

3440

C31

3440 - 30/5.01 - 99

Vertreter: Selbst.

000599

J. 67 554. IVd/120. (11). Angemeldet am : 26. 7. 1940.
Ausgelegt am : 26. 3. 1942.
Einspruch bis : 26. 6. 1942.

Protektorat Böhmen und Mähren!

Erfinder: Dr. Ernst Plötz, 1. Dr. Margot Schinzel, Ludwigshafen
a./Rh.
Anmelder: I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt a./M.

"Verfahren zur Zerlegung von Gemischen synthetischer Fettsäuren."

P a t e n t a n s p r u c h .

Verfahren zur Zerlegung von Gemischen synthetischer Fettsäuren, die durch Selbstkondensation von Crotonaldehyd mit Hilfe der Salze sekundärer Amine in Gegenwart von überschüssiger Säure und von alkoholischen Lösungsmitteln, nach folgende katalytische Hydrierung der entstandenen Polyenaldehyde zu Fettalkoholen und an sich bekannte Alkalischmelze dieser Alkohole hergestellt worden sind, dadurch gekennzeichnet, dass man sie in Salze mehrwertiger Metalle der Gruppen II, IIIa oder IVb des periodischen Systems überführt und diese auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in niedrigmolekularen Alkoholen, Äthern, Ketonen oder Estern trennt.

Durch die bekannte Selbstkondensation von Crotonaldehyd mit Hilfe von Salzen sekundärer Amine in Gegenwart von überschüssiger Säure und von alkoholischen Lösungsmitteln, katalytische Reduktion der entstandenen Polyenaldehyde zu gesättigten Alkoholen und anschliessende Alkalischmelze erhält man Gemische von gesättigten, ungesättigten, Oxygruppen bzw. Alkoxygruppen enthaltenden aliphatischen Säuren verschiedener Kettenlänge. Solche Gemische sind für manche Verwendungszwecke nicht als Ersatz für natürliche Fettsäuren geeignet; z.B. geben sie keine festen, auszbaren Seifen.

Es wurde nun gefunden, dass man diese Fettsäuregemische in vorteilhafter Weise zerlegen kann, wenn man die Säuren in Salze mehrwertiger Metalle der Gruppen II, IIIb oder IVb des periodischen Systems überführt und die erhaltenen Salzgemische mit niedrigmolekularen Alkoholen, Äthern, Ketonen oder Estern extrahiert. Wie sich nämlich zeigte, sind die Salze ungesättigter sowie oxy- und alkoxygruppenhaltiger Fettsäuren mit den genannten mehrwertigen Metallen in den
erwähnten

J. 67 554. IVd/120. (11)

erwähnten niedrigmolekularen sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, während die entsprechenden Salze der gesättigten höhermolekularen Fettsäuren darin schwer- bis unlöslich sind. Es ist dadurch leicht möglich, aus den Gemischen die wertvollen gesättigten höhermolekularen Fettsäuren abzutrennen.

Für die Zerlegung eignen sich z.B. die Salze des Calciums, Bariums, Strontiums, Magnesiums, Aluminiums, Zinks und Bleis. Man kann auch die Fettsäuregemische zunächst einer fraktionierten Destillation unterwerfen und dann die einzelnen Fraktionen in der beschriebenen Weise über ihre Metallsalze zerlegen.

Zweckmässig verfährt man in der Weise, dass man die wässrige Lösung der Alkalisalze der synthetischen Fettsäuren mit einer Lösung von Calciumchlorid, Bleiacetat oder anderen wasserlöslichen Salzen der genannten mehrwertigen Metalle versetzt und den entstandenen Niederschlag abtrennt. Aus dem Filtrat erhält man durch Ansäuern und Extraktion mit organischen Lösungsmitteln die niedrigmolekularen Fettsäuren, deren Metallsalze in Wasser löslich sind. Der Niederschlag wird mit den erwähnten sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, z.B. niedrigmolekularen Alkoholen, wie Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Äthylenchlorhydrin oder Glykol oder mit Aceton, Essigester oder Äther, ausgezogen, wobei die Salze der gesättigten höhermolekularen Fettsäuren ungelöst zurückbleiben. Durch Zerlegen mit Mineralsäuren erhält man aus dem Ungelösten die freien gesättigten Fettsäuren, die man in üblicher Weise, z.B. durch Destillieren, Kristallisieren oder Verestern, reinigen bzw. weiterverarbeiten kann. In ähnlicher Weise erhält man durch Ansäuern des Extraktes die ungesättigten, sowie die oxy- und alkoxygruppenhaltigen Fettsäuren.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1:

Die wässrige Lösung des Gemisches der Natriumsalze synthetischer Fettsäuren, die durch Verschmelzen von 1000 Teilen eines durch Kondensation von Crotonaldehyd in Methanol-Lösung in Gegenwart von Morpholin und Eisessig und nachfolgende Hydrierung erhaltenen Fettalkoholgemisches mit 400 Teilen Atznatron bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung, Aufnehmen der Schmelze mit Wasser und Neutralisation der Lösung mit Salzsäure hergestellt wurde, wird mit überschüssigem Calciumchlorid versetzt. Das abgeschiedene Calciumsalz wird abfiltriert. Durch Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure und Extraktion mit 200 Teilen Äthylenchlorid erhält man in bekannter Weise die niedrigmolekularen Fettsäuren.

Der Niederschlag wird mit 1200 Teilen Methyl- oder Äthylalkohol ausgezogen, wobei die Calciumsalze der ungesättigten, sowie der Oxy- und Methoxygruppen enthaltenden

Fett-

67 554. Ivd /120.(11).

Fettsäuren in Lösung gehen; sie werden vom Lösungsmittel befreit und durch Zugabe von Salzsäure in die freien Säuren übergeführt. Der Rückstand wird ebenfalls mit Salzsäure zersetzt, wobei man die höhermolekularen, gesättigten Fettsäuren gewinnt. Man erhält auf diese Weise:

Etwa 100 Teile niedermolekulare Fettsäuren,
 etwa 300 Teile eines Gemisches von ungesättigten,
 sowie Oxy- und Methoxylgruppen enthaltenden Fettsäuren
 und etwa 500 Teile höhermolekulare, gesättigte Fettsäuren.

Beispiel 2:

100 Teile der zwischen 180 und 200° siedenden Fraktion eines durch Kondensation von Crotonaldehyd in Methanol-Lösung mit Hilfe von Morpholin und Eisessig, katalytische Reduktion der entstandenen Polyenaldehyde zu Fettalkoholen, Alkalischmelzen der letzteren und Ansäuern der wässrigen Lösung der Schmelze erhaltenen Fettsäuregemisches werden in 200 Teilen Methylalkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge einer Lösung von Bleiacetat in 100 Teilen Methylalkohol versetzt. Das ausgefallene Bleisalz wird abfiltriert und mit Mineralsäure versetzt. Die dabei gewonnenen gesättigten Fettsäuren werden durch fraktionierte Destillation gereinigt. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und mit Mineralsäure versetzt. Die so gewonnenen Fettsäuren werden ebenfalls der fraktionierten Destillation unterworfen.

Man erhält so:

Etwa 50 Teile eines Gemisches von Oxy- und Methoxylgruppen enthaltenden sowie ungesättigten Fettsäuren
 und etwa 50 Teile höhermolekulare, gesättigte Fettsäuren.

Pat.-Abt. Ham.Roe/Am
R 609

Verfahren zur Trennung isomerer Fettsäuregemische

Synthetische Fettsäuren, wie sie auf die verschiedenste Weise gewonnen werden können, bestehen meist aus einem wenig übersichtlichen Gemisch. Neben geradkettigen und schwach verzweigten sind auch stärker verzweigte Säuren vorhanden. Für manche Zwecke ist es erwünscht, eine Trennung dieser Isomeren vorzunehmen.

Zur Trennung von Fettsäuregemischen, die gerad- und verzweigt-kettige Säuren enthalten, hat man das Säuregemisch bereits mit Lösungsmitteln, z.B. mit Methylformiat in Lösung gebracht, um durch nachfolgende Abkühlung die geradkettigen Verbindungen auszuscheiden, während die verzweigten Anteile in Lösung bleiben. Auf diese Weise lassen sich jedoch nur Fettsäuregemische verarbeiten, die frei von unverseifbaren Bestandteilen sind.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, dass bei der Verseifung von Fettsäuregemischen zunächst die geradkettigen, dann die schwach verzweigten und schließlich die stärker verzweigten Säuren zur Umsetzung kommen. Durch unvollständige Verseifung kann man daher Gemische isomerer Fettsäuren nach ihrem Verzweigungsgrad zerlegen, wobei das Ausmass der Verseifung sich danach richtet, welche Anteile man abtrennen will. Das Gemenge der geradkettigen bzw. schwächer verzweigten, verseiften Fettsäuren einerseits und der stärker verzweigten, unverseiften Fettsäuren andererseits kann auf verschiedene Weise getrennt werden. Man kann z.B. in an sich bekannter Weise die wässrige Seifenlösung nach Zusatz von Alkohol mit Benzin extrahieren. Das zur Verarbeitung kommende Fettsäuregemisch kann dabei auch unverseifbare Kohlenwasserstoffe enthalten, weil diese nach Verseifung entweder sich unmittelbar abscheiden oder, sofern sie von der Seifenlösung gelöst werden, mittels Benzin extrahiert werden können.

Enthält das zur Verarbeitung kommende Fettsäuregemisch nicht nur isomere Fettsäuren gleicher Molekülgrösse, sondern

auch Säuren verschiedener Molekülgrößen, so wird man es zweckmässig zunächst durch fraktionierte Destillation oder andere geeignete Massnahmen (z.B. fraktionierte Lösung oder Kristallisation) in möglichst eng geschnittene Fraktionen benachbarter Molekülgrößen zerlegen, damit bei der unvollständigen Verseifung die Zerlegung nach Isomeren nicht durch Zerlegung nach Molekülgrößen gestört wird. Eine Zerlegung von Fettsäuregemischen durch unvollständige Verseifung ist bereits vorgeschlagen worden, jedoch ausschliesslich zur Trennung nach Molekülgrößen.

~~Das~~ ^{jedoch} Verfahren erlaubt keine glatte Homologentrennung, wenn gleichzeitig Isomere vorhanden sind. Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass die gleiche Massnahme unter anderen Bedingungen auf Gemische isomerer Fettsäuren angewandt, eine Trennung der Isomeren ermöglicht. Eine gute Trennung ist jedoch nur dann erzielbar, wenn keine Homologen oder jedenfalls nur solche Homologen vorhanden sind, die hinsichtlich der Molekülgrösse in engen Grenzen benachbart sind.

Das Verfahren ist auf Säuregemische beliebiger Herkunft anwendbar. Besonders geeignet ist es für Säuregemische, deren ursprüngliche Kohlenstoffkette auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung hergestellt wurde, wobei die säurebildende Carboxylgruppe entweder primär oder durch unmittelbare Oxydation oder durch katalytische Wassergasanlagerung und nachfolgende Oxydation erzeugt wurde.

Aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen sind weitere Einzelheiten ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

Von einem Fettsäuregemisch, das nur aus Säuren der Molekülgrösse C_{12} bestand und bei einem mittleren Molekulargewicht von 200 eine Neutralisationszahl von 276, eine Verseifungszahl von 279 und einen Stockpunkt von $+ 23^{\circ}$ aufwies, wurden 300 g mit 30 g Atznatron verseift, die vorher in 1,5 l destilliertem Wasser aufgelöst waren. Die eingesetzte Atznatronmenge entsprach einer etwa 50%igen Verseifung der vorhandenen Fettsäuren.

Der erhaltenen Seifenlösung wurden 0,6 l Äthylalkohol (96 Vol.%) zugesetzt. Die wässrig alkoholische Seifenlösung

wurde sodann mit 600 cm³ Leichtbenzin (Siedelage 60 bis 95°C) ausgeschüttelt. Die Benzinschicht trennte man durch Dekantierung von der wässrigen Lösung ab, worauf die Seifenlösung noch zweimal mit je 300 cm³ Leichtbenzin ausgeschüttelt wurde. Aus den bei der Ausschüttelung erhaltenen und miteinander vereinigten Benzinauszügen wurde das Benzin abdestilliert. Als Destillationsrückstand ergaben sich 150 g Fettsäure, die einen Stockpunkt von + 15°C und eine Verseifungszahl von 279 aufwies.

Die nach der Benzinausschüttelung verbleibende Seifenlösung befreite man durch Destillation vom Alkohol und von noch vorhandenen Benzinresten. Aus der verbleibenden wässrigen Lösung ergaben sich beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure 144 g Fettsäure. Die Verseifungszahl dieser Fettsäure belief sich auf 279, während der Stockpunkt bei + 28°C lag.

Die Tatsache, dass beide Fettsäuren, d.h. sowohl die durch Benzinextraktion unmittelbar, als auch die durch nachträgliches Ansäuern mittelbar gewonnene Säure gleiche Verseifungszahlen aufweisen, beweist, dass es sich um isomere Fettsäuren (C₁₂) handelt. Der grosse Unterschied der zugehörigen Stockpunkte beider Säuremengen zeigt, dass in dem verarbeiteten Ausgangsgemisch sowohl höher verzweigte, als auch geradkettige bzw. wenig verzweigte Fettsäuren enthalten waren, die auf dem beschriebenen Wege voneinander getrennt wurden.

Ausführungsbeispiel 2:

~~Ein Fettsäuregemisch, das Säuren mit 11 bis 17 C-Atomen~~ im Molekül enthielt und durch Wassergas-~~anlagerung~~ an ein entsprechendes Olefingemisch und anschliessende Oxydation der entstandenen Aldehyde hergestellt war, wurde der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Hierbei ergab sich eine mittlere Fraktion, welche ca. 30 % des Fettsäuregemisches umfasste und einen Stockpunkt von + 10°C bei einer Verseifungszahl von 272 aufwies. Ihre mittlere Molekülgrösse belief sich auf 12,4 Kohlenstoffatome.

Von diesem Fettsäuregemisch wurden 1 000 g mit 176 g Natronatzenatron verseift, die ihrerseits vorher in 2,20 l destilliertem Wasser und 1 l Äthylalkohol (96 Vol.%) gelöst waren. Die

eingesetzte Atznatronmenge entsprach einer etwa 90 %igen Verseifung des zur Verarbeitung kommenden Fettsäuregemisches. Die entstehende Seifenlösung extrahierte man wie im ersten Ausführungsbeispiel dreimal mit je 1,5 l Leichtbenzin.

Nach der Abdestillation des Lösungsmittels blieben 90 g einer Fettsäure zurück, die eine Verseifungszahl von 252 und demnach eine mittlere Molekülgrösse von 13,6 Kohlenstoffatomen aufwies. Der zugehörige Stockpunkt wurde zu -24°C ermittelt.

Aus der vom Alkohol und noch vorhandenen Benzinresten befreiten Seifenlösung liessen sich durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure 905 g einer Fettsäure gewinnen, die eine Verseifungszahl von 274 entsprechend einer mittleren Molekülgrösse von 12,3 Kohlenstoffatomen aufwies. Ihr Stockpunkt lag bei $+14^{\circ}\text{C}$.

Man erkennt, dass mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens auch in diesem Fall eine Auftrennung in tiefstokkende, verzweigte Fettsäuren und solche von geradkettigerem Aufbau mit höher liegenden Stockpunkt erfolgt war.

~~Diese erfindungsgemässe Aufteilung hat praktisch eine nicht unerhebliche Bedeutung, da hochstokkende Fettsäuren mit Vorliebe für die Seifenherstellung verwendet werden, tiefstokkende Fettsäuren sind hierfür weniger geeignet und haben beispielsweise für die Herstellung von Weichmachungsmitteln Bedeutung.~~

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Trennung isomerer Fettsäuregemische in verzweigte und weniger verzweigte Anteile, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man das Fettsäuregemisch teilweise verseift und die nicht verseiften, verzweigteren Anteile abtrennt.

2.) Verfahren nach Anspruch 1 , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man bei Verarbeitung isomerer Fettsäuregemische, welche gleichzeitig Säuren verschiedener

Molekülgrößen enthalten, diese Gemische zunächst durch fraktionierte Destillation oder andere Massnahmen in so eng geschnittene Fraktionen benachbarter Molekülgrößen aufteilt, dass bei der unvollständigen Verseifung keine nennenswerte Zerlegung nach Molekülgrößen eintritt.

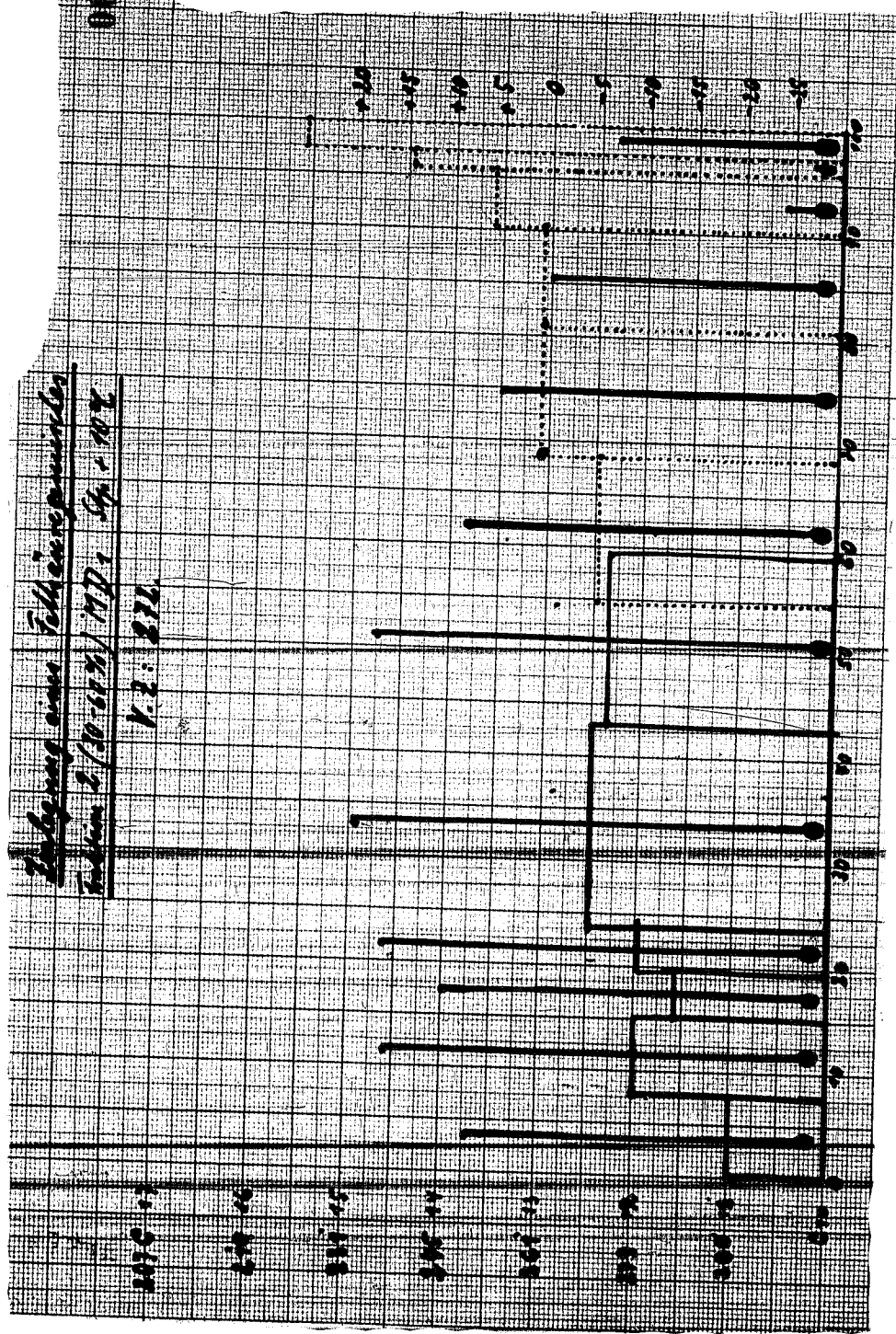
RUHRCHEMIE AKTIENGESellschaft

000007

Folgerung eines Fehleingepunktes

Trassen 2 (10-17.5) / 17.5, Sp. - 10.2

1.2: 876



Fraction 2 (30-60%) 207;
 No. 269, 12. 272
 Dm. 0.892, a_g 1.000
 Sp. +10°C

000608

Orange branching (207)

Black branching (207)

Surface 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C	Surface-A 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C
----------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------

Surface 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C	Surface-A 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C
----------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------

Surface 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C	Surface-A 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C
----------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------

Surface 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C	Surface-A 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C
----------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------

Surface 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C	Surface-A 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C
----------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------

Surface 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C	Surface-A 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C
----------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------

Surface 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C	Surface-A 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C
----------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------

Surface 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C	Surface-A 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C
----------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------

Surface 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C	Surface-A 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C
----------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------

Surface 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C	Surface-A 405 g: 1.5 ~ 1.5% No. 12, 12. 200 Dm. 0.891 a _g 1.000 Sp. +7.5°C
----------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------

20

Subsily 1000000	Subsily 1000000
g: 1.3 ~ 1.3	g: 1.3 ~ 1.3
N: 2.2, 1.2	N: 2.2, 1.2
Re: 0.88	Re: 0.88
-g: 1.422	-g: 1.422
Spr: +19.5	Spr: +9

10

Subsily 1000000	Subsily 1000000
g: 1.3 ~ 1.3	g: 1.3 ~ 1.3
N: 2.2, 1.2	N: 2.2, 1.2
Re: 0.88	Re: 0.88
-g: 1.422	-g: 1.422
Spr: +19.5	Spr: +9

50.5

Subsily 1000000	Subsily 1000000
g: 1.5 ~ 1.5	g: 1.5 ~ 1.5
N: 2.6, 1.2	N: 2.6, 1.2
Re: 0.88	Re: 0.88
-g: 1.422	-g: 1.422
Spr: +18.0	Spr: +9.5

0.75

Subsily 1000000	Subsily 1000000
g: 1.5 ~ 1.5	g: 1.5 ~ 1.5
N: 2.6, 1.2	N: 2.6, 1.2
Re: 0.88	Re: 0.88
-g: 1.422	-g: 1.422
Spr: +18.0	Spr: +9.5

30.5

Subsily 1000000	Subsily 1000000
g: 1.1 ~ 1.1	g: 1.1 ~ 1.1
N: 2.6, 1.2	N: 2.6, 1.2
Re: 0.88	Re: 0.88
-g: 1.422	-g: 1.422
Spr: +17.0	Spr: +7.0

10.5

Subsily 1000000	Subsily 1000000
g: 1.1 ~ 1.1	g: 1.1 ~ 1.1
N: 2.6, 1.2	N: 2.6, 1.2
Re: 0.88	Re: 0.88
-g: 1.422	-g: 1.422
Spr: +18.0	Spr: +11.0

000609

50 %ige Versenkung
 Fraktion 2 (25-50%)
 Ethänungsmisch. H₂O
 N₂: 268; V₂: 272
 D₂₀ = 0.892; $\alpha_D^{20} = 1.4405$
 S₂₀ = +10°C

000610

100g

Seifenlösung 50 B₁
 g: 169 ~ 37%
 N₂: 272; V₂: 276
 D₂₀ = 0.892
 $\alpha_D^{20} = 1.4420$
 S₂₀ = +15°C

Brennölansatz 50 B₁
 g: 168 ~ 43%
 N₂: 264; V₂: 265
 D₂₀ = 0.891
 $\alpha_D^{20} = 1.4418$
 S₂₀ = +9.5°C

100g

100g

Seifenlösung 50 B₂
 g: 59 ~ 61%
 N₂: 274; V₂: 280
 D₂₀ = 0.895
 $\alpha_D^{20} = 1.4419$
 S₂₀ = +17°C

B. Ansatz 50 B₂
 g: 59 ~ 89%
 N₂: 261; V₂: 269
 D₂₀ = 0.894
 $\alpha_D^{20} = 1.4418$
 S₂₀ = +11.5°C

Seifenlösung 50 B₃
 g: 89 ~ 52%
 N₂: 268; V₂: 273
 D₂₀ = 0.895
 $\alpha_D^{20} = 1.4419$
 S₂₀ = +14°C

B. Ansatz 50 B₃
 g: 48 ~ 48%
 N₂: 258; V₂: 260
 D₂₀ = 0.889
 $\alpha_D^{20} = 1.4420$
 S₂₀ = +8.5°C

50g

10g

25g

10g

S-L 50 B₃
 g: 23 ~ 50%
 N₂: 273
 V₂: 274
 D₂₀ = 0.891
 $\alpha_D^{20} = 1.4419$
 S₂₀ = +19.5°C

B-A 50 B₃
 g: 28 ~ 50%
 N₂: 261
 V₂: 261
 D₂₀ = 0.891
 $\alpha_D^{20} = 1.4418$
 S₂₀ = +16°C

S-L 50 B₃
 g: 14 ~ 50%
 N₂: 271
 V₂: 271
 D₂₀ = 0.891
 $\alpha_D^{20} = 1.4419$
 S₂₀ = +19.5°C

B-A 50 B₃
 g: 15 ~ 50%
 N₂: 249
 V₂: 264
 D₂₀ = 0.891
 $\alpha_D^{20} = 1.4418$
 S₂₀ = +18°C

S-L 50 B₃
 g: 19 ~ 61%
 N₂: 270
 V₂: 272
 D₂₀ = 0.895
 $\alpha_D^{20} = 1.4418$
 S₂₀ = +17°C

B-A 50 B₃
 g: 11 ~ 40%
 N₂: 252
 V₂: 262
 D₂₀ = 0.891
 $\alpha_D^{20} = 1.4418$
 S₂₀ = +15°C

S-L 50 B₃
 g: 15 ~ 89%
 N₂: 266
 V₂: 269
 D₂₀ = 0.891
 $\alpha_D^{20} = 1.4418$
 S₂₀ = +10°C

B-A 50 B₃
 g: 11 ~ 81%
 N₂: 261
 V₂: 275
 D₂₀ = 0.895
 $\alpha_D^{20} = 1.4418$
 S₂₀ = +20°C

S-L 50 B₃
 g: 23 ~ 50%
 N₂: 273
 V₂: 274
 D₂₀ = 0.891
 $\alpha_D^{20} = 1.4419$
 S₂₀ = +19.5°C

B-A 50 B₃
 g: 28 ~ 50%
 N₂: 261
 V₂: 261
 D₂₀ = 0.891
 $\alpha_D^{20} = 1.4418$
 S₂₀ = +16°C

S-L 50 B₃
 g: 14 ~ 50%
 N₂: 271
 V₂: 271
 D₂₀ = 0.891
 $\alpha_D^{20} = 1.4419$
 S₂₀ = +19.5°C

B-A 50 B₃
 g: 15 ~ 50%
 N₂: 249
 V₂: 264
 D₂₀ = 0.891
 $\alpha_D^{20} = 1.4418$
 S₂₀ = +18°C

S-L 50 B₃
 g: 19 ~ 61%
 N₂: 270
 V₂: 272
 D₂₀ = 0.895
 $\alpha_D^{20} = 1.4418$
 S₂₀ = +17°C

B-A 50 B₃
 g: 11 ~ 40%
 N₂: 252
 V₂: 262
 D₂₀ = 0.891
 $\alpha_D^{20} = 1.4418$
 S₂₀ = +15°C

S-L 50 B₃
 g: 15 ~ 89%
 N₂: 266
 V₂: 269
 D₂₀ = 0.891
 $\alpha_D^{20} = 1.4418$
 S₂₀ = +10°C

B-A 50 B₃
 g: 11 ~ 81%
 N₂: 261
 V₂: 275
 D₂₀ = 0.895
 $\alpha_D^{20} = 1.4418$
 S₂₀ = +20°C

Teilwert - Summe ab 11/1
 Nr. 269 Dm. 0.072 Stp. 10
 Nr. 272 28 1.405

000611

10%ige Konzentration		50%ige Konzentration		90%ige Konzentration	
Seifenlösung g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035	Benzolniederschlag g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035	Seifenlösung g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035	Benzolniederschlag g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035	Seifenlösung g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035	Benzolniederschlag g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035
Seifenlösung g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035	Benzolniederschlag g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035	Seifenlösung g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035	Benzolniederschlag g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035	Seifenlösung g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035	Benzolniederschlag g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035
Seifenlösung g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035	Benzolniederschlag g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035	Seifenlösung g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035	Benzolniederschlag g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035	Seifenlösung g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035	Benzolniederschlag g: 277 ~ 0.5% Nr. 269 12.269 Dm. 0.072 Stp. 10 Nr. 1035

5.3.42
 Buchner

000612

Herrn Dr. B ü c h n e r .

Betr.: Zerlegung von Fettsäure-Gemischen.

Eine Anmeldung der I.G. beschreibt die Trennung von Gemischen aus höher- und niedermolekularen Fettsäuren dadurch, dass man sie teilweise verseift und die unverseiften Anteile mit Lösungsmitteln herauslöst. Bei der Nacharbeitung dieser Anmeldung haben wir gefunden, dass nicht nur die in der Anmeldung beschriebene Zerlegung nach Molekülgrößen eintritt, sondern auch nach Strukturisomeren. Auf diese Weise konnten wir beispielsweise ein Gemisch von Fettsäuren einer Molekülgrösse in stärker verzweigte und vorwiegend geradkettige zerlegen, wobei die Schmelzpunktdifferenzen bei weiteren Zerlegungen immer grösser wurden. Somit hat dieses Verfahren zumindest eine erhebliche analytische Bedeutung.

Es wurde nun bisher zur Erklärung ausschliesslich die verschiedene Azidität der einzelnen Säuren als Ursache der Trennbarkeit angenommen. Ich vermute nun, dass diese Annahme falsch ist, wie ich ~~das bereits mündlich geäussert habe. Es ist wenig wahrscheinlich,~~ dass z.B. eine geradkettige C_{12} -Säure eine andere Azidität hat als eine solche, welche am Ende ihres Moleküls irgend eine Verzweigung enthält. Wahrscheinlicher ist, dass derartige Säuren sich mehr in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden, beispielsweise in ihrer Löslichkeit und damit in ihrem Verteilungs-Koeffizienten ~~zwischen einer Seifenlösung und Benzin. Wenn man annimmt, dass hinsichtlich dieser Eigenschaften für jede einzelne der Struktur-~~ verschiedenen Säuren ein anderes Gleichgewicht besteht, so könnte auf diese Weise die Trennung der Strukturisomeren verständlich werden, ohne dass man eine wesentlich verschiedene Azidität derselben annehmen braucht.

Wenn diese Vermutung richtig ist, so muss es entgegen unserem bisherigen experimentellen Misserfolg doch möglich sein, die Trennung auch in anderen Mengenverhältnissen als bei rund 50%iger Verseifung zu bewirken. Wir müssten nur feststellen, ob die Trennwirkung grösser ist, wenn die freie Fettsäure überwiegt, oder wenn der verseifte Anteil überwiegt. Im ersteren Falle würde man z.B. von 100 Teilen Fettsäuren nur 10 Teile verseifen und 90 Teile heraus-

lösen. Im zweiten Falle würde man von 100 Teilen Fettsäuren 90 Teile-verseifen und 10 Teile herauslösen. Es wäre also experimentell festzustellen, welche von beiden Arbeitsweisen die grössere Trennwirkung ergibt.

Ich halte es nicht für ausgeschlossen, dass nach Kenntnis unserer Verhältnisse auch eine präparative Anwendung des Verfahrens möglich sein wird, z.B. durch ein halbkontinuierliches Aneinanderreihen, wobei man von Stufe zu Stufe jeweils 10 oder 20% abtrennt, in einem Fall in Form von freier Säure, im anderen Fall von verseifter Form.



Ddr.: Hg.