

Abteilung 51.
Dr. Schnitzspahn/Lu.
26.8.1935.

A 298
Herren Dr. Hentrich,
Dr. Lainau,
Dr. Schnitzspahn.

97
Tätigkeitsbericht No. 8

Mai- Juli 1935,

Umsetzungen bei Gegenwart von Überchlorsäure.

2349

- A. Übersicht: Es wurden folgende Arbeiten ausgeführt:
- 1.) Darstellung von Iso-butylphenol,
 - 2.) " " Iso-dodecyl-p-chlorphenol,
 - 3.) " " Di -isobutyl-o-Kresol,
 - 4.) " " Di -isobutyl-p-chlorphenol,
 - 5.) Versuch zur doppelseitigen Umsetzung von Dekandiol mit p-Chlorphenol.
 - 6.) Darstellung von Dodecen.
 - 7.) Sulfierung von Dodecyl-o-kresol und Oktyl-o-kresol.
 - 8.) Versuche zur Herstellung von Zylohexyl- und Isooktylphenylpropylalkohol. (Patentbeispiel).
 - 9.) Untersuchung von Benzinen, Kondensationen zu Saptolen und Hydrierung zu Saptolen.
 - a.) von Crackbenzin A, Holland
 - b.) " " B, "
 - c.) " " Deurag
 - d.) " Crackgasöl " vom 1.6.1935.
 - e.) " " " "27.6.1935.
- B. In Arbeit: Hydrierung von Saptolen und Sulfierung von Saptolen.
Kondensation von Crack-gasöl mit Kresol.

Nachstehend beschriebene Versuche sind schon seit längerer Zeit in Arbeit, wurden aber wegen der vordringlichen Tranzhärtung erst kürzlich beendet.

Die Arbeiten verfolgen das früher gesteckte Ziel, verschiedene Alkylreste als Substituenten in verschiedene phenolische Verbindungen mittels Überchlorsäure einzuführen und dabei definierte Produkte herzustellen. Es wird also einerseits die Reaktion weiterhin an Schulbeispielen studiert, andererseits werden reine Präparate von bacteriocider Wirkung in weiteren Sinn hergestellt, deren spezifische Verwendbarkeit (als Mottenschutzmittel, germicid, antioxydant) durch besondere Untersuchung geprüft werden soll. Es sei in diesem Zusammenhang auf einen Artikel von Knoop, Übungen über Labiosan in der Münchner Medizinischen Wochenschrift Jahrgang 82 No.29 S.1162, hingewiesen.

Labiosan, als Salbe auf die Lippe aufgetragen, verhütet den Lippen-sonnen-(bzw. Gletscher-)brand und enthält als wirksames Prinzip "Phenol in fettiger Lösung".

Alkylierte Phenole könnten nun wegen ihrer zu erwartenden grösseren Fettlöslichkeit und milderen Wirkungsweise das Phenol übertreffen.

Isobutylphenol.

Zu dem Gemisch von 315 g Phenol (3,3 Mol) und 450 g Überchlorsäure (3,15 Mol) tropften unter Rühren bei 80-90° innerhalb 3 Stunden 222 g Isobutylalkohol (3,0 Mol). Dann wurde 3 Stunden bei 80-90° nachgerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden als alkalilösliche Anteile

397 g Substanz destilliert und neben 80 g Phenol und 10 g Gemisch 249 g Isobutylphenol in Form farbloser, fast geruchloser Kristalle von Sdp. 103-122/15 (55.5% d.Th.) erhalten.

Eine kleine Menge wurde aus Petroläther umkristallisiert. Es hatte dann den Schmelzpunkt 100° und siedete bei 117/12°.

Analyse gef.: 80,10% C; 9,55% H; OH-Z.: 381,6 M.G.: 161,5
 $C_4H_9C_6H_4$ OH ber. 80,00 9,34 373,5 150,0

Der Rückstand war braun, eüßflüssig und mengenmäßig unbedeutend.

Die alkaliunlöslichen Anteile betragen 113 g und wurden ebenfalls der Destillation unterworfen. Nachdem eine große Menge Isobutylalkohol abdestilliert war, wurden noch 60 g nicht völlig erstarrendes, unreines Isobutylphenol vom Sdp. 124/18 (13,3% d.Th.) erhalten.

Analyse gef.: 80,17% C; 9,90% H; OH-Z.: 322,6
ber.: wie oben.

Durch Rektifikation wurden daraus 24 g reines Isobutylphenol erhalten, welches durch Mischschmelzpunkt mit obigem Isobutylphenol identifiziert wurde und klar alkalilöslich war.

Etylphenol kann also beim Ausäthern aus alkalischer Lösung von Äther aufgenommen werden, eine an sich bekannte durch Hydrolyse zu erklärende Erscheinung.

In Wiederholungsfalle dürfte es ratsam sein, die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes oft genug mit genügend Natronlauge durchzuschütteln, da auf diesem Wege doch geringe alkali-unlösliche Verunreinigungen im Äther verbleiben, die infolge geringer Siedepunktsdifferenzen durch Destillation von dem Isobutylphenol nur mit Verlusten getrennt werden können.

Das erhaltene aus primärem Isobutylalkohol entstandene Produkt hat den Schmelzpunkt 100° , nahezu den in der Literatur mit 99° angegebenen des p-Tertiär-isobutylphenols, sodaß man vermuten kann, daß die Reaktion nur an dem para-C-Atom erfolgt ist und daß der primäre Isobutylalkohol $(\text{CH}_3)_2 \text{CH}-\text{CH}_2 \text{OH}$ - wahrscheinlich nach intermediärer Wasserabspaltung - mit dem tertiären Kohlenstoffatom unter Bildung von p-Tertiär-isobutylphenol $(\text{CH}_3)_3 \text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ reagiert hat.

Das reine Präparat besitzt wie bekannt ist und wie hier ebenfalls festgestellt wurde, Juchten-geruch und ist in der "Riechstoffindustrie" 1935 Heft 5 S.84 beschrieben.

Dodecyl-p-chlorphenol.

30 g 70%ige Überchlorsäure (0,3 Mol) wurden unter Rühren zu 642 g (5,0 Mol) p-Monochlor-phenol gegeben. Dann wurde das Gemisch auf 60°C erwärmt und bei $60-70^{\circ}\text{C}$ innerhalb $1\frac{1}{2}$ Std. 168 g n-Dodecen (1 Mol) unter guter Rührung zugetropft.

Danach wurde die Temperatur auf $90-95^{\circ}$ erhöht und 6 Stunden lang nachgerührt.

Die entstandene braune, homogene Flüssigkeit wurde mit Wasser gewaschen und der Destillation unterworfen. Es wurden erhalten:

512 g Chlorphenol, überschüssig angewandt, als rosa gefärbte Flüssigkeit vom Sdp. $107-112/12$.

5 g Zwischenfraktion vom Sdp. $75-155/2$.

230 g Dodecylchlorphenol, als schwach gelbe Flüssigkeit vom Sdp. $153-163-190/2$. (77,5% d.Th.)

Durch Rektifikation wurden daraus 200 g reines Produkt vom Sdp. $165\frac{1}{2}$ erhalten.

Analyse gef.: 72,66% C; 9,85% H; 11,6% Cl; OH.-Z.:186
 $C_{18}H_{29}ClO$ ber.:73,0 9,86 12,02 189,

35E Di-dodecylchlorphenol, als braune Flüssigkeit vom Sdp. $190-215-230\frac{1}{2}$ (7,53% d.Th.)

Durch Rektifikation wurden 26 g hellbraunes Öl vom un-scharfen Sdp. $200-228\frac{1}{2}$, aber stimmender Analyse erhalten.

Analyse gef.: 77,50% C; 11,40% H; 7,54% Cl; OH.-Z.:120,0
 $C_{30}H_{53}ClO$ ber.:77,35 11,35 7,44 113,7

Der gedehnte Siedepunkt ist wohl durch Anwesenheit von Isomeren bewirkt.

Der Rückstand war unbedeutend.

Di-1-butyl-o-kresol.

In dem Gemisch von 900 g 70%iger Überchlorsäure (6,3 Mol) und 324 g o-Kresol (3,0 Mol) wurden unter Rühren mit aufgesetztem Rückflußkühler bei $80-90^{\circ}C$ innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stunden 665 g 1-Butylalkohol (9,0 Mol) getropft. Die Lösung färbte sich violett und erwärmte sich schwach. Nach dem Zutropfen des Alkohols wurde 3 Stunden bei $80-90^{\circ}C$ nachgerührt, dann wurde die Temp. erhöht. Bei $130^{\circ}C$ trat plötzlich starkes Sieden auf. Nach kurzer Zeit war kein Sieden mehr festzustellen. Die Temperatur von $130^{\circ}C$ wurde $\frac{3}{2}$ Stunden unter Rühren beibehalten. Nach Beendigung des Versuches lag eine dunkelbraune Emulsion vor, welche mit Wasser gewaschen und dann der Destillation unterworfen wurde. Nach dreimaliger Destillation wurden erhalten:

No.	Menge g	Ausbeute ber. auf Diisobu- tyl o-kresol	Siedepunkt	Beschaffenheit	Hauptbestandteil	OH.-Zahl	M.-G. ber. aus OH.-Zahl	% C	% H	Löslichkeit in NaOH.
I	120		60-85/12	farbl., flüssig	Isobutylalkohol + o-Kresol					
II	23		90-112/12	schwach gelb "	o-Kresol					
III	103	15,6%	115-118-127/12	" " "	Isobutylalkohol	273,6	205	80,7	10,38	löslich
IV	166	25,2%	125-128-145/12	gelb "	Di-isobutylkresol	246,4	217	81,12	10,43	"
V	102	15,4%	155-166/12	" "	höher alkylierte Kresole	180,15	309	80,06	9,76	"
VI	59	8,9%	135-142-155/2	" "	dto.	138,25	405	82,63	11,45	teilweise
VII	55	8,3%	166-192/2	" "	dto.	113,7	495			"
VIII	12	1,8%	192-208/2	braun, zähflüssig	dto.	98,01	567	82,82	10,95	"
	R. ca. 10	ca. 1,5%		schwarz "	dto.					"

Es sind also neben Di-isobutyl-o-kresol höher siedende Verbindungen, die durch Destillation nicht zu trennen sind, entstanden, möglicherweise Tri- und Tetra-butylierte Kresole. Es ist auch möglich, dass sich der Isobutylalkohol zuerst polymerisiert hat und dann mit Kresol reagiert hat. Aus der Hydroxylzahl kann das Molekulargewicht berechnet werden (Spalte 8); es ist unwahrscheinlich, dass die Produkte neutrale Bestandteile etwa Kresyläther enthalten.

Die theoretischen Werte für Diisobutylkresol: 81,8% C; 10,90% H; OH.-Zahl 254,9 entsprechen der Fraktion IV.

Di-iso-butyl-parachlorphenol.

450 g 70%ige Überchlorsäure (3,15 Mol) wurden mit 256 g p-Chlorphenol (2 Mol) gemischt und dazu unter Rühren bei aufgesetztem Rückflußkühler bei 80-90°C innerhalb 1½ Std. 445 g 1-Butylalkohol (6,0 Mol) zugetropft. Die Lösung färbte sich violett und erwärmte sich. Nachdem der Iso-butylalkohol zugetropft war, wurde 3 Stunden bei 80-90° nachgerührt und dann die Temperatur auf 130°C erhöht. Bei 130° C tritt starkes Sieden auf. Nach kurzer Zeit war kein Sieden mehr festzustellen. Die Temperatur von 130°C wurde 3½ Stunden unter Rühren beibehalten. Nach dem Versuch sind zwei Schichten vorhanden, wovon die obere blau gefärbt ist. Durch Waschen mit Wasser wurde die obere Schicht, welche die gebildeten Produkte enthält von Überchlorsäure befreit getrocknet und dann destilliert.

Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

No.	Menge g	Ausbeute ber. auf Di-iso- butyl-p- chlorphenol	Siedegrenzen	Aussehen	Hauptbestandteil	OH.- Zahl
I	130		95-122/12	grün, flüssig	p-Chlorphenol	
II	5		112-121/14	farblos "	"	
III	32	6,7%	120-130/14	blaugrün, "	Isobutyl-p-Chlorphenol	272,3
IV	68	14,2%	130-134-141/12	grün "	Di-isobutyl-p-Chlorphenol	229,5
V	43	8%	141-151/13	" "	höher molekulare Produkte	203,9
VI	20	4,1%	151-166-172/12	" "	"	143,5
VII	43	9%	167-174/2	gelb "	"	108,0
VIII	39	8%	172-175-197/2	braun zähflüssig.	"	68,1
IX	15	3%	195-220/2	" "	"	49,7
X	15	3,1	225-235/2	" "	"	37,5
R	ca 15			schwarz, fest	"	

Die Fraktionen I-X und der Rückstand sind nur teilweise in verd. NaOH löslich.
 Der Reaktionsverlauf scheint analog dem des vorhergehenden Versuche.
 Fraktion IV scheint als Hauptbestandteil Di-isobutyl-p-Chlorphenol zu enthalten !

Hydroxylzahl gef.: 229,5 ber.: 233,0

Umsetzung von 1,10 -Dekandiol mit p-Chlorphenol.

115 g Dekandiol (0,66 Mol) wurden i.d.W. in 115 g p-Chlorphenol (0,9 Mol) gelöst und bei 130°C zum Gemisch von 95 g 70%iger HOIO_4 (0,66 Mol) und 733 g p-Chlorphenol (5,7 Mol) unter Rühren während 3 Stunden getropft. Die Lösung färbt sich braun. Nach dem Zutropfen des Dekandiol-p-Chlorphenol-gemisches wurde 3 Stunden bei 130°C nachgerührt. Nach Beendigung des Versuches hatten sich zwei Schichten gebildet, wovon die untere abgetrennt wurde; diese enthält die Überchlorsäure. Die obere Schicht wurde gewaschen und der Destillation unterworfen. Die Fraktionen waren:

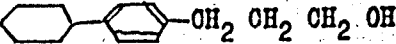
I. Vorlauf, wenig, Sdp. bis 106/20°.

II. unreines p- Chlorphenol, 887 g, 95-135/11

39 g mehr als p- Chlorphenol angewendet wurde.

III. der nicht destillierbare Rückstand; er war schwarz und asphaltartig, in allen Lösungsmitteln ausser Petroläther leicht löslich und nicht kristallisiert zu erhalten.

Es ist hier also durch Überchlorsäure keine Kondensation erreicht worden, sondern anscheinend nur das Dekandiol polymerisiert worden, während das p-Chlorphenol unverändert geblieben ist.

Zyklohexylphenylpropylalkohol  $\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$

Als Patentbeispiel sollte diese Verbindung hergestellt werden. Nachstehende Versuche berichten zusammenfassend von dem negativen Ergebnis und bringen einen Beitrag zu einer neuen Reaktionsweise der Überchlorsäure.

Zyklohexen siedet bei 84° ; die Anwendungsmöglichkeit höherer Temperatur ist daher bei gewöhnlichem Druck beschränkt. Zyklohexen reagiert andererseits, wie die Versuche von Bericht No. 6 gezeigt haben, am leichtesten von den zur Verfügung stehenden Olefinen, (schon bei 60° quantitativ) sodaß auch im Falle dieses Beispiels Kondensation bei 60° erwartet werden konnte.

Zur Verwendung gelangte reines Zyklohexen und reiner Phenylpropylalkohol, deren Reinheitsgrad durch Destillation der Verbindungen festgestellt wurde.

1. Versuch:

2 Mol Phenylpropylalkohol, 1 Mol Zyklohexen, 0,2 Mol Überchlorsäure wurden wie üblich zur Reaktion gebracht und 18 Stunden bei 60° gerührt.

Ergebnis:

neben wenig Zyklohexen wurde 90% des Phenylpropylalkohols wiedergewonnen. Als Reaktionsprodukt kann nur eine kleine Menge schwarzen, nicht destillierbaren Rückstandes betrachtet werden.

2. Versuch:

In der Annahme, daß die Reaktionstemperatur beim 1. Versuch zu niedrig war, wurde bei gleichem molaren Verhältnis

Okten an stelle von Zyklohexen angewendet und 0,4 Mol Überchlorsäure. Die Temperatur wurde bis auf 130° gesteigert. Bei dieser Temperatur siedet Okten und es konnte an dem lebhaften und unvermindert fortgesetzten Sieden des Reaktionsgemisches festgestellt werden, daß viel unverbrauchtes Okten vorhanden war. Es wurde nach und nach mehr Überchlorsäure zugegeben, bis etwa 2 Mol in Reaktionsgemisch waren und das Sieden bei 130° aufgehört hatte.

Nach Aufarbeiten wurden durch Destillation nur 30% des Überschusses von Phenylpropylalkohol gewonnen und in der Hauptsache neben einem kleinen Rückstand von $150/11-330/2$ siedende Bestandteile unscharfer Siedepunkte als schwach gefärbte Flüssigkeiten von geringer Hydroxylzahl gewonnen.

Dies sind also irgendwelche Produkte, die als Polymerisat oder Kondensat aus Okten und etwa der dreifach molaren Menge Phenylpropylalkohol entstanden sind.

3. und 4. Versuchs:

Zyklohexen und Phenylpropylalkohol wurden mit steigenden und wechselnden Mengenverhältnissen Überchlorsäure bei verschiedenen Temperaturen zur Reaktion gebracht. Es wurden neben wenig Rückstand und wenig höher siedenden Anteilen, der größte Teil des angewandten Phenylpropylalkohols wiedergewonnen und ausserdem etwas Zyklohexanol.

5. Versuchs Ergebnis:

Zyklohexen reagiert bei Gegenwart von 1. Mol Überchlorsäure allein bei $50-60^{\circ}$ schon bald vollständig unter Bildung von wenig Zyklohexanol (durch Sdp. u. OH-Zahl nachgewiesen),

hauptsächlich von höhersiedenden Verbindungen, geringer Hydroxylzahl und verschiedenen Siedepunkts und eines beträchtlichen Rückstandes.

6. Versuch: Ergebnis:

Phenylpropylalkohol reagiert mit sich selbst: bei Gegenwart von Überchlorsäure bei Wasserbadtemperatur unter Bildung höhersiedender verschiedener Produkte geringer Hydroxylzahl, offenbar wohl Di-phenyl-propyl-äther.

7., 8., 9. und 10. Versuch:

Da Phenol wie Erosol und nach Angaben in der Literatur arom. Kohlenwasserstoffe und Phenoläther mit Olefinen leicht reagieren, wurde angenommen, daß die aliphatische Hydroxylgruppe reaktionshindernd ist. Sie wurde daher in diesen Versuchen durch Veresterung mit Phosphorsäure blockiert. Phosphorsäure wurde gewählt, da diese selbst bei ähnlichen Beispielen, allerdings bei höherer Temperatur, kondensierende Wirkung besitzt und weil Phosphorsäureester leicht wieder zu spalten sind. Die Veresterung wurde sowohl nach Biehringer, B. 38 II 3977, durch längeres Kochen der ätherischen Lösung von Phenylpropylalkohol mit Phosphorpentoxyd, wie auch durch gelindes Erwärmen von Phenylpropylalkohol mit Phosphorpentoxyd oder mit Phosphorsäure bewerkstelligt.

Die Kondensationen mit Zyklohexen brachten jeweils nur wechselnde Mengen höhersiedende Bestandteile und Rückstand zu Tage.

Weitere Versuche wurden aufgegeben.

Es hat sich also gezeigt, daß Überchlorsäure auf Zylohexen bzw. Phenylpropylalkohol, teilweise unter Bildung von Zwischenprodukten wie Zylohexanol, polymerisierend bzw. verharzend wirkt.

Dodecen aus Dodecylalkohol mittels Zn Cl₂.

Nach der bekannten Vorschrift (Ber.No.5) wurden aus 982 g Dodecylalkohol, 543 g Dodecen (roh) Sdp. 90-140/12 (61,3% d.Th.) erhalten, deren Rektifikation 480 g reines Dodecen Sdp. 90-105/12, 54,2% d.Th., stimmender Analyse erhalten und an Herrn Dr. Reuß abgeliefert.

Als Nebenprodukt wurden 259 g Didodecyläther vom Sdp. 165-185/1 und stimmender Analyse als farblose Kristalle (27,6% d.Th.) erhalten.

Destillation von p - Chlor - m - kresol.

5 kg von Abteilung 46 wurden destilliert. Es siedete ohne Vorlauf und Rückstand konstant bei 122/12 und wurde an Herrn Dr. Reuß abgeliefert.

Sulfierung von Dodecyl-o-kresol.

Zu 10 g Monohydrat, (ber. 5 g) tropften unter Rühren b.g.T. innerhalb einer halben Stunde 14 g Dodecyl-o-kresol. Die Temperatur stieg bis auf 40°. Dann wurde 1/2 Stunde bei 50° nachgerührt, wobei klare Lösung stattfand.

Es wurde bei 20° mit verd. Natronlauge neutralisiert, der entstehende weiße Niederschlag (22 g) abgesaugt, mit Äther gewaschen, und aus Methylalkohol umkristallisiert. Das Na-salz ist klar wasserlöslich und schäumt gut.

Analyse gef.: 12,9% S,

ber.: 8,47% S.

Aus der Analyse errechnet sich ein Gehalt von 33% Natriumsulfat.

Die Sulfierung von Oktyl-o-kresol wurde unter denselben Bedingungen vollzogen und ergab ähnliche Verhältnisse.

Untersuchung von Benzinen, Kondensation zu Saptolen und Hydrierung zu Saptolen.

Olefin-haltige Benzin-fraktionen waren bezüglich ihrer Zusammensetzung und Eignung zur Herstellung von Sapta 531, 552, 551 und 561 zu untersuchen und zwar:

- 1.) Crack-benzin A, Holland, Gyroverfahren (in folgenden als Benzin A bezeichnet) 551,
- 2.) Crack-benzin B, Holland Gyroverfahren (in folgenden als Benzin B bezeichnet) 561,
- 3.) normales Crack-benzin, Deurag, Lieferung vom 5.6. (in folgenden als Crackbenzin bezeichnet) 531,
- 4.) Crack-gasöl 200/300°, Probe eingeg. am 16. (in folgenden als Crack-gasöl ca.1.6. bezeichnet) 532
- 5.) Crack-gasöl 200/300°, eingeg. am 27.6. (in folgenden als Crack-gasöl 27.6. bezeichnet) 532

Die Siedeanalyse wurde jeweils so durchgeführt, daß 300 g Benzin unter Verwendung einer 30 cm langen Kolonne und eines Dephlegmators zweimal fraktioniert destilliert wurden und die

cm³ des Destillates in Verbindung mit dem jeweiligen Siedepunkt gesüht wurden. Die Siedepunkte und cm des Destillates wurden graphisch aufgetragen. Der Siedebereich der einzelnen Fraktionen erstreckt sich je über das Intervall zwischen dem Siedepunkt eines normalen Olefins und dem seines nächsthöheren Homologen. Die Fraktionen sind auf Diagramm und Tabelle erkenntlich.

Von dem Gesamtgemisch wie von den Fraktionen wurde das Molekulargewicht und die Jodzahl bestimmt und daraus - Spalte 9 - der Prozentgehalt an Olefinen errechnet unter der stillschweigenden Annahme, daß nur Monoolefine vorhanden sind. Eine Methode zur Bestimmung der Diolefine muß noch ausprobiert werden. Vorerst wurden die Rhodanzahlen bestimmt, durch Auswertung der Rh.Z. erkennt man den Gehalt an ungesättigten Molekülen, prozentual ausgedrückt in Spalte 11. Danach läßt sich die Ausbeute berechnen. Da jedoch die so berechnete Ausbeute stets geringer ist als die tatsächlich erhaltene, muß die Rhodanzahl falsch sein, bzw. die Bedeutung der Rhodanzahl ist eine andere, die durch Analyse definierter Gemische ergründet und durch Vergleich mit anderen für die Analyse ausgearbeiteten Reaktionen erhärtet werden müßte.

Spalte 11 enthält den aus Rhodanzahl und Molekulargewicht errechneten Gehalt an Olefinen.

Spalte 12 enthält den Schwefelgehalt der einzelnen Fraktionen.

Zur Bestimmung der theoretischen Ausbeute ist bei den folgenden Versuchen der aus Jodzahl und Molekulargewicht errechnete Gehalt an Olefinen herangezogen worden.

Endgültig ist-sowohl analytisch wie überhaupt im Sinne der geplanten Versuche-der Verlauf und die reale Ausbeute bei der Kondensation der Olefinen mit o-Kresol und die seifentechnischen Eigenschaften der daraus aufgebauten Sapa.

Nachstehende Tabelle bringt die wichtigsten Daten der Benzine und der daraus entstehenden Saptenole.- Die Ausbeuten an Saptenol 532 sind unerklärlich niedrig; Versuche hierüber sind im Gang.

Übersicht zur Darstellung der Saptenole.

Bezeichnung	Daten des Benzins:				des Saptenols				
	Olefin- gehalt	Siedegrenzen	Bestandteile	Σ S	No.	Siedegrenzen	Ausbeute	M.-G.	Σ S
Holl. Benzol A	71,8%	57-216°	C ₆ -C ₁₂	1,32	551	110-160/1	67,5%	230	0,28
" " B	77,8%	83-225°	C ₆ -C ₁₂	0,13	561	142-205/12	76,5%	243	0,04
Deurag- Crack-Benzol	38,6%	27-204°	C ₅ -C ₁₂	0,98	531	109/13-155/2	70%	208	0,51
"	"	"	"	"	"	114/14-150/1	63,6%	206	0,55
"	"	"	"	"	"	110/12-155/2	61,4%	209	0,21
"	"	"	"	"	"	110 - 190/12	69%	201	0,83
"	"	"	"	"	"	110 - 190/12	72,4%	196	0,85
Crack-gasöl 1.6.	45,3%	68/16-235/12	C ₁₁ -C ₁₆	7,25	532	140 - 236/1	31,8%	260-300	3,72
" " 27.6.	49,2%	60-166/12	C ₁₂ -C ₁₆	5,55	532	120 - 235/1	32,9%	222-255	6,00
" " 27.6.	"	"	"	"	"	"	"	"	"
dest. über Natrium	40%	"	"	5,15	532	156/12-240/2	42,7%	217-279	"

Benzin A

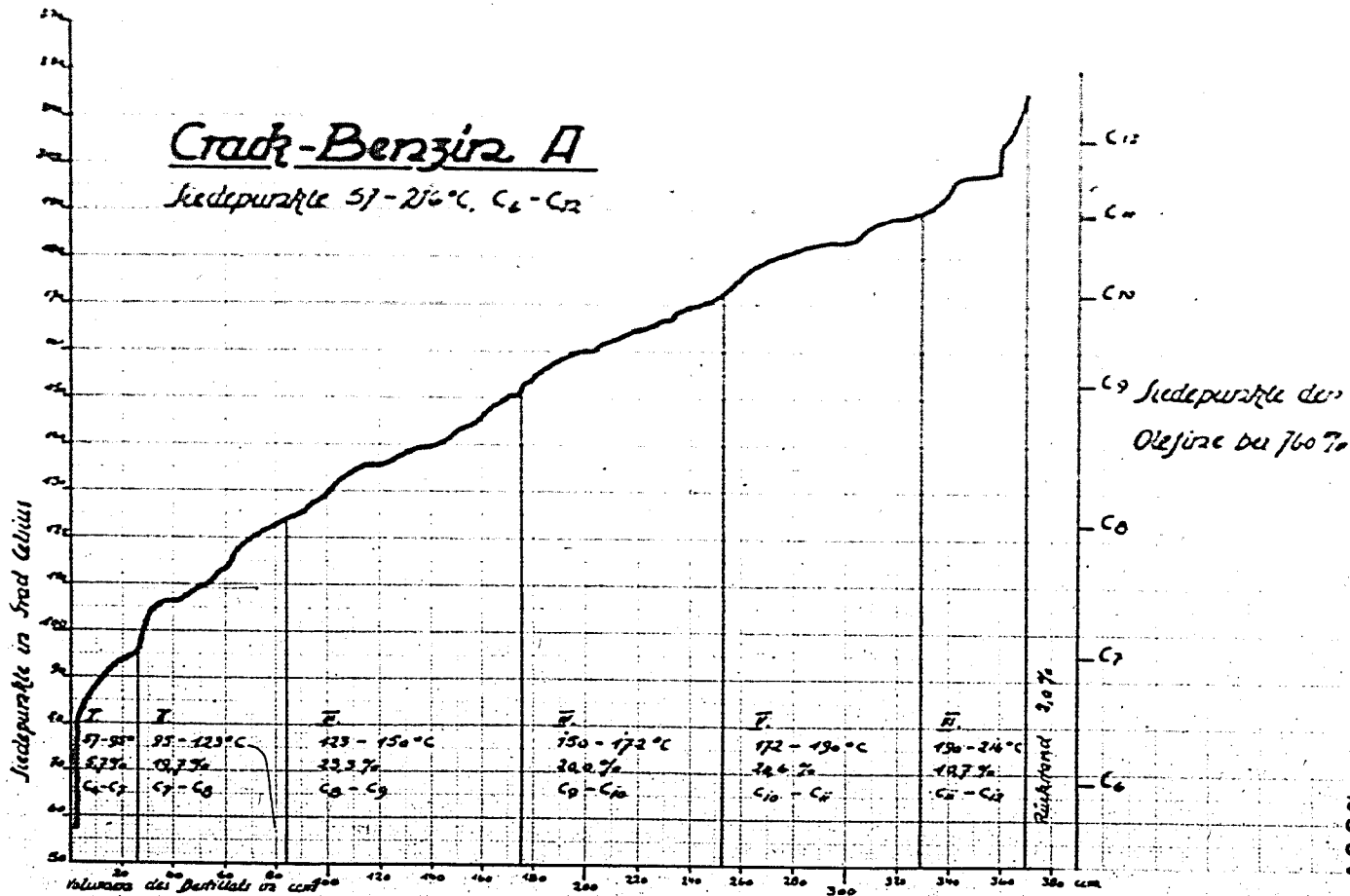
171 g Benzin enthalten 122,6 g Olefin gemäss M.-G. und J.Z.

Siedeverlauf siehe Diagramm.

1	2 Siedepunkt	3 Menge in g	4 Ausbeute in %	5 M.G.gof.	6 Kettenlänge gemäss Siedep.	7 M.G.gof.	8 J.Z.	9 ber. % an	10 Rh.Z.	11 ber. % an	12 % S.
Gesamt	57-216°	300	100	122,6	C ₆ -C ₁₂	C _{8,8}	148,2	71,8	61,24	29,5	1,32
I	57- 95°	17	5,7	98,05	C ₆ -C ₇	C ₇	162,4	62,8	72,76	28,0	0,61
II	95-123°	45	14,7	109,4	C ₇ -C ₈	C _{7,8}	168,6	72,7	67,69	29,2	0,88
III	123-150°	70	23,3	121,1	C ₈ -C ₉	C _{8,65}	162,1	77,4	56,30	26,8	0,97
IV	150-172°	60	20,0	135,3	C ₉ -C ₁₀	C _{9,68}	134,8	71,8	49,53	26,4	1,16
V	172-190°	62	20,6	154,1	C ₁₀ -C ₁₁	C _{10,6}	112,5	64,0	41,20	23,4	1,36
VI	190-216°	32	10,7	162,0	C ₄ - C ₁₂	C _{11,75}	94,30 88,81	58,4	39,28	25,0	2,5
R		6	2,0	333,8		C _{23,8}	161,95	21,2			5,24

Crack-Benzin A

Siedepunkte 57-216°C. C₆-C₁₂



2367

Kondensation von Benzin A:

1 300 g o-Kresol techn. (12 Mol),
72 g HClO_4 70%ig (0,5 Mol) und
485 g Benzin (3 Mol Olefin)

sollen geben

136 g Paraffin,
992 g Kresol (Überschuß) und } 1 128 g
657 g mono alkylkresol.

Ausführung wie üblich:

Benzin tropfte in $\frac{3}{4}$ Stunden bei 50° zu, 1 Stunde
bei 90° nachgerührt; keine Verluste. (gewogen).

Die Destillation ergab :

Menge	Bezeichnung	Ausbeute	Siedepunkt	Spf. M. G.	OH.-Zahl gefunden	OH-Zahl berechnet	η _D 20
I 67 g	Paraffin	49,2% d. Paraffins	95-150°				
II 133 g	Paraffin + Kresole		60-83/15				
III 883 g	Kresol + Paraffin		83-102/13				
I, II u. III 1128 g		<u>96,2% d. Paraffins</u> <u>+ überschüssigen Kresols.</u>					
IV 29 g	?	<u>2,5% "</u> 98,7	85/1-90/1	148,2	352,2	378,0	0,46
V 443 g	Saptenol A	67,5% ber. auf Alkykresol	110-160/1	230,2	243,1	243,8	0,28
VI 41 g		6,25 % "	160-190/1	358,5	209,3	156	0,85
VII 25g		3,8% "	195-229/3				
R 32 g		4,8% "					
	Summe der Umsetzungsprod.	82,45 % ber. auf mono-alkyl-kresol.					

Hydrierung von Saptenol A (Fraktion V)

Bei 200-220° und 40-50 Atm. Druck wurden in 4 Stunden 71 Atm. ber. 68,2 aufgenommen.

Analyse:

OH-Zahl gef.: 208,9 ber.: 247 daraus % OH. Verb.: 84,5

J-Zahl " 35,6 " 11,6 " % unges. " : 30,6 ber. auf Cyklohexen-derivat.

" " " " 238 " 13% " " Benzol " "

Die anscheinend völlig hydrierten Alkyl- oder Ar-alkyl- (früher siehe Bericht 6) phenole besitzen immer eine mehr oder weniger große Jodzahl und eine geringere Hydroxylzahl als berechnet. Dies kann daher kommen, daß bei der Hydrierung Wasser abgespalten wurde unter Errichtung einer schwer hydrierten Doppelbindung und Bildung eines Zylohexen-derivats. Darauf gründet sich die bei den Analysen-daten angeführte erste Berechnung

Es kann aber auch daher kommen, daß die Hydroxylgruppe pyro- oder hydrogenetrisch abgespalten ist

a) unter Bildung eines schwer hydrierbaren Benzolabkömmlings: dann würde durch das höhere Jod-Additionsvermögen des Benzolderivates gegenüber dem des angenommenen Zylohexen-derivates die Summe von % OH-Verb. und % unges. Verb. nach der ersten Berechnung größer als 100 sein.

b) unter Bildung eines Zylohexan-derivates: dann müßte die Jodzahl null sein bzw. die Summe von % OH-Verb. und % unges. Verb. kleiner als 100 sein.

Daneben kann natürlich auch die Hydrierung nicht vollständig sein.

Möglich, bzw. in Analogie zu in der Literatur bekannten Hydrierungen wahrscheinlich laufen alle Reaktionen nebeneinander her unter bevorzugter Bildung von Saptol.

Es wird also angenommen, daß die Hydrierung bei 200-220° zu 70-90% in gewünschten Sinn verläuft und zu 10-30% OH pyro- oder hydrogenetrisch unter Bildung eines Benzolabkömmlings abgespalten wird. Dieser scheint erst bei höherer Temperatur 270-280° bis zu einem gewissen Prozentsatz hydrierbar zu sein.

Es mußte danach also nach einem anderen Katalysator und nach anderen Hydrierbedingungen möglichst unter 200° gesucht werden.

Die Sulfierung von Saptol A zu Saptol 551 wurde von Herrn Dr. Schlegel in ätherischer Lösung mit Chlorsulfonsäure bei -10° bis -5° durchgeführt und führte zu einem gut schmelzenden Produkt. Der Prozentsatz an nicht sulfurierten Bestandteilen war relativ hoch.

Die nicht sulfurierten Bestandteile besitzen den Charakter aromatischer Kohlenwasserstoffe. Sie liegen wahrscheinlich als solche schon in dem Saptol vor; es ist also wohl anzunehmen, daß sie durch eine Nebenreaktion bei der Hydrierung entstanden sind und nicht durch eine Nebenreaktion bei der Sulfierung, die ja stets unter milderer Bedingungen erfolgt als die Hydrierung.

Benzin B.

2372

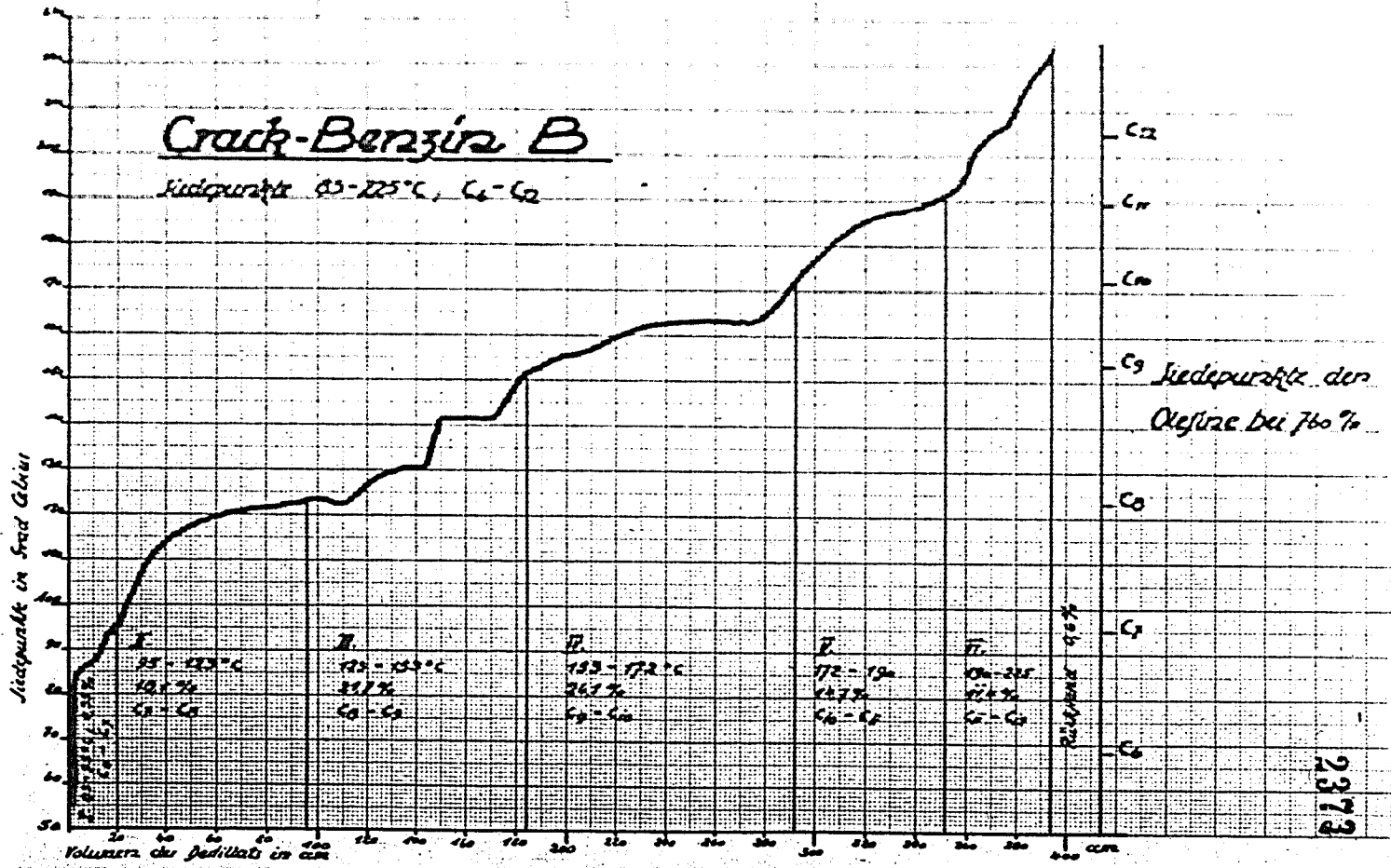
163 g Benzin enthalten 126,2 g Olefin gemäss M.-G. und J.Z.

Siedeverlauf siehe Kurve.

	Siedepunkt	Menge in g	Ausbeute in %	M.-G. gefunden	Kettenlänge gemäss		J.Z.	%Olefin berechnet	Rh.Z.	%Olefin berechnet	‰ \$
					Sdp.	M.-G.					
Gesamt	83-225	300	100	126,3	C ₆ -C ₁₂	C _{9,1}	158,4	77,8	47,33	23,4	0,13
I	83-95	13	4,35	98	C ₆ -C ₇	C ₇	220	82,4	55,5	21,4	0,27
II	95-123	54	18,1	110	C ₇ -C ₈	C _{7,85}	194,8	84,3	53,51	23,2	0,39
III	123-153	65	21,7	122,6	C ₈ -C ₉	C _{8,95}	160,3	77,6	52,90	25,5	0,39
IV	153-172	78	26,1	140,5	C ₉ -C ₁₀	C _{10,05}	123,4	68,4	34,48	19,0	0,22
V	172-190	44	14,7	151,2	C ₁₀ -C ₁₁	C _{10,8}	115,5	68,8	30,84	18,0	0,26
VI	190-225	34	11,4	166	C ₁₁ -C ₁₂	C _{11,85}	100,0	66,4	25	16,3	0,25
R		2	0,67	234,5		C _{16,7}	25,35	116	46,22	36,9	0,49

Crack-Benzin B

Siedepunkte 85-225°C, C₆-C₁₂



2373

Kondensation von Benzol B mit o-Kresol.

Versuchsordnung und Aufarbeitung wie bei A.

Angewandt:

1 300 g o-Kresol, techn. (12 Mol),
72 g HClO_4 , 70%ig, (0,5 Mol),
490 g Benzol (3 Mol) = 381 g Olefin

sollen geben:

109 g Paraffin,
974 g Kresol (Überschuß), } 1 083 g
707 g Mono-alkylkresol.

Ausführung wie bei A.

Fraktion	Menge in g	Bezeichnung	Ausbeute	Siedepunkt	M.-G. gef.	J.Z.	OH-Zahl gefunden	OH-Zahl berechnet	% _{ocS.}
I	80	Paraffin	73,3% d. Paraffins	95-175					
II	150	Paraffin+Kresol		75-85/12					
III	771	Kresol+Paraffin	92,5% P + K	85-100/12					
I, II+III	1001							
IV	70	Kresol+Paraffin	6,45% P+K 98,95% Nebenprod.	100-130/12					
V	541	Alkyl-Kresol	76,5%	142-205/12	243,25		235,0	230	0,04
VI	39	Di-alkyl-kresol + Di-kresol-alkyl		160-195/1	307,3		212,6	183	0,0
VII	48	"	12,3% ber. für mono	193-230/2			197,3		0,0
R	7	Summe der Umset- zungsprodukte	1% ber. für mono 89,8% Ausb.						

Hydrierung von Saptenol B (Fraktion V)

In kurzer Zeit wurden bei 120-150 Atm. Druck hauptsächlich bei 145-170° mehr als die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen.

Analyse: OH.-Zahl gef.: 199,4 ber. 225 % OH-Verb.: 89%
 J.Zahl " 14,0 " 110 % unges. " 12,7%

Deureg-Benzin.

2376

Siedeverlauf siehe Kurve.

D - 0,736 268g Benzol, enthalten 103,7g (1 Mol) Olefin ber. aus M.G. und J.Z.

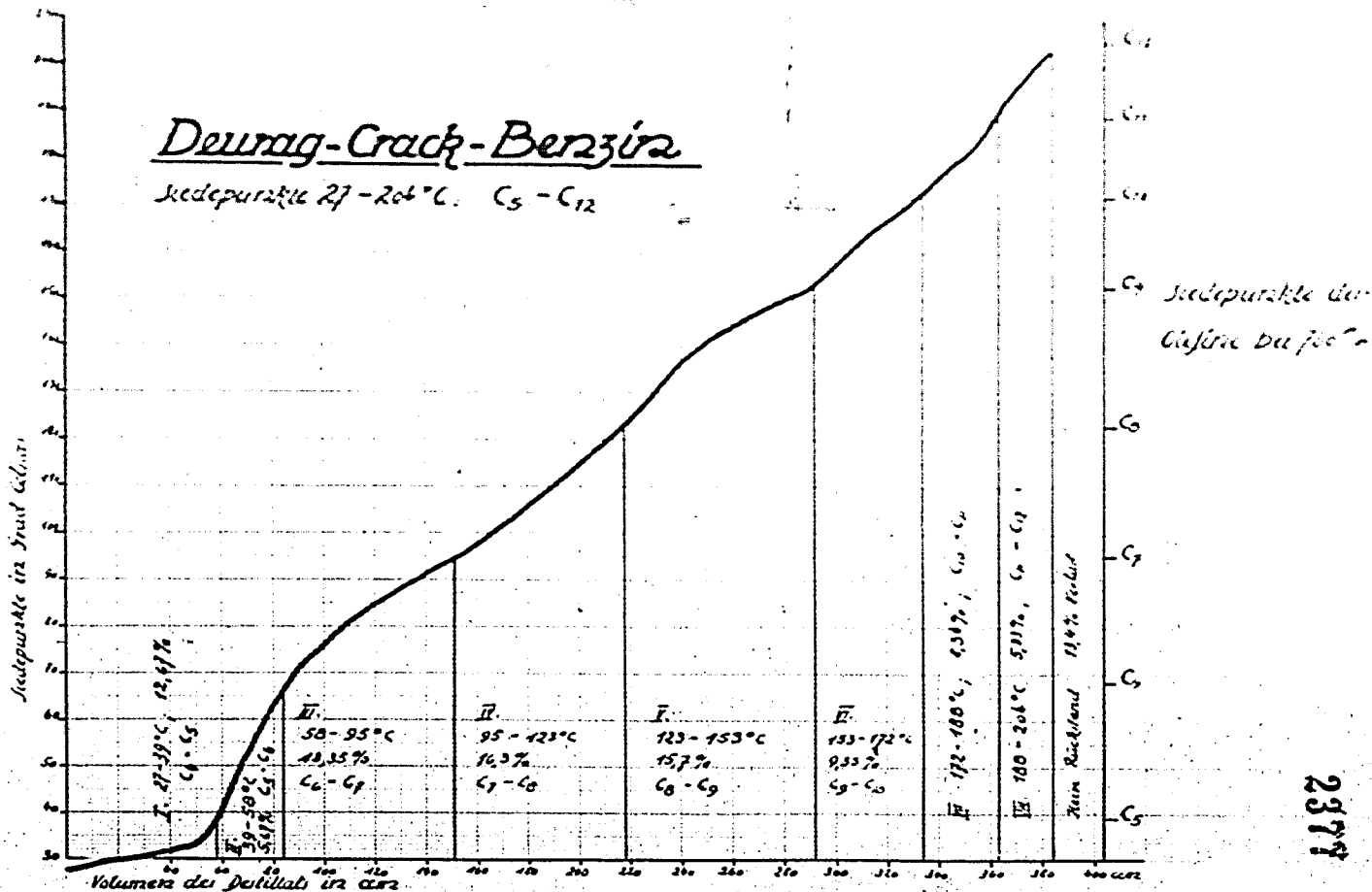
Fraktion	Siedepunkt	Menge in g	Ausbeute in %	M.-G. gefunden	Kettenlänge		J.Z.	% Olefin berechnet	Mh.Z.	% Olefin berechnet	% S
					Sdp.	M.-G.					
Gesamt	27-204	300 g		103,7	C ₄ -C ₁₂	C _{7,35}	94,29	38,6	44,35	18,1	0,98
I	27- 39	38 g	12,67	87,2	C ₄ -C ₅	C _{6,2}	136,15	45,6	79,7	27,4	0,15
II	39 - 58	17 g	5,67	103,4	C ₅ - C ₆	C _{7,4}	129,5	52,7	74,13	30,1	0,14
III	58- 95	40 g	13,35	133,9	C ₆ - C ₇	C _{9,5}	123,3	65,2	58,19	30,6	0,26
IV	95-123	49 g	16,3%	148,0	C ₇ - C ₈	C _{10,6}	105,75	61,8	50,35	29,3	0,51
V	123-153	47 g	15,7	173,8	C ₈ -C ₉	C _{12,4}	91,57	62,7	35,40	24,2	0,75
VI	153-172	28 g	9,33	192,7	C ₉ -C ₁₀	C _{13,7}	64,22	48,7	24,51	18,6	0,95
VII	172-188	25 g	8,34	204,7	C ₁₀ -C ₁₇	C _{14,6}	55,38	44,6	22,09	17,7	1,05
VIII R	188-204 —	16 g —	5,33 —	222,7	C ₁₁ -C ₁₂	C _{15,8}	54,32	47,4	19,10	16,6	1,77

Verlust bei der Destillation 13,4%

Versuch : Etwa 25 l wurden über 20 g Natrium destilliert. Das Benzin enthielt danach nur noch 0,87‰ Schwefel.

Deumag-Crack-Benzin

Siedepunkte 27-204°C. C₅-C₁₂



2374

1. Kondensation mit o-Kresol.

2 340 g Crackbenzin (M.-G.: 105; 38,6% Olefin) enthalten
904 g Olefin (8,73 Mol) tropften unter sehr gutem
Rühren bei aufgesetztem Rückflus Kühler in etwa 2 $\frac{3}{4}$ Stunden
bei 48-50-60° zu

4 320 g technischem o-Kresol (4,6 x 8,73 Mol), das
0,1% Wasser enthielt, und mit
300 g 70%iger Überchlorsäure (2 Mol) ^{4,5%} vermischt war.

Soll geben:

1 436 g Paraffin } 4813 g
3 377 g o-Kresol }
und 1 847 g Alkylkresol.

Die Apparatur war völlig dicht verschlossen, der Rührer
durch den Kühler eingeführt. Es war keinerlei Verdichtung
oder Rückfluß in den Kühler zu beobachten und es konnten auch
keine Benzol-verluste durch Geruch festgestellt werden. Nach
beendeter Zugabe wurde die Temperatur langsam gesteigert
(in einer Stunde etwa um 10°) und schließlich 1 $\frac{1}{2}$ Stunden
bei 90-100° gerührt. Es entwichen dabei durch den Kühler Gase,
die stark nach Mercaptan rochen.

Es wurde mit Wasser neutral gewaschen und ähne zu trock-
nen destilliert und folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion	Menge	Bezeichnung	Ausbeute	Siedegrenzen	Analyse			
I	818 g	Paraffin	57% des an- gew. Paraffins	40/760-80/ca.280				
II	2 363 g	{ 80% Kresol + 20% Paraffin		80/12 - 95/12				
III	943 g	{ 98% Kresol + 2% Paraffin		95- 100/12				
IV	178 g	{ 92% Kresol + 8% Paraffin		100/12				
V	377 g	{ ca 77% Kresol + 23% Paraffin		100-110/12				
VI	115 g	C ₃ -C ₅ xKresol	6,2% ber. als mono-Alkylkresol.	109-130/13	M.-G. gefunden 162,3	OH.Zahl gef. 353,7	OH.Zahl ber. 344	% ₀ S. 0,34
VII	1 185g	C ₇ - C ₈ "	64% "	130/12-155/2 C ₇ - C ₈	208,5	266,6	268	0,51
VIII	37 g	Dialkylkresol + alkyl-dikresol	6% (ber. als Mono- produkt	160/1 -175/1	247,5	247,5		0,52
IX	50 g	"		185/2- 215/1	383,1	263	146	3,81
R	26 g							
			Summe der Umsetzungs- produkte 76,2% ber. auf VII.					

Spalte 3 gibt an, woraus die Fraktion besteht. Der Gehalt an Kresol wie Paraffin der Fraktionen II bis V wurde durch Behandlung mit verd. NaOH ermittelt. Die Fraktionen von V an wurden 2 mal, zum 2. Mal über Kupfer destilliert. Das Benzin wurde bis auf J.Z. 4,22 von Olefinen befreit. Daraus, dass die Hydroxylzahlen von IX höher sind, als von VII wird angenommen, dass hier Alkyl-di-kresole vorliegen.

2. Kondensation mit o-Kresol

Mengenverhältnis wie bei der ersten Kondensation.

1 405 g Benzol (542 g Olofin) (5,25 Mol),

2 595 g techn. o-Kresol (4,57 x 5,25 Mol) und

174 g 70% ige HClO_4 (1,2 Mol)

sollen geben 1 109 g mono-Alkylkresol (mittleres M.-G.: 212)

863 g Paraffin, Überschuß an Kresol 2 028 g.

Versuchsordnung und Aufarbeitung wie bei der 1. Kondensation. Es wurde jedoch an den Kühler eine Eis-gekühlte Vorlage, ein absteigender Kühler, eine in Kältemischung gekühlte Vorlage und ein mit Bleiacetatlösung gefüllter Blasenähler angeschlossen.

Während des Versuchen (bei 60°) verdichtete sich kaum etwas in den Vorlagen und entwichen kaum gasförmige Produkte. Beim Nachrühren bei bis zu 100° sammelte sich in der Eis gekühlten Vorlage 23 g und in der in Kältemischung gekühlten Vorlage etwa 5 g Destillat, farblos, flüssig, sehr leicht flüchtig und sehr stark nach Merkaptan riechend. Es enthielt 2,7% Schwefel, war also durch wenig Merkaptan verunreinigtes niedrigsiedendes Benzol. Durch den Blasenähler gingen beim Nachrühren etwa 3-4 Blasen pro Minute und aus der Bleiacetatlösung schied sich Schwefelblei aus.

Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion	Menge	Bezeichnung	Siedepunkt					
				M.-G.	OH-Zahl	OH-Zahl ber.	‰ S	
I	612 g	Paraffin	80-170°					
II	885 g	Kresol + Paraffin	85-100/17					
III	114 g		100-114/14					
I,II+III	2 611 g		90,4% der Nebenprodukte					
IV	58 g	Saptenol	2,2% "	-131/16			0,28	
V	79 g		2,7% "	128-130/12	367,8			
VI	651 g		58,7% Saptenol	136/12-150/1	206,6	274,6	271	0,55
VII	26 g	"	2,35 "	180 - 230/2	262,7	226,1	214	0,97
R	18 g	"	1,6 "	schwarzäh				
IV,+VII+R	695 g	62,65 % Saptenol						

3. Kondensation mit o-Kresol.

Gefäß: 25 l Porcellantopf mit schadhaftem Emaillierührer.

Anordnung wie bei der zweiten K.

Tropftrichter ließ sich nicht in die Flüssigkeit einführen. Dies scheint aber bei durch grössere Menge bedingtem schnelleren Zutropfen des Benzins unbedingt nötig, denn beim schnellen Zutropfen und nur währenddessen entweichen Gasblasen durch den Blasenzähler in sehr schneller Folge.

9 710 g (ber. 9 300 ccm) : (D = 1,046) o-Kresol techn.
(30 x 3 Mol)

501 g (ber. 324 ccm) : (D = 1,54) 60%ige H ClO₄
(30 x 0,1 Mol)

8 050 g (ber. 10 950ccm) : (D = 0,735) Benzin
(30 x 1 Mol)

enthaltend 3 150 g Olefin,

sollen geben:

4 900 g Paraffin

6 496 g o-Kresol (Überschuß) } 11 396 kg

und 6 364 g mono-Alkylkresol

Während des Versuches verdichteten sich in den Vorlägen 150 g leicht siedendes, nicht nach Merkaptan riechendes Benzin.

Aufarbeitung wie üblich, es wurden 19,4 l noch wasserhaltige Produkte erhalten, und der Destillation unterworfen wie folgt.

Fraktion	Menge	Bezeichnung	Siedepunkte	H.-G.	OH-Zahl	OH-Zahl berechnet	$\frac{H}{O} \cdot S$
I	4 955 g	Paraffin 101% des Paraffin Geruch nach NSH	30-180°				
II	6 548 g	Paraffin-Kresol	95-214°				
III	965 g	Paraffin + Kresol	214/760 -104/13				
I, II+III	12 468 g	109,2% P+K.					
IV	303 g	2,6% P+K	110 - 130/12	152,77	337,6	367	0,30
V	3 740 g	mono-Alkylkresol 58,8% d.Th.	130/12-155/2	209,42	257,3	268	0,21
R	760 g	schw.Syrup					
V+R	3 900 g	61,2% (ber. mono) Umsetzungsprodukt.					

Bei diesem Versuch ist die Ausbeute am niedrigsten. Es sind während der Reaktion besonders viel gasförmige Produkte entwichen. Der Schwefelgehalt des Saptenola ist am niedrigsten. Es ist kein oder kaum Dialkylkresol oder Alkyldikresol entstanden.

4. Kondensation :

wie dritte, nur Tropftrichter eintauchend, 9,72 kg o-Kresol (5,4 kg wiedergewonnenes) und schließlich 1 Stunde bei 110°.- Paraffin und Kresolüberschuss ber.: 11,416 kg

2384

Fraktion	Menge	Bezeichnung	Siedepunkt	M.-G.	OH-Zahl gefunden	OH-Zahl berechnet	% S.
I	155 g 1,9% des Benzins	beim Nachrühren,	leicht flüchtig,	Geruch nach Mercaptan, entfärbt K Mn O ₄ .			
II	5 068 g	Paraffin	(40-) 80-185°				0,78%
III	6 227 g		185-208/60 ^{-95/12}				
	11 440 g	Paraffin + Kresol 10 % d.Th.					
IV	963 g	Kresol+Paraffin 8,4% d.Th.	95-110/12				
V	4 605 g	mono-Alkyl- kresol 72,4% d.Th.	110 -190/12	195,9	273,9	286	0,85 %
VI	409 g	di-alkylkresol 6,5% ber.auf mono-alkylkresol	150-210 ⁹ / ₁	286,1	207,3	196	0,65%
R	48 g	0,75% ber.auf Monoalkylkresol Summe der Umset- zungsprodukte 79,65 %					

5. Kondensation (Großversuch).

Angewandt:

194,5 kg o-Kresol, techn.	1 800 Mol,
10 kg Überchlorsäure 60%ig,	60 Mol, 2, 1/2
160,8 kg Benzol mit 38,6% Olfen	
= 62 kg Olofen (M.-p. 103,7),	600 Mol

soll geben:

98,6 kg Paraffin,
129,7 kg o-Kresol,
127,0 kg Saponol.

Das Reaktionsgefäß war ein mit Dampf und Mischwasser beheizbarer, evakuierbarer Kupferkessel von 500 l Inhalt, mit Rückflußkühler und Rührer. An dem Rückflußkühler schließen sich absteigender Kühler, 2 Vorlagen und Vakuumanschluß an. Während der Kondensation wurde die Verbindung mit der Atmosphäre durch beide Kühler, eine Vorlage, eine neue mit Eis-Kochsalzkülmischung gekühlte Vorlage und ein ausserhalb des Hauses endendes Rohr hergestellt. Ein Tropftrichter ragt bis fast auf den Boden des Gefäßes.

Kresol und Überchlorsäure wurde eingefüllt, dann das Benzol in 1/4 Std. bei 60-70° zulaufen lassen. Dabei erwärmte sich das Reaktionsgemisch ohne äussere Wärmezufuhr schwach, aber deutlich. Es wurde in 3 Stunden auf 115° erwärmt und 1 Stunde bei 115° gerührt. Dabei entwichen am Ende sichtbar Benzol-dämpfe. In der letzten mit Külmischung gekühlten Vorlage verdichteten sich I. in der ersten mit Wasser gekühlten Vorlage II. Nachdem sich durch Aufarbeiten eine:

Probe gezeigt hatte, daß der Versuch beendet war, wurde mit Wasser- und Sodalösung gewaschen und ohne zu trocknen destilliert. Die Apparatur weist einige Mängel auf

1.) Der Rückflußkühler ist zu schwach; bei der Reaktion destilliert zu viel ab. Das Destillat enthält aber nur 1,07% Olofin J.Z. : 3,5; M.-G.: 76.

2.) Die Heizung ist zu schwach für die Destillation: man kann nur bis etwa 140° heizen, muß also die Destillation bei gew. Druck bei 140° abbrechen und dann im Vakuum destillieren. Die sich im Vakuum ergebende Siedetemperatur ist nun so niedrig, daß die Kühler nicht hinreichen, das Destillat daher nicht völlig kondensiert wird, sondern mehr oder weniger Benzin in die Pumpe abgesaugt wird.

Die Fraktionen sind folgende:

Fraktion	Menge	Siedegrenzen	M.-G.:	J.Z.:	OH.Z.:	S.Z.:	S.	Zusammensetzung.
I	2,53 kg	10-30°	ca. 60	40,35	-	-	-	1,1% des Rückstandes In Ealtemischung kondensiert, merkaptanhaltig.
II	22,03 kg	bis 40°	76	3,5	-	-	-	niedrigsiedendes Paraffin mit 1% Olefin.
III	93,7 kg	40/760-80/12	123	8,0	-	-	-	Paraffin mit 3,9% Olefin. Analysenprobe mit NaOH behandelt
IV	106,3 kg	80±110/12	-	-	-	-	-	hauptsächlich o-Kresol.
V über Küper	87,5 kg	110±190/12	200,9		283,8 ber. 279		0,83 %	Saptenol 531 (69% d.Th.)
Der Rückstand ist schwarz, zähflüssig und enthält 6,28% S. Er beträgt etwa 8 kg (7-8% ber. auf Saptenol). Durch Destillation wird er zerlegt in								
VI		170-235/2	253,90		249 ber. 221		2,46 %	45,5% des Rückstandes.

Der nunmehr verbleibende Rückstand VII ist fest, schwarz und acetonlöslich: S.Z. 14,1 OH.Z: 266,4.

Die Hydroxylzahl ^{des Rückstandes} entspricht einem Molekulargewicht von 200. Da das Molekulargewicht des undestillierbaren Rückstandes aber fraglos höher ist, kann angenommen werden, daß mehrere OH-Gruppen, also mehrere Kresolgruppen in einem Molekül vorhanden sind und Verbindungen vorliegen, die aus Polyonen entstanden gedacht werden können.

Die Anwesenheit der Hydroxylgruppe läßt jedenfalls Verwendbarkeit des Rückstandes innerhalb des nicht destillierten Gesamtgemisches vermuten.

Fraktion VI scheint zum Teil aus Alkyl-dikresol zu bestehen, da die Hydroxylzahl höher ist als die Berechnung aus dem Molekulargewicht ergibt.

Entschwefelung und Hydrierung von Saptenol 531.

Saptenol 531 aus verschiedenen Ansätzen hat verschiedenen Schwefelgehalt: 0,21% ; 0,51% ; 0,55% ; 0,83% und 0,85%. Das Produkt mit 0,21% nahm bei der Hydrierung unter den üblichen Bedingungen etwa 50% der berechneten Menge Wasserstoff auf; dann erlahmte der Katalysator. Zur Erklärung des verschiedenen Schwefelgehaltes mag folgende Erscheinung als Indiciun herangezogen werden: Die sich während der Kondensation verflüchtigenden, niedrigst siedenden (K.P. 20-30°, 1,7 bis 1,9 ρ des Benzins) Anteile haben hohen, nach Geruchsbeurteilung verschieden hohen Schwefelgehalt. - Möglicherweise ist es von Vorteil, die Reaktionstemperatur längere Zeit

so niedrig wie möglich zu halten.

Die Hydrierung und besonders die Leichtigkeit der Hydrierung und damit die Ausschaltung von Nebenreaktionen bei der Hydrierung ist abhängig von dem Schwefelgehalt. Die Frage der Entschwefelung ist also besonders für unsere Zwecke mit der Frage der Hydrierbarmachung identisch und der Erfolg der Entschwefelung kann nicht nur in dem Sinken des Schwefelgehaltes sondern auch in der Hydrierfähigkeit des Produkts gesehen werden. Entschwefelung und Hydrierbarmachung findet wie bekannt statt bei fehlgegangenen Hydrierversuchen, also bei Behandlung mit feinvorteiltem Nickel bei höheren Temperaturen unter Wasserstoffdruck. Der Schwefelgehalt sank beispielsweise von 0,51 auf 0,27, von 0,55 auf 0,02, von 0,85 auf 0,23, ohne daß Wasserstoff aufgenommen wurde. Die Produkte konnten alsdann hydriert werden. Diese Beobachtungen dienten als Motto für die mit folgenden zusammengefassten Entschwefelungsversuche.

Die Ergebnisse sind wegen der stark widerspruchsvollen Analysenwerte nicht ganz durchsichtig.

Destillation von Saptenol durch eine Kolonne, die mit, durch Natriumplumbitlösung getränkte, poröse Tonstücke angefüllt war (ausgeführt von Herrn Dr. Schlegel) und durch eine Kolonne die mit, durch Kupferchlorid-lösung getränkte, poröse Tonstücke angefüllt war, hatten insofern einen Erfolg, als die Destillate Wasserstoff bis zu etwa 50%, aber nicht völlig aufnahmen.

Längere Behandlung von Saptenol unter Rühren bei 70-80° bei Gegenwart

- 1) von basischen Bleiecarbonat oder einer wässrigen

Aufschlammung derselben. (Ausgeführt von Herrn Dr. Schlegel)

2.) von Silikagel oder Tierkohle,

3.) von mit Kupferchlorid-Lösung getränktem Tonsil, Silikagel oder Tierkohle hatten anscheinend - wie die teilweise versuchte Hydrierung und der Schwefelgehalt zeigte - keinen Erfolg.

Entschwefelung bis zur Hydrierfähigkeit gelingt, wenn man Saptenol mit Nickelformiat (5-1% Nickel auf Saptenol berechnet) einige Stunden auf 230-250° bis zur völligen Zersetzung des Nickelformiats erhitzt. So behandeltes Saptenol 531 hat zwar noch einen geringen Schwefelgehalt, nimmt aber sowohl bei 150- wie bei 50 Atm die berechnete Menge Wasserstoff auf.

Nachdem dadurch das vordringliche Ziel, die Möglichkeit der Hydrierung von Saptenol 531, erreicht war, wurden weitere Versuche in dieser Richtung vorerst zurückgestellt. Wie die Entschwefelung auf rationelleren Wege durchgeführt werden könnte, etwa durch Schütteln des Benzins mit Doktorlösung (schwefelhaltiger Natrium-plumbitlösung) oder mit schwefelhaltiger Natronlauge oder durch geeignete Behandlung des Rohöls vor oder während der Crackung oder ob es rationeller ist, die schwefelhaltigen Produkte mit giftigen Katalysatoren zu hydrieren, müßten Versuche zeigen. Destillation über Natrium, durch die Naphtalin entschwefelt werden kann, hat bei Benzinen nur ganz geringe oder keine Wirkung. Es ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß der Schwefel in Thioätherbindung vorliegt.

Saptol 531 ist, wie auch Saptol 551 und 561, vom Katalysator abfiltriert schwach opak, von grün-gelber Fluoreszenz. (Gelöstes Ni.) Durch Destillation werden die Produkte klar und wasserhell.

Sulfierung von Saptol 531.

Saptol 531 wurde in ätherischer Lösung mit Chlorsulfonsäure bei -10° bis $+10^{\circ}$ sulfiert. Die nicht sulfierten Bestandteile betragen 20% und siedeten hauptsächlich zwischen 117 und 200° bei 15 mm. Die qualitative Untersuchung deutet auf aromatische, hydroxylfreie Verbindungen. Die wässrige Lösung von Saptol 531 wurde zerstäubt und ergab ein leichtes, klar wasserlösliches, gut schäumendes, hygroskopisches Pulver. Nach dem Waschen mit Saptol fühlt sich die Haut kurze Zeit klebrig an und nach einigen Stunden wie gegerbt.

Crack-gasöl: ca. 1.6.
387 g Benzin enthalten 175g Olefin ber. aus N.-G. und Jodzahl

	Siedepunkt	Menge in g	Ausbeute in %	N.-G. gefunden	Kettenlänge gemäss		J.Z.	%Olefin berechnet	Rh.Zahl	%Olefin berechnet	%S
					Sdp.	N.-G.					
Gesamt	68/16-235/12	300	100	175,1	C ₁₁ -C ₁₆	C _{12,5}	65,66	45,3	28,58	19,7	7,25
I	68- 99/16	44	14,8	156,4	C ₁₁ - C ₁₂	C _{11,2}	54,63	33,7	22,79	14,1	2,55
II	99/16-114/17	85	28,6	167,4	C ₁₂ -C ₁₃	C _{11,9}	56,98	36,1	23,67	15,6	3,41
III	114-129/17	81	27,2	171,8	C ₁₃ -C ₁₄	C _{12,4}	58,84	40,4	23,36	16,1	7,50
IV	129-143/17	38	13	182,10	C ₁₄ -C ₁₅	C _{13,2}	49,52	35,6	25,62	18,3	9,90
V	143-153/17	18	6,05	196,8	C ₁₅ -C ₁₆	C ₁₄	75,78	58,7	40,31	31,0	11,74
VI	173- 195/12	6	2,08	243,9	C ₁₆ - C ₁₈	C _{17,4}	100,22	96,1	82,65	79,2	13,23
VII	208-235/12	3	1,01	280,9	C ₁₈ -E ₂₀	C ₂₀	115-94	128,5	87,22	96,7	14,13
R		4 g	1,34	500,1		C ₇₀	121,3	239,0	120,85	126,3	16,27

Dieses Benzin zeichnet sich durch einen hohen Schwefelgehalt aus, welcher besonders bei der Hydrierung des Saptenols stört. Der Schwefelgehalt lässt sich wie bei der zweiten Tabelle Seite 47 gezeigt wird durch Destillation über Natrium verringern aber nicht völlig entfernen.

Angebe: ~~Hoher S.Gehalt, vor der Verarbeitung zu entschwefeln.~~

Kondensation von Crack-gasöl ca. 1.6.

Ausführung wie bei A.

650 g o-Kresol , techn., (6 Mol),

43 g H_2O_2 , 70%ig, (0,3 Mol) und

581 g Benzin,

sollen geben:

318 g Paraffin

400 g o-Kresol (Überschuß)

425 g Alkylkresol.

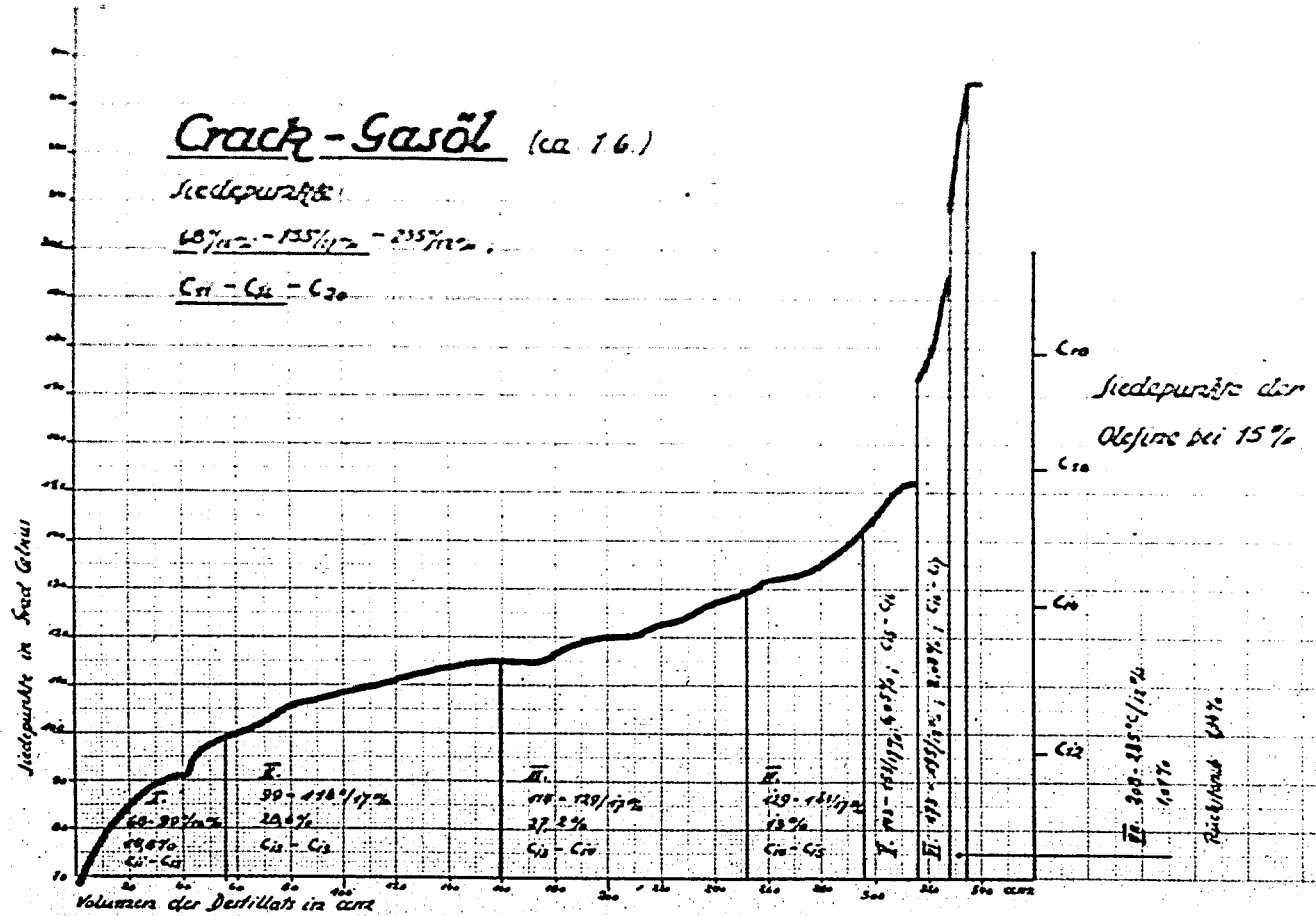
806 g

Crack-Gasöl (ca. 1.6.)

Siedepunkte:

$$68\% = -135/17 = -235\%.$$

C₁₁ - C₁₂ - C₂₀



Siedepunkte der
Olefine bei 15%

Fraktion	Menge	Bezeichnung		Siedepunkt	M.-G. gefunden	OH-Zahl gefunden	OH-Zahl berechnet	°/cc S
I	0			- 100°				
II	150 g	Kresol		75-76/10				
III	607 g	Kresol+Paraffin		76-103/10				
IV	195 g	Paraffin						
I, II, III+IV	952 g		118% K+P.	108-160/10		76,7		3,93
V	113 g	Alkylkresol	26,6%	140-205/1	258,15	177,5	217	3,72
VI	22 g	Dialkylkresol	5,17%	200-236/1	299,8	200	182	16,63(?)
R	29 g		6,8%					
V, VI+R	164 g		38,57% Umsetzungs- produkt ber. auf Monoprod.					

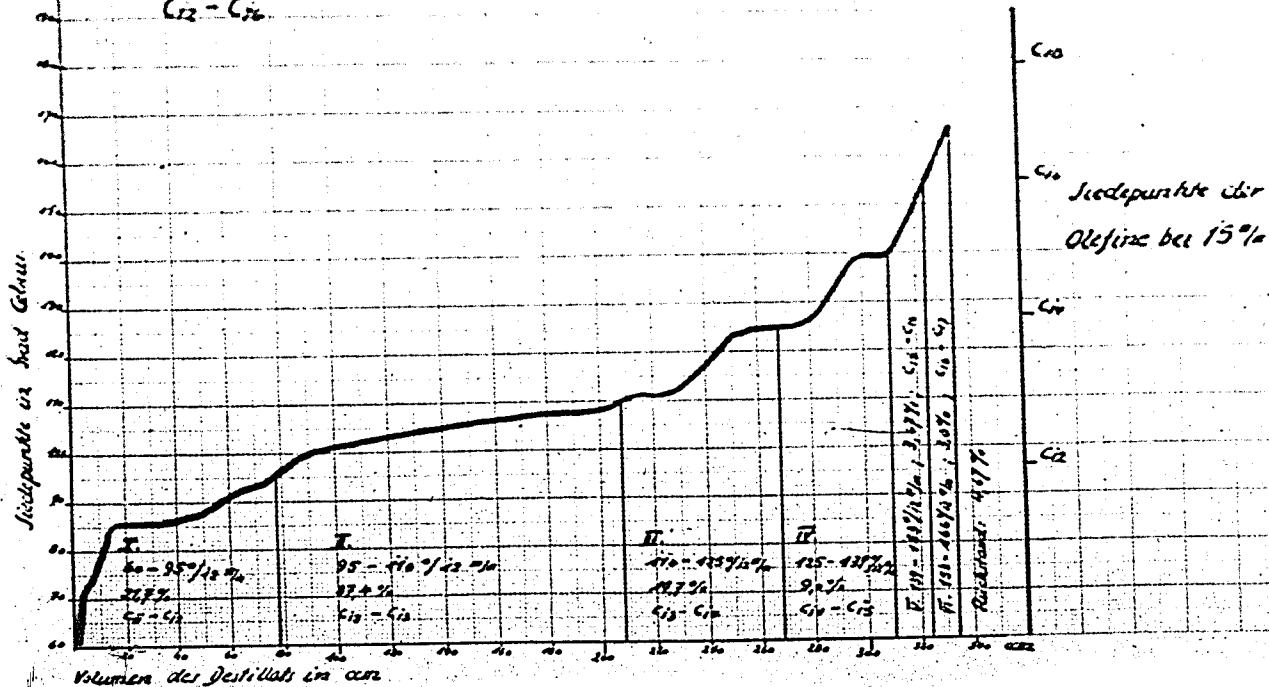
Crack-Gasöl 27.6.1955, 367 g enthalten 181 g Olefin ber. aus M.-G. und J.Z.

Fraktion	Siedepunkt	Menge in g	Ausbeute in %	Kettenlänge		J.-Z.	%Olefin	Rh.Z.	%Olefin berechnet	%w.S.	
				M.-G. Gefunden	Kettenlänge von M.G. Sdp.						
Gesamt	60-166/12			181	C ₁₁ -C ₁₆	C _{12,9}	69,2	49,2	25,66	18,20	6,55
I	60- 95/12	65	21,7%	151,0	C ₁₁ -C ₁₂	C _{10,8}	50,42	30,0	20,42	12,2	2,72
II	95-110/ 12	112	37,4	163,6	C ₁₂ -C ₁₃	C _{11,6}	51,27	33,1	18,66	12,0	3,20
III	110-125/12	59	19,17	172,4	C ₁₃ -C ₁₄	C _{12,3}	52,75	35,8	21,33	14,4	3,20
IV	125-139/12	27	9,0	183,15	C ₁₄ -C ₁₅	C _{13,1}	60,15	43,3	46,64	32,3	6,52
V	139-153/12	11	3,67	195,84	C ₁₅ -C ₁₆	C _{13,9}	90,62	70,0	39,75	30,7	
VI	154-166/12	10	3	214,47	C ₁₆ -C ₁₇	C _{15,3}	94,05	79,3	55,98	47,2	8,51
R		14	4,67	324,24		C ₂₃	96,80	123,5	63,54	81,0	10,53
B) über Na de- stilliert	65-175/12	1200	94%				53,9	38,4			3,54

Crack-Gasöl 27.6.

Siedepunkte 60-166°/12%

C₁₂-C₂₆



2397

Kondensation von Crackgasöl 27.6.

650 g Kresol, techn. (6 Mol) (ber. 172 g),

72 g HClO_4 , 70%ig (0,5 Mol),

581 g Benzol (1,585 Mol)

= 287 g Olefin

soll geben:

295 g Paraffin

478 g Kresol

459 g Mono-alkylkresol

} 773 g

Bei 70° in $1\frac{1}{2}$ Std. zutropfen lassen. In 1 Std. Temperatur auf 110° erhöht. 1 Std. bei 110° keine Verluste.

Fraktion	Menge	Bezeichnung	Siedegrenzen	M.-G.	J.Z.	%olefin	OH.Z.	O.H.Z. ber.	N.S
I	623 g	Kresol, 130,5% d.Th.	79-95/12						
II	270 g	Paraffin 91,5% d.Th.	95-165/12						
III	30 g	mono-alkylkresol 6,5% d.Th.	120-155/1	222,8			126,5	251	3,73
IV	122 g	di-alkylkresol 26,6% ber.auf mono-alkylkresol	155-235/1	255,7			188,0	219	6,00
R	37 g		schw.fest						

Die Hydroxylzahl von III ist auffallend niedrig. III enthält daher wohl noch Paraffin. Unerklärlich ist das niedrige Molekulargewicht, das gemäss Siedepunkt und angewandtem Benzin etwa 290 sein müsste.

Zweite Kondensation von Crack-gasöl 27.6. mit über Natrium destilliertem Crackgasöl mit nur 40% Olefin.

Angewandt: 944 g Benzin = 378 g Olefin (2,26 Mol)
648 g Kresol (6 Mol)
67 g Überchlorsäure 60%ig (0,4 Mol)

wie üblich angesetzt, jedoch zum Schluss 1 Std. bei 130° gerührt. Die Destillation ergab :

I.	82-94/14	418 g Kresol + wenig Paraffin,				
II a	94-162/13	255 g Kresol Sdp. 92/12 durch NaOH abgetrennt.				
II b	"	558 g Paraffin M.-G. : 178,3 J.Z.: 19,7				
III	156-190/12	44 g Saptanol 7,1% d.Th. M.-G. 217	OH.Z. 92	OH.Z.ber.	256	
IV	156/2-240/2	222 g " 35,6" "	" 279	" 166 "	200	
V	235-310/1	30 g " 4,8" "	" 506	" 197 "	109	
R	fest	ca.20 g " 3,2" "				

Die Ausbeute ist etwas höher als bei den vorhergehenden Versuchen, wobei aber zu berücksichtigen ist, dass ein geringerer^oOlefingehalt der Berechnung zu Grunde lag. Die Hydroxylzahl von III ist wesentlich kleiner als aus dem gefundenen Molekulargewicht berechnet, was auf die Anwesenheit von Paraffinen zurückgeführt werden kann. Die Hydroxylzahl V ist dagegen wesentlich höher als berechnet, was darauf schliessen lässt, dass diese Fraktion hauptsächlich aus Dioxy-diaryl-alkanen besteht.

Weitere Versuche sind im Gang.

Schmitz

REEL NO 281-J

End of Item

No 97