Reaktion an, aufrecht erhalten. Wiederholungen des Ansatzes 9 f mit verschieden langer Reaktionsdauer zeigten eindeutig, dass mit zunehmender Reaktionsdauer eine vermehrte Bildung der k.A. stattfand. Besonders aufschlussreich waren die einer später zu beschreibenden Versuchsweise angehörenden Ansätze 11 f und 11 g; es wurde nämlich gefunden, dass ein und derselbe Ansatz bei zweistündiger Reaktionsdauer (11 f) keine k.A. Bildung zeigte, im Wiederholungsfalle bei 20 stündiger Reaktionsdauer (11 g) hingegen reichliche Mengen an k.A. ergab. Um alle Zweifel auszuschliessen wurde dabei so gearbeitet, dass ein Teil des Ansatzes 11 g nach normaler zweistündiger Reaktionsdauer abgezweigt und gesondert aufgearbeitet wurde. Der abgezweigte Anteil enthielt keine k.A., diese fanden sich bei der Aufarbeitung nur in der Hauptmenge des Ansatzes, der einer 20 stündigen Reaktion ausgesetzt war. <sup>x)</sup> Damit war es bewiesen, dass die k.A. des Ansatzes 11 g lediglich durch die abnorm lange Reaktionsdauer verursacht worden waren.

#### x) Fussnote.

Bereits nach Abfassung dieses Berichtes wurde bei einer erneuten Durchsicht des Versuchsmaterials auch im Ansatz 11 f, wenn auch nur in Spuren k.A. gefunden. Der abgezweigte Anteil des Ansatzes 11 g war nach wie vor frei von k.A. Diese etwa 8 Monate nach Durchführung der Versuche gemachte Beobachtung vermag die wenige Wochen nach Durchführung der Versuchsreihe 11 gezogenen Schlussfolgerungen keineswegs zu entkräften; das Versuchsergebnis bleibt qualitativ dasselbe.

Berücksichtigt man das Ergebnis des Versuches 6 e, wonach eine sehr erhebliche Bildung der k.A. bei einer Minimaldosierung von Sattkason beobachtet wurde, so ist folgende Deutung des Versuches 11 g ~~zutreffend~~ wahrscheinlich: Die zur k.A. Bildung führende Reaktion ist eine der eigentlichen Schmierölsynthese überlagerte Reaktion. Solange die Sattkasonmenge im Reaktionsgemisch gross ist, überwiegt die Alkylierungsaktion der Schmierölsynthese, erst bei fortgeschrittenem bzw. gänzlichem Verbrauch des Sattkasons tritt die k.A. Bildung in Erscheinung. In Übereinstimmung mit der Versuchsreihe 9 a - f ist dies um so früher der Fall, je grösser der Nalanüberschuss ist.

Die zur k.A. Bildung führende Reaktion besteht zweifellos in einer Einwirkung des katalytisch wirksamen Teers auf das in Reaktionsgemisch nach Ablauf oder gegen Ende der Alkylierungsaktion noch vorhandene überschüssige Nalan. Der an sich möglich erscheinende Fall, dass die Einwirkung des Teers auf bereits alkyliertes Nalan zur Bildung von Dinaphthyl bzw. k.A. führt, muss auf Grund der folgenden Versuche ausgeschlossen werden.

Versuchsreihe 10. Normalansatz, Nabon als Lösungsmittel.

- a. Nach normaler Reaktion und Abtrennung des Koprone vom Teer wurde auf den Teer erneut Nabon aufgegeben und das Gemisch unter den normalen Reaktionsbedingungen für die Dauer von 20 Stunden belassen. Bei der Aufarbeitung dieses Gemisches wurde in der von 200 - 300° 15 mm siedenden Fraktion erhebliche Mengen an k.A. gefunden.
- b. Wie oben, es wurde aber nicht Nabon sondern Grundöl auf den Teer eines Normalansatzes aufgegeben und für die Dauer von 20 Stunden unter Reaktionsbedingungen belassen. Die Aufarbeitung ergab normale Schmierölfractionen ohne k.A.

Die Frage, ob die Bildung von k.A. mit zunehmender Reaktionsdauer einem Maximalwert zustrebt und in welcher Zeit ein derartiger Maximalwert erreicht wird, wurde nicht näher untersucht. Orientierende Versuche ergaben, dass die k.A. Bildung über eine etwa 10 stündige Reaktionsdauer hinaus auch noch weiter zunimmt. Um die Neigung eines Ansatzes zur Bildung von k.A. zu prüfen, wurde daher in Fortsetzung dieser Arbeit stets mit einer 20 stündigen Reaktionsdauer gearbeitet.

Die gefundene Abhängigkeit der k.A. Bildung von der Reaktionsdauer erklärt befriedigend das unterschiedliche Ergebnis an sich gleicher Ansätze im Wiederholungsfalle. Es ist allerdings anzunehmen, dass auch noch andere Faktoren auf die mengenmässige k.A. Bildung von Einfluss

sind. Beispielsweise wurde gelegentlich gefunden, dass der Teer noch unverbrauchtes Alka enthält. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich auf eine zu geringe Rührgeschwindigkeit zurückzuführen und kann selbstverständlich auf den Reaktionsverlauf von grösserem Einfluss sein. Dadurch ist leider der Exaktheit der Laborversuche eine Grenze gezogen, denn es zeigte sich, dass die benutzten k.P.G.-Rührer bei 20 stündiger Beanspruchung praktisch nicht mehr das Aufrechterhalten einer konstanten, ziemlich hohen Rührgeschwindigkeit zulassen.

Zusammenfassend lassen die im Abschnitt IV und V beschriebenen Versuche die k.A. Bildung bei der technischen Schmierölsynthes verständlich erscheinen. Sofern mit Nabon als Lösungsmittel gearbeitet wird, besteht bereits beim Normalansatz die Möglichkeit einer k.A. Bildung; bereits verhältnismässig geringe Überdosierungen an Nalan führen zu einer mengenmässig recht bedeutenden k.A. Bildung (Versuchsreihe 9 a - f). Weiter ist zu berücksichtigen, dass die technische Synthese gegenüber dem Laborversuch sehr viel stürmischer verläuft. Der Zustand, bei dem überschüssiges Nalan und katalytisch wirksamer Teer bei Gegenwart nur noch geringer Sattkasonmengen aufeinander unter k.A. Bildung einwirken können, wird somit bei der technischen Synthese zeitlich früher erreicht und kommt daher bei gleicher Gesamtreaktionsdauer zeitlich länger zur Auswirkung.

#### VI. Bildung von k.A. unter Verwendung höher chlorierter Sattkasons.

Während der Durchführung dieser Versuche wurden die Betriebs-synthesen auf die Verwendung höher chlorierter Sattkason umgestellt. Abweichend von dem früher eingesetzten Sattkason der Dichte  $d = 0,902$  wurde Sattkason der Dichte  $d = 0,910$ ;  $d = 0,915$  sowie  $d = 0,930$  zur Synthese herangezogen. Es war von Interesse auch das Verhalten derart höher chlorierter Sattkason in dieser Untersuchung mit einzubeziehen.

Bei Verwendung des früher betriebsüblichen Sattkason,  $d = 0,902$ , sowie bei Verwendung von Nabon als Lösungsmittel wurde eine k.A. Bildung erstmals in der Versuchsreihe 9 gefunden. Diese Versuchsreihen wurden nunmehr unter Verwendung eines Sattkason  $d = 0,911$  wiederholt.

#### Versuchsreihe 11 Nalanüberdosierung, Nabon als Lösungsmittel.

- a. Vergleichsansatz ohne Nalanüberdosierung (Normalansatz)
- b. 109 % Nalan
- c. 118 % "
- d. 128 % "

- e. 138 %
- f. 147 %
- g. 147 % 20 stündige Reaktionsdauer.

Ergebnis: Im Reaktionsprodukt der Ansätze 11 a - f wurde nach Animpfen und mehrwöchigem Stehenlassen kein Auftreten von k.A. beobachtet. Erst nach mehreren Monaten konnte in den Ansätzen 11 e und f eine geringe Menge von k.A. beobachtet werden. Wurde aber der Ansatz 11 f mit 20 stündiger Reaktionsdauer gefahren, (11 g) so traten, wie bereits im vorigen Abschnitt beschrieben, bald nach dem Animpfen erhebliche Mengen von k.A. auf. Bei einem Vergleich mit der Versuchsreihe 9 ergibt sich, dass durch Verwendung des höher chlorierten Sattkasons die Bildung von k.A. gehemmt wird. Sie findet beim Normalansatz (11 a) überhaupt nicht statt und beginnt erst bei einer Nalan überdosierung von 138 %.

Um über die Abhängigkeit der k.A. Bildung vom Chlorierungsgrade des eingesetzten Sattkasons einen Überblick zu geben, sind die Ergebnisse der diesbezüglich durchgeführten Versuche in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst. Es bedeuten:

- keine k.A. Bildung
- (+) k.A. Bildung, geringe Mengen, erst nach Monaten in Erscheinung getreten.
- + bis +++ k.A. Bildung steigender Menge, sofort nach Animpfen auskristallisiert.

Reaktionsdauer:	Normalansatz		Ansatz nach 9 f (Nalan 147 %)	
	2 Stdn.	20 Stdn.	2 Stdn.	20 Stdn.
Sattkason d = 0,902	(+)		+++	++++
" d = 0,911	-	++	(+)	+++
" d = 0,926		(+)	-	++
" d = 0,938				+

Das Schema lässt klar erkennen, dass die Neigung zur k.A. Bildung mit steigendem Chlorierungsgrade des Sattkasons abnimmt. Bei 2 stündiger Reaktionsdauer konnte k.A. Bildung beim Normalansatz nicht mehr beobachtet werden, wenn die Dichte des Sattkasons = 0,911 betrug. Bei 20 stündiger Reaktionsdauer fand k.A. Bildung nur noch in Spuren bei Verwendung eines Sattkasons d = 0,926 statt. Dieser Ansatz kann bezüglich k.A. Bildung als praktisch unbedenklich gelten. Ungünstiger liegen die Verhältnisse bei einem Ansatz mit Nalanüberdosierung nach 9 f. Bei Verwendung eines Sattkasons dessen Dicht = 0,926 war, hörte bei zweistündiger Reaktionsdauer die k.A. Bildung zwar auf, bei 20-stündiger Reaktionsdauer blieb die k.A. Bildung aber selbst bei Verwendung eines Sattkasons d = 0,938 noch

bestehen. Die Mengen der gebildeten k.A. sind in diesem Falle allerdings sehr gering.

VII. Einfluss von Roh- bzw. Reinnalan auf die k.A. Bildung.

Zu Beginn dieser Untersuchung stand u.a. auch die Frage zur Diskussion, ob die k.A. Bildung durch Verwendung von Rohnalan an Stelle von Reinnalan begünstigt wird. Zur Entscheidung dieser Frage wurde unter Verwendung eines Sattkasons  $d = 0,911$  folgende Versuchsreihe durchgeführt, wobei gleichzeitig auch das Lösungsmittel (Nabon bzw. Esbon) variiert wurde:

Versuchsreihe 12. ~~xx~~ Sattkason  $d = 0,911$ ; Normalansatz

	Reaktionsdauer: 2 Stdn.	20 Stun.
a. Nalan roh Nabon	-	++
b. " " Esbon	-	-
c. " rein Nabon	-	++
d. " " Esbon	-	(+)

Die Versuchsreihe 12 zeigt zunächst ganz einwandfrei, dass eine Begünstigung der k.A. Bildung durch Verwendung von Rohnalan nicht stattfindet. Aus der Beobachtung, dass der Ansatz 12 d (Esbon, Reinnalan) nach monatelanger Lagerung Spuren von k.A. aufwies, können keine besonderen Schlüsse gezogen werden, da es sich hierbei zunächst nur um eine Einzelercheinung handelt.

Weiter zeigt die Versuchsreihe, dass die auf die k.A. Bildung hemmende Wirkung des Esbon auch bei 20 stündiger Reaktionsdauer weitgehend erhalten bleibt. Die Verwendung von Esbon als Lösungsmittel ist somit eine sehr wirksame wenn auch nicht 100 % Massnahme, um eine k.A. Bildung zu verhindern. Orientierende Versuche zeigten, dass durch Verwendung von Lösungsmittelgemischen, die aus Esbon und Nabon bestehen, die Neigung zur k.A. Bildung ebenfalls herabgesetzt werden kann.

VIII. Untersuchung eines besonderen Ansatzes.

Aus betrieblichem Interesse wurde das Verhalten eines Ansatzes folgender Zusammensetzung:

- 85 g Rohnalan
  - 40 g Nalan
  - 209 g Lösungsmittel
  - 179 g Sattkason  $d = 0,926$  bzw.  $d = 0,938$
  - 1,4 g Alka
  - 10 g Teer
- } = 249 Nabon 16 %

untersucht. Unter Verwendung eines Sattkasons  $d = 0,926$  wurde die unten stehende Versuchsreihe durchgeführt, wobei mit steigender Sattkasonunterdosierung gearbeitet wurde. Die angegebenen Prozente beziehen sich auf

die im obigen Ansatz enthaltene Sattkasonmenge von 179 g bei sonst gleichbleibender Menge der übrigen Reaktionsteilnehmer.

Versuchsreihe 13. Sattkason d = 0,926

	Reaktionsdauer	
	2 Stdn.	20 Stdn.
a) 100 % Sattkason; k.A. Bildung	-	-
b) 70 % " ; " "	-	++
c) 65 % " ; " "	-	+
d) 60 % " ; " "	-	-
e) 50 % " ; " "	-	+++

Während bei einer 2 stündigen Reaktionsdauer selbst bei stärksten Dosierungsverschiebungen keine k.A. Bildung beobachtet werden kann, findet bei 20 stündiger Reaktionsdauer bereits bei einer verhältnismässig geringen Dosierungsverschiebung eine k.A. Bildung statt. Im übrigen zeigt das Ergebnis der Ansätze mit 20 stündiger Reaktionsdauer einige Unregelmässigkeiten. Es ist anzunehmen, dass hierfür - wie bereits erwähnt - die über einen längeren Zeitraum nur sehr schwer konstant zu haltende Rührgeschwindigkeit verantwortlich zu machen ist.

In der folgenden Versuchsreihe wurde unter Verwendung eines Sattkasons d = 0,938 gearbeitet.

Versuchsreihe 14. Sattkason d = 0,938

	Reaktionsdauer	
	2 Stdn.	20 Stdn.
a) 60 % Sattkason; k.A. Bildung:		+
b) 50 % " ; " "		+

Zusammenfassend bestätigen die letzten beiden Versuchsreihen die bereits früher gewonnene Erkenntnis, dass die k.A. Bildung sowohl durch Verwendung eines höher chlorierten Sattkasons als auch durch eine Erhöhung der im Ansatz enthaltenen Sattkasonmenge gehemmt wird.

Zusammenfassung.

1.) Die bei einzelnen Chargen der technischen Schmierölsynthese in einem Siedebereich von etwa 195 - 300°/4 mm übergehenden auskristallisierenden Anteile wurden untersucht und als in der Hauptmenge aus 88' Dinaphthyl bestehend erkannt. Es ist in Betracht zu ziehen, dass die auskristallisierenden Anteile (k.A.) auch noch aus anderen durch Kernverknüpfung aus Naphthalin gebildeten Kohlenwasserstoffen bestehen können. Die Verbindungen, aus denen die k.A. bestehen, verdanken ihre Entstehung einer katalytischen Einwirkung, des während der Synthese gebildeten Aluminiumchlorid, bzw. der Aluminiumchlorid-Doppelverbindung



(Säureteer) auf das im Reaktionsansatz enthaltene Naphthalin.

2) Die zur Bildung der k.A. führende Reaktion wird entscheidend beeinflusst:

a) Durch die Wahl des im Reaktionsansatz enthaltenen Lösungsmittels (Esbon bzw. Nabon). Es wurde gefunden, dass Nabon die Bildung der k.A. begünstigt, Esbon dagegen hemmt. Bei Verwendung von Esbon als Lösungsmittel konnte die Bildung von k.A. nur unter ganz abnormen Bedingungen (Zusammensetzung des Reaktionsansatzes, Zeitdauer der Reaktion) wie sie bei der technischen Synthese praktisch nicht vorkommen dürften, beobachtet.

b) Durch die Zeitdauer der Reaktion. Auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse muss angenommen werden, dass die zur k.A. Bildung führende Reaktion entweder unvergleichlich viel langsamer als die Alkylierungsreaktion der Schmierölsynthese verläuft, oder dass sie überhaupt erst gegen Ende der Alkylierungsreaktion beginnt. Es erscheint möglich, dass die k.A. Bildung durch die Gegenwart freien Sattkasons vollständig gehemmt wird, so dass sie erst nach Verbrauch des Sattkasons in Erscheinung treten kann. Um einer k.A. Bildung entgegenzuwirken, ist es daher wichtig, dass das Reaktionsgemisch nach erfolgtem Umsatz des Sattkasons möglichst schnell vom Säureteer abgetrennt wird. Eine gleiche Wirkung liesse sich durch sofortiges Abkühlen des Reaktionsgemisches erreichen.

c) Durch die mengenmässige Zusammensetzung des Reaktionsansatzes. Hohe Alkalkonzentration und hohe Nalankonzentration begünstigen die k.A. Bildung, hohe Sattkasonkonzentration bzw. hohe Konzentration an aliphatisch gebundenem Chlor wirkt der k.A. Bildung entgegen.

Für die Schmierölsynthese ergibt sich aus diesen Befunde folgende Überlegung: Das Verhältnis von Sattkason bzw. aliphatisch gebundenem Chlor zu Naphthalin im Reaktionsansatz wird sich nach dem gewünschten Synthesergebnis zu richten haben. Da die mehrfache Substitution des aromatischen Kerns gegenüber der einfachen bevorzugt erfolgt, sind um so höhere Einsätze von Naphthalin erforderlich, je mehr die einfach substituierten Alkylnaphthaline im Reaktionsprodukt überwiegen sollen. Liegt das Verhältnis von Sattkason zu Naphthalin im Reaktionsansatz fest, dann ist, um einer k.A. Bildung nach Möglichkeit entgegenzuwirken, mit der Alkalkmenge soweit herunterzugehen, als es für die durchzuführende Reaktion noch gerade tragbar erscheint. Es ist aber zu beachten, dass die bei der technischen Synthese erforderliche Alkalkkonzentration im Labor-

versuch nur schwer zu ermitteln ist, da sie u.a. auch in hohem Masse von der durch Rührung bewirkten Durchmischung des Reaktionsansatzes abhängig sein dürfte.

3.) Nicht von Einfluss auf die k.A. Bildung erwies sich der Ersatz von Reinnalan durch Rohnalan, die Reaktionsführung bei hohen Temperaturen der Zusatz von Eisen sowie der Zusatz niedermolekularer aliphatischer Chlorkohlenwasserstoffe.

4.) Aus einem besonderen, betrieblichen Interesse wurde ein im vorstehenden Bericht näher genannter Ansatz auf seine Neigung zu k.A. Bildung unter Verwendung von Sattkason verschiedenen Chlorierungsgrade untersucht.

Nachtrag: Über die technische Bedeutung des BB' Dinaphthyls.

Soweit es sich aus der Literatur entnehmen lässt, kommt dem BB' Dinaphthyl keine grössere technische Bedeutung zu. Es wurden folgende Angaben gefunden:

C. 1903 I. S. 906 (DRP 140.480). Rheinische Gummi- und Zelluloidfabrik, Neckarau - Mannheim. Dinaphthyl dient zur Herstellung celluloidartiger Massen. Campher soll ganz oder teilweise durch  $\alpha$  und  $\beta$  Phenyl-naphthalin,  $\alpha$  und  $\beta$  Benzyl-naphthalin,  $\alpha$  und  $\beta$  Dinaphthyl oder  $\alpha$ - und  $\beta$  Dinaphthylmethan ersetzt werden.

C. 1931 II S. 2685 (B.P. 349.923) Ernst Daub, Dortmund:

Die Kondensationswärme von Stoffen, die eine niedrigere spezifische Kondensationswärme und einen höheren Siedepunkt als Wasser besitzen, dienen zum Erhitzen beim fraktionierten Destillieren und Cracken von Mineralöl, unter anderem wird als derartiger Stoff an Dinaphthyl genannt.

C. 1931 II S. 3265 (FP 707431) I.G. Farben.

Herstellung von Diphenyl und anderen Kondensationsprodukten aus aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Überleiten der Dämpfe der Ausgangsmaterialien über näher angegebene Katalysatoren. U.A. wird auch die Herstellung von BB' Dinaphthyl und  $\alpha\alpha'$  Dinaphthyl aus Naphthalin an einem  $WO_3 - Al_2O_3$  - Kontakt genannt.

C. 1933 I S. 1358 (DRP 565.425) I.G. Farben.

BB' Dinaphthyl oder seine Derivate dienen als Ausgangsmaterial zur Herstellung eines gelben Küpenfarbstoffes.

C. 1934 I S. 465 (DRP. 686878) I.G. Farben.

Entspricht bis auf die zum Einsatz kommenden Katalysatoren dem F.P.

707431. C 1931 II S. 3265.

C 1935 II S. 439 (DRP 608135; AP 1977768) I.G. Farben.

Herstellung von Perylen durch Einwirkung von  $AlCl_3$  auf  $BB'$  Dinaphthyl bei Temperatur zwischen  $130 - 160^\circ$  in An- oder Abwesenheit eines inert<sup>en</sup> Lösungsmittels.

C. 1939 II S. 3914 (AP 2164780) Texas Co., Ernest F. Pebers.

Herstellung eines Hilfstoffes, der beim Entparaffinieren von Mineralölen die Abscheidung des Paraffins in gut filtrierbarer Form bewirkt. Naphthalin wird mit grossen Mengen  $AlCl_3$  bei Temperaturen bis zu  $100^\circ$  länger als 6 Stunden kondensiert. Die Destillation des Reaktionsproduktes bei 10 mm Hg ergibt folgende Fraktionen:

- a.) bis  $200^\circ$  : Benzol und unverändertes Naphthalin
- b.)  $200 - 225^\circ$  : Öl, enthaltend Tetramethylnaphthalin
- c.)  $225 - 300^\circ$  : Fraktion enthält viel  $BB'$  Dinaphthyl
- d.)  $300 - 310^\circ$  : ölige Masse der Formel  $C_{26}H_{22}$  entspricht höher kondensierten Kohlenwasserstoffen.
- e.) Rückstand : Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Benzin wird Tetranaphthyl erhalten.

Der obige Rückstand (e) dient als Hilfstoff zum Entparaffinieren.

C. 1941 I. S. 1095 (DRP 698793) Hüttgenwerke.

Herstellung von  $BB'$  Dinaphthyl aus Naphthalin durch Einwirkung geringer Mengen  $AlCl_3$  (2 %) auf Naphthalin bei Temperaturen von  $250 - 300^\circ$  in geschlossenen Gefäss. Ausbeute: etwa 17 % Dinaphthyl neben 48 % unverändertem Naphthalin.

Wie ersichtlich, beschäftigen sich eine ganze Reihe von Patenten mit der Herstellung von  $BB'$  Dinaphthyl, es ist aber zu bedenken, dass es sich in der Mehrzahl ~~um~~ der Fälle um Verfahrenspatente handelt, aus denen nicht hervorgeht, ob das eigentliche Interesse des Patents auf das allgemeine Herstellungsverfahren oder auf die Herstellung des nur als Beispiel genannten  $BB'$  Dinaphthyls gerichtet ist.

