

REEL No 281-J

Start of Item

No

110

Abteilung 51
Dr. Volter / Lew.
25.4.1940.
5 Ex.

Herren Dr. Manohot
Dr. Blaser
Dr. Wolter

A306

Dr. Blaser 20.10.1940

Forschungslaboratorium
Rodleben

Bühme

2663

116

Vierteljahresbericht No. 10
von 1. Januar 1940 bis 30. März 1940.

Inhaltsübersicht :

- 1.) Synth. Fette und ihre physiologische Beurteilung
- siehe Sonderbericht von 8. Februar 1940 -.
- 2.) Aufstellung der in der Berichtszeit hergestellten synth.Fette
- 3.) "Verfahren zur Abscheidung der Begleitstoffe von Fetten "
und " Verfahren zur Fraktionierung von Fettsäuren " III.
- siehe Bericht von 12. März 1940 -.
- 4.) Versuche zur Herstellung von Säurechloriden.

2.) Synthetische Fette.

Aufstellung der in der Zeit vom 1. Januar bis zum 31. März 1940 hergestellten synthetischen Fette.

Auf Wunsch von Herrn Dr. med. Oberdisse, Würzburg, Mediz. Klinik, wurden die Fette F 54 und F 55 hergestellt.

F 54 (No 475 c).

Aus Wittener Fettsäure Hauptlauf wurde die Fraktion $C_{10} - C_{15}$ herausgeschnitten und wie üblich verestert. Aus der angehefteten Tabelle sind die Ansätze, die Kennzahlen der Ausgangssäuren und der daraus erhaltenen Fette zu entnehmen.

Von diesem Fett wurden Herrn Dr. Oberdisse am 5. Februar 1940 5 kg übersandt.

F 55 (No 475 d).

Aus Wittener Fettsäure wurden die $C_{10} - C_{20}$ Fettsäuren herausfraktioniert.

5 kg des daraus hergestellten Fettes wurden am 5. Februar 1940 abgesandt.

No 475 a Fraktion $C_{12} - C_{15}$ der Wittener Fettsäuren.

SZ: 246,5, VZ: 251,0, JZ: 17,35, COZ: 11,2, OHZ: 0, UV: 1,47%.
Noblee und Thörl G.m.b.H., Oelfabriken in Hamburg - Harburg erhielten zur Herstellung von synth. Fett nach eigenem Verfahren je 10 kg Fettsäuren 475 a und 475 b am 19. Januar 1940.

No 475 b Fraktion $C_{12} - C_{18}$ der Wittener Fettsäuren.

SZ: 235,9, VZ: 241,5, JZ: 31,26, COZ: 13,1, OHZ: 0, UV: 1,29%.
500 g dieser Fraktion erhielt am 12. Februar 1940 Herr Dr. K. Henkel, Berlin.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Janssen, Freiburg, wurde ein Fett nur aus höher siedenden Fettsäuren hergestellt, da er vermutet, dass in den höheren Säurefraktionen der Anteil an verzweigten Fettsäuren geringer als bei den niederen ist.

F 55 II (Wo 475 d) Fraktion $C_{16}-C_{20}$ der Wittener Fettsäuren wurde mit Glycerin verestert.

5 kg dieses Fettes wurden am 12. März 1940 abgesandt.

Für die folgenden beiden Fette wurden verschieden vorbehandelte Fettsäuren verwendet. Proben dieser Fette erhielt Prof. Janssen ebenfalls am 12.3.1940 zur Untersuchung übersandt.

F 56 (Wo 476a). Das Ausgangsmaterial war 2 x ausgeblasene Wittener Rohfettsäure. Die Fraktion $C_{12}-C_{18}$ wurde mit Glycerin verestert.

Die Wittener Rohfettsäure- eingegangen am 6.2.1940 - hatte folgende Kennzahlen :

SZ: 264,8, VZ: 270,9, JZ: 17,4, COZ: 40,9, OHZ: 7,5, UV: 1,99%

Durch Fraktionieren erhielt man :	SZ:	VZ:	COZ:	UV:	
Vorlauf bis einschl. C_{11}	6,345 kg	346,1	354,1		
Fraktion $C_{12}-C_{18}$	6,405 "	255,2	260,9	14,0	1,84
" C_{18}	0,340 "	223,1	232,1	16,2	2,32
" $C_{19}-C_{20}$	0,425 "	194,1	221,0.		
Höher siedende Anteile und Rückstand :	5,700 "	132,5	166,5	38,9	11,4.

Die Fraktion $C_{12}-C_{18}$ ist also nur zu 33 % in der Rohsäure enthalten.

Bezeichnung	No.	Fraktion	Kp. /--	SL:	VL:	JE:	OHZ:	COZ:	UV:	Men- fo kg	Uo- ber- wasser kg	Ge- samt kg	Gly- co- rin kg	th. Was- ser l	Abge- sp. Wasser l	Temp. °C.	Wieder- gewon- nene Säure kg
No 475c	F.54	C ₁₀ -C ₁₅	131/4-185/4	268,5	276,5	14,2	0,0	10,2	1,13	6,0	-	6,0	1,08	-	0,525	295	0,400
No 475d	F.55	C ₁₆ -C ₂₀	185/4-224/4	222,5	231,0	25,4	0,0	11,0	2,28	6,0	-	6,0	0,904	0,45	0,43	300	0,27
⊙ 476a	F.56	C ₁₂ -C ₁₈	149/2-3-213/2-3	255,2	260,9	10,1	0,0	14,0	1,84	6,0	-	6,0	0,89	0,501	0,45	285	0,650
No 477	F.57	C ₁₂ -C ₁₈	151/3-4-205/3-4	246,5	249,3	5,3	0,0	6,9	0,54	2,08	-	2,08	0,3	0,165	0,155	285	0,160
No 475d	F.55 II	C ₁₆ -C ₂₀	185/4-224/4	220,8	231,1	25,7	5,71	15,9	1,38	6,0	-	6,0	0,76	0,45	0,43	310	0,271

Anmerkung :

F.56 : aus No 476 Wittener Rohfettsäure.

F.57 : " , von Herrn Dr. Mannes oxydierter Fettsäure.

2666a

Fett !

Temp. °C.	Nieder- gewon- nung kg	Menge kg	SE:	Menge kg	SE:	VZ:	JE:	OHZ:	COZ:	UV: %	Farbe	Fp.
295	0,400	6,1	0,34	5,85	0,55	253,3	12,8	24,7	3,6	0,66	- 9	
300	0,27	6,1	0,57	6,88	0,55	211,5	24,0	35,8	4,3	1,39	- 7	
285	0,650	5,85	0,8	5,26	0,4	238,6	8,3	16,7	2,4	0,76	- 9	
285	0,160	2,0	3,2	1,75	0,5	231,0	4,3	18,8	1,5	0,45	- 7	36,5
310	0,271	6,05	4,0	5,0	0,6	213,2	22,8	0,0	6,8	1,08	- 5	

Bei den Fütterungsversuchen von C_{12} - C_{18} -Fett wurde gefunden, dass im Harn der Tiere Dicarbonsäuren auftreten. Es wurde nun unsererseits versucht festzustellen, ob und wieviel Dicarbonsäuren bereits in den Fettsäuren enthalten sind. Zu diesem Zweck wurde die Fraktion C_{18} verwendet. Sie siedet bei $192^{\circ}/2 \text{ mm}$ - $200,5^{\circ}/2 \text{ mm}$, entspricht also genau einer C_{18} -Säure. Reine C_{18} Säure hat die SZ: 197. Diese zu hohe Säureszahl lässt auf Dicarbonsäuren schliessen. Im gleichen Siedebereich siedet Korksäure. Kp_{10} $219,5^{\circ}$ und Acetlinsäure Kp_{10} 225° .

Da die Siedepunkte der Methyl ester aber weit auseinander liegen, - der Dimethyl ester der Korksäure siedet bei Normaldruck bei 260° , der Stearinsäuremethyl ester $214 - 215^{\circ}$ bei 15 mm - so wurde die Trennung über die Methyl ester versucht.

Die Fettsäurefraktion C_{18} wurde in den Methyl ester verwandelt. Der Methyl ester, SZ: 1,5, VZ: 215,4, wurde fraktioniert.

1. Kp_2	110 - 134 $^{\circ}$	9 g	SZ: 1,3	VZ: 395,6
2. Kp_4	135 - 151 $^{\circ}$	13 g	0,8	316,0
3. "	152 - 160 $^{\circ}$	40 g	0,5	244,9
4. "	160,5-168 $^{\circ}$	38 g	0,7	212,0
5. "	168-176 $^{\circ}$	90 g	0,7	196,0
6. Kp_2	176 - 185 $^{\circ}$	23 g	1,0	188,7
7. "	186 - 195 $^{\circ}$	13 g	1,3	174,2
Rückstand		6 g	1,8	151,9

Die ersten Fraktionen enthalten die Hauptmenge der Dimethyl-carbonsäuren. Aus der Fraktion 1 wurde eine Säure mit der SZ: 367,9, VZ: 399,5, erhalten. Nach dieser Zerlegung zu schliessen und nach Berechnung aus den SZ der Fettsäure enthält die Fraktion ca. 5 % Dicarbonsäuren.

F 57 (No 477).

Zur Entfernung verzweigter Ketten wurde Fettsäure der Fraktion $C_{12}-C_{18}$ (genau siedend) nochmals oxydiert. Vgl. Bericht Dr. Mannes vom 22.2.1940.

	Ausgangsmaterial $C_{12}-C_{18}$	Oxydierte Fettsäure
SZ	239,5	248,7
VZ	235,0	254,3
ZZ	4,5	5,6
GHZ	0,0	0,0
COZ	13,1	29,6
JZ	19,3	5,8
UV	1,3 %	0,67 %.

3 kg der oxydierten Fettsäure wurden fraktioniert :

			SZ:	VZ:	COZ:	UV:
Wasser	50 g					
Vorlauf 110-153°/4 mm	140 g	4,66%	352,5	359,1		
Hauptfr. 154°/5mm-217°/5mm	2170 g	72,33%	246,5	249,3	6,9	0,54
Fraktion $C_{19}-C_{21}$ 218°/5mm-240°/7 mm	201 g	6,70%	231,6	246,9	20,4	1,29
Rückstand	375 g	12,50%	179,8	230,1	193,5	4,1
100 g dieses Rückstandes wurden verseift, ausgeäthert und an- gesäuert			167,0	187,7	47,4	1,48

Es wurde versucht, die Fraktion $C_{19}-C_{21}$ in Mono- und Dicarbonsäuren zu zerlegen. Nach D.R.P. 559 833 (I.G.) wurden 100 g dieser Fraktion 3 mal mit je 200 ccm eines Gemisches aus gleichen Volumenteilen Aceton und Wasser extrahiert. Man erhielt in Extrakt 26 g Säuregemisch SZ: 275,1, VZ: 286,0. Der Säurerückstand hatte folgende Kennzahlen : SZ: 209, VZ: 217,5.

Das extrahierte Gemisch wurde nochmals mit Aceton-Wasser behandelt. Man erhielt 4,5 g eines an Dicarbonsäuren angereicherten Gemisches SZ: 420,2, VZ: 425,2. Die in Aceton-Wasser nicht gelösten Säuren hatten jetzt SZ: 261,5, VZ: 273,2.

Auf eine weitere Trennung in Mono- und Dicarbonsäuren wurde verzichtet.

Die Oxydation scheint tatsächlich bevorzugt an Verzweigungen in der Fettsäurekette angegriffen zu haben, denn wir erhalten niedere Fettsäuren, Ketosäuren und Dicarbonsäuren. Die jetzt erhaltene Fraktion $C_{12} - C_{18}$ ist wahrscheinlich zum allergrößten Teil gradkettig, denn das Glycerid hat einen Schmelzpunkt von $36,5^{\circ}$, der fast mit einem natürlichen Fett aus graden und ungraden Fettsäuren (unser Fett F 52 -Schmelzpunkt $38,5^{\circ}$ -) übereinstimmt. Wittener $C_{12}-C_{18}$ -Fett schmilzt schon bei $26 - 28^{\circ}$.

4.) Versuche zur Herstellung von Carbonsäurechloriden.

Analog der Darstellung von Sulfochloriden durch Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf Paraffine sollte versucht werden, Carbonsäurechloride durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Chlor, Phosgen oder auch Perstoff auf Paraffine herzustellen.

Alle Versuche wurden unter intensiver Bestrahlung mit UV-Licht teils unter normalem Druck, teils unter erhöhtem Druck durchgeführt. Weiter wurde versucht, die Umsetzung durch Zufügen von Katalysatoren in Gang zu bringen.

Bei den einzelnen Versuchen wurden sehr geringe Mengen Säurechlorid erhalten.

Die Versuche, die unterbrochen werden mussten, sollen wieder aufgenommen werden, besonders deshalb, weil es gleichzeitig Kharasch und Mitarbeiter (Journ. Americ. Chem. Soc. 1940 p.454) gelang, Oxalylchlorid und Phosgen mit Cyclohexan in Licht zu Säurechlorid umzusetzen.

Als Paraffin wurde angewendet :

C₁₂-C₁₈-Paraffin, durch Hydrieren von Kogasin,
Kp_{12,5} 87-175° JZ: 0,0, Mol-Gew. 214,5, spez. Gew. 0,765/18°
und C₁₆-Paraffin, durch Hydrieren von Hexadecen (Rodleben)
Kp₉ 151° JZ: 0,0.

Chlor und Kohlenoxyd wurden Stahlflaschen entnommen, desgleichen Phosgen, der Chlorameisensäuretrichlormethylester (Perstoff) wurde von Rodleben geliefert.

Die Versuche unter Normaldruck wurden in Quarzrohren und -Kolben durchgeführt. In das Paraffin wurden die Gase durch Fritten oder unter intensivem Durchmischen mittels Rührung eingeleitet. Perstoff wurde mit dem Paraffin durch Kochen unter Rückfluss umgesetzt. Für die Versuche unter Druck diente ein heizbarer Schüttelautoklav, der zur Einwirkung des

UV-Lichtes auf die Reaktionskomponenten mit einem Quarz-
schauglas ausgerüstet war.

W. W. W.

Zusammenstellung der Versuche.

- 9 -
2672

A. Versuche unter Normaldruck.

I. Kohlenoxyd und Chlor.

a) Ohne Katalysator.

Nr.	Paraffin	Menge g	Temp. °C.	Rührung	Zeit h	Eingeleitet		Gesamt ein- geleitet:		Endge- wicht g	Spec. Gew.	Alkali- löslich	Schaum	Analyse des Rohpro- duktes Gesamt Cl %	
						1/Std. CO	1/Std. Cl ₂	l CO	l Cl						
1	C ₁₂ -C ₁₈	500	45	ja	20	8,5	7,5	170	150	705	1,05	Spuren	kein	35,1	
4	C ₁₂ -C ₁₈	200	85	ja	7	6,0	5,0	42	35	280	0,998	-	etwas	25,6	
14	C ₁₂ -C ₁₈	80	70	Fritte	9	7,75	4,25	70	38	95	0,865	-	gut		
26	C ₁₂ -C ₁₈	100	150	Rührer	15	11,4	3,4	171	51	112	0,865	fast nichts	kein		
27	Olefin C ₁₆	80	80	Fritte	12	14,5	5,0	151	60	110	1,0	etwas	gut		
19	C ₁₂ -C ₁₈	80	70	"	24	7,75	4,25	185	102	115	0,92	nichts	schlecht	22,5	
b) mit Katalysator.															
11	C ₁₆	50	80	Fritte	7	9,0	8,0	63	65	83	1,135	Spuren	etwas	32,5	Katalysator Pyridin 0,1 g
2	C ₁₂ -C ₁₈	80	60	Rührer	16	6,0	5,0	96	80	-	dunkel gefärbt	"	wenig	30,5	AlCl ₃ 1 "
3	C ₁₂ -C ₁₈	80	50	Rührer	29	6,0	5,0	174	145	160	1,45 dickflüssig	3 g	gut	55,5	POCl ₃ 1 "
13	" "	80	70	Fritte	9	7,75	4,25	70	38	102	0,890	Spuren	sehr gut		" 3 "
16	" "	215	75	Rührer	15	15,5	8,5	236	128	275	0,935	"	" "	21,8	" 3 "
20	" "	80	75	Fritte	24	7,75	4,25	180	102	120	1,04	Fettaugen	" "	33,9	" 1 "
21	" "	80	60	Fritte	25	7,75	4,25	193	106	116	1,00	Spuren	schlecht		SO ₂ Cl ₂ 3 g + Pyri- din 0,5 "
22	" "	80	60	Fritte	25	7,75	4,25	193	106	118	1,04	Spuren	gut		SO ₂ Cl ₂ 3 "
25	" "	80	70	Fritte	14	26,4	10,0	370	140	118	1,0	Spuren	gut		Triäthanolamin 3 "

II. Phosgen.

2673

a. ohne Katalysator.

Nr.	Paraffin	Menge g	Temp. °C.	Rührung	Zeit Std.	l/h	l gesamt	Gesamt- Gew. g	spez. Gew.	Alkali lösl.	Schaum	Analyse Cl
5	C ₁₂ -C ₁₈	80	55	Fritto	26	5,5	143	95	0,86	Spuren	sehr gut	0,72
8	C ₁₆	80	80	"	8	2,5	20	100	0,85	nichts	kein	0,84
b. <u>mit Katalysator.</u>												
7	C ₁₆	80	80	Fritto	8	2,5	20	90	0,80	nichts	kein	0,53
10	"	50	80	"	7	5,0	35	63	0,82	Spuren	wenig	0,27
12	"	50	80	"	8	5,0	40	60	0,80	"	kein	1,25
III. <u>Porstoff.</u>												
6	C ₁₆	225	135	Rührer	12	200 g Porstoff		320	düninflüss.	2 - 3 g	sehr gut	9,9

Katalysator :
0,8 g POCl₃
0,1 g Pyridin
1,0 g Pyridin

B. Versuche unter erhöhtem Druck :

I. Kohlenoxyd und Chlor.

Nr.	Paraffin	Temp. °C.	Zeit Std.	Clor atü	N ₂ atü	CO atü	Aufgegeben Cl CO		spez. Gew.	Alkali lösl.	Schaum	Analyse Cl
17	215g C ₁₆	70	30	Gemisch 4,8	50	vorgelegt 10	30 l	150 l	- 0,87	nein	kein	7,45
15	113g C ₁₆	35	10	Gemisch 4,8	50	vorgelegt 25	13 l	80 l	112 g -	nein	kein	1,86
24	113g C ₁₆	70	18	vorgelegt 5,0		25	20 l	80 l	völlig verharzt			
29	115g C ₁₂ - C ₁₈ +2g POCl ₃ als Katalys.	70	24	8,0 4 mal gefüllt		70	18 l	144 l	0,79	sehr wenig	genügend	6,19
II. <u>Phosgen.</u>												
30	115g C ₁₂ -C ₁₈	70	35	20 atü COCl ₂ 3 x gefüllt		Phosgen 27 l			0,80	nein	nein	0,3

REEL NO 281-J

End of Item

No

110