

3996-30/301 et al

VII. - 1

Synthese

128

Dr. Ir. G.H. Visser

002459

August 1943.

## VII. SYNTHESE.

(Dr. Ir. G. H. Visser)

### ALLGEMEINE EINFÜHRUNG.

Bei den beiden letzten Besuchen des Herrn Professor Zerbe wurde ausführlich überlegt in welchem Sinne die Arbeiten am besten fortgesetzt werden können, welche bis jetzt als Punkt I auf dem Programm standen und sich mit bestimmten Fragen, welche sich bei der Herstellung von synthetischem Schmieröl erheben, befassten.

Wo jetzt das erste Budget (1942) verbraucht war schien es angebracht sich zu überlegen ob es erwünscht wäre für die kommende Zeit genau die gleichen Themen weiter zu bearbeiten oder die Grundlage der Untersuchung abzuändern. Nach ausführlichen Diskussion wurde in völliger Übereinstimmung beschlossen die Basis der Untersuchung zu erweitern und als Punkt VII in das Programm eine sehr breite Untersuchung über Probleme bei der Herstellung synthetischer Schmieröle aufzunehmen. Punkt I wird damit hinfällig, da etwaige Themen dieses Punktes sich weiter zwanglos im Rahmen des Punktes VII einreihen lassen.

Über die Einteilung des Punktes VII für Berichtzwecke gibt der Schlüssel am Anfang dieses Berichtes Auskunft. Über einige wichtige Punkte der geplanten Untersuchung selbst sei hier noch Folgendes bemerkt.

Eine erste, überaus wichtige Frage ist die Erweiterung der Grundstoffbasis für die Herstellung der Synthesöle. Es fragt sich inwieweit verschiedene Arten des Paraffins und eventuell ölhaltiges Paraffin noch geeignet sind als Ausgangsmaterial. Hier soll man zuerst die Grundstoffe charakterisieren können und dann studieren inwieweit man z.B. durch Anwendung geänderter Spaltbedingungen scheinbar wenig geeignete Grundstoffe doch verwenden kann.

Ein zweiter Fragenkomplex bezieht sich auf die Zwischenprodukte bei der Synthese: die Spaltdestillate. Wie könnte man diese analysieren und in ihrer Polymerisationseignung charakterisieren und wie wären gegebenenfalls ihre Eigenschaften zu verbessern durch geeignete Wahl der Spaltbedingungen oder durch etwaige Vorbehandlung?

Bei der eigentlichen Polymerisation sind nicht nur die Fragen des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf Verlauf und Produkte der Synthese zu berücksichtigen, sondern ist auch die Frage zu studieren inwieweit etwaige Zusätze an der Polymerisation teilzunehmen imstande sind und welche Folgen dies für den Verlauf der Polymerisation und die Art der erhaltenen Produkte hat. Dabei ist auch die Möglichkeit von Reaktionslenkung durch Zusätze zum Aluminiumchlorid interessant.

Bei der Aufarbeitung des Rohpolymerisats erhebt sich die Frage nach der bestmöglichen Raffination, wobei besonders zu berücksichtigen ist inwieweit man bei bestimmten Verfahren (Erdebehandlung bei erhöhter Temperatur!) Viskosität verliert. Hierbei gehören auch Probleme wie der Chlorgehalt und Aschengehalt der Syntheseöle.

Neben diesen Problemen, die sich alle noch auf die übliche Methode zur Herstellung der Syntheseöle beziehen, steht die Frage der Gaspolymerisation als Mittel zum gleichen Zweck.

Schliesslich kann man sich von <sup>den</sup> gebräuchlichen grundverschiedene Methoden zur Bereitung hochmolekularer Verbindungen vorstellen, die auf ihre Eignung für Zwecke der Schmierölsynthese zu prüfen wären.

Als eigentliches Programm für die kommenden Versuche denken wir uns etwa Folgendes:

1. Wir möchten verschiedene von der Rhenania gesandten und noch zu sendenden Muster Paraffin analysieren und charakterisieren und daraus etwa drei möglichst stark verschiedene Muster zur weiteren Verarbeitung wählen.
2. Die gewählten Paraffinmuster werden benützt für Spaltversuche, wobei jedes Muster einmal bei niedriger Temperatur und langer Verweilzeit, ein anderes Mal bei hoher Temperatur und kurzer Verweilzeit verarbeitet wird.
3. a) Die erhaltenen Spaltdestillate werden untersucht nach teilweise schon ausgearbeiteten, teilweise noch zu entwickelnden Methoden.  
b) Ein gewisser Bruchteil jedes Spaltdestillats wird extrahiert oder sonstigen geeigneten Vorbehandlungen unterworfen.
4. Die erhaltenen Spaltdestillate und Raffinate werden unter standardisierten Bedingungen polymerisiert, wobei sowohl der Reaktionsverlauf als die Art der erhaltenen Produkte studiert wird.
5. Gewissermassen unabhängig von den obengenannten, zusammenhängenden Punkten möchten wir untersuchen:
  - a) Die Frage des "Mitpolymerisierens" bestimmter Zusätze zum Spaltdestillat.
  - b) Probleme der Reaktionslenkung durch Zusätze zum Katalysator.
  - c) Fragen über Aufarbeitung und Raffination des Rohpolymerisats.
6. Über Gaspolymerisation wird vorläufig nur das Schrifttum eingehend studiert werden.
7. Für neue Wege zur Synthese haben wir augenblicklich noch keinen bestimmten Arbeitsplan.

Was nun die praktische Durchführung dieses Programms betrifft, so ist es natürlich nicht die Absicht alle Punkte zugleich anzufassen.

In der kommenden Zeit hoffen wir jedoch allmählich über die verschiedenen Themen zu berichten, wobei zu beachten ist, dass diese sich teilweise bestimmten Teilen der früheren Untersuchung 1 eng anschliessen und davon gewissermassen eine Fortsetzung bilden.

AUGUST 1943.VII A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG DER  
GRUNDSTOFFE FÜR DIE SPALTUNG.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ANALYSE UND KENNZEICHNUNG EINIGER  
RHENANIA PARAFFINE.

(Fortsetzung von Seite I A 87).

EINLEITUNG:

Im vorigen Bericht wurden bereits die Vorbereitungen für die Untersuchung der Rhenania Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 (TMC 3113, 3114 und 3115) erwähnt, bei der auf Wunsch des Herrn Prof. Zerbe zunächst die Methode von Gross & Grodde anzuwenden war. Ausser der Kennzeichnung dieser Paraffine mit Rücksicht auf die Wahl der geeigneten Grundstoffe für die anzustellenden Spaltversuche, beabsichtigten wir gleichzeitig einen Eindruck von der Zuverlässigkeit der Kennzeichnungsmethode nach Gross & Grodde zu gewinnen. Die ersten Resultate dieser Untersuchung werden untenstehend berichtet.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wie oben erwähnt umfasste die Untersuchung die Produkte V 1207, V 1208 und V 1209 (TMC 3113, 3114 und 3115), wovon die Rhenania uns mitteilte, dass es sich handle um ein Spindelöl-, bzw. ein leichtes Maschinenöl- und ein schweres Maschinenölparaffin (angegebener Ölgehalt 4, 3 und 8 %).

Die Untersuchung nach Gross & Grodde wurde, insofern es die Trennung der Produkte in Hartparaffin, Weichparaffin und Öl durch fraktionierte Kristallisation betrifft, ganz nach der von ihnen gegebenen Vorschrift <sup>1)</sup> ausgeführt. Die Fraktionen V 1207, V 1208 und V 1209 wurden von den Kristallisationen nicht mehr destilliert, wie von Gross & Grodde vorgeschrieben (für den Grund siehe den vorigen Bericht). Wohl ging in den meisten Fällen den Kristallisationen eine Vorreinigung der Paraffine mit Bleicherde voran, wie Gross & Grodde in ihrer Abhandlung auf Seite 424 erwähnen; nur bei den Versuchen 1 und 2 von V 1208 unterblieb diese Vorbehandlung. Der vollständigen Beseitigung des Dichloräthans aus den verschiedenen Produkten wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Die erhaltenen Hart- und Weichparaffine sind darauf analysiert worden, wobei dem Vorsatz, diese Produkte ausser einer Kennzeichnung nach Gross & Grodde auch einer eingehenden Gruppenanalyse zu unterwerfen, Rechnung getragen wurde. Mit Rücksicht hierauf sind einige physikalische Konstanten wesentlich genauer bestimmt als für die eigentliche Untersuchung nach Gross & Grodde nötig war. Bestimmt wurden: Das spezifische Gewicht bei 70°

<sup>1)</sup> Öl und Kohle 1942, 38, 430.

(Pyknometer, Genauigkeit bis etwa  $\pm 0,0002$ ), der Brechungsindex sowie die Dispersion  $n_D - n_C$  bei  $70^\circ \text{C}$ ., die Viskosität bei  $100^\circ \text{C}$  (Vogel-Ossag Viskosimeter), das Molekulargewicht (ebullioskopisch in Benzol) und der Erstarrungspunkt (am rotierenden Thermometer, SAM 19 b/36).

Da wir die spezifische Dispersion

$$\left( \frac{n_D - n_C}{d} \right) 10^4$$

für die Beurteilung des Aromatgehaltes der Paraffinfraktionen verwenden wollten, wurde zur Erzielung einer genügenden Genauigkeit ein Pulfrich Refraktometer benutzt. Als Messtemperatur für spezifisches Gewicht und Brechungsindex wurde aus technischen Gründen  $70^\circ \text{C}$  gewählt, obwohl Gross & Grodde die Werte bei  $90^\circ$  benutzen; die Temperaturkoeffizienten waren uns für Produkte dieser Art genügend genau bekannt.

Aus den erhaltenen Daten wurden die Kennzahlen nach Gross & Grodde auf die verschiedenen von ihnen angegebenen Weisen berechnet: der Ringwert ( $R_w$ ) sowohl aus  $d_{90/4}$  und Molekulargewicht ( $m$ ) wie aus Viskosität  $100^\circ \text{C}$  und  $d_{90/4}$ , der Asymmetriewert ( $A_w$ ) aus Erstarrungspunkt ( $E_p$ ) und Molekulargewicht und aus Viskosität  $100^\circ \text{C}$  und Erstarrungspunkt, der Summenwert ( $S_w$ ) als Summe von  $R_w$  und  $A_w$  aus  $d_{90/4}$ ,  $m$  und  $E_p$ , als Summe von  $R_w$  und  $A_w$  aus  $d_{90/4}$ , Viskosität und  $E_p$  und aus  $n_D^{90}$  und  $E_p$ .

Ausserdem konnte nach Gross & Grodde auch die Anzahl Ringe pro Molekül berechnet werden aus  $R_w$  und  $m$ .

Die genaue Bestimmung von  $n_D^{70}$  und  $d_{70/4}$  machte überdies Berechnung der spezifischen Refraktion möglich, die nach Korrektur auf  $20^\circ \text{C}$  und unter Annahme, dass die Paraffinfraktionen aromatifrei waren, auch wieder die Berechnung der Anzahl Ringe pro Molekül ermöglichte (mit Diagrammen der Waterman-Analyse).

Die Ergebnisse sind in den Tabellen I, II und III zusammengestellt. Tabelle I gibt die Ausbeuten an Hartparaffin, Weichparaffin und Öl, die bei den fraktionierten Kristallisationen nach Gross & Grodde erhalten wurden; Tabelle II stellt die Analyseergebnisse dar, während in Tabelle III die Werte für  $R_w$ ,  $A_w$ ,  $S_w$  und Anzahl Ringe pro Molekül zusammengestellt sind.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, ist zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit bei Produkt V 1207 die Trennung in Hartparaffin, Weichparaffin und Öl zweimal ausgeführt worden und bei Produkt V 1208 fünfmal (wovon die ersten 2 Male ohne, die übrigen mit Vorbehandlung mit Terrana).

Aus den Resultaten geht hervor:

- 1° dass die Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 sichtlich gegenseitige Unterschiede aufweisen, sowohl in Molekulargewicht wie in Zusammensetzung. Die Ausbeute an Hartparaffin ist relativ klein für V 1207; die Zahlen zeigen weiter, dass sowohl für die Hart- wie für die Weichparaffine der zyklische Charakter mit steigendem Molekulargewicht zunimmt

(also in Reihenfolge V 1207, V 1208, V 1209), am meisten für die Weichparaffine. Bei V 1207 sind wahrscheinlich Hart- und Weichparaffin beide ganz oder nahezu ringenfrei. Zur einwandfreien Beurteilung der Paraffine als Spaltgrundstoff reicht jedoch diese Analyse von Hart- und Weichparaffin nicht ganz aus, da zweifellos auch die Zusammensetzung des Öles von Einfluss sein kann. Will man die Gross & Grodde-Methode einhalten, so soll diese zu diesem Anwendungszweck der Paraffine mit einer Öluntersuchung ergänzt werden.

- 2<sup>o</sup>. dass die Reproduzierbarkeit der Trennung nach Gross & Grodde durch fraktionierte Kristallisation sich als genügend erwiesen hat wenn wir die von Gross & Grodde selbst erwähnten Reproduzierbarkeitsschwankungen von etwa 3 Einheiten in  $R_w$  und  $A_w$  als Norm annehmen. Was die Ausbeuten betrifft weicht nur Versuch 4 von V 1208 wesentlich ab.
- 3<sup>o</sup>. dass die für  $R_w$ ,  $A_w$  und  $S_w$  berechneten Werte nicht ganz unabhängig von der Berechnungsweise sind. Die Unterschiede sind jedoch nicht gross, in den geprüften Fällen höchstens 4 für  $R_w$  und  $A_w$ , höchstens 3 für  $S_w$ . In Übereinstimmung mit den Resultaten von Gross & Grodde ist der  $R_w$  aus Viskosität und  $d_{90/4}$  immer niedriger als  $R_w$  aus  $d_{90/4}$  und Molekulargewicht.
- 4<sup>o</sup>. dass die Terranabehandlung vor der Kristallisation bei V 1208 die Resultate nicht beeinflusst hat und daher wahrscheinlich für Paraffine dieser Art meistens unterlassen werden kann.
- 5<sup>o</sup>. dass die Anzahl Ringe nach der spezifischen Refraktion wesentlich niedriger ausfällt als nach der Gross & Grodde-Methode aus dem  $R_w$  (siehe Tabelle III). Auffallend ist dabei, dass die spezifische Refraktion negative Ringzahlen ergibt. Letztgenannte Abweichung kann auf Ungenauigkeiten in den bei der Waterman-Analyse benutzten spezifischen Refraktion-Molekulargewichtslinien für gesättigte Kohlenwasserstoffe, aber daneben auch auf einen geringen Aromatgehalt der Paraffinfraktionen zurückzuführen sein. Hoch kann nach der spezifischen Dispersion der Aromatgehalt nicht sein; doch ist ein Aromatgehalt von 1 - 2 % (% C in Aromatstruktur) bestimmt nicht unmöglich, da unserer Erfahrung gemäss die spezifische Dispersion bei vollkommen gesättigten Erdölfraktionen immer noch etwas niedriger liegt (96 - 97) als bei den Paraffinfraktionen gefunden wurde.

Auch dieser Punkt wird noch näher berücksichtigt werden.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Anwendung der Kennzeichnungsmethode von Gross und Grodde auf die Rhenania Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 brachte sichtliche gegenseitige Unterschiede zwischen diesen Produkten, sowohl in Mol.Gewicht wie in Zusammensetzung, ans Licht. Eine einwandfreie Beurteilung der Paraffine als Spaltgrundstoff ist jedoch erst möglich nach Analyse der "Öle".

Die bisherigen Erfahrungen mit der Methode von Gross und Grodde waren zufriedenstellend, insbesondere was die Reproduzierbarkeit der Methode betrifft und die Möglichkeit bei den Berechnungen des Ringwertes, des Asymmetriewertes und des

Summenwertes die Molekulargewichte durch Viskositätsdaten zu ersetzen. Ein wesentlicher Vorzug der Methode ist, dass die zur Kennzeichnung der Fraktionen benötigten physikalischen Konstanten sehr schnell und ohne grosse Genauigkeit bestimmt werden können. Diesem Vorteil gegenüber steht der Nachteil, dass die Vortrennung der Paraffine in Fraktionen durch Kristallisation (und eventuell Destillation) viel Zeit fordert.

Ein kleiner Aromatgehalt in den durch fraktionierte Kristallisation erhaltenen Paraffinfraktionen ist nicht ausgeschlossen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Genauere Gruppenanalyse der erhaltenen Paraffinfraktionen; Vergleich der Resultate mit denen nach Gross & Grodde. Eventuell Revision der Waterman-Analyse.

TABELLE I.

Untersuchtes Produkt	% Öl	% Hartparaffin	% Weichparaffin	% Verlust
Spindelölparaffin V 1207 - 1	5.5	23.7	68.7	2.1
- 3	7.5	21.1	69.3	2.1
Leichtes Maschinenölparaffin V 1208 - 1	6.2	53.2	39.8	0.8
- 2	6.1	53.5	40.9	- 0.5
- 3	5.1	55.4	-	-
- 4	5.6	48.5	46.0	- 0.1
- 5	5.3	52.7	38.3	3.7
Schweres Maschinenölparaffin V 1209 - 1	6.8	55.9	35.3	4.0



TABELLE - II.

Untersuchtes Produkt		Erstarrungs- punkt, am ro- tierenden Thermometer ° C	$d_{70/4}$	$n_D^{70}$	Viskosität 100° cS	Mol. gewicht	$(n_D^{70} - n_D^{20}) \times 10^4$	$\frac{n_D^{70} - n_D^{20}}{d} \times 10^4$	Spez. Refr. (Korr. auf 20°C)	
Spindelölparaffin V 1207	Hartparaff.	- 1	53	0.7706	1.43150	3.36	353	-	0.3350	
		- 3	53	0.7708	1.4313	3.39		-	0.3348	
	Weichparaff.	- 1	41	0.7663	1.42864	2.60	320	75.6	0.3349	
		- 3	41	0.7656	1.42822	2.58		75.2	0.3350	
	Leichtes Maschinen- ölparaffin V 1208	Hartparaff.	- 1	59 <sup>5</sup>	0.7798	1.43536	4.38	407	76.7	0.3338
			- 2	59 <sup>5</sup>	0.7794	1.43530	(4.53)		76.6	0.3340
- 3			61	0.7802	1.43531	(4.63)	76.8		0.3335	
- 4			60	0.7793	1.43533	4.60	-		0.3339	
- 5			59	0.7785	1.43530	4.36	-		0.3342	
Weichparaff.		- 1	41 <sup>5</sup>	0.7856	1.4375	4.12	392	76.3	0.3327	
		- 2	41	0.7858	1.43748	4.09		77.7	0.3325	
		- 3	44	0.7841	1.43690	(3.96)		77.8	0.3329	
		- 4	42 <sup>5</sup>	0.7848	1.43733	4.04		77.4	0.3328	
		- 5	41	0.7864	1.43796	4.03		-	0.3326	
Schweres Maschi- nenölparaff. V 1209	Hartparaff.	- 1	65	0.7856 (80°C)	1.44130	6.32	493	-	0.3325	
	Weichparaff.	- 1	39 <sup>5</sup>	0.8043	1.44719	(6.70)	475	81.2	0.3311	

Eingeklammerte Werte sind weniger zuverlässig als die übrigen.

TABELLE III.

Untersuchtes Produkt	Ringwert R <sub>w</sub>		Asymmetriewert A <sub>w</sub>		Summenwert S <sub>w</sub>			Anzahl Ringe pro Mol.			
	aus d 90/4 und m	aus Visk. 100° und d 90/4	aus E <sub>p</sub> und m	aus Visk. 100° E <sub>p</sub> und	aus E <sub>p</sub> und d 90/4	aus Visk. 100° E <sub>p</sub> u- d 90/4	aus n <sub>D</sub> <sup>90</sup> und E <sub>p</sub>	aus spez. Refrakt.	aus Ringwert		
Spindelölparaff. V 1207	Hartparaff.										
	- 1	2	1	0	3	2	4	4	- 0.25	0.05	
	- 3	2	1	0	3	2	4	3	- 0.20	0.05	
	Weichparaff.										
	- 1	2	1	4	5	6	6	9	- 0.15	0.05	
	- 3	2	1	4	5	6	6	7	- 0.15	0.05	
Leichtes Maschinenölparaff. V 1208	Hartparaff.										
	- 1	5	3	2	4	7	7	7	- 0.20	0.15	
	- 2	4	1	2	5	6	6	7	- 0.20	0.15	
	- 3	5	1	1	5	6	6	6	- 0.10	0.15	
	- 4	4	1	2	5	6	6	7	- 0.20	0.15	
	- 5	3	1	3	5	6	6	8	- 0.25	0.10	
	Weichparaff.										
	- 1	12	9	14	17	26	26	26	+ 0.15	0.4	
	- 2	13	10	14	17	27	27	27	0.20	0.4	
	- 3	11	9	12	14	23	23	23	0.10	0.35	
- 4	12	9	13	16	25	25	25	0.10	0.4		
- 5	13	11	14	16	27	27	28	0.20	0.4		
Schweres Maschinenölparaffin V 1209	Hartparaff.										
		8	7	7	8	15	15	15	0	0.1	
	Weichparaff.										
		22	18	24	28	46	46	48	0.45	0.85	

AUGUST 1943.

VII A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG  
DER GRUNDSTOFFE FÜR DIE  
POLYMERISATION.

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON OKTADECEN-1 UND  
HEXADECEN-1.

EINLEITUNG:

Im Aprilbericht (Seite I B - 66 ff) wurde erwähnt, dass die Bereitung von Hexadecen-1 durch Destillation von Hexadecylacetat nicht gelang. Wir entschlossen uns nun zu versuchen Hexadecen-1 durch Pyrolyse eines anderen Esters zu bereiten. Aus der Literatur ist nämlich bekannt, dass Oktadecen-1 durch Pyrolyse von Oktadecylbenzoat bereitet werden kann. Vielleicht könnte Hexadecen-1 gleichfalls in dieser Weise, nämlich durch Pyrolyse von Hexadecylbenzoat, erhalten werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:Bereitung von Oktadecylbenzoat.

Die Bereitung von Oktadecylbenzoat haben wir ausgeführt nach dem Verfahren von Meyer <sup>1)</sup> durch Reaktion von Oktadekanol-1 mit Benzoylchlorid; das benötigte Benzoylchlorid erhielten wir durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzoesäure <sup>2)</sup>.

Wir liessen dazu 31.5 g Oktadekanol-1 mit 20 g Benzoylchlorid (20 % Übermass) durch Erwärmen auf einem Ölbad auf einer Temperatur von 150° C reagieren. Nachdem die Salzsäureentwicklung abgelaufen war, wurde noch während einer Stunde weitererwärmt; insgesamt 5½ Stunden.

Nach Abkühlung wurde das Reaktionsprodukt umkristallisiert aus Alkohol bis zu einem konstanten Schmelzpunkt von 43.2 - 43.5° C; die Ausbeute betrug 37 g (82 %).

Pyrolyse von Oktadecylbenzoat.

Die Pyrolyse nach Meyer <sup>1)</sup> erfolgt mittels Erwärmen auf 300° C, wobei Oktadecylbenzoat in Oktadecen-1 und Benzoesäure zersetzt. Beim Nacharbeiten war dies bei uns nicht der Fall; bei 300° C destillierte Oktadecylbenzoat unverändert über. Vielleicht zersetzt sich das Benzoat bei noch höherer Temperatur wohl in der verlangten

<sup>1)</sup> Meyer, Helv. Chim. Acta 1937, 20, (1179).

<sup>2)</sup> Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers.

Weise, aber dann kann die Pyrolyse nicht in Form einer Destillation ausgeführt werden ebensowenig wie das Hexadecen-1 durch Destillation von Hexadecylacetat bereitet werden konnte.

Da also auch die obenbeschriebene Bereitungsweise keine guten Resultate ergab, entschlossen wir uns Oktadecen-1 und Hexadecen-1 herzustellen durch Destillation unter erniedrigtem Druck von Oktadecylpalmitat bzw. Hexadecylstearat, wie bereits vor langer Zeit durch Krafft <sup>1)</sup> und vor kurzem durch Asinger und Eckoldt <sup>2)</sup> beschrieben.

#### Bereitung von Oktadecylpalmitat.

Die Bereitung wurde ausgeführt nach Krafft <sup>1)</sup> durch Reaktion von Oktadekanol mit Palmitoylchlorid. Wir verwendeten dabei ein Übermass Palmitoylchlorid, da dieser Stoff nach Ablauf der Reaktion leichter entfernt werden kann als ein Übermass Oktadekanol. Die Reinigung erfolgt mittels Aufkochen des Reaktionsproduktes mit Alkohol, wobei das Säurechlorid in den palmitinsäuren Äthylester übergeht, der noch gut löslich ist in Alkohol.

45 g Palmitoylchlorid (0.164 Mol.) und 35 g Oktadekanol (0.130 Mol.) wurden zugesetzt. Es trat gleich Gasentwicklung auf, während die Temperatur auf 39° C anstieg. Als die Temperatur senkte wurde noch kurz auf dem Ölbad bis 180° C erhitzt. Nach Abkühlung wurden 200 cm<sup>3</sup> Alkohol zugegeben und wurde das Ganze auf dem Dampfbad erwärmt; der palmitinsäure Oktadecylester wird dabei flüssig. Nach nochmaliger Abkühlung wurde das feste Produkt abgesogen, mit Alkohol ausgewaschen und aus Äther umkristallisiert. Nach Trocknen in Vakuum über Schwefelsäure wurde ein Produkt mit einem Schmelzpunkt von 58.7 - 59.0° C in einer Ausbeute von 64 g (95 %) erhalten.

#### Pyrolyse von Oktadecylpalmitat.

Die Pyrolyse wurde ausgeführt durch Erwärmen von Oktadecylpalmitat in einem Kolben unter einem Druck von 10 - 11 cm bei einer Temperatur von 320 - 370° C, wobei die überdestillierenden Zersetzungsprodukte aufgefangen wurden. Anfänglich versuchten wir das Pyrolyseprodukt zu reinigen indem wir die vorhandene Palmitinsäure in das Natriumsalz umsetzten. Da dies allerhand Schwierigkeiten mit sich brachte, haben wir eine Rektifikation angewandt. Von den dabei erhaltenen Fraktionen wurden die Mittelfraktionen mit einem nichtkorrigierten Siedepunkt von 139°/1 mm zusammengefügt; dieses Produkt hatte einen Erstarrungspunkt von 17.4° C und einen  $n_D^{20}$  von 1.4450.

<sup>1)</sup> Krafft, Ber. 1883, 16, 3018.  
<sup>2)</sup> Asinger & Eckoldt, Ber. 1943, 76, 585.

Diese Zahlen sind in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen.

Soeben kommt uns ein Referat einer Veröffentlichung betr. dieses Thema in die Hände von Niemann und Wagner<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Niemann & Wagner, J.org.Chem. 1942, 7, 227;  
ref.Chem.Zentr.bl. 1943, I, 2581.

September 1943.

VII A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG DER GRUNDSTOFFE FÜR DIE SPALTUNG.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ANALYSE UND KENNZEICHNUNG EINIGER RHENANIA PARAFFINE.  
(Fortsetzung von Seite VII-A-6)

EINLEITUNG:

Im vorigen Monatsbericht beschrieben wir die Untersuchung der Rhenania Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 mit Hilfe der Methode von Gross und Grodde. Es wurden deutliche Unterschiede zwischen diesen Paraffinen unter einander festgestellt. Die Untersuchung ergab auch einen günstigen Eindruck der Brauchbarkeit der Analysenmethode von Gross und Grodde.

Es lag nun auf der Hand die Untersuchung der unterschiedlichen Paraffinfraktionen, welche durch die Trennung nach Gross und Grodde abge sondert worden waren, weiter auszudehnen, zunächst durch Feststellung des Zusammenhanges zwischen den Ergebnissen nach Gross und Grodde und der wirklichen Zusammensetzung. Daneben eigneten diese Paraffinfraktionen sich in diesem Zusammenhang auch vorzüglich zur näheren Überprüfung und eventuellen Revision der Waterman-Analyse.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Die genaue Gruppenanalyse und Waterman-Analyse der Paraffinfraktionen.

Im vorigen Bericht wurde mitgeteilt, dass für das Paraffin V 1207 die Untersuchung nach Gross und Grodde ganz zweifach erfolgte, für V 1208 sogar fünffach. Die Differenz zwischen den dabei erhaltenen entsprechenden Produkten war so gering, dass es keinen Zweck hatte alle einzeln in die weitere Untersuchung aufzunehmen. Sowohl für V 1207 wie für V 1208 wurden deshalb die zu einander gehörigen Fraktionen zu einem Hartparaffin, einem Weichparaffin und einem "Öl" vereinigt.

Die zweite Stufe bei der weiteren Untersuchung war die Entfernung kleiner Mengen Aromat, die, in Anbetracht der im vorigen Bericht beschriebenen Resultate, möglicherweise in einigen der Paraffinfraktionen anwesend waren. Dazu wurden Hydrierungen ausgeführt in der üblichen Weise mit 25% Nickel-auf Kieselgur als Katalysator bei einer maximalen Temperatur von etwa 275°C (worauf 1½ Stunden erhitzt wurde) und einem Arbeitsdruck von etwa 170 kg/cm<sup>2</sup>. Im Verunreinigungen mittels der Autoklavwand ganz

auszuschliessen, befanden Paraffin und Katalysator sich während der Hydrierungen immer in einem gläsernen Gefäss im Autoklav.

Da sich früher ergeben hatte, dass letzte Spuren Aromat sich meistens sehr schwierig durch Hydrieren beseitigen lassen, wurde zur Kontrolle das Weichparaffin von V 1208 nach der Hydrierung noch sulfoniert (diese Sulfonierung wurde ausgeführt nach Lösen des Paraffins in aromatfreiem Benzin (1 : 30) und mit 98%-iger Schwefelsäure; Arbeiten mit 100%-iger Säure ist bei diesen Produkten zu vermeiden).

Der nächste Schritt ist die Analyse der bei den Hydrierungen (bzw. bei der Sulfonierung) erhaltenen Produkte. Sowohl die für die genaue Gruppenanalyse benötigte Elementarzusammensetzung und das Molekulargewicht, erweitert mit dem für die Waterman-Analyse erforderlichen Brechungsindex, Dichte und Anilinpunkt, wie die Dispersion und spezifische Dispersion, die Oberflächenspannung, der spezifische Parachor und der Erstarrungspunkt wurden bestimmt. Die Untersuchung ist noch nicht für alle Fraktionen beendet, sodass wir bevorzugen die Besprechung der Resultate für alle Fraktionen zugleich im nächsten Bericht vorzunehmen.

Um einen vorläufigen Eindruck zu geben, erwähnen wir hier jedoch bereits die für die Weichparaffinfraktion aus V 1208 erhaltenen Analysenergebnisse, zusammen mit denen für das daraus hergeleitete Hydrierungs- und Sulfonierungsprodukt (siehe Tabelle 1). Aus den Zahlen geht u.a. hervor, dass während der Hydrierung tatsächlich eine geringe Veränderung im Produkt aufgetreten ist; diese ist für den Ringwert und den Asymmetriewert von untergeordneter Bedeutung, doch nicht für die genaue Gruppenanalyse des Produktes (u.a. hat der Wasserstoffgehalt um etwa 0,08% zugenommen). Die auftretende Veränderung ist zweifellos nicht nur auf Aromatentfernung zurückzuführen; vielmehr lässt die relativ niedrige Summe der Werte für den C- und H-Gehalt vor Hydrieren und ihre Zunahme während der Hydrierung erwarten, dass fremde Elemente (wie z.B. Sauerstoff) eine Rolle gespielt haben.

Der Zusammenhang zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion weicht für das hydrierte (bzw. sulfonierte) Produkt deutlich von dem nach Eisenlohr ab, m.a.W. wir bekommen hier wieder eine neue Andeutung, dass Revision der Waterman-Analyse in dieser Hinsicht erforderlich ist. (Aus den auf die Eisenlohr'schen Atominkremente gegründeten Diagrammen würde für die gefundene spezifische Refraktion ein Wasserstoffgehalt von 14,75% folgen, während wir 14,65% fanden. Die Differenz entspricht etwa 4% der C-Atome in Naphthenstruktur). Die Anzahl Ringe pro Molekül, berechnet aus dem Ringwert, ist in guter Übereinstimmung mit der wirklichen Anzahl Ringe, abgeleitet aus dem Wasserstoffprozentatz.

Der spezifische Parachor weist auf ein praktisch unverzweigtes Produkt hin. Dies entspricht völlig der geringen Differenz zwischen Ringwert und Asymmetriewert.

### Zusammenhang zwischen Ringwert und zyklischem Charakter

Die empirischen Konstanten nach Gross und Grodde würden zweifellos ihren Nutzen noch wesentlich steigern, wenn sie in direkt nachweisbaren Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Produkte zu bringen wären; also der Ringwert mit dem zyklischen Charakter und der Asymmetriewert mit dem zyklischen Charakter + dem Verzweigungsgrad.

Gross und Grodde gaben bereits einen Zusammenhang zwischen Ringwert, Anzahl Ringe pro Molekül und Molekulargewicht:

$$\text{Anzahl Ringe pro Mol.} = 0,7 \frac{\text{Rw.}}{100} \cdot \frac{\text{Mol. Gewicht}}{84}$$

Obwohl dieser Zusammenhang an erster Stelle den wenig zyklischen Paraffinfraktionen galt, überprüften wir inwiefern er von allgemeinerer Geltung wäre. Für eine Anzahl enge Erdölfraktionen verschiedener Herkunft, die durch Hydrieren und Sulfonieren vollkommen aromatfrei gemacht worden waren, ist in Tabelle 2 die wirkliche Anzahl Ringe pro Molekül (aus dem gefundenen Wasserstoffprozentatz bei genauer Elementaranalyse abgeleitet) mit der aus Rw und Molekulargewicht berechneten verglichen. Tatsächlich stellt sich heraus, dass selbst auch für diese teilweise stark zyklischen Öle angemessener Zusammenhang zwischen Rw, Anzahl Ringe pro Molekül und Molekulargewicht besteht; für diese Produkte beträgt die grösste Abweichung 0,3 Ring pro Molekül, während nahezu immer die wirkliche Anzahl Ringe etwa 0,2 höher ist als die berechnete.

Ein noch deutlicheres Bild des Einflusses des zyklischen Charakters auf den Ringwert gibt Abb. 5841-3-B4, worin sich aus dem Ringwert und dem Molekulargewicht direkt der Prozentsatz der in Naphthenstruktur befindlichen C-Atome ableiten lässt. (Letzterer ist noch mit Hilfe der Waterman-Diagramme aus der spezifischen Refraktion und dem Molekulargewicht abgeleitet). Die Abbildung gründet sich auf Werte der in Tabelle 2 aufgenommenen gesättigten Öle; durch Interpolation und Extrapolation sind die Linien bei gleichem Naphthengehalt (10, 20, 30% usw.) abgeleitet. Inwiefern bei diesen Ausgangspunkten der Naphthengehalt aus spez. Refraktion und Molekulargewicht mit dem aus Ringwert und Molekulargewicht nach unserem Diagramm übereinstimmt, ist aus Tabelle 2 ersichtlich. Die grösste Abweichung beträgt 2%. Es ist natürlich noch fraglich ob Produkte von ganz abweichendem Typus, wie z.B. gewisse hydrierte Synthesöle, diesem Diagramm völlig genügen werden. Einige Kontrolle wäre auf diesem Punkt noch nötig.



Das Diagramm lehrt, dass bei den wenig zyklischen Produkten wie die Paraffine eine Zunahme von 1% C in Naphthenstruktur einer Zunahme im Ringwert von etwa 1,5 entspricht. Falls man also bei der Methode von Gross und Grodde mit Beobachtungs- und Reproduzierbarkeitsfehlern bis etwa 3 für den Ringwert rechnet, bedeutet dies etwa 2% C in Naphthenstruktur.

Es sei bemerkt, dass für die oben erwähnten hydrierten Erdölfraktionen der Ringwert aus Molekulargewicht und Dichte benutzt wurde; der aus Viskosität und spez. Gewicht berechnete Ringwert liegt, wie aus Tabelle 2 ersichtlich, viel zu niedrig.

Auch kann noch hingewiesen werden auf die Spalte in Tabelle 2, in der die Anzahl Ringe nach den Waterman Diagrammen angegeben ist. Vergleichung der wirklichen Anzahl Ringe lässt die Revision, welche die Waterman Analyse auch für Öle erfahren muss, einleuchten.

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Die im vorigen Monatsbericht beschriebene Untersuchung der Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 wurde in der Richtung der genauen Gruppenanalyse und der Waterman-Analyse der Produkte fortgesetzt. Diese Untersuchung ist noch nicht beendet, aber die ersten Resultate wiesen u. a. wieder nach, dass die Waterman-Analyse einer Revision bedarf, will sie für genaue Paraffinuntersuchung anwendbar sein. Nähere Daten folgen im nächsten Bericht.

Es könnte eine gute Einsicht erhalten werden in den Zusammenhang zwischen Ringwert und zyklischem Charakter für gesättigte Produkte:

Der Ringwert stand, wie sich ergab, bei einer Anzahl teilweise stark zyklischer, völlig gesättigter Erdölfraktionen in deutlich nachweisbarem Zusammenhang mit der Anzahl Ringe pro Molekül und dem Prozentsatz der C-Atome in Naphthenstruktur (siehe Tabelle 2 und Abb. 5841-3-B4). Bei den wenig zyklischen Paraffinen entspricht eine Veränderung im Prozentsatz C-Atome in Naphthenstruktur von 1% einer Veränderung im Ringwert von etwa 1,5.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Weitere Analyse der Paraffinfraktionen vor und nach Hydrieren.

Tabelle I.

Produkt	$n_D^{20}$	$n_D^{20}$	Ani- min- punkt °C	Mol. Gew.	Elementarzu- sammensetzung		Dispersion $\times 10^4$		Ober- flächen spann. dynes/ cm	Spaz. Pare- chor (20° +)	Spaz. Rofr. (20°)	Erste- rungs- punkt °C	Ring- wert aus d und m	Asymme- trie- wert aus Ep und m	Anzahl Ringe pro Mol.			Anzahl tert. C- atome	
					% H	% C	$n_F^{20}$	$n_F^{20}$							aus % H	aus Ring- wert	aus Mete- men- Diagr.		aus spez. Pare- chor
V. 1208 Vielparaff. vs. Hydr.	1,4373	0,7845	117,9°	392	14,58	85,17	77,5	98,6	27,02	2,892	0,3315	42°	12	13	-	-	-	-	
nach Hydr.	1,4368	0,7845	119,9°	385	14,64	85,28	76,5	97,5	-	-	0,3327	-	12	15	0,5	0,3	0,1	5	-
nach Hydr. und Sulf.	1,4368	0,7842	(118,9°) 1)	380	14,65	85,27	77,0	98,2	26,94	2,885	0,3328	42°	12	15	0,5	0,3	0,1	5	0

1) Nicht sehr genau bekannt.

+)  $\frac{dn}{dt} = 2 \times 10^{-4}$  pro °C. Dieser Wert wurde für einige Paraffine bestimmt; früher (siehe Septamberbericht 1942, Seite I A-76) wurde für Hexadecanon etwa  $1,5 \times 10^{-4}$  /°C gefunden.

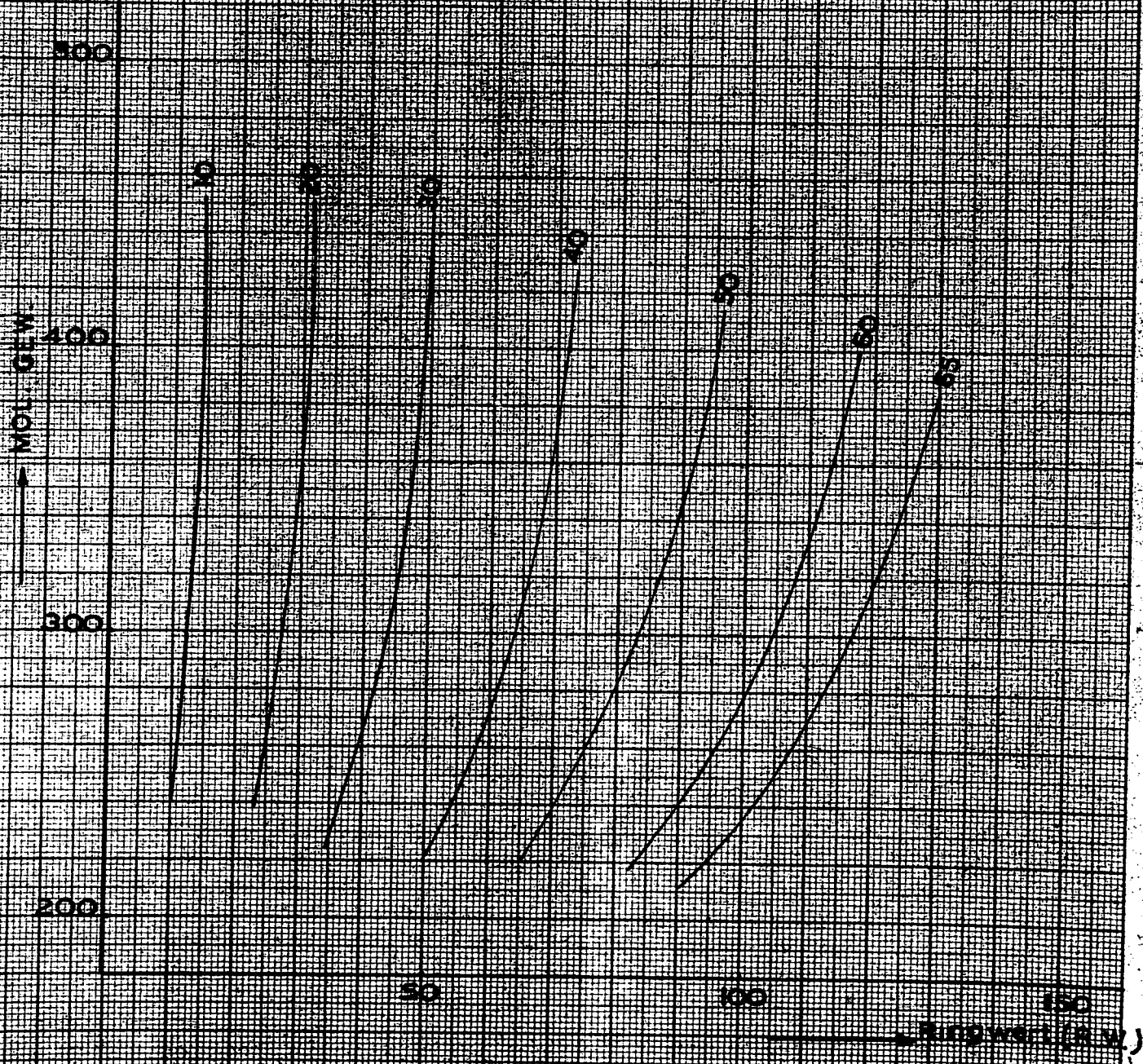
Tabelle 2.

VII - 1 - 18

St. Nr.	Umschreibung	Mol. Gew.	Rv aus d und n	Rv aus d und Visk.	Anzahl Ringe pro Mol. aus			% C in Naphthenstr. aus	
					% H	Rr (d und n)	Spez. Refr. u. Mol. Gew. 1)	Spez. Refr. u. Mol. Gew. 1)	Rv und Mol.-G. (Abb. 1)
	<b>002477</b>								
1	Tarakan Fraktion T I hydr.sulf.	233	99	-	2,28	1,9	2,3	65	65
2	II " "	250	109	64	2,67	2,2 <sup>5</sup>	2,6	67	67
3	III " "	268	115	-	2,88	2,5 <sup>5</sup>	2,8 <sup>5</sup>	68	68
4	IV " "	284	117	-	3,04	2,7 <sup>5</sup>	2,9 <sup>5</sup>	67	67
5	V " "	305	118	65	3,25	3,0	3,1 <sup>5</sup>	66	65
6	VI " "	339	122	-	3,55	3,4 <sup>5</sup>	3,5 <sup>5</sup>	65	64
7	VII " "	368	126	-	3,77	3,8 <sup>5</sup>	3,8	64	64
8	VIII " "	381	127	63	3,93	4,0 <sup>5</sup>	3,9 <sup>5</sup>	64	64
9	Jenna Fraktion F I " "	194	26	-	-	0,4	0,6	27	-
10	II " "	230	33	2	0,78	0,6 <sup>5</sup>	0,7 <sup>5</sup>	28	29
11	III " "	266	36	-	0,96	0,8	0,8 <sup>5</sup>	27	27
12	IV " "	297	39	6	1,14	0,9 <sup>5</sup>	1,0	28	27
13	V " "	346	43	-	-	1,2 <sup>5</sup>	1,2 <sup>5</sup>	28	28
14	VI " "	421	45	11	1,73	1,6	1,6 <sup>5</sup>	28	27
15	Southern Fraktion S I " "	223	71	-	1,64	1,3	1,5 <sup>5</sup>	52	53
16	II " "	246	75	36	1,83	1,5 <sup>5</sup>	1,7 <sup>5</sup>	51	52
17	III " "	272	76	-	1,99	1,7	1,9	49	49
18	IV " "	299	79	-	2,14	1,9 <sup>5</sup>	2,1	48	48
19	V " "	340	80	36	2,47	2,2 <sup>5</sup>	2,4	47	46
20	VI " "	362	84	-	2,66	2,5 <sup>5</sup>	2,6 <sup>5</sup>	48	46
21	VII " "	387	83	37	2,85	2,7	2,8	46	45
22	VIII " "	392	78	-	2,70	2,5 <sup>5</sup>	2,6	43	43
23	Bilik Fraktion B I " "	202	41	-	0,97	0,7	0,9	37	-
24	II " "	238	39	7	-	0,7 <sup>5</sup>	0,9	32	33
25	III " "	261	44	-	1,17	0,9 <sup>5</sup>	1,1	33	32
26	IV " "	296	54	18	1,57	1,3 <sup>5</sup>	1,4 <sup>5</sup>	36	35
27	V " "	350	60	-	-	1,7 <sup>5</sup>	1,8 <sup>5</sup>	37	36
28	VI " "	411	70	-	-	2,4	2,4 <sup>5</sup>	40	39
29	Oklahoma Fraktion O I " "	248	53	-	-	1,1	1,3	40	38
30	II " "	278	63	30	1,70	1,4 <sup>5</sup>	1,6	42	41
31	III " "	326	65	-	-	1,7 <sup>5</sup>	1,9	41	39
32	IV " "	401	73	-	-	2,4 <sup>5</sup>	2,5	41	40
33	V " "	470	75	31	3,13	2,9 <sup>5</sup>	3,-	41	-

1) Waterman Diagramm.

76 C IN NÄPHTHENSERIE ALB ALS FUNKTION DES  
MOL. GEW. UND DER MW. FÜR GESÄTTIGTE OLE



AUGUST 1943.

VII C - 1

## VII C. POLYMERISIEREN.

(Dr. Ir. H.A. van Westen).

**UNTERSUCHUNGSTHEMA:** Herstellung synthetischer Schmiermittel, deren Molekülart im grossen ganzen bekannt ist.

**EINLEITUNG.**

Da binnen kurzem verschiedene Apparate zur Prüfung von Schmiermitteln fertig werden, ist es erwünscht, dass neben natürlichen Schmiermitteln und reinen Kohlenwasserstoffen auch Kohlenwasserstoffgemische, die synthetisch hergestellt sind, und von denen man ungefähr weiss, welche Molekülarten darin vorkommen, zur Verfügung kommen. Das vorläufige Programm umfasst die Anlagerung von Olefinen an bestimmte Ringstrukturen zur Erhaltung von Molekülen im Schmierölgebiet, deren Struktur auf Grund der Herstellungsweise in grossen Zügen feststeht. Im allgemeinen wird man in dieser Weise keine bestimmten individuellen Kohlenwasserstoffe, sondern Gemische bekommen. Innerhalb dieser Gemische kann also einige Streuung in Molekülgrösse und Zusammensetzung eintreten. Die durchschnittliche Zusammensetzung ist mit Hilfe der Ringanalyse methode zu bestimmen, während die Struktur (in grossen Zügen) aus der Molekülgrösse und den Ausgangsmaterialien, nämlich dem zyklischen Kohlenwasserstoff und dem Olefin abgeleitet werden kann.

Wir beabsichtigen die Arbeit mit als Ausgangsmaterialien einerseits einem reinen Aromat und andererseits einigen nicht zu weiten olefinischen Fraktionen anzufangen. Für den olefinischen Grundstoff verfügen wir über beschränkte Mengen von aus reinem Paraffin hergestellten Dampfphase-Spaltfraktionen. Aus früheren Untersuchungen geht hervor, dass die Fraktion n zu einem sehr hohen Prozentsatz aus  $\alpha$ -Olefinen mit unverzweigten Ketten bestehen. So verfügen wir über Mengen der Fraktionen:

270-300° C ( $C_{15}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{17}$ -Olefine),200-250° C ( $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{14}$ -Olefine),75-130° C ( $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_8$ -Olefine).

Als Aromat möchten wir zunächst Naphthalin wählen, da wir betreffs der Anlagerung dieses Stoffes an Spaltdestillate schon einige Erfahrung besitzen. Olefine lassen sich leichter an Naphthalin als an Benzol oder Anthracen anlagern. Mit Naphthalin wird man, bei einer gut gelenkten Reak-

RESEARCH

I - 3 IIV

tion, wobei keine Polymerisation der Olefine auftritt, zu ausschliesslich dicyklischen Kohlenwasserstoffen gelangen müssen, d.h. der Ringgehalt wird mehr in Uebereinstimmung sein mit dem der Naturschmiermittel als mit dem der normalen synthetischen Oele. Da auch Oele mit nur 1 Ring pro Molekül für die Untersuchung von grossem Wert sein können, werden wir bestimmt auch noch versuchen müssen Benzol (oder vielleicht Toluol) an Olefine anzulagern. Wir haben weiter noch gedacht an Anthracen und Tetrahydronaphthalin als zyklische Grundstoffe um schliesslich zu technischen aromatischen Extrakten wie Kerex, Resex, Spinex einerseits und technischen Spaltfraktionen, andererseits zu kommen. Zyklische Kohlenwasserstoffe naphthenischer Art sind in zwei Weisen zu erhalten, nämlich durch völlige Hydrierung der obengenannten aromatischen Strukturen oder durch direkte Anlagerung der Naphthene an Olefine. Statt Naphthene könnte man auch zyklische Olefine (z.B. Zyklohexen) benutzen, wodurch die Möglichkeit mehrere isolierten Naphthenkerne in dasselbe Molekül einzubringen, erstehen würde.

Vorläufig werden wir uns auf die erstgenannte Möglichkeit, also das Hydrieren von durch Anlagerung von Aromaten an Olefine hergestellten Produkten beschränken.

Zusammenfassung der Untersuchung :

Es wurde schon ein Versuch ausgeführt mit als Grundstoffen Naphthalin und der olefinischen Spaltfraktion 200-250°C. In dieser Spaltfraktion wurde 25% Naphthalin gelöst und bei 40° C unter Rühren dieser Mischung AlCl<sub>3</sub> zugesetzt. Der Verlauf der Anlagerung wurde durch Bestimmungen der Bromzahl verfolgt. Apparatur und Arbeitsweise waren dieselben wie wir bis jetzt für Polymerisationsversuche unter Normalbedingungen benutzt hatten. Auch die Aufarbeitung, bestehend aus Schlammabscheidung durch Absetzen, Laugen mit 20%-igem NaOH und Konzentrieren mit Dampf in Gegenwart von Terra, war durchaus mit der üblichen Methode in Übereinstimmung. Wir erhielten eine sehr gute Ausbeute (etwa 85% auf gelaugte Oberschicht) an synthetischem Oel, das jetzt näher geprüft und hydriert wird. Wir können jetzt schon mitteilen, dass die Viskosität ( $E_{50} = 1937$ ) und das durchschnittliche Molekulargewicht ( $\pm 700$ ) von der erwünschten Grössenordnung sind, während die Hydrierung mit Nickelkatalysator unter Wasserstoffdruck schon bei 200°C einen glatten Verlauf hatte. Die Analyse des hydrierten Oeles wird ausweisen, ob es gelungen ist, eine völlig dicyklische Mischung herzustellen.

Geplante weitere Untersuchung :

Inzwischen sind schon analoge Versuche mit Naphthalin und den olefinischen Fraktionen 75-130° C und 270-300° C im Gange. Das gesamte Ziffermaterial über diese Versuche hoffen wir im September-Bericht zu veröffentlichen.

September 1943.

VII - C. POLYMERISIEREN.

(Dr. Ir. H. A. van Westen)

(Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: HERSTELLUNG SYNTHETISCHER SCHMIERMITTEL, DEREN MOLEKULART IM GROSSEN GANZEN BENANNT IST.EINLEITUNG:

Wie im vorigen Bericht (Seite VII-C-1) angekündigt, haben wir Polymerisationen ausgeführt mit Mischungen von Olefinen und Naphthalin. Wir verfügten über verschiedene Destillatfraktionen aus Spaltdestillaten von reinem Paraffin, wovon bekannt ist, dass sie praktisch völlig aus normalen Olefinen bestehen. Hiervon haben wir benutzt die Fraktionen siedend von 75-130°C, 200-250°C und 270-300°C, welche den  $C_6-C_8$ -, bzw. den  $C_{12}-C_{14}$ - und den  $C_{15}-C_{18}$ -Olefinen entsprechen.

Ausserdem verfügten wir noch über eine Anzahl Öle, die früher durch Polymerisation einiger dieser Fraktionen zusammen mit Naphthalin hergestellt waren, jedoch in einem anderen Verhältnis Olefin : Naphthalin als jetzt. Zwei dieser Öle wurden gleichfalls in die Untersuchung nach Zusammensetzung und Eigenschaften eingeschaltet.

Die bei der jetzigen Untersuchung erhaltenen Öle werden teilweise in die allgemeine Schmieröluntersuchung, die im Rhenania-Bericht unter III behandelt wird, hineingezogen werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Zur Gewinnung einer Einsicht in Zusammensetzung und Struktur der erhaltenen Produkte wurde nach dem nachstehenden Schema gearbeitet:

1. Fraktion Spaltdestillat:

Rektifizieren und Auffangen der Fraktionen mit dem erforderlichen Siedebereich, Bestimmung einiger charakteristischer Eigenschaften. Aus dem Siedebereich kann die durchschnittliche Anzahl C-Atome per Olefinmolekül berechnet werden; dieser Wert folgt auch aus dem bestimmten durchschnittlichen Molekulargewicht. Die Bromzahl, bezogen auf das Molekulargewicht, gibt ein Mass für die Reinheit der Fraktionen.



2. Polymerisation:

Die Olefine wurden derart mit Naphthalin gemischt, dass eine Mischung mit 20 Gew.-% Naphthalin entstand. Ursprünglich hatten wir geplant die Polymerisation bei 20°C auszuführen, aber es stellte sich heraus, dass die Löslichkeit von Naphthalin in Olefinen dann zu gering ist um 20% lösen zu können. Deshalb wurde die Temperatur auf 40°C gebracht, wobei das Naphthalin sich in sämtlichen drei untersuchten Fraktionen genügend löste.

Die Polymerisation wurde weiter auf die für Spaltdestillate normalisierte Weise ausgeführt, die schon früher in diesen Berichten beschrieben worden ist. Die Reaktionsüberschicht wurde mit Lauge behandelt und durch Dampfdestillation (Konzentrierung) auf den verlangten Flammpunkt gebracht. Die Konzentrierung wurde in Gegenwart von 4 Gew.-% Terrana ausgeführt. Dabei ging in vielen Fällen unverändertes Naphthalin über. Der ganze Vorlauf dieser Destillation wurde einer genauen Prüfung unterworfen, da sich daraus wichtige Andeutungen betreffend den Reaktionsverlauf folgern lassen.

In manchen Fällen wurde der Reaktionschlamm gleichfalls weiter aufgearbeitet, besonders mit dem Zweck etwas über den Reaktionsmechanismus zu erfahren.

3. Schmieröle

Das bei der Konzentrierung erhaltene synthetische Schmieröl wurde auf die üblichen charakteristischen Eigenschaften untersucht. Wenn der Flammpunkt unter 230°C blieb, wurde die Konzentrierung bei höherer Temperatur (ohne Terrana) wiederholt, bis der Flammpunkt genügend gesteigert war.

Durch Ausführung einer Ringanalyse versuchten wir uns eine Vorstellung von der Struktur des Öles zu machen. Falls man die übliche Methode ohne weiteres auf diese Öle anwendet, bekommt man infolge des ausserordentlich hohen Aromatgehaltes keine zuverlässigen Werte für Naphthen- und Paraffin-Gehalt. Insbesondere für den Naphthengehalt findet man stark negative Werte. Es stellte sich heraus, dass der Aromatgehalt wohl als ein erster Annäherungswert betrachtet werden darf, unter der Voraussetzung, dass bei der Berechnung aus der Anilinpunktdifferenz ein niedrigerer Faktor<sup>1)</sup> benutzt wird.

Zur Ermittlung eines genaueren Wertes wurde das Öl wiederholt hydriert, bis die Eigenschaften sich nicht mehr änderten. Führt man danach eine Ringanalyse aus, so findet man sämtlichen C ein Ringstruktur als Naphthenring zurück; diese Analyse darf als zuverlässig angesehen werden. Diese Hydrierungen sind noch im Gange, sodass wir darüber später zusammenfassend berichten werden.

Vorläufig haben wir die Aromatgehalte der erhaltenen Öle aus den Anilinpunkten berechnet unter Anwendung eines Faktors 0,53 (statt  $0,30 \times 0,85 = 0,63$ ). Dieser Wert wird mit dem aus dem Verhältnis Olefin : Naphthalin berechneten verglichen, in der Annahme, dass beide Bestandteile in diesem gleichen Verhältnis in das Öl gelangt sind.

<sup>1)</sup> Dieser Faktor wird berechnet aus der Ringanalyse analoger Produkte nach dem Hydrieren.

Ausserdem wurde aus dem zugesetzten Verhältnis die Anzahl Olefinketten berechnet, die sich an einem Naphthalinkern heften könnte. Dies wurde mit der Anzahl durchschnittlich im Öl anwesenden Seitenketten verglichen, die aus dem Molekulargewicht des Öles berechnet waren, in der Annahme, dass pro Molekül ein Naphthalinkern anwesend sein würde.

#### 4. Vorlauf:

In den meisten Fällen schied sich beim Konzentrieren der Reaktionsoberschicht eine Naphthalinmenge im Kühler und Empfänger ab. Diese wurde gesammelt und gewogen. Ein Teil blieb im Vorlauf gelöst und wurde durch Abkühlung bis  $-15^{\circ}\text{C}$  und Filtrieren abgetrennt. Die Löslichkeit von Naphthalin wurde bei dieser Temperatur als genügend niedrig betrachtet um den in Lösung gebliebenen Teil vernachlässigen zu dürfen.

Aus der Bromzahl des Vorlaufrestes wurde der Gehalt an unveränderten Olefinen berechnet.

Aus der Ringanalyse des Vorlaufs folgte, dass dieser einen noch höheren Prozentsatz C in Aromaring enthält als das entsprechende Schmieröl. Angenommen wird, dass er hauptsächlich aus Naphthalin mit einer aus den Olefinen stammenden Seitenkette besteht. Aus dem Aromatgehalt wurde der Gehalt an dieser Verbindung ( $n_1$ ) berechnet. Auch diese Vorläufe werden augenblicklich völlig hydriert zur näheren Feststellung der Struktur. Mit einem endgültigen Urteil über den Verlauf der Polymerisation werden wir also gleichfalls zurückhalten bis alle Daten der hydrierten Produkte bekannt sind.

#### 5. Schlamm:

Durch Behandlung mit Alkali wird das  $\text{AlCl}_3$  aus dem Schlamm zersetzt und das darin vorhandene Öl zurückgewonnen. Wir werden versuchen diese ausserordentlich dunklen Produkte näher zu analysieren. Insbesondere interessiert es uns zu wissen, ob darin das Verhältnis Olefin : Naphthalin andere ist als in der Ausgangsmischung.

Am Hand von Tabelle 1 werden wir die bisherigen Daten besprechen:

#### 1) Grundstoff:

Angestellt wurden 5 Polymerisationsversuche, numeriert 71 A und B, 73 A und B und 74. Die Versuche 301 und 302 beziehen sich auf die bereits früher hergestellten Öle.

Eigenschaften Grundstoffe: Hinter den für jede Fraktion bestimmten Eigenschaften ist der aus dem Siedebereich der Fraktionen berechnete Wert eingeklammert. Versuch 71 A weist grössere Abweichungen auf. Diese Polymerisation wurde ausgeführt mit einer nicht kurz vorher rektifizierten Fraktion, während ausserdem im Anfang die Temperatur nur  $20^{\circ}\text{C}$  betrug. Der Versuch wurde später unter

Nr. 71 B wiederholt. Bei Versuch 73 A nahm die Temperatur infolge der heftigen Reaktion zeitweilig bis 90°C zu. Diese Polymerisation wurde unter den nötigen Vorsorgen unter Nr. 73 B wiederholt.

Von den Eigenschaften der Fraktionen kann gesagt werden, dass sie gut mit den aus den Siedegrenzen berechneten übereinstimmen. Die Bromzahl entspricht ausserdem genau der aus dem gemessenen Molekulargewicht berechneten. Die benutzten Fraktionen waren also angemessen rein. Für Versuch 71 A ist eine Ausnahme zu machen. Wenn übrigens für Berechnungen das Molekulargewicht oder die Anzahl C-Atome der Olefine benutzt werden mussten, haben wir immer das wirklich bestimmte Molekulargewicht bevorzugt vor dem aus den Siedegrenzen berechneten.

### 2) Polymerisation:

Wie aus Tabelle ersichtlich, war eine sehr verschiedene Menge  $AlCl_3$  benötigt zur völligen Abpolymerisierung des Reaktionsgemisches. Wenn wir Versuch 71 A wegen dessen abweichenden Grundstoffes wieder ausser Betracht lassen, finden wir die Reihenfolge:

Fraktion	75-130°	200-250°	270-300° C
$AlCl_3$ Gew. %	4.8	6.4	1.6
Dauer in St.	5½	3	2 und 8½

Nun war die kurze Reaktionsdauer von 73 A wohl teilweise auf die zeitweilig zu hohe Temperatur bei diesem Versuch zurückzuführen. Man bekommt den Eindruck, dass die höheren Fraktionen weniger  $AlCl_3$  benötigen. Im Mol. % der vorhandenen Menge Olefine ausgedrückt, bleibt diese Differenz bestehen, wenn auch weniger ausgesprochen. Diese Mol. % sind 6.6, bzw. 4.0 und 3.5. Nun hat der letzte Versuch (73 B) etwas zu langsam reagiert, sodass dabei etwas mehr  $AlCl_3$  auszusetzen gewesen wäre. Ausserdem war die Endbromzahl noch nicht niedrig genug, was gleichfalls auf ungenügendes Reagieren hindeutet. Der letztgenannte Prozentsatz soll also bestimmt höher sein. Wir möchten also schliessen, dass für die hier ausgeführten Mischpolymerisationen immer etwa ein gleicher Mol. Prozentsatz an  $AlCl_3$  benötigt ist und zwar 4 - 5% (g mol.  $AlCl_3$  auf 100 g mol. Olefin).

Die Olausbeuten sind ziemlich unregelmässig, aber im grossen ganzen nicht ungünstig. Besonders das Produkt von Versuch 73 A, wobei die Temperatur zeitweilig 90°C war, scheint gut polymerisiert zu sein.

### 3) Eigenschaften des Öls:

Es fällt gleich auf, dass die Versuche 71 A und B sowie 73 A und B, die je einen sehr unterschiedlichen Reaktionsverlauf und eine verschiedene Ausbeute hatten, doch Öle mit nahezu denselben Eigenschaften ergeben. Offenbar werden diese hauptsächlich bedingt durch das Verhältnis Olefin : Naphthalin und durch die Länge der Olefinkette. Man unterscheidet folgende Regelmässigkeit:

Die Viskosität nimmt ab je nachdem längere Seitenketten eingeführt werden (da das Molekulargewicht immer ungefähr gleich ist, auch weniger Seitenketten). In Gegenwart von längeren Seitenketten, wenn ihre Anzahl auch weniger sei, bekommt das Öl einen paraffinischeren Charakter. Dies wird durch die anderen Eigenschaften bestätigt:

Der V.I. wird bei längeren Seitenketten grösser. Auch wird er grösser wenn mehrere gleiche Ketten eingeführt werden (301 und 302 gegen 71-A und B). Bei früher durchgeführten Polymerisationen derselben Fraktionen ohne Naphthalin wurde ein V.I. von 110, bzw. 121 und 128 gefunden. Der Rückgang des V.I. durch Einpolymerisieren von Naphthalin ist also bei der niedrigsten Fraktion am grössten.

Der Conradson Carbon Rückstand ist bei den kurzen Ketten (71) sehr gross. Dies ist auf die verhältnismässig grosse Anzahl dann im Molekül vorkommenden Verzweigungen zurückzuführen. Wenn weniger, aber längere Ketten eingeführt werden, wird der Conradson Carbon Rückstand viel besser, bleibt trotzdem noch ziemlich hoch.

Polymerisiert ohne Naphthalin ergaben diese Fraktionen einen C.G.E. von nur 0,1 - 0,15.

#### Ringanalyse des Öles.

Der vorläufig aus dem Anilinpunkt des nichthydrierten Öles abgeleitete Aromatgehalt stimmt im grossen ganzen ziemlich gut mit dem Verhältnis im Reaktionsgemisch überein. Bei den Ölen 301 und 302 (hergestellt mit 10% Naphthalin) ist er viel höher als aus völliger Umsetzung folgen würde. Wir wollen jedoch die Resultate der Hydrierversuche abwarten, bevor wir ein endgültiges Urteil fällen.

Die Anzahl aus dem Molekulargewicht des Öles berechneten Seitenketten ist bei den nun ausgeführten Versuchen nahezu dieselbe wie die für völlige Anlagerung aller Olefine an das Naphthalin berechnete. Bei den Ölen 301 und 302 ist sie niedriger, in Übereinstimmung mit dem oben besprochenen höheren Prozentsatz G in Aromatring.

#### 4) Vorlauf:

Auffallend ist, dass oft ein ziemlich grosser Prozentsatz an Naphthalin im Vorlauf zurückgefunden wird. Dieser scheint für die Fraktionen mit längeren Ketten grösser zu sein. Dabei ist auch das molekulare Verhältnis Olefin : Naphthalin am kleinsten. In Tabelle 3 haben wir die Naphthalinmenge noch einmal auf die ursprünglich vorhandene Menge berechnet, also unabhängig von der Ausbeute an Vorlauf. Auch hierbei zeigte sich, dass nur bei der leichtesten Fraktion (Versuch 74), in der das Olefin in reichlichem Übermass anwesend ist, alles Naphthalin reagiert hat. Bei Versuch 73 B ist sehr viel Naphthalin übrig geblieben, aber auch ziemlich viel Olefin. Hätte dies jedoch im gleichen Verhältnis reagiert wie der Rest, so wäre doch bei weitem nicht alles Naphthalin umgesetzt worden.

Wie bei der Besprechung des Untersuchungsschemas bereits erwähnt, haben wir angenommen, dass im Vorlauf wohl die Verbindung von 1 Naphthalin mit 1 Olefin-Molekül (hier  $n_1$  genannt) anwesend sein würde. Falls man den ganzen C<sub>11</sub>-Aromat-Gehalt des Vorlaufs auf diese Verbindung zurückführt, findet man die in Tabelle 1 genannten Gehalte an  $n_1$ . Bei den Versuchen 71 und 73 ergibt dies einen plausiblen Wert. Bei Versuch 74 ist die Ausbeute an  $n_1$  berechnet auf die zugesetzte Naphthalinmenge, wohl etwas hoch (letzte Zeile Tabelle 1), gerade weil hier alles Naphthalin umgesetzt war und wir also annehmen dürften, dass die Anlagerung der Olefine an den Naphthalinkern nicht bei dieser ersten Stufe stecken geblieben ist. Es ist möglich, dass entweder noch eine merkliche Menge Naphthalin sich gelöst im untersuchten Vorlauf befindet, oder wesentliche Mengen der Verbindungen mit 2 oder 3 Seitenketten am Naphthalinkern ( $n_2$ ,  $n_3$ ) überdestilliert sind. Da gerade Versuch 74 mit den kürzesten Olefinketten ausgeführt wurde (C<sub>7</sub>) ist es sehr gut möglich, dass auch  $n_2$  und  $n_3$  noch eine genügende Flüchtigkeit besitzen um beim Konzentrieren wenigstens teilweise überdestillieren zu können.

Wir gewannen den Eindruck, dass bei den oben erwähnten Versuchen keine eigentliche Polymerisation aufgetreten ist (von Olefinen unter einander), sondern nur Alkylierung des Naphthalins. Dabei erfolgt diese Alkylierung wahrscheinlich stufenweise, d.h. dass erst 1 Seitenkette angelagert wird, dass danach auch diese Verbindung  $n_1$  weiter mit noch unumgesetztem Olefin reagiert zu  $n_2$ , usw. Man würde erwarten, dass auf diese Weise höchstens 5 Alkylgruppen eingeführt werden könnten. Es ist jedoch denkbar, dass die letzten Stufen dieser Alkylierung sehr schwierig verlaufen, sodass man in der Praxis nicht so weit kommen kann. Ein Hinweis hierfür könnte man sehen in den Versuchen 301 und 302, wobei genügend Olefin zugesetzt wurde um mehr als 7 Seitenketten zu bilden. Es wurden im Öl durchschnittlich nur 4,6 bzw. 5,7 gefunden.

Ausser der Tatsache, dass die letzten Alkylierungsstufen schwierig verlaufen könnten, soll man auch die Möglichkeit berücksichtigen, dass gegenseitige Polymerisation auftritt wenn ein grosses Übermass Olefin verwendet wird. Wir werden dies näher prüfen mittels eines Polymerisationsversuches mit viel niedrig-molekularem Olefin mit nachträglicher Extraktion des erhaltenen Öls, um eventuell (paraffinisches) Polymerisat von (aromatischen) Alkylierungsprodukt zu trennen.

#### SCHLUSSEFOLGERUNG:

Bei Mischpolymerisationen von Olefinfraktionen mit Naphthalin entstehen synthetische Öle in guter Ausbeute. Die Polymerisation verläuft glatt, benötigt sind 4-5 Mol.  $AlCl_3$  pro 100 Mol. Olefin.

Bei dieser Mischpolymerisation wird Alkylierung des Naphthalins bewerkstelligt. Wenn man bei gleichbleibendem Molekulargewicht  $\gamma$ -Naphthalin einführt (also weniger in Anzahl) bekommt das Öl einen paraffinischeren Charakter mit z.B. niedrigerer Viskosität, höherem V.I., niedrigerer Conradson Zahl, niedrigerer Dichte, höherem Anilinpunkt.

Tabelle 1.

MISCHPOLYMERISATIONEN VON OLEFINEN MIT NAPHTHALIN.

Versuch Nr.	74	302	303	71 A	71 B	73 A	73 B
1) Grundstoff, Fraktion °C aus Spaltdest. VII 39A und VII 34A	75-120	160-250	200-250	200-250	200-250	270-300	270-300
Eigenschaften Grundstoff:							
Mol. Gew. (Benzol, kryosk.)	102(104)	(166)	(178)	188(178)	179	231(225)	73A
Bromzahl (McIlhiney)	157(154)	-	-	84( 89)	86	69(71)	"
Anilinpunkt	25(29)	-	-	52(57)	56	71(70)	"
$d_{20}^{20}$	0,713	-	-	0,781	0,769	0,785	"
$d_{4}^{20}$	(706)	-	-	(764)	-	(783)	-
Anzahl C-Atome in Olefin	7,3 (7,4)	(12,0)	(12,7)	13,4 (12,7)	12,8	16,5 (16,1)	"
2) Polymerisations							
Naphthalin, Gew.-%	20	-10	10	20	20	20	20
AlCl <sub>3</sub> (Perntz), Gew.-%	4,8	4	4	6,4	2,4	1,6	1,6
Reaktionstemp. °C	40	20	20	40	40	40-90	40
Reaktionsdauer, St.	5½	4	4	16½	3	2	8½
Endbromzahl	2,0	-	-	1,0	1,2	0,6	4,0
Ausbeuten an Öl:							
Oberschicht auf Grundstoff 1) Gew.-%	86	-	-	73	89	97	95
Konz. auf gelagerter Oberschicht, Gew.-%	74	-	-	86	87	87	72
Idem auf Reaktions- oberschicht, Gew.-%	73	-	-	78	84	86	71
Idem auf Grundst. 1)	64	-	-	62	77	84	68
1) Grundst.-Olefin + Naphthalin							
2) Eigenschaften Öl:							
E 50	30	35	70	20	19	17	16
V <sub>k</sub> 100°F, cS	182	526	1084	289	278	245	217
V <sub>k</sub> 210°F, "	26,8	38,6	75,2	24,4	24,6	23,3	21,7
V.I.	85	113	118	111	115	118	120
Flammpunkt, 20 geschl. °C	235	260	218	232	238	232	263
Farbe 1/100	2½	2-	2½+	4½+	1½	3	1½
Conradson Carbon R.	2,54	0,39	0,72	0,81	0,65	0,65	0,60
Asche, Gew.-%	0,006	0	0	0,010	0	0	0,0004
$d_{20}^{20}$	0,892	0,881	0,877	0,890	0,887	0,885	0,884



September 1943.

VII-D. AUSSCHIEDUNG UNERWÜNSCHTER KOMPONENTEN AUS DEN GRUNDSTOFFEN DER SPALTUNG ODER POLYMERISATION.

(Dr. Ir. H. A. van Nesten) (Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG VON SPALTDESTILLAT UND DARAU ENTNOMMENEN FRAKTIONEN.

EINLEITUNG: Frühere Untersuchungen (I-D-47) stellten heraus, dass die Stoffe, welche die Polymerisation von Rhenania Spaltdestillat V 1194 verzögern, hauptsächlich in dessen niederen Fraktionen vorkommen. Besonders die Fraktion 100/160°C polymerisierte sehr schlecht. Wir untersuchten nun inwiefern eine Behandlung mit Schwefelsäure dies zu verbessern vermochte. Wenn die verzögernde Wirkung durch besonders reaktive Olefine (β- und γ-Olefine, cyclische Olefine, usw.) verursacht wird, so könnte eine selektive Extraktion mit Schwefelsäure diese Komponenten entfernen und die Polymerisierbarkeit des Destillates verbessern.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bei einigen orientierenden Versuchen ergab sich, dass nur eine sehr bestimmte Konzentration der Schwefelsäure verwendbar ist. Wenn man 70%-ige oder stärkere benutzt, lösen sich alle Olefine. Beträgt die Konzentration 60% oder weniger, so wird nur ein geringer Prozentsatz der Olefine extrahiert. Wir haben deshalb Schwefelsäure von 65% Konzentration benutzt.

Vor den Polymerisationsversuchen wurden das Spaltdestillat an sich und die Fraktion 100/160°C mit 10 Vol.-% 65%-iger H2SO4 extrahiert. Nach Abscheidung des Säureharzes wurden die Produkte wiederholt mit Sodaa-lösung gewaschen und destilliert. Die Eigenschaften der Ausgangsstoffe und der extrahierten Produkte sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1

Table with 4 columns: ganzes Spaltdest. V 1194, nach Extr., Fraktion 100/160°C von V 1194, nach Extr. Rows include Gew.% extrah., nD, Bremszahl (Mc Ilhiney), and Anflinpunkt.



Man würde erwarten, dass das spez. Gewicht zurückgehen würde, da die (schwereren)  $\beta$ -Olefine, usw. entfernt werden. Beim Gesamtspaltdestillat ist es jedoch gestiegen. Dies könnte auf eine relativ starke Aufnahme der leichtesten Olefine in die Schwefelsäure zurückgeführt werden. Der Brechungsindex hat jedoch normal zugenommen. Bromzahl und Anilinpunkt haben zugenommen, was eher auf eine Extraktion der höchstmolekularen Olefine hindeuten würde.

Die Daten der Polymerisationsversuche mit den extrahierten Produkten sind in Tabelle 2 mit denen der Ausgangsstoffe an sich zusammengestellt.

Tabelle 2.  
Polymerisationsversuche mit wohl oder nicht mit  $H_2SO_4$  extrahierten Spaltdestillaten.

Versuch Nr.	33, 34 und 59	72	73	75
Grundstoff	Spalt-destill. V 119% ganz	Spalt-destill. extrah.	V 119% Fraktion 100-160 °C	V 119% Fraktion 100-160 °C extrah.
<b>Polymerisation</b>				
Menge Grundstoff, g	1000	450	390	300
" $AlCl_3$ (Pernis), g	60	36	31	30
Gew. % $AlCl_3$	6	8	8	10
Reaktionstemperatur, °C	20	20	20	20
Reaktionszeit, St.	10 $\frac{1}{2}$	12	13	9
Endbromzahl	1,7	1,0	1,4	1,8
<b>Ausbeuten</b>				
Oberschicht auf Grundst.				75
Gew. %	83	80	77	
2. Konz. auf gelaugter				80
Oberschicht, Gew. %	76	77	77	
Idem auf Reaktions-				74
oberschicht, Gew. %	72	71	73	
Idem auf Grundstoff				60
Gew. %	63	62	60	
<b>Eigenschaften 2. Konz.</b>				
E 50	64	56	52	54
V <sub>1</sub> 100°F, cS.	1962	898	846	895
V <sub>1</sub> 210°F, "	56,3	53,6	47,0	50,3
V <sub>1</sub> i.	105	105	104	106
Flammpunkt, PM geschl. °C	259	264	270	263
Farbe Union	3+	3 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$
Conradson Carbon	0,41	0,24	0,08	0,04
Asche, Gew. %	0	0,01	0	0
d <sub>20</sub>	0,879	0,874	0,871	0,868

Zu dieser Tabelle ist folgendes zu bemerken:

- a. Für die Daten des Gesamtspaltdestillates vor der Extraktion wurde der Mittelwert der vergleichbaren Versuche Nr. 33, 34 und 59 genommen.
- b. Polymerisation: Beim extrahierten Gesamtspaltdestillat war mehr  $\text{AlCl}_3$  nötig und auch eine längere Reaktionsdauer. Bei der Fraktion 100-160 war nach der Extraktion mehr  $\text{AlCl}_3$  benötigt bei einer etwas kürzeren Reaktionsdauer. Die Polymerisation wird deshalb durch Schwefelsäureextraktion bestimmt nicht besser, eher schlechter.
- c. Ausbeuten: Die verschiedenen Zahlen der Ausbeuten zeigen nur kleine Differenzen vor und nach der Extraktion. Diese Differenzen sind bald positiv, bald negativ. Im grossen ganzen darf man wohl sagen, dass die Extraktion die Ausbeute der Polymerisation nicht beeinflusst. Man soll dabei jedoch wohl berücksichtigen, dass dies nur gilt für die auf die Menge Ausgangsstoff der Polymerisation berechneten Ausbeuten. Die Extraktion selbst vermindert die Ausbeute noch um 4 - 9% (siehe Tabelle 1). Bezogen auf das Spaltdestillat an sich oder auf die 100-160° Fraktion ist also die Gesamtausbeute nach der Extraktion bestimmt schlechter.
- d. Eigenschaften: Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, sind die Unterschiede in Eigenschaften vor und nach der Extraktion klein. Eine Ausnahme bildet nur der Conradson Carbon Rückstand, der durch die Extraktion bis auf die Hälfte reduziert wird. Von den anderen Eigenschaften fällt noch auf, dass das spez. Gewicht nach der Extraktion in beiden Fällen deutlich niedriger geworden ist. Dies kann ebenso wie die niedrige C.C.R.-Zahl einem weniger starken Verzweigungsgrad des Polymerisats nach der Raffinierung zuzuschreiben sein.

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Aus den oben erwähnten Versuchen lässt sich schliessen, dass durch Extraktion mit 65%-iger Schwefelsäure die Polymerisierbarkeit von Spaltdestillat V 1194 und von der Fraktion 100-160°C nicht verbessert wird. Die Ausbeute der Polymerisation selbst bleibt nach Extraktion dieselbe, aber die Extraktion gibt 4 - 9% Verlust. Der Conradson Carbon Rückstand des Polymerisates war nach der Extraktion bis zur Hälfte reduziert, die Dichte der erhaltenen Öle hatte etwas abgenommen. Die anderen Eigenschaften wiesen praktisch keine Veränderung auf.