

REEL No 281-J

Start of Item

No

100

Tätigkeitsbericht No. 12

Mai - Juni 1936.

A. U e b e r s i c h t

- I Bearbeitung von Kühlerflüssigkeiten aus Paraffinoxydationen von Herrn Dr. Mannen und aus Betriebsversuchen in Witten. Seite 2.
- II Untersuchung von Extraktionsgatsch. Seite 14.
- III Untersuchungen über die Bestimmung der Hydroxylzahl bei Oxyssäuren nach Arbeiten von Herrn Dr. Hintermaier. Seite 15.
- IV Untersuchungen über das Auftreten der Esterzahl bei Paraffinsäuren. Seite 16.
- V Versuche zur Enthydroxylierung von Paraffinsäuren. Seite 19.
- VI Hydrierung von P.O.-produkten
1) von Oxydaten Seite 22.
2) von Säuren Seite 26.
- VII Chlorierung von Gatsch und Umwandlung der Chlorierungsprodukte. Seite 31.
- VIII Behandlung von Tran nach Angaben von Dr. Jttner, Chefchemiker der Colgate, U.S.A. Seite 32.
- IX Herstellung von p-n-Dodecyl-cyklohexanol. Seite 34.
- In Arbeit : Herstellung von Synaralen, Umwandlung von Chlorparaffin, Bearbeitung neuer Wittener Kühlerflüssigkeiten, Hydrierung von P.-oxydaten.
- Geplant : Umsetzung höherer Alkohole mit Menaphthylchlorid und Sulfierung der Umsetzungsprodukte.

Versuchsdaten von Dr. Kammes					Destillatanzahl			
1	2	3	4	5	Summe		Anzahl	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
287	57/20	-	51	121	15	55	3	147
.	58/20	47	44	132	12	3	158	107
.	203	-	103	119	1257	17	126	60
.	204	57	54	116	118	45	215	217
.	205	61	64	112	116	36	213	193
.	206	112	12	111	35	2	67	119
.	207	175	61	112	11	25	518	119
288	57/25	-	71	122	21	31	22	225
.	208	-	112	158	16	29	175	112
.	209	13	16	128	10	22	67	7
.	210	55	48	115	23	35	535	26
.	211	57	65	91	28	19	22	110
.	212	70	73	114	17	32	49	273
.	209a	-	29	51	387	107	516	189
.	213	70	24	63	77	33	465	34
.	214	70	10	63	43	27	163	24
.	2013a	60	25	71	46	36	17	205
.	2091a	71	48	67	39	15	236	173
289	57/20	-	109	127	15	21	125	251
.	58/20	-	70	137	11	44	26	152
.	2012	-	114	166	133	23	119	177

1) nur Kalkulat vorbild 2) Vorlauf (leitet)

- Spalte 1 : untere Siedegrenze des zur
- " 2 : Versuchsnummer von Herrn D
- " 3 : Gehalt des zur Oxydation g
- " 4 : gewonnenen (% wgw) Gats
- " 5 : Versuch stammt. Porlauf
- " 6 : rechten Reihen zu Gruppen
- " 7 : Dauer der Oxydation in Stu
- " 8 : Endverseifungszahl (EVZ) d
- " 9 : Destillat von Hundert (D.
- " 10 : Verlust " " (V.
- " 11 - 16 : Vom leichten Oel, schweren
- " 17 : des Destillats die Menge b
- " 18 : (% v. G.) ihre Verseifung

B. Beschreibung der Versuche.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Kühlerflüssigkeiten sind in vorstehender Tabelle zusammengefasst. Es ist zu sehen, dass bei kurzer Oxydation bis zu geringer Verseifungszahl (Versuche 7c/4a und folgende) weniger Destillat anfällt. In der Beziehung zwischen Versuchsdauer, Endverseifungszahl und wiederverwendetem Gatsch scheint keine Regelmässigkeit zu bestehen. Unter den Destillaten aus Gatsch von verschiedenem Siedepunkt wie aus wiedergewonnenen Gatsch sind keine wesentlichen Unterschiede zu finden: Die Säuren weisen nahezu die gleiche Molekülgrösse und den gleichen Gehalt an Laktonen auf, ebenso sind die Fraktionen wiedergewonnenen Paraffins unter sich praktisch gleich. Bemerkenswert ist, dass der Sauerstoffgehalt der wiedergewonnenen Paraffine ausserordentlich hoch ist, jedenfalls weit höher als dem geringen Alkoholgehalt entspricht. Die niedrigst siedende Paraffinfraktion sollte bekanntlich, wie von Wittener Seite behauptet wurde, eine reine Alkoholfraktion sein. Dies ist aber in keinem Fall der Fall, vielmehr enthält diese Fraktion stets nur unwesentliche Mengen Alkohol, allerdings mehr als die höhersiedenden Fraktionen.

Beschreibung von Destillat-ölen aus Witten

nr	Körnung				Körnung				Zwischenlauf				wiedergewonnenen Gatsch													
	57	52	52	52	57	52	52	52	% D	mg	ork	%	%	% RO	% D	mg	ork	%	f. z.	%						
22	57	52	52	52	57	52	52	52	1,15	150	0,2	4,5	5,2	49	247	110	12	4,1	0,3	4	45	189	12	5		
23	57	52	52	52	57	52	52	52	im Zwischenlauf																	
24	57	52	52	52	57	52	52	52	1,25	110	0,2	3,5	6,9	72	234	107	3	1	0,7	5	45	123	7	2,6	39	36

Die Destillatöle aus Witten (Erklärungen zu dieser Tabelle sinngemäss wie bei der ersten Tabelle) zeigen kein grundsätzlich anderes Bild. Der Säuregehalt ist geringer, vermutlich, weil niedriger siedender Gatsch (ab 250°) oxydiert worden ist.

Ebenso wie die in den Tabellen festgelegten Analysen zeigen, dass die analogen Produkte sich nur wenig unterscheiden, ebenso wenig konnten auch bei wiederholter Bearbeitung einzelner Produkte aus Witten wie aus Abt. 51 Unterschiede oder besondere Merkmale gefunden werden. Die Säuren des Destillats fanden wunschgemäß, d. h. im Sinne der Paraffinoxydation die stärkste Beachtung. Leider konnte immer wieder nur festgestellt werden, dass die Säuren ein durch Destillation nicht zu entwirrendes Gemisch verschiedenartiger Säuren sind. Die Säuren haben, insgesamt wie jede einzelne Fraktion, stets eine Hydroxylzahl, die durch die Gegenwart von Oxyssäuren zu erklären ist, und stets eine Esterzahl, die auf Laktone hinweist. Da auch gewöhnliche Carbonsäuren vorhanden sind, - Hydroxylzahl + Esterzahl bleibend unter 100 % - die der Wahrscheinlichkeit nach nur zu einem geringeren Teil aus gradkettigen bestehen, ergibt sich eine kaum zu errechnende Zahl konfigurativer verschiedener Säuren, Oxyssäuren, Laktone und anderer saurer Verbindungen, deren Trennung durch Destillation schlechterdings unmöglich ist. Hält man sich vor Augen, dass das zur Oxydation gelangende Paraffin schon ein Gemisch verschieden verzweigter, möglicherweise auch gradkettiger Moleküle ist und dass die Oxydation an den verschiedensten Stellen in verschiedener Stärke angreifen wird, dann kommt man zu dem Schluss, der obigen Befund und seiner Erklärung entspricht; und die Behauptung von Wittener Seite, dass aus den Destillatsäuren durch Destillation normale Carbonsäuren zu erhalten seien, muss die Folge eines Irrtums sein.

Dass die Säuren teilweise aus Oxyssäuren, Ketosäuren, Laktonen oder anderen bestehen, liess sich auch durch die Hydrierung der Säuren zu Alkoholen zeigen. Die Hydrierung vereinfacht die Konstitutionsermittlung dadurch, dass die funktionellen Gruppen verschiedenen Oxydationsgrades in ein und dieselbe Gruppe nämlich die OH-Gruppe verwandelt werden oder gar durch Wasserstoff ersetzt werden¹⁾.

1) siehe Seite 20, 26 - 29

Es entstand bei der Hydrierung ein Gemisch einwertiger und zweiwertiger Alkohole. Bei der Destillation zeigt das Alkoholgemisch zu einem kleinen Teil Maxima bei den Siedepunkten der normalen primären Alkohole. Da nun unter den Bedingungen, die zur Hydrierung erforderlich sind, die Hydroxylgruppe geschädigt wird¹⁾, - Hydroxylgruppen können zusammen mit einem benachbarten Wasserstoffatom unter Bildung von Wasser und Errichtung einer Doppelbindung abgespalten werden, die Doppelbindung wird dann hydriert^{werden} oder die OH-Gruppen können hydrogenetisch abgespalten werden. Sekundäre Hydroxylgruppen werden bekanntlich leichter abgespalten als primäre. Bei der Hydrierung von Paraffin-säuren (auch Fettsäuren) werden aber sogar primäre Hydroxylgruppen abgespalten. Beweis : Die säurefreien Alkohole enthalten nach der Sulfurierung einen grösseren Teil un-sulfurierte hydroxylfreie Bestandteile als die Säuren Unverseifbares hatten¹⁾ - ist das Vorhandensein primärer gradkettiger Alkohole mit Vorsicht auszuwerten. Es kann nicht mit unbedingter Sicherheit gesagt werden, dass gradkettige Alkohole normalen Carbonsäuren im Ausgangs-säuregemisch entsprechen. Es wäre beispielsweise möglich, dass ^{Aus} β -Oxy oder β -Keto-buttersäureester bei der Hydrierung normaler Butylalkohol entsteht. Wichtiger ist die Tatsache, dass nach der Hydrierung sogar noch zweiwertige Alkohole vorliegen. Dies kann aber nur durch die Tatsache erklärt werden, dass im Säuregemisch auch durch Sauerstoffhaltige Gruppen substituierte Säuren vorliegen.

Versuche.

Das ölige Destillat der Versuche 58/75 und 58/71a von Herrn Dr. Mannes enthält 20,7 % Säuren.

V.-Z. 415, S.-Z. 359, E.-Z. 56, OH.-Z. 92, Siedegrenzen 61° bei 11 mm, ^{bis} 191° bei 3 mm. Die Säuren wurden

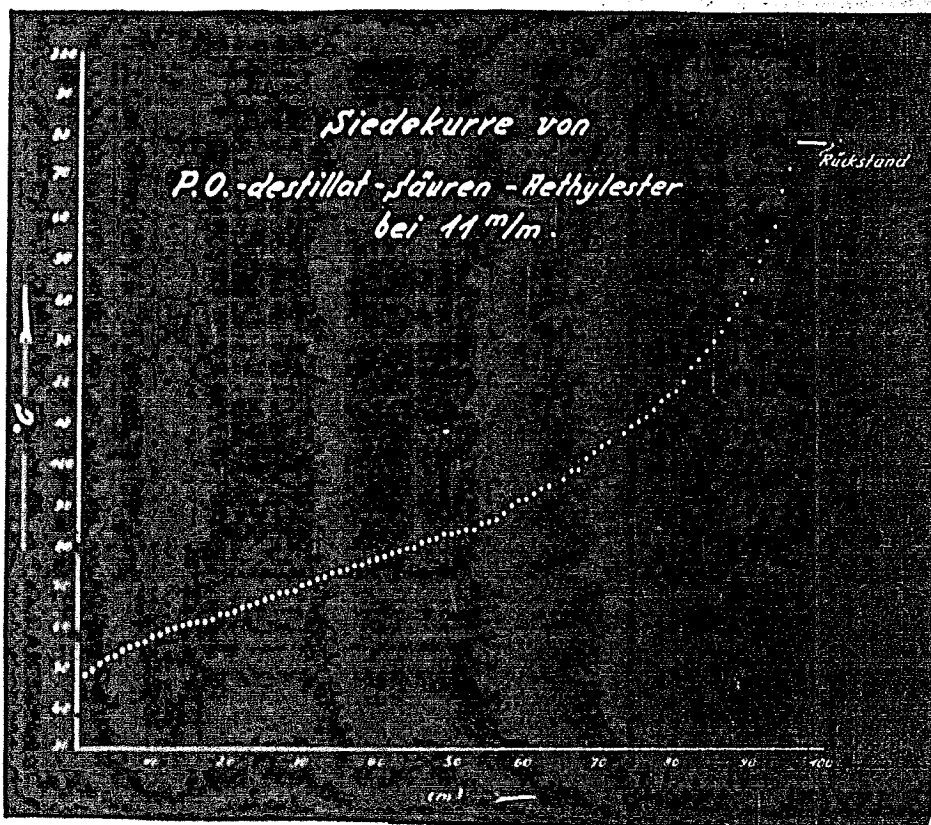
1) siehe Seite 10, 16 u 27

1.) an einer 1 m-langen Kolonne destilliert und folgende Fraktion^{on}/erhalten :

	Siedegrenzen	Ausb.	V.Z.	M.G. ber.	S.Z.	E.Z.	% L	OH.Z.
I	61/11-85/11	9,1 %	591	0 _{4,5}	565	26	4,4	43
II	85/11-99/11	17,3 "	524	0 _{5,4}	475	51	9,5	17
III	99/11-113/11	19,8 "	475	0 _{6,1}	410	65	13,7	63
IV	113/11-125/11	17,2 "	429	0 ₇	361	68	15,9	20
V	125/11-138/11	12,6 "	392	0 _{7,9}	321	69	18,1	19
VI	138/11-150/11	7,6 "	349	0 _{9,15}	282	67	19,2	74
VII	150/11-191/3	7,1 "	285	0 _{11,4}	192	93	32,6	45
R		9,1 "	174		23	151	87	18

Der Gehalt an Laktonen (Spalte 8 : % L) nimmt mit steigendem Siedepunkt zu. Die Hydroxylzahl (OH.-Z.) schwankt sehr stark.

2.) mit Äthylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure verester und die Ester destilliert



Sie siedeten von 48° bis 178° bei 11 mm und zwar so, dass man nicht erwarten kann, durch Destillation Trennung in Einzelbestandteile zu erreichen. Das Verhalten der Ester entspricht dem der Säuren und die Hoffnung, trotz schlecht fraktionierbarer Säuren gut fraktionierbare Ester aus diesen zu erhalten dürfte abwegig sein. Dabei muss ein- und normaler Aufarbeitung/geschaltet werden, dass bei der Veresterung/schon eine Entfernung von Laktone stattfindet. Denn Laktone als innere Ester werden tatsächlich auch bei Gegenwart von viel Alkohol nicht umgeestert: Durch Waschen der Ester mit verd. Sodalösung und Aufarbeitung der Sodälösung wurden Säuren mit besonders hoher Esterzahl erhalten.

Drittens wurde der Äthylester der Gesamtsäuren in 9 Stunden bei 220 - 250° hydriert. Das Alkoholgemisch hatte folgende Daten :

M.G.: 147, OH.-Z.: 420 (OH.-Z. aus M.G. ber.: 380, daher 10,5 % zweiwertige Alkohole) und wurde aus einem Ladenburgkolben fraktioniert.

	Siedegrenzen	M.G.	C.-Zahl	OH.-Z.	% diol
I	bis 150°	124	C _{7,6}	575	22 %
II	151 - 161°	132	C _{8,3}	527	19,3 %
III	161 - 180°	144	C ₉	474	17,9 %
IV	77/12-97/12	158	C ₁₀	401	11,7 %
V	97/12-200/12	198	C _{14,1}	304	6,8 %

R unbedeutend, fest.

Das gefundene Molekulargewicht (M.G.) wurde in der vereinfachenden Annahme, dass nur eine OH-Gruppe im Molekül vorhanden ist, auf die Kohlenstoffzahl (C-Zahl) umgerechnet. Spalte 6 gibt den aus Molekulargewicht und Hydroxylzahl errechneten Gehalt an zweiwertigen Alkoholen (% diol) wieder (Mehrbetrag der gefundenen Hydroxylzahl gegenüber der auf das Molekulargewicht berechneten in % der berechneten Hydroxylzahl). Bemerkenswert ist der mit steigendem Siedepunkt regelmäßig sinkende Gehalt an zweiwertigen Alkoholen, ohne Regelmäßigkeit, die aber auch eine Folge der Hydrierung sein kann.

Eine einzelne Fraktion der Säuren und zwar III, Siedegrenzen 99/11 - 113/11 wurde gleichfalls in Form der Ester hydriert. Die Alkohole bestanden zu 30 % aus zweiwertigen (M.G.: 114, OH.-Z.: 638). Sie wurden an einer 1 m langen Kolonne destilliert, siedeten hauptsächlich von 125 - 179° und gaben geringe Siedemaxima bei den Siedepunkten der normalen Alkohole und zwar bei dem Siedepunkt von

Amylalkohol	9,5 %	der Fraktion III,	1,88 %	der Gesamt-
Hexyl-	7,75 %	" "	"	1,54 % " Säuren
Heptyl-	5,6 %	" "	"	1,11 % " "

Es dürfte wie gesagt nur bedingt richtig sein, aus der Anwesenheit von gradkettigen Alkoholen im Hydrierungsprodukt auf das Vorhandensein von normalen Fettsäuren in den P.-Säuren zu schliessen. Andererseits würden wohl auch durch Hydrierung anderer Säurefraktionen Amyl, Hexyl, und Heptylalkohol erhalten, sodass die auf die Gesamtsäuren berechnete Menge steigen würde. Sehr bemerkenswert ist der gedehnte Siedebereich der Alkohole gegenüber dem der Ausgangssäurefraktion, der dadurch erklärt werden kann, dass einerseits bei den Säuren Moleküle verschiedener Kohlenstoffzahl vorliegen, die deshalb zusammen sieden, weil sie verschiedene funktionelle Gruppen in verschiedener Bindung tragen und dass andererseits durch die Hydrierung der Typus - auch infolge Eliminierung von sekundären oder überhaupt zweiten Hydroxylgruppen - vereinheitlicht wird, sodass die Moleküle verschiedener Kohlenstoffzahl in verschiedenen Fraktionen aufgefangen werden können.

Die Säuren des " Destillats aus Witten No. 1 - 3 " wurden an einer 1 m langen Kolonne fraktioniert und folgende Fraktionen erhalten :

	Siedegrenzen	Ausbau	V.Z.	S.Z.	E.Z.	% L	OH.Z.
I	99-104	9,55 %	1)	104 1)			
II	104-130	2,12 %	442	435	7	1,6	43
III	130-148	5,2 %	701	689	12	1,7	13
IV	50/14-87/14	17,5 %	625	577	48	7,7	9
V	87/14-102/15	19,7 %	522	463	59	11,2	0
VI	102/15-115/15	14,8 %	462	403	59	12,8	5
VII	115/15-126/15	9,5 %	416	358	58	13,9	4
VIII	126/15-147/15	10,9 %	381	312	59	15,5	20
IX	108/2-195/2	6,6 %	305	206	99	48	3
R		3,7 %	199	69	130	65,3	9
Verlust		0,8 %					

1) hauptsächlich Wasser, vermutlich durch Wasserabspaltung bei der durch Erwärmung geförderten Laktonisierung und Laktididierung. Säurezahl auf Ameisensäure berechnet : 0,85 % berechnet auf Gesamtsäure.

Die Säuren enthalten gegenüber den vorbeschriebenen mehr niedrigsiedende, da der zur Oxydation gelangende Gatsch schon niedriger siedend war. Die niedrigst siedenden Säuren enthalten durch ihre Molekülgröße bedingt kaum Laktone. Der Laktongehalt nimmt wiederum mit steigendem Siedepunkt ständig zu. Es zeigt sich jedesmal, (hier wie bei anderen nicht angeführten Versuchen) bei der Destillation von Säuren des Destillats wie des Oxydationsrückstandes dasselbe Bild, -ab und zu unter stärkerer Hervorhebung des einen oder anderen Gesichtspunktes.

Fraktion VI wurde mit Methylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure verestert. Der Ester wurde nicht mit Sodälösung gewaschen, um Laktone nicht zu entfernen, hydriert und wie folgt destilliert :

	Siedegrenzen	Ausbeute	Aussehen	M.G.	OH.-Z.
I.	156-169/760	48 %	flüssig	140	290
II	76/14-102/14	27 %	"	158	466
III	120/12-172/12	4 %	"		
IV	110/3-255/3	11,5 %	fest	166 (?)	301
R		10 %	"		

Es ist zu sehen, dass der Siedebereich ausserordentlich gross ist und dass zwei Maxima auftreten. Eine höher siedende Fraktion, deren Analyse fraglich ist, wird sogar ebenso wie der Rückstand fest. Gemäss M.G. und OH.-Z. enthält die erste Fraktion 27 % hydroxylfreie Bestandteile (Hydroxylabspaltung bei der Hydrierung ?) die zweite Fraktion 32 % zweiwertige Alkohole, - das alles aus einer innerhalb 13 Celsiusgraden siedenden Säurefraktion, die demnach sehr verschieden zusammengesetzt sein muss.

Ausserdem wurden die Fraktionen IV, V, VI u. VII derselben Säure je quantitativ in die Methylester verwandelt, je hydriert und die Alkohole je an der Jantzenapparatur fraktioniert. Die den einzelnen Fraktionen entsprechenden Alkohole hatten folgende Daten :

	V.-Z.	M.-G.	OH.-Z.	% diol
IV	2,9	94	524	1)
V	6,1	112	591	18,2
VI	8,6	119	549	16,5
VII	7,5	113 2)	511	3,2 2)

Das Ergebnis der Fraktionierung der Alkohole (jede Fraktion für sich) an der Jantzenapparatur war folgendes :

- 1.) die theoretische Hydroxylzahl ist höher als die gefundene. Demnach würde der Gehalt an hydroxylfreien Verbindungen 12 % betragen. Der Verlust an Hydroxylgruppen wird wohl daher kommen, dass die Fraktion besonders schwer zu hydrieren war. Der Ester wurde 3 mal mit frischem Katalysator in den Autoklaven gefüllt. Es zeigte sich allgemein, dass niedriger siedende Ester schwerer zu hydrieren waren als höher siedende ; Fraktion V musste zweimal zur Hydrierung angesetzt werden, die Hydrierung der Fraktionen VI u. VII gelang dagegen sofort.
- 2.) das Molekulargewicht scheint nicht zu stimmen.

Aus 61,5 % der Säuren, die zwischen $C_{3,3}$ und C_8 siedend (Fraktion IV - VII) konnten nur 18,75 % in Form einigermaßen konstant siedender Alkohol-Fractionen erhalten werden. Die konstant siedenden Fractionen sind

	Länge bezogen auf Ausgangsgesamtsäuren				
	Gesamt	aus IV	aus V	aus VI	aus VII
Äthylalkohol	0,74 %	0,45 %	0,29 %	-	-
Propyl- "	-	-	-	-	-
n-Butyl- "	1,3 %	1,3 %	-	-	-
n-Amyl- "	3,6 %	-	3,6 %	-	-
n-Hexyl- "	8,72 %	-	1,9 %	6,82 %	-
n-Heptyl- "	3,74 %	-	-	0,94 %	2,8 %
n-Oktyl- "	0,85 %	-	-	-	0,65 %
Summe : 18,75 %					

Die übrigen Anteile (42,75 %) haben kein Siedemaximum, sondern allmählich steigenden Siedepunkt oder sind im jeweiligen Destillations-Rückstand. 38,5 % der Säuren sind hierbei nicht untersucht worden ; bei diesen sind aber auch keine günstigeren Ergebnisse zu erwarten. Es zeigt sich also etwa folgendes Bild : Ungefähr $\frac{1}{3}$ der Säuren sind durch die Hydrierung in gradkettige Alkohole überführbar, wahrscheinlich liegen diese Alkohole in den Säuren als gradkettige Oxyssäuren oder Laktone vor. Die Säuren sind also aus gradkettigen Paraffinen des Gatsches entstanden. Ungefähr $\frac{2}{3}$ der Säuren geben wahrscheinlich infolge von Verzweigungen des Kohlenstoffgerüsts ein Alkoholgenisch, dessen Einzelbestandteile je in so geringer Menge vorliegen, dass kein Siedemaximum auftritt.

Die Säuren der einzelnen Schichten des Destillats besitzen gleichen Charakter (Bearbeitung von Versuch 58/94):

Daten der Säuren :

Destillat-Anteile	Säure- gehalt	V.Z.	S.Z.	E.Z.	% L	OH.Z.	Siedegren- zen
1) leichtes Öl	23,4 %	449	358	91	20,2	22	70/12-200/12
2) schweres "	56 %	356	160	196	55	36	"
3) wässrige Schicht	44 %	493	356	137	27,8		100-210 ^o , gr. Rückstand b. Gew. -Druck
4) Waschlauge	9,3 %	602	543	59	9,9		100-190 ^o

Die einzeln gewonnenen Säuren wurden je fraktioniert. Die Fraktionen mit einem Siedebereich von 20 - 30^o hatten jeweils Estersahlen und Hydroxylzahlen und kein Maximum zu irgend einem Siedepunkt.

Das " Ulige Kondensat aus Witten, aus Gatsch 2 (Rauxel-Gatsch) vom 20.7.1936 " enthielt 22,5 % Säuren, V.Z.:467, S.-Z.: 421, E.Z.: 46, % L : 9,9, OH.-Z. 29, J.Z. 4,5 und siedete von etwa 50^o bis 190^o bei 12 mm:

	von bis	Ausbeute	V.Z.	S.Z.	E.Z.	% L
I	1) bis 101 ^o	7,6 %				
II	bis 70/12	13,2 %	685	657	28	4,1
III	70/12-99/12	34,6 %	577	516	61	10,6
IV	99/12-113/12	13,7 %	477	414	63	13,2
V	113/12-125/12	9,2 %	433	370	63	14,5
VI	125/12-150/12	7,1 %	378	319	59	15,6
VII	150/12-190/12	4 %	324	255	79	24
R		5 %	243	131	112	46,1

Das Destillat-Wasser aus Versuch 58/95 von Dr. Mannes mit V.Z. 107 und S.Z. 84 enthielt :

- 1) die erste Fraktion enthält eine wässrige Schicht : etwa 65 Gewichtsprozent = 50 Volumprozent, die leichtere farblose Schicht hat eine Dichte von etwa 0,5 und dürfte hauptsächlich aus niedrigsiedenden Neutralbestandteilen mit einer Spur Äther bestehen.

- 27,4 % Säuren V.Z. 620, S.Z. 541, E.Z. 59, % L 9,5, OH.Z. 145
Das " Kondensatwasser aus Witten vom 1. Versuch " mit
V.Z. 171 und S.Z. 155 enthält :
- 9,6 % Säuren V.Z. 520, S.Z. 477, E.Z. 43, % L 8,3
Das " Kondensatwasser aus Witten vom 1. u. 2. Versuch " mit
V.Z. 168 und S.Z. 153 enthält :
- 6,6 % Säuren V.Z. 523, S.Z. 445, E.Z. 78, % L 14,9
Das " wässrige Kondensat aus Witten aus Gatsch 2 (Rauzelgatsch
vom 20.7.1936 " mit V.Z. 149 und S.Z. 139 enthält :
- 9,3 % Säuren V.Z. 658, S.Z. 598, E.Z. 60, % L 9,2, OH.Z. 71,
J.Z. 3,4, diese siedeten bei gew. Druck

	von - bis	Langs	V.Z.	S.Z.	E.Z.	% L
I	56-101	4,35 %	230	83	147	64
II	101-118	21,8 %	603	576	27	4,5
III	118-141	21 %	808	786	22	2,7
IV	141-162	25,4 %	783	758	25	3,2
V	162-187	13 %	663	614	49	7,4
VI	187-211	7,3 %	548	359	89	16,2
R		7,3	398	142	156	39,2

Man sieht: die wässrigen Kondensate aus Witten enthalten
mehr wenig Säuren, weniger als die Kondensatwässer aus Abt-
51. Dabei sind die Säuren quantitativ gewonnen, unter
Bedingungen, unter denen auch Ameisensäure gewonnen wor-
den wäre : mehrfaches Ausäthern der mit Natriumsulfat
gesättigten, schwefelsäuren Lösung, also unter Bedingun-
gen, die in der Praxis schwer durchführbar sein werden, so-
dass in der Praxis weniger Säuren erhalten werden würden.
Es erscheint daher fraglich, ob es vorteilhaft ist, das
Kondensatwasser aufzuarbeiten.

Die Waschlauge aus 2 Versuchen von Dr. Mannes enthält :
21 % Säuren, V.Z. 515, S.Z. 484, E.Z. 31, % L 6.
Die Waschlauge aus Witten " Endprobe vom Langenturm, Oxy-
dation No.1, Oxydation No. 1, 225.1936 " enthält haupt-
sächlich Kohlensäure und
2,8 % Säuren, V.Z. 546, S.Z. 499, E.Z. 47, % L 8,8
Siedebereich : 100 - 200°.

Bearbeitung der Neutralteile der Kühlerflüssigkeiten.
Das Destillat/aus Witten von den ersten 3 Versuchen wurde

nach Entfernung der Säuren mit 30 %iger Bisulfitlösung 1 Std. bei 80° gerührt. Nach Erkalten hatten sich aus der wässrigen Lösung keine Kristalle abgeschieden. Sie wurde daher alkalisch gemacht und durch Wasserdampfdestillation 0,175 % eines Oels mit Aldehydgeruch und -Reaktionen erhalten, also eine viel geringere Menge als früheren Angaben aus Witten entspricht. Dazu sind diese Aldehyde ihrer Isolierung gewiss sicher mit anderen Verbindungen durchsetzt.

Bei dem Versuch 58/95 von Herrn Dr. Mannes wurden die Abgase über aktive Kohle geleitet. Durch Vakuum bei höherer Temperatur oder Wasserdampf wurde nur wenig Substanz aus der Kohle gewonnen, dagegen konnte durch Extraktion mit Äther leicht 12 % eines farblosen, von 55° - 187° siedenden Oels erhalten werden, das deutlich die Aldehydreaktionen gab.

Die niedrigsiedende Fraktion der wiedergewonnenen Paraffine, der "Vorlauf" der Tabellen, enthält wie ersichtlich ausserordentlich viel Sauerstoff und entgegen den Angaben aus Witten kaum Alkohole. Diese Fraktion liess sich, wie im vorläufigen Bericht vom 6. 5. 1936 gesagt wurde, hydrieren. Auf diese Weise wurden sauerstoffhaltige Gruppen, etwa Ketogruppen zusätzlich in Hydroxylgruppen verwandelt. Die Hydrierung des Vorlaufs aus Versuch 58/75 und 58/71 a von Herrn Dr. Mannes (Analyse a) gelang auf 2 Wegen

- 1.) durch katalytische Hydrierung (Analyse b)
- 2) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (Analyse c)

	Siedebereich	M.G.	OH.Z.	% OI	% O	% RO	V.Z.
a)	75/12-105/12	150	29	7,7	7,65	71,7	24
b)		156	206	56,5			
c)		157	196	55			

Es sind also Produkte entstanden, bei denen sich die Isolierung der Alkohole schon eher lohnt. Es dürfte demnach auch die Hydrierung der übrigen nicht sauren, sauerstoffhaltigen Fraktionen der Tabelle einzeln oder die Hydrierung des Oxydats (siehe S. 14) durchführbar sein oder gar lohnen, die Oxydation im Sinne der Hydrierung des Oxydates zu leiten.

Untersuchung von Extraktionsgatsch.

Von Wittener Seite ist behauptet worden, dass im Extraktionsgatsch, dem Teile des wiedergewonnenen Gatsches einer Oxydation, der sich nicht sofort abscheidet, sondern durch Extraktion mit Tetra gewonnen wird, besonders wertvolle Alkohole vorhanden wären, deren Gewinnung sehr wichtig wäre.

Extraktionsgatsch aus dem Versuch von Herrn Dr. Mannes 70/14 mit ab 300° siedendem Gatsch (Analyse a) wurde von einem bis 300° siedenden, 2,6 % betragenden Vorlauf (Analyse b) befreit. Die zurückbleibende Hauptmenge (Analyse c) wurde mit Pyridin-Chlorsulfonsäure sulfiert.

	M.G.	OH.Z.	% ol	V.Z.	% O	% RO	J.Z.	Ol.
a	226	32	12,9	9,8	5,2	73,5	6	1,35 %
b	185	57	18,9	16,7	12,06	140		
c	249	36	16	10,4	4,54	70		0,8 %

Die Sulfierung brachte 82 % unsulfierete Bestandteile OH.Z.: 10 N.G. 260, V.Z. 6, % O 4,44, % RO 72,2. Es sind somit 18 % sulfiert worden gegenüber 16 % hydroxylhaltigen Bestandteilen der Analyse.

Das Sulfonat hiess S₂136, ist beschrieben im Paraffinseifenbericht No. 53 und zeichnet sich durch keine guten Eigenschaften aus.

Die aus dem Sulfonat in Freiheit gesetzten Alkohole siedeten bis auf 10 % Rückstand von 165/12 - 260/2,5 N.G. 254 = C_{16,8} OH.Z. 144 (65,5 % der berechneten OH.Z.) J.Z. 34.

Die Alkohole sind also nur in geringer Menge vorhanden und besonders was die Eigenschaften ihrer Sulfonate betrifft nicht sehr wertvoll. Es erschien dagegen wahrscheinlich durch Hydrierung des sauerstoffreichen Materials den Alkohol

gehalt zu erhöhen. Der erste Hydrierversuch misslang, der zweite nach Behandlung des Extraktionsgutes mit Wasserdampf, verlief unter deutlicher Wasserstoffaufnahme und zeitigte ein farbloses, teilweise kristallin erstarrendes Öl. - Die Hydroxylzahl war auf 113 gestiegen, das Molekulargewicht war 276 ($C_{19,1}$), der Alkoholgehalt demnach auf 55,5 % gestiegen. Das Produkt konnte tatsächlich mit Pyridin-Chlorsulfonsäure zu 49,5 % sulfiert werden (Unsulfierte Bestandteile 50,5 % mit OH.Z. : 0.)

Das Sulfonat wurde wie üblich durch Zerstäuben in Pulverform erhalten und als S_Z 142 (Paraffinseifenbericht No. 63) im Textillabor untersucht. Das Sulfonat ist besser als S_Z 136, aber Fewa besonders an Waschkraft unterlegen.

Die Untersuchung hat gezeigt, dass entgegen der Wittener Behauptung kaum Alkohole im Extraktionsgutsch vorhanden sind, dass sich dagegen durch Hydrierung der Alkoholgehalt bedeutend erhöhen lässt.

Untersuchungen zur Bestimmung der Hydroxylzahl
bei Oxysäuren nach Arbeiten von Herrn Dr. Hintermaier.

Laut "Ergänzung zu dem Protokoll der Besprechung in Witten am 15. Mai 1936" hatte Herr Dr. Wachs daselbst die Ansicht vertreten, dass die Hydroxylzahl-Bestimmung bei Oxysäuren ungeeignet wäre. Obwohl auf Grund von Veröffentlichungen in der Literatur und auf Grund von Erfahrungen in Labor 3 A wie in Abteilung 51 diese Behauptung unwahrscheinlich war, wurden entsprechende Analysen gemacht.

Herr Dr. Hintermaier hat bei Ricinolsäure und bei frisch hergestellten Gemischen von Fettsäuren mit primären wie sekundären Alkoholen Hydroxylzahlbestimmungen durchgeführt und Übereinstimmung zwischen Analyse und Berechnung festgestellt. Ausserdem wurde reine α -Oxy-laurinsäure aus Abt. 51 in Lab. 3 A untersucht und folgende Werte gefunden :

Hierbei destillierte etwa C_2 & ab

Gef.: C : 66,25 % H: 10,74 % S.Z.: 255,1 OH.: 257,1 OH nach
Zerewittinoff:
13,95 %

$C_{12}H_{24}O_3$ ber.: 66,7 11,2 258,5 258,5 15,7

Man sieht : die Hydroxylzahl stimmt gut mit der Berechnung überein, während die Bestimmung von aktivem Wasserstoff nach Zerewittinoff einen zu niedrigen Wert liefert.

Herr Dr. Hinternaier hat ferner auf eine neuere Arbeit von Hinsberg, Biochem. Zeitschr. 285 S. 125 über die Bestimmung von Hydroxylzahlen bei Oxyfettsäuren hingewiesen, Hinsberg hat unter anderem bei 9,10 - Dioxystearinsäure die Hydroxylzahl gemäss Berechnung gefunden und war mit einer Fehlergrenze von - 3 % und + 1,5 %.

Aus alledem geht hervor, dass die von Herrn Dr. Wachs gemachten Zweifel an der Hydroxylzahlbestimmung bei Oxy-säuren, d.h. in diesem Fall bei Paraffinsäuren unberechtigt sind und dass unsere Ansichten und unsere Arbeitsweise gerechtfertigt sind.

Untersuchungen zur Bestimmung der Esterzahl bei P.-säuren.

In der gleichen Besprechung (siehe die gleiche Schriftstelle) hatte Herr Dr. Wachs auch behauptet, die von uns gefundene und als Laktonzahl gedeutete Esterzahl der P.-säuren beruhe auf der Anwesenheit von schwer verseifbaren Wachsenestern. Er erklärte, dass nach quantitativer Verseifung und Entfernung des Hydroxylreichen Unverseifbaren Säuren ohne Esterzahl resultieren. Nach unseren bisherigen Befunden erschien dies unglaubwürdig. Wir haben die Angaben des Herrn Dr. Wachs durch Versuche zu reproduzieren versucht und zudem weitere Versuche gemacht.

Eine Paraffin-rohölure wurde mit einem Ueberschuss doppelt normaler alkoholiger Kalilauge 1 Stunde am Rückfluss gekocht und das Unverseifbare (7 %) aus der alkalischen, mit Wasser verdünnten Lösung durch mehrmalige Extraktion mit Petroläther und Äther entfernt. (Diese Bedingungen entsprechen denen der Bestimmung der Verseifungszahl, also quantitativer Verseifung und der Bestimmung des Unverseifbaren, also quantitativer Entfernung des Unverseifbaren .) Die alkalische Lösung wurde nun im Falle

- a) in der Wärme mit verd. Salzsäure angesäuert, die Säure ausgeäthert und der Äther schliesslich auf dem Wasserbad in Vakuum entfernt.
- b) mit Natriumbisulfat in der Kälte angesäuert und nach a weiterverfahren.
- c) nach Vertreiben des Petroläthers und Äthers der Seifenlösung mit Natriumbisulfat angesäuert und die Säuren, die sich als Oel abscheiden, ohne Hilfe von Äther abgetrennt.
- d) (als Fortsetzung von c) die Säuren von c 7 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt
- e) (als Fortsetzung von c) die Säuren von c 7 Stunden auf 200° erwärmt.

Die Analysen der so behandelten Säuren waren folgende :

	V.Z.	S.Z.	E.Z.	% L	OH.Z.	% Ox.
a)	267	186	81	30,3	63	24
b)	291	254	37	16	73	25
c)	271	240	31	9		
d)	271	231	40	14,8		
e)	271	213	58	21,4	42	15,5

Man sieht, trotz völliger Verseifung und Abtrennung des Unverseifbaren haben die Säuren noch Esterzahlen, also einen Gehalt an Laktonen : % L und Hydroxylzahlen, also einen Gehalt an acetylierbaren Oxy Säuren (% Ox). Die Höhe der Esterzahl (der Grad der Laktonisierung) ist verschieden und offenbar abhängig von der Behandlung der Säure in isoliertem Zustand (verschieden starke Erwärmung) (: d u. e) wie bei der Isolierung (Erwärmung in Gegenwart

von verdünnter Mineralsäure. Die absolute Höhe der Verseifungszahl schwankt etwas, je nachdem wie viel niedermolekulare Säuren, die hohe Verseifungszahl haben beim Ausäthern oder ohne Hilfe von Äther nicht erfasst worden sind oder beim Ausäthern ^{mit} nicht abdestillieren.

Ein anderer Versuch geht von der Tatsache aus, dass es möglich ist, in den P.-säuren die Säurezahl neben der Verseifungszahl zu bestimmen. Es müsste daher auch möglich sein, die Säuren, die der Säurezahl entsprechen, getrennt von denen zu erhalten, die der Verseifungszahl entsprechen, wenn man in der Kälte gemäss den Bedingungen der Analyse beispielsweise mit verd. Sodälösung vorsichtig neutralisiert, die nicht neutralisierten Säuren der Verseifungszahl mit Äther extrahiert und aus der alkalischen Lösung die Säuren der Säurezahl isoliert. Dies gelang in einem Arbeitstag jedoch nur roh, in dem Masse einer Disproportionierung. Möglicherweise werden die Säuren der Verseifungszahl, also wohl die Laktone, bei Gegenwart von Äther durch die Natriumsalzlösung der Säuren der Säurezahl gespalten und es findet dann eine Verteilung der Säuren in Salze und freie Säuren nach Massgabe der Stärke der Säuren statt. Weitergehende Versuche, die sicher auch wegen der Seifeneigenschaften der verschiedenen Säuren von Interesse wären, sind nicht gemacht worden.

Analysen :

	Ausbeute	V.Z.	S.Z.	E.Z.	% L
Ausgangssäure	100 %	451	385	66	14,6
Säuren der S.Z.	57 %	480	467	13	2,7
" " V.Z.	33 %	381	236	145	39

Nach den gesamten Versuchen erscheint es als sicher, dass, wie nach den theoretischen Betrachtungen zu erwarten war, die P.-säuren nicht nur Oxyssäuren enthalten, die acetylierbar sind und wenig oder gar nicht zum Ringchluss befähigt sind, sondern auch solche Oxyssäuren enthalten, die leicht in die Laktoneform übergehen. Laktone dürften gegenüber freien Oxyssäuren dann in stärkerem Masse vorhanden sein,

wenn die Laktoneform, die sich schon bei der Oxydation bildet, weniger leicht oxydierbar ist als die Form der freien Oxy Säure. Diese Betrachtungen sind jedoch akademischer Art und nutzen der Sache wenig, ebensowenig wie bei den Versuchen etwas Neues oder Fortschrittliches gezeigt werden konnte, sondern nur zu wiederholten Malen klar gemacht wurde, dass die Angaben aus Witten auf Irrtümern beruhen müssen.

Versuche zur Enthydroxylierung von P.-Säuren.

Der Nachteil der P.-Säuren gegenüber Fettsäuren muss, was Geruch, Seifeneigenschaften der Na-Salze und Destillierbarkeit der Säuren betrifft, auf der Anwesenheit anderer als normaler Carbonsäuren beruhen. Festgestellt und bekannt ist ein Gehalt an Oxy Säuren durch Bestimmung der Hydroxylzahlen der Säuren, ein Gehalt an Laktonen, beziehungsweise unter sich veresterten Oxy Säuren durch Bestimmung der Esterzahl ¹⁾, ein Gehalt an Petroläther-unlöslichen Säuren schlechthin und ein Gehalt an nicht destillierbaren Säuren. Wahrscheinlich gemacht ist ein Gehalt an Dicarbonsäuren (siehe Bericht No. 11). Zu rechnen ist ferner mit der Anwesenheit von Ketokarbonsäuren, wie überhaupt von irgendwie anders gearteten, stärker oxydierten Carbonsäuren. Die so bezeichneten Einzelgruppen mögen teilweise oder ganz ineinander übergehen: Wahrscheinlich sind Dicarbonsäuren in den Petroläther-unlöslichen, wie in den Rückstandssäuren enthalten. - Der Gehalt an acetylierbaren Oxy Säuren ist abhängig von der die Laktonebildung bedingenden Vorbehandlung der Säuren, - denn durch stärkere Erwärmung erzielt man eine höhere Esterzahl und demgemäß werden die freien noch acetylierbaren Hydroxylgruppen verringert.

1) Die Esterzahl weist deshalb hauptsächlich auf die Anwesenheit von Laktonen und nicht von Laktiden hin, weil die Esterzahl nicht nur bei Rohsäuren und dem Destillationsrückstand, sondern auch bei destillierten Säuren in erheblicher Masse auftritt.

Welche Eigenschaften die einzelnen Gruppen oder einzelne Vertreter von diesen haben ist grösstenteils unbekannt. Schädlich werden ausser Dicarbonsäuren Oxy Säuren sein. Möglich ist, dass die Hydroxylgruppe durch irgendwelche Veresterung zur Bildung grosser Moleküle und damit eines nicht destillierbaren Rückstandes Anlass gibt.

Es wurden daher nach bekannten Methoden Versuche unternommen, durch Wasserabspaltung die Hydroxylgruppe unter Errihtung einer Doppelbindung zu entfernen: Wittensäure No. 5 (aus Kautschulgatsch) wurde durch Erhitzen auf etwa 180° bei 15 mm entwässert, dabei wurden gleichzeitig niedere Säuren bis zum Siedepunkt 115° bei 15 mm abdestilliert (Analyse b). Dieser Vorgang kommt stärkerer Laktionisierung beziehungsweise überhaupt Veresterung gleich. In der Tat steigt die Esterzahl und sinkt die Hydroxylzahl. Ebenso sinkt der Gehalt an Petroläther-unlöslichen Säuren (homöopolare Verbindungen wie Ester, Laktone, Laktide u. a. sind naturgemäss in Petroläther leichter löslich als heteropolare wie freie Oxy Säuren.) Beruht die Verringerung des Petroläther-unlöslichen auf Laktid- oder Laktionbildung, so dürfte dadurch nicht der Destillationsrückstand vermindert werden, sondern man wird lediglich einem Vorgang, der sich bei der Destillation abspielt, vorgegriffen haben.

	Ausbeute	V.Z.	S.Z.	E.Z.	OH.Z.	J.Z.	P.A.- uml.	Cl.
a) Säuren vor der Behandlung	100 %	267	214	53	58	9	14,2%	0,7
b) Säuren nach d. Behandlung	90,5 %	265	204	61	36	11	6,85%	0,35

Die Jodsahl bleibt praktisch die gleiche. Der Chlorgehalt, der von dem zur Extraktion benutzten Tetrachloräthylen herrührt, sinkt, verschwindet aber nicht völlig.

Die Säure b wurde nun in Falle

- c) mit 1 % β -Naphthalinsulfonsäure am Steigrohr 1 Std. bei 220° geführt ¹⁾
 d) " 5 % 60 %iger Schwefelsäure " " 1 " " 150-190° " ²⁾

Die Analyse der wie üblich aufgearbeiteten Säuren zeigte, dass die Hydroxylzahl gesunken und die Jodzahl gestiegen ist, dass also Wasser nicht unter stärkerer innerer Esterbildung, sondern unter Errichtung von Doppelbindungen abgespalten worden ist, wie auch bei den Versuchen Destillation von Wasser beobachtet worden ist.

Analysen .

	V.Z.	S.Z.	E.Z.	OH.Z.	J.Z.	P.A.-unl.
c)	251	195	56	9	30	1,05 %
d)	258	198	60	7	23	4,4 %

Außerdem ist festzustellen, dass der Gehalt an Petrolätherunlöslichen Säuren (P.A.-unl.) sank und dass die Esterzahl kaum gesunken ist, was auch nicht zu erwarten war. (Um die Hydroxylgruppe der Ester-Zahl zu entfernen, mussten sinngemäß die Salze der Säuren entsprechend behandelt werden, Versuche, die in Abt. 51 schon unternommen worden). Die Destillierbarkeit der Säuren hat sich nicht verbessert : die Säure c hat 12 %, die Säure d 15,2 % Rückstand. Die von 125° bis 215° bei 5 mm siedende Fraktion der Säure d wurde in Seife verwandelt und als 20 %ige Seifenlösung in Textillabor untersucht. Sie ist als Ss 137 im Paraffinseifenbericht No. 58 beschrieben. " Sie liefert in 12° hartem Wasser einen sehr unstablen Schaum."

1) nach Ad. Grün, C 26 I 1796, Ber 59.5.54.

2) siehe 1. Fusunoto und Rhoms und Dekkert, C 21 I 489.

Hydrierung von P.O.-produkten.

Die seither beschriebenen Hydrierversuche hatten in erster Linie den Zweck, zur Analyse von Bestandteilen der Kühlerflüssigkeiten und zur Aufklärung des Oxydationsvorganges beizutragen. Technische Bedeutung könnte dagegen besonders die Hydrierung der Säuren des Oxydationsrückstandes gewinnen, wenn es nämlich gelingen würde, aus den durch Hydrierung entstehenden Alkoholen brauchbare Sulfonate zu machen.

Nachfolgende Versuche wurden in Vertretung von Herrn Dr. Kaiser und als Fortsetzung seiner Versuche durchgeführt. Es wurde zunächst, wie in D R P-Anmeldung No. J 44 833 der J.G. beschrieben, ein gesamter Oxydationsrückstand, das Oxydat 58/75 VI von Herrn Dr. Mannes (aus ab 250° siedendem Gatsch) der Hydrierung unterworfen, um so nicht nur die aus den Säuren entstehenden Alkohole, sondern auch die schon vorhandenen Alkohole und die aus anderen neutralen, sauerstoffhaltigen Verbindungen ¹⁾ entstehenden Alkohole zu erfassen. Das Oxydat wurde zwecks Befreiung von niederen Säuren bis zum Siedepunkt von 115° bei 15 mm erhitzt, der Rückstand betrug 97,2 %.

Analysen :

	V.Z.	S.Z.	OH.Z.
Gesamtes Oxydat	120	60,2	
Vorlauf-freies Oxydat	114	59	28

Es zeigte sich, dass die Wasserstoffaufnahme beim Oxydat leichter folgt als bei den isolierten Säuren. Sie setzt unter den üblichen Bedingungen schon unter 150° ein und ist nach 2-stündiger Hydrierdauer bei 215° und über 170° Atmosphären Wasserstoffdruck schon praktisch beendet : (durch Aufstellen einer Druck-Temperatur-kurve und Entnahme der Proben a, b und c festgestellt).

1) siehe : Bearbeitung von Extraktionsgatsch und 1. Tabelle.

Es wurde noch 4 Stunden bei 220° hydriert und Probe b genommen, dabei sank die Verseifungszahl zwar noch etwas, die Hydroxylzahl stieg aber nur unwesentlich an. Nach weiteren 3-stündigen Hydrieren bei 250° (Probe c) sank die Verseifungszahl zwar auch noch, die Hydroxylzahl blieb aber sogar die gleiche.

Hydrier-Daten, additiv			1) Tabelle 20.				Berechnung				
			S.Z.	V.Z.	E.Z.	OH.Z.	S	S _D	A	A _D	F _B
Dauer	Temp.	Druck	Ausgangs- material	59	114	55	28	114	83		
3 Std.	180- 215°	190- 170 Atm	Probe a	0	31	31	133	31	-83	164	+105 +22
4 "	220°	230 "	" b	0	22	22	139	22	-9	161	-3 -12
3 "	250°	240 "	" c	0	5	5	139	5	-17	144	-17 -17

Es ist festzustellen, worauf im nächsten Versuch besonders eingegangen wird, dass die Hydroxylzahl anfangs höher ist als zu erwarten ist, gegen Ende der Hydrierung niedriger. Die theoretische, aus der Analyse des Ausgangsmaterials zu erwartende OH.-Zahl der Alkohole ist gleich OH.-Z. + S.Z. + 2 E.Z. und beträgt 270. Die OH.Zahl des praktisch durchhydrierten Produktes ist aber nur 139. Die sulfierbaren Bestandteile des hydrierten Oxydates betragen 46 - 50 % (wie folgt), das Verseifbare des Oxydates dagegen nur 25,05 % (Analyse von Dr. Hintermaier).

Das Produkt c wurde I. mit Pyridin-Chlorsulfonsäure sulfiert und ergab Sz 132 . 55,5 % des Hydrierungsproduktes blieben unsulfiert und hatten noch einen Paraffin-alkohol-gehalt von 10 % (M.G.: 264 OH.Z. 21), danach lagen im Hydrierungsprodukt 50 % als Alkohole vor. Die Hydrier-sulfierausbeute betrug 44,5 % (bezogen auf das Oxydat).

II. mit Äther + Chlorsulfonsäure sulfiert und ergab Sz 133 . 63 % des Hydrierungsproduktes blieben unsulfiert und hatten noch einen Paraffinalkoholgehalt von 15 % (M.G. 247 OH.Z. 34). Danach lagen im Hydrierungsprodukt 46,5 % Paraffinalkohole vor, die Hydrier-sulfierausbeute betrug 37 %.

Die Eigenschaften von Ss 132 und 133 sind im Paraffinseifenbericht No. 47 beschrieben. Ss 133 (geringerer Sulfierungsgrad: geringerer Gehalt an Sulfonaten aus sekundären Alkoholen (?)) ist etwas besser als Ss 132. Beide Sulfonate sind dem "Fewa" unterlegen, aber besser als durch Hydrierung von Säuren allein hergestellte Sulfonate.

Bei einer Wiederholung der Hydrierung desselben Oxydats (3 Std: bei 220 - 250° und 190 - 210 Atm.) konnte nur die Hydroxylzahl 125 (V.Z. 12,7, S.Z. 0) erreicht werden. Die Hydrierung verlief von Anfang an schleppender. Der Grund ist höchstwahrscheinlich der, dass vorher in demselben Autoklaven gemachte Versuche zu einer Vergiftung des Autoklaven Anlass gegeben haben. Die Eigenschaften des Endprodukts sind aber wohl durch die infolge der schleppenden Hydrierung angewendeten höheren Temperatur bedingt. Das Hydrierungsprodukt wurde mit Pyridin-Chlorsulfonsäure sulfiert. 54 % unsulfierete Bestandteile mit Hydroxylzahl null wurden erhalten. Die Hydrier-Sulfier-ausbeute betrug also 46 %. Das Sulfonat hieß Ss 144 und ist im Paraffinseifenbericht No. 63 beschrieben. Es ist bei weitem schlechter als Fewa und als das analoge Sulfonat Ss 132.

Es erscheint empfehlungswert, die Hydrierung des Oxydats vor allem bei tieferen Temperaturen zu studieren. Bei der Hydrierung des Destillationsrückstandes der Wittensäuren No. 5 (siehe Seite 30) wurde unter anderem gefunden, dass schnelles Anheizen auf höhere Temperaturen bei der Hydrierung ungünstig ist.

Hydrierung von Witten - oxydat No. 9.

Das Oxydat wurde zunächst, um niedere Säuren zu entfernen bis zu einem Siedepunkt von 115° bei 15 mm erhitzt. Dabei destillierte 1,7 % ab; der Destillationsverlust betrug 2,1% an sich unwesentliche Mengen, deren Entfernung vielleicht überflüssig ist.

	V.Z.	S.Z.	E.Z.	OH.Z.	J.Z.	M.G.	Cl	S	Verseifb.
Analyse des rohen Oxydats	115	66	51	25,5					27,9 %
Analyse des vorlauffreien Oxydats	113,4	59,4	54	20,2	7,8	230	0,54%	0%	

Die erste Hydrierung (2 1/2 Stunden bei 180 - 220°) zeigte keine sichtbare Wasserstoffaufnahme. Aus der Analyse ist jedoch zu sehen, dass etwas Wasserstoff aufgenommen worden ist : V.Z. 94, S.Z. 36, OH.Z. 54, J.Z. 9,7.

Die zweite Hydrierung des Vorlauf-freien Oxydats (4 Std. 180 - 240°) verlief gemäss Druck-Temperatur-Kurve nur unter sehr geringer und langsamer Wasserstoffaufnahme, was durch die Analyse bestätigt wurde : V.Z. 64, S.Z. 10, OH.Z. 98, J.Z. 13.

Das Hydrierungsprodukt der ersten Hydrierung wurde nochmals 2 Stunden bei 190 - 250° mit Wasserstoff von 200 - 220 Atm behandelt, ohne dass wesentliche Wasserstoffaufnahme zu beobachten gewesen wäre. Das Hydrierungsprodukt war aber heller gefärbt und praktisch durchhydriert. V.Z. 28, S.Z. 0, OH.Z. 161, J.Z. 9, M.G. 235. Mit Pyridin-Chlorsulfonsäure sulfuriert, wurden nur 33,6 % unsulfurierte Bestandteile mit OH.Z. null (M.G. 273, V.Z. 13, S.Z. 0, J.Z. 7,5) erhalten. Der Sulfierungsgrad betrug also 66,4 % gegenüber einem Gehalt des Oxydats an Verseifbarem mit 27,9 %. Das Sulfonat bekam die Bezeichnung Sz 143 und ist laut Paraffinseifenbericht No. 63 Fena unterlegen.

Der schleppende Gang der Hydrierung kann auf Verunreinigungen des Oxydats oder auf Inaktivierung des Katalysators durch stärkere Wasserabspaltung aus neu entstandenen sekundären Hydroxylgruppen zurückgeführt werden. Die Verunreinigungen liessen sich sicher, welcher Art sie auch sein mögen, durch Auswahl der zur Oxydation verwandten Stoffe vermeiden. Schwefel ist hier wie bei anderen Oxydationsprodukten nicht gefunden worden, dagegen enthält dieses

Oxydat wie auch Extraktionsgatsch (siehe da) Spuren Chlor, das von wiedergewonnenem, mit Tetra extrahiertem Gatsch herrühren mag. Der Chlorgehalt lässt sich wie auch bei andern Produkten festgestellt wurde, durch Destillation bis 115° bei 15 mm oder durch Behandlung mit Wasserdampf (siehe Extraktionsgatsch) nicht völlig beseitigen.- Wasserabspaltung bei der Hydrierung liesse sich durch Hydrierung bei tieferen Temperaturen hintanstellen ; im Grossbetrieb könnte man vielleicht das gebildete Wasser aus dem unlaufenden Wasserstoff ausserhalb des Autoklavens entfernen.

Hydrierung von Wittensäure No. 4.

Wittensäure No. 4 mit einem Gehalt von 3,35 % Unverseifbaren wurde zwecks Befreiung von Wasser und niederen Säuren bis zum Siedepunkt von 115° bei 15 mm erhitzt. Es blieb ein Rückstand von 37,8 % (Analyse a) mit ca. 4 % Unverseifbaren (berechnet). Dieser wurde hydriert, wobei die Proben b - f genommen wurden, deren Entstehungs- und Analysen-daten aus Tabelle 21 ersichtlich sind.¹⁾

Entstehungsdaten, additiv			Analysen-daten				Berechnung				
Dauer	Temp.	Atm.	V.Z.	S.Z.	E.Z.	OH.Z.	S	S _D	A	A _D	F _B
0	-	-	259	196	63	36	259	99			
2 St.	210-220°	170-140	181	60	121	84	181	-78	205	+106	+ 28
1 "	222-250°	150-140	149	35	114	124	149	-32	238	+ 33	+ 1
3 "	250-260°	" "									
12 "	250-280°	150	124	31	93		124	-25			
11 "	280°	"									
2 "	190-280°	270-220	20	4	16	195	20	-104	211	- 27	-131
8 "	280-290°	" "									
8 "	280-290°	250-260	6	0	6	192	6	- 14	198	- 13	- 27

Schnelle Wasserstoffaufnahme (nach Druck-Temperatur-kurve) erfolgte nur bis b und c.

1) Erklärungen Seite 29.

Die gefundene Hydroxylzahl liegt anfangs über der berechneten, was durch Hydrierung von Ketogruppen zu erklären ist. Später, in diesem Fall erst bei 280° , bei Wittensture 5 schon bei 250° tritt starker Verlust von Hydroxylgruppen auf; schliesslich sinkt sogar der absolute Wert der Hydroxylzahl. Die theoretische Hydroxylzahl des durchhydrierten Produkts ist gleich OH.Z. + S.Z. + 2 E.Z. der Ausgangssäure $a = 358$, die schliesslich erhaltene beträgt 53,6 % der theoretischen; 46,4 % der theoretisch erhältlichen Hydroxylgruppen sind abgespalten worden.

Das Hydrierungsprodukt wurde mit Pyridin-Chlorsulfonsäure sulfiert und ergab Sz 134 (Paraffinseifenbericht No. 53). Es ist dem "Fema" bei weitem unterlegen. Die unsulfierten Bestandteile betragen 24,5 % und hatten die Hydroxylzahl: 0. Demgegenüber hatte die Ausgangssäure einen Gehalt von etwa 4 % Unverseifbaren, d.h. etwa 20 % der Moleküle, die vor der Hydrierung noch eine Carboxylgruppe trugen, haben nachher gar keine funktionelle Gruppe mehr. Der Gesamtverlust an Hydroxylgruppen, 46,4 % d. Th.; erstreckt sich also auch auf aus Säuren entstandene primäre Hydroxylgruppen.

Wenn aber 53,6 % der zu erwartenden Hydroxylgruppen schon genügen um 75,5 % (Sulfierungsgrad) der Moleküle durch Veresterung mit Schwefelsäure in wasserlösliche Verbindungen überzuführen, so dürften 71 % (OH.Z. : 254) der aus der Analyse der Säuren zu erwartenden Hydroxylgruppen genügen, um alle Moleküle (Unverseifbares der Säuren eingerechnet) mit mindestens einer Hydroxylgruppe zu versehen. 29 % der funktionellen Gruppen der Säuren sind also überschüssig (mehr als 1 Gruppe im Molekül) und unerwünscht, sowohl bei den Säuren wie bei den Alkoholen. Die Säuren tragen also pro Molekül 1,4 funktionelle Gruppen, d.h. etwa 40 % der Säuren tragen 2 funktionelle Gruppen (mindestens: es ist nicht ausgeschlossen, dass die gebildeten Paraffinalkohole teilweise mehr als eine Hydroxylgruppe tragen, etwa 2 primäre oder auch sekundäre ¹⁾).

1) Wenn diese Annahme acceptiert wird, dürfte Sulfierung von destillierten Alkoholen von Interesse sein.

Die am Anfang der Hydrierung festgestellte, durch Hydrierung von Ketogruppen erklärte Zunahme von funktionellen Gruppen beträgt als OH.Z. ausgedrückt 29, d. i. 11,7 % der Hydroxylzahl, die der Berechnung nach nötig ist, um alle Moleküle mit einer Hydroxylgruppe zu versehen (254). Man kann also mit gewissen Einschränkungen sagen, dass 11,7 % der Säuren eine Ketogruppe getragen haben. Der Verlauf der Hydrierung stellt somit einen Beitrag zur Analyse der Säuren dar. Das Resultat passt in den Rahmen derselber bekannten über P.-säuren.

Dass Hydroxylgruppen bei der Hydrierung entfernt werden, ist bezüglich der zweiten Hydroxylgruppen im Molekül nach den Erfahrungen über Fettsäure-sulfonate wünschenswert, wenn aber darüber hinaus Hydroxylgruppen eliminiert werden derart, dass der Gehalt an unsulfierbaren Bestandteilen in Hydrierungsprodukt ansteigt, so ist dies unangenehm. Wenn nun auch die erhaltenen Produkte dem Idealzustand nicht entsprechen, da sie mehr unsulfierbare Bestandteile enthalten, als Unverseifbares in den Säuren vorhanden war, so dürften die Eigenschaften der erhaltenen, von Neutralteilen befreiten Sulfonate doch kaum von denen der im Idealfall erhältlichen, ebenso gereinigten Sulfonate abweichen, da die erhaltenen Sulfonate den grössten Teil der ideal erhältlichen Sulfonate ausmachen würden.

Die Hydrierung des Oxydats erscheint günstiger als die der aus dem Oxydat isolierten Säuren, da sie bei tieferer Temperatur und schneller verläuft und eine höhere Ausbeute bringt. Die Hydrierung müsste im Zweifelsfalle so geleitet werden, dass bei einem Minimum an Aufwand ein Maximum der Hydroxylzahl erreicht wird, dass also die Hydrierung schon vor völliger Abkättigung mit Wasserstoff abgebrochen wird.

Hydrierung von Wittensäure No. 5.

Wittensäure No. 5 (aus Rauxelgatsch) wurde bis zum Siedepunkt von 115° bei 15 mm entwässert und von niederen Säuren

befreit. 9,5 % wurden auf diese Weise abgetrennt. Analyse der Rückstandssäure unter a. Hydrierung genau Tabelle.

Entstehungsdaten, additiv				Analyseendaten					Berechnung				
Dauer	Temp.	Druck	J.E.	V.E.	S.E.	H.E.	OH.E.	S	S _D	A	A _D	F _B	
		Atm.											
a) Säure	-	-	11	265	204	61	36	265		97			
b) Probe 1	2 St.	210° 215°	15	103	5	103	161	103	-157	264	+167	+10	
c) "	2 { +3/4 "	210° 250°	11	45	3	42	221	45	-63	263	-1	-64	
	{ 1 = 250°	150° 170°											
d) "	3 { +1/2 "	200° 250°	10	20	0	20	255	20	-25	275	+12	-13	
	{ +3/2 "	250° 250°											
e) Hydrie- rungs- produkt	{ 1 1/2 "	250° 280°	8	7	0	7	247	7	-13	254	-21	-34	
	{ 2 1/4 "	260° 280° 290°											

Erklärung zu Tabelle 20 Seite 23.
21 " 26.
22 " 29.

S : Säuren = S.E. + H.E.
A : Alkohole = OH.E. + H.E.
S_D : Säuren-differenz = jeweilige Abnahme von S
A_D : Alkohole- " " " Veränderung von A
F_B : S_D + A_D = jeweilige Bilanz der funktionellen Gruppen

Die Wasserstoffaufnahme verlief nur schnell bis zur 1. und 2. Probe. Hydrierverlauf ähnlich dem von Wittensäuren 4. Hydrierdauer kürzer, schnellere Absättigung.

Das Hydrierungsprodukt wurde mit Pyridin-Chlorsulfonsäure sulfiert und ergab Sz 135 (Paraffinseifenbericht No. 53). Die Eigenschaften sind im wesentlichen gleich denen des vorigen Produkts Sz 134. Die unsulfierten Bestandteile betragen 13,5 % gegenüber etwa 4 % Unverseifbarem in den Säuren und hatten nur noch eine geringe Hydroxylzahl : 8,4. Die theoretische Hydroxylzahl des Endprodukts ist 362, der gesamte Verlust der Hydroxylzahl 31,5 %. 68,5 % der theoretischen Hydroxylzahl genügen für 86,5 % der Moleküle, für alle demnach 79,2 der theoretischen Hydroxylzahl. Die Moleküle der Ausgangssäure haben demnach im Durchschnitt 1,27 funktionelle Gruppen getragen. Der über Erwarteten höhere Betrag der Hydroxylzahl der 1. Probe betrug 10, d. i. 4,5 % der theoretisch für alle Moleküle genügenden Hydroxylzahl.

Hydrierung des Destillationsrückstandes der
Wittenslure No. 5 (Analyse a).

Es bestand die Vermutung, den bisher für unverwendbar gehaltenen Destillationsrückstand von P.-säuren, der teilweise in sehr erheblicher Menge anfällt, hydrieren zu können und unter Umständen auch in verwendbare Sulfonate verwandeln zu können.

Die erste Hydrierung verlief anfangs unter flotter Wasserstoffaufnahme schon unterhalb 180°. Nach 5 stündiger Hydrierung bei 180 - 220° und 140 - 160 Atmosphären Druck bis zu dem Punkt, wo keine Wasserstoffaufnahme mehr zu beobachten war, war der Rückstand jedoch nur teilweise hydriert (Analyse b).

Bei der zweiten Hydrierung wurde zum Unterschied schnell auf höhere Temperatur erhitzt. Es entstand nach zweistündiger Einwirkung von 170 - 190 Atmosphären Wasserstoff bei 250 - 280°, wobei keine starke Wasserstoffaufnahme festzustellen war, ein wenig hydriertes, zersetzt riechendes Produkt mit hoher Jodzahl (Analyse c). Bemerkenswert ist die Jodzahl der Hydrierungsprodukte überhaupt. Anscheinend ist der Katalysator gegenüber den ursprünglichen wie neu gebildeten, die Jodzahl verursachenden Doppelbindungen inaktiv.

Die dritte Hydrierung wurde hauptsächlich unter 200° durchgeführt in etwa 10 Stunden bei 180 - 220° und 190 - 200 Atm. Es entstand ein Produkt, das etwas stärker hydriert war als a (Analyse d). Eine nochmalige Hydrierung mit frischem Katalysator ist im Gang.

	V.Z.	S.Z.	E.Z.	OH.Z.	J.Z.
a	191	42	142	23,5	46
b	130	26	104	101	49
c	135	79	56	33	79
d	125	20,5	105	105	50

Das Produkt d wurde mit Pyridin-Chlorsulfonsäure mit einem Sulfierungsgrad von 66 % (34 % unsulfurierte Bestandteile,

die noch die Hydroxylzahl 19 haben.) sulfiert und als 3: 145 im Textillabor untersucht (siehe Paraffinseifenbericht No. 64). Es ist im Vergleich zu Fewa schlecht.

Der Versuch, das Produkt d zu destillieren misslang : 12 % Destillat vom Siedepunkt 100° - 250° bei ca. 0,2 mm, 88 % Rückstand.

Bei einer 4. Hydrierung wurde der Destillationsrückstand mit der gleichen Menge Dekalin verdünnt. Die Hydrierung war ebenso unvollständig : V.Z. 122 S.Z. 24 OH.Z. 86.

Chlorparaffin-entchlorung.

Gatsch vom Siedepunkt 92° - 230° bei 12 mm wurde im Sinne der früheren Versuche (Tätigkeitsbericht No. 6 vom 13. 3. 1935, Tätigkeitsbericht von Herrn Dr. Mannes No. 4 und 5 von) mit einer Ausbeute von 114,7 % in der üblichen Weise chloriert. Der Chlorgehalt des Gatsches betrug 3 Atome Chlor pro Mol Paraffin (berechnet 4 , 3,2 % Chlor durch Gewichtszunahme bestimmt und 26,6 % Chlor genau Analyse.

Dieser Chlor-Gatsch wurde mit einer dem Chlor Äquivalenten Menge Natriumacetat und einer Spur Kupferpulver 32 Stunden bei 200° am Steigrohr gerührt. Es destillierte etwas Wasser ab. Die Masse stellte schliesslich einen fast homogenen Brei dar. Er wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser und verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieben als schweres Öl 82,6 % des Chlorgatsches, 94,5 % des Gatsches mit folgenden Analysendaten : 11,3 % Chlor, J.Z. 128,5, OH.Z. 1,6, V.Z. 167. Das Öl wurde in der dreifachen Menge Äther gelöst und mit Chlorsulfonsäure bei nicht mehr als 30° sulfiert. Die un-sulfirten Bestandteile betragen 39,5 % des entchlorten Produktes und hatten folgende Analysenwerte :

Chlor 16,5 %, J.Z.: 69,5, OH.Z.: 10, V.Z.: 196, S.Z.: 18.
Sie sind unter energiereicheren Bedingungen sulfierbar.

Die Sulfierausbau betrug also 60,5 % des entchlorten Produkts, 56,7 % Ausbeute berechnet auf Ausgangsgut. Das Sulfonat war nach dem Zerstoßen ein hellbraunes Pulver und bekam die Bezeichnung: Ss 138 (Paraffinseifenbericht No. 61). Es ist fester unterlegen. Es bliebe unter anderem übrig, Versuche mit stärkerer Sulfurierung eines durch Destillation von Vorlauf und Rückstand befreiten Entchlörungsproduktes zu machen.

Bearbeitung von Waltran.

Tran sollte nach einer Angabe von Dr. Jttner, Chefchemiker der Colgate (U.S.A.) dadurch in eine geruchlose, geruchlos bleibende, helle, feste Seife überführbar sein, dass er bei etwa 250° unter Rühren bei allmählicher Zugabe von fein gepulverter Soda verseift wird. Dabei soll gleichzeitig das in Freiheit gesetzte Glycerin abdestillieren.

Derartige Bedingungen grenzen an die wesentlichen Bedingungen der Verfahren, nach denen Tran durch Polymerisation geruchlos gemacht wird, nämlich an die bei allen diesen Verfahren angewendete Temperatur von etwa 280°. Sollten die mittels obigen Verfahren zu erzielenden Effekte auf einer Verschiebung von Doppelbindungen und nicht auf einer Aufhebung von Doppelbindungen durch Polymerisation beruhen, so müsste vor allem die Jodzahl der erhaltenen Fettsäuren gleich der der Tranfettsäure sein.

Analysen.

	V.Z.	S.Z.	J.Z.	Rh.Z.
a) Tran I, raffiniert	201,6	0	120,3	69,4
b) Tranfettsäure ber.	226	226	135	77,8
c) Fettsäure n.1. Vers.	202		95,6	67,4
d) " " 2. "	180		75	51,5
e) " " 3. "	170		101	

Der erste Versuch in geschlossenen Autoklaven mit etwas mehr als der berechneten Menge Soda zeigte, dass die Reaktion

unter Druckbildung bei 250° einsetzt. In $2 \frac{1}{2}$ Stunden stieg der Druck auf etwa 60 % des berechneten Drucks, dann wurde noch $2 \frac{1}{2}$ Stunden unter Aufhebung des Drucks weitergerührt (Evakuieren war nicht möglich, weil die Ventile infolge Uberschäumens beim Versuch zu Evakuieren mit Seife völlig verstopft wurden. Glycerin konnte also nicht abdestilliert werden). Der Autoklaveneinhalt war nach Erkalten ein olivgrüner harter Seifenkern mit nur wenig unveränderter Soda, der sich an der Luft gelblich färbte. Die Rohseife enthielt noch 13 % Unverseiftes . Die Säure, wie üblich isoliert roch noch etwas nach Tran (Analyse c), ebenso die daraus hergestellte Seife Sz 139.

Beim zweiten Versuch wurde im Autoklaven von Anfang an bei 3 mm Quecksilbersäule gerührt. Die Temperatur war kurze Zeit etwas höher als beim 1. Versuch (270°) aber meist $250 - 255^{\circ}$. Dauer : 7 Stunden. Es wurde eine unerhebliche Menge gelbes, schmieriges Destillat erhalten, das den Geruch hatte, der dem nach dem Ia-Blanka-verfahren erhältlichen Destillat eigen ist. Die Rohseife war ebenfalls hart, aber dunkler, roch nicht mehr nach Tran und enthielt noch 1 % Unverseiftes. Die Säure (Analyse d) wurde auf die Seife Sz 140 verarbeitet, welche schwach persapolartig roch.

Der dritte Versuch wurde im Glaskolben unter Rühren bei etwa 10 mm gemacht, um durch Metall bedingte Verfärbungen zu vermeiden. Nach zwei-stündigem Rühren bei $250 - 260^{\circ}$ war etwa die Hälfte der angewendeten Soda verschwunden, nach 3 Stunden war kaum noch etwas Soda zu sehen, nach 4 Stunden schien die Verseifung beendet. Das Destillat betrug nur etwa 30 % der berechneten Glycerinmenge, schmeckte schwach süß, roch wie das Destillat vom 2. Versuch und war zu 50 % wasserunlöslich . Es bestand also wohl zum grössten Teil aus nitgerissenen Tran und kaum aus Glycerin. Vermutlich wird das abgespaltene Glycerin bei Gegenwart von Soda (oder schon von Seife?) in Polyglycerin verwandelt. Die Rohseife besass bezüglich Farbe und Festigkeit die gleichen

Eigenschaften wie die aus den Autoklavenversuchen. Sie roch nicht mehr nach Tran und enthielt 2 % Unverseiftes. Die Sikuro (Analyse c) wurde zur Seife Sz 141, einer Seife von schwach persapolartigem Geruch.

Die Seifen sind laut Bericht von Herrn Dr. Colonius vom 12.8.1936 gewöhnlicher Hartfettseife unterlegen, zum Teil auch gänzlich untauglich.

Es ist also auf Grund dieser Versuche festzustellen, dass nach diesem Verfahren aus Tran mit Soda bei 250° eine feste Seife ohne Traneruch erhalten werden kann, dass diese Seife aber dunkel ist und schlechter als Hartfettseife. Glycerin liess sich nicht abdestillieren, ein Befund, der durch allmähliche Zugabe von Soda sicher nicht geändert wird. Aus den niedrigen Jodzahlen, die die gewonnenen Fettsäuren besitzen, kann entnommen werden, dass der Traneruch durch Polymerisation beseitigt wird. Es ist jedoch möglich, dass beim Grossversuch durch günstigere Apparaturen und genauere Innehaltung der nötigen Temperatur bessere Resultate erzielt werden.

p - n - Dodecylphenol.

48 g Undecyl-p-oxyphenylketon vom Schmelzpunkt 63,5° wurden nach Clemmensen¹⁾ mit amalgamiertem Zink und Salzsäure reduziert.

Nach Abdampfen des Aethers wurden 44 g (94,6 % d. Th.) farblos, festes p-n-Dodecylphenol erhalten, das in verdünnter Natronlauge unlöslich war, und aus Petroläther umkristallisiert den Schmelzpunkt 62 - 63°, mit dem Ausgangsmaterial vermischt den Schmelzpunkt 59 - 63° hatte.

1) Bull. de la Soc. Chim. de France Ser 4,47, Seite 1300, 1930.

Analyse :	gef. 82,5 % C	11,57 % H	OH.Z. 215,3
$O_{18}H_{30}O$	ber. 82,3 "	11,51 "	" 214
$O_{18}H_{28}O_2$	ber. 78,2 "	10,42 "	" 203

39 g p-n-Dodecylphenol wurden mit 50 g Dekalin verdünnt und bei Gegenwart von 5 g Nickelkatalysator 4 Stunden bei 180 - 220° und 170 - 180 Atm hydriert. Die Absättigung mit Wasserstoff war offenbar schon unter 200° in kurzer Zeit erreicht. Durch Destillation wurden 32 g p - n - Dodecylcyclohexanol (80 % d. Th.) vom Siedepunkt 207° bei 11 mm erhalten, das bei 49 - 54° schmolz. Es ist löslich in Äther, Alkohol, Petroläther und heissem Aceton. Aus Aceton unkristallisiert erhält man mit 50 % Ausbeute farblose Kristalle, die-möglicherweise wegen sterischer Uneinheitlichkeit - auch nicht scharf schmelzen, nämlich von 47 - 53°. Es wurde daher nochmals destilliert.

Analyse :	gef. 79,94 % C	13,32 % H
$O_{18}H_{36}O$	ber. 80,55 "	13,52 "

Der nicht destillierbare, zähflüssige Rückstand betrug 10 g (25,6 % des eingesetzten Materials).

Analyse :	gef. 78,07 % C	12,19 % H	OH.Z. 103,4
$(O_{36}H_{70}O)$	ber. 83,3 "	13,5 "	" 108

Salinitapelin

REEL NO 281-J

End of Item

No 100