

REEL NO 281-J

Start of Item

No

118

Abteilung 51  
Dr. Wolter / Lw.  
15.10.1940.  
5 Ex.

Herrn Dr. Manohot  
Dr. Blaser  
Dr. Wolter

Forschungslaboratorium  
Böhme.

A307

2686

118

Vierteljahresbericht Nr. 12  
von 1. Juli bis 30. September 1940.

Inhaltsübersicht:

- 1) Trennung der wasserlöslichen niederen Fettsäuren.  
- siehe Bericht vom 25. September 1940 -.
  
- 2) Synthetische Fette.
  - a) Herstellung neuer Fette.
  - b) Versuche zur Erhöhung der Lagerfähigkeit und zur Geruchsverbesserung von synthetischen Fetten.
  
- 3) Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine.
  - a) Herstellung von Alkoholen.
  - b) Umsetzung von Crackolefinen.
  - c) Anlagerung von Synthesegas an Plus-Pacura-Spaltdestillat - siehe Bericht vom 26. September 1940 -.

Synthetische Fette.

2687

a) Herstellung neuer Fette.

Im letzten Bericht - 9. Juli 1940 - über die Fütterungsversuche mit synth. Fetten an Ratten hatte Herr Dr. Enders-Freiburg festgestellt, dass die bisher untersuchten synthetischen Fette an sich kalorisch hochwertig sind, jedoch toxische Beimengungen enthalten, die ihre Ausnutzung im Tierkörper teilweise paralyzieren. Ferner war beobachtet worden, dass bei Verfütterung von synth. Fett die Dicarbonsäureausscheidung im Harn ansteigt.

Die neu hergestellten Fette sollen als weiteres Versuchsmaterial dienen.

P 59. (No 47B).

Zur Entfernung verzweigter Ketten wurde Fettsäure der Fraktion  $C_{12}-C_{18}$  nochmals oxydiert. Beim synth. Fett 57 - siehe Vierteljahresbericht Nr. 10 vom 25. April 1940 - war die Fettsäure ähnlich vorbehandelt worden, nur wurden diesmal die gebildeten Dicarbonsäuren durch Waschen mit heissem Wasser aus der Fettsäure entfernt. Einzelheiten siehe Bericht Dr. Mannes/Eding über die Luft-Oxydation von P.C.-Destillatfettsäuren vom 1. Oktober 1940.

4 200 g des ausgewaschenen Fettsäuregenisches (M8 38 ) wurden fraktioniert :

No 504 Fraktion $C_{12}-C_{18}$	Kp <sub>B</sub> 158°-Kp <sub>4</sub> 212°	3450 g = 82,1%
	Kolbenrückstand	700 g = 16,7%
	Verl.: Wasser usw.	50 g = 1,2%

	SZ:	VO:	EZ:	JZ:	COZ:	OHZ:	UV:
Ausgangssäuren	244	250	6,0	14,7	10,0	0,0	2,8
Nach der Oxydation	248,4	300	51,6		31,8	73,8	0,93
Nach UV-Entfernung und Waschung	251,2	256,3	5,1		5,7	10,4	0,78
Nach der Destilla- tion	258,3	259,0	0,7	0,7	3,1	0,0	0,28

Die Fettsäure wurde mit Glycerin verestert.

Ansatz, Ausbeute und Kennzahlen des erhaltenen Fettes sind der angehefteten Tabelle zu entnehmen.

F 59 (Wo 479).

Wittoner Fettsäure  $C_{12}-O_{18}$  (Wo 470) wurde durch Herrn Dr. Pack mit 2 Mol NaOH  $3\frac{1}{2}$  Std. im Autoklaven bei  $350 - 360^{\circ}$  verschmolzen. Das Reaktionsgut wurde verleimt, aus-  
gesäuert und destilliert.

Die Hauptfraktion  $Kp_5$   $155 - 215^{\circ}$  wurde zur Veresterung mit Glycerin verwendet.

F 60 (Wo 480).

Lorol ( $C_{12}-C_{18}$ ) wurde durch Herrn Dr. Pack zu den Säuren oxydiert, 1 Mol NaOH, 5 Stunden bei  $315^{\circ}$ . Das Reaktions-  
gut wurde in der UV-Anlage vom Unverseifbaren befreit,  
dann verleimt, ausgesäuert und destilliert. Die Hauptfrak-  
tion  $Kp_5$   $155 - 215^{\circ}$  wurde verestert.

F 61 (Wo 481).

Aus Wittoner Fettsäuren ( $C_{12}-O_{18}$ ) Wo 472 wurden die Di-  
carbonsäuren ausgewaschen. 10 kg Fettsäure wurden 10 mal  
mit je 5 ltr. Wasser bei  $80^{\circ}$  im Rührwerk durchgerührt.

Die Waschwässer wurden mit n Natronlauge neutralisiert :

Waschwasser Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Terbr.ccm n NaOH	400	300	225	180	135	105	95	80	70	70

Aus den eingedampften Waschwässern wurden die Säuren mit Mineralsäure ausgefällt. Der gröbste Teil der Säuren schied sich kristallinisch ab und wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Aether extrahiert. Nach Verdampfen des Aethers verblieb ein Oel, das beim Stehen teilweise erstarrte, 30 g, SZ: 497,5, zum grossen Teil also aus Dicarbonsäuren bestand.

Die festen Säuren wurden mit Aether fraktioniert ausgezogen. Die in Aether leicht löslichen Anteile wurden aus Wasser und dann aus Benzol unkristallisiert: Fp. 106°, SZ: 600 ; Azelainsäure Fp. 106°, SZ: 596,4.

Die in Aether schwer löslichen Säuren wurden mit Benzol ausgekocht und dann aus Wasser unkristallisiert: Fp. 138 - 140°, SZ: 640 ; Korksäure Fp. 140°, SZ: 644,4.

Mengenmässig wurden 1,4 % Dicarbonsäuren ausgewaschen.

Pettsäure No 472	SZ:	VZ:	JZ:	COZ:	UV:
vor dem Waschen	243,7	251,4	14,8	9,97	1,40
nach dem Waschen	238,9	248,1			
gewaschen und destilliert	240,4	246,0	12,8	11,7	1,34.

F 62 (No 482).

4 200 g Pettsäure No 472 wurde unter Zusatz von 35 g Natriumhydroxyd und 35 ccm Wasser in Autoklaven auf 200° erhitzt, Stickstoffdruck 30 atü. Nach dem Auswaschen wurde die Pettsäure erneut destilliert.

Herstellung von synthetischen Fetten.

Fettsäure

vor der Raffi

Bezeichnung Nr.	Fraktion	Siedetemperatur ° C.	SZ	VZ	JZ	OHZ	COZ	UV	Fettsäure S
Wo 478 F 58	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	Kp <sub>8</sub> 158°-Kp <sub>4</sub> 212°	256,3	259,0	0,7	0,0	3,1	0,28	3555
Wo 479 F 59	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	Kp <sub>5</sub> 155-215°	243,6	244	3,1	0,5	3,0	1,07	2510
Wo 480 F 60	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	Kp <sub>5</sub> 155-215°	245,5	247,7	0,0		2,55	2,28	2973
Wo 481 F 61	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	Kp <sub>8</sub> 157°-Kp <sub>5</sub> 215°	240,4	246,0	12,8		11,7	1,34	3470
Wo 482 F 62	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	Kp <sub>6</sub> 155°-Kp <sub>4</sub> 213°	233,3	238,9	12,5		11,3	1,4	3690

2690

Fetten.

Fett

n.d.Raffination

der Raffination

Fett- säure g	Gly- co- rin g	th. H <sub>2</sub> O ccn	ccn ab- ge- spr. H <sub>2</sub> O	Temp. °C.	ab- dest. Srs. g	Aus- bau- te g	SZ:	SZ:	VZ:	JZ:	OHZ:	COZ:	UV:
3355	486	295	285	280	225	3320	1,53	0,36	244,3	3,1	10,5	1,1	0,54
2510	340	207	195	280	130	2510	2,7	0,54	228,5	5,6	13,6	3,2	0,75
2973	410	248	235	280	140	3000	1,47	0,31	234,1	2,2	10,7	3,0	1,08
3470	475	278	260	285	120	3550	2,5	0,46	232,5	12,5	8,65	4,6	1,2
3690	490	288	270	285	240	3650	2,0	0,32	232,6	12,3	7,75	6,3	1,2

Versuche zur Erhöhung der Lagerfähigkeit und zur Geruchs-  
verbesserung von synthetischen Fetten.

Die synthetischen Fette aus Wittener Fettsäuren sind in frischem Zustande mild im Geschmack und fast geruchlos. Bei längerem Lagern - 9 Monate - tritt jedoch ein widerlicher Oxydationsgeruch auf, der eine Verwendung des Fettes ausschliesst.

Synth. Fett F<sub>46</sub>, hergestellt am 4. Dezember 1939, wurde erneut analysiert und zur Entfernung der Geruchsstoffe mit Wasserdampf im Vacuum bei 160° behandelt. Mit dem Wasserdampf gingen 4 g Öl über mit einer COZ von 85,7, SZ 39,2 und VZ 210,6.

	SZ:	VZ:	OHZ:	COZ:	JZ:	UV:
Bei der Herstellg.	0,4	244,8	18,5	2,6	10,7	0,47
Nach Lagerung	0,7	244,5	15,5	8,2	10,2	0,40
nach Desodorisierung	0,25	243,0	18,5	8,2	11,1	0,34.

Es handelt sich beim Verderben des Fettes um eine ausgesprochene Ketonranzigkeit, die sich nur durch Zusatz von Antioxydantien zum Fett vermeiden lässt.

Nach dem Dämpfen ist der Geruch verbessert, beim Stehen des erneut gedämpften Fettes tritt bald wieder der ranzige Geruch auf und nach weiteren 2 1/2 Monaten/<sup>war/</sup>kaum ein Unterschied mehr zwischen dem ranzigen alten und dem frisch gedämpften Fett zu bemerken.

Die synthetischen Fette der M.S.J. waren nach der gleichen Lagerzeit ebenfalls verderben.

M.S.J. Fett v.	Datum	SZ:	VZ:	OHZ:	COZ:	JZ:	UV:	Geruch:
M.S.J. Fett v.	13.11.39.							
	frisch	0,44	231,6	-	-	20,5	-	schmalzar- tig.
	gelagert	0,38	232,3	3,7	5,6	21,4	0,42	stark ran- zig.
<hr/>								
M.S.J. Fett v.	11.7.40.							
	frisch	0,30	231,2	6,3	11,5	12,6	0,79	paraffin- artig.
	nach 3 Monaten							ranzig.
<hr/>								
M.S.J. Fett v.	16.9.40.							
	frisch	0,51	231,2	12,1	6,8	12,2	1,3	leicht nach Paraffin
	nach 3 Wochen							typischer Paraffinge- ruch.

Zum Vergleich, ob die M.S.J. Fette den von uns hergestellten im Geruch überlegen sind, wurden alle Fette verseift. Mit den Seifen wusch man sich die Hände, wobei man die Seife längere Zeit aufziehen liess. Nach einiger Zeit trat bei allen Seifen, sowohl der M.S.J., als auch eigener Herstellung, ein unangenehmer widerlicher ranziger Geruch auf.

Im Geschmack ist gelagertes synth. Fett F<sub>46</sub> widerlich ranzig, es verursacht ein Kratzen in der Speiseröhre. Nach der Dämpfung schmeckt das gleiche Fett angenehm, höchstens schwach nach Paraffin. Gelagerte M.S.J. Fette schmecken unangenehm und ranzig und verursachen ebenfalls starkes Kratzen im Hals. Frisches M.S.J. Fett schmeckt palminar-  
tig, daneben schmeckt der typische Paraffingeschmack durch

Zur Entfernung der Geruchsträger im Fett ist bereits mehrfach die Behandlung mit Kohle- und Bleiherden probiert worden. Ein Erfolg in der Geruchsverbesserung war damit nicht zu erzielen.

Synthetisches Fett wurde mit folgenden Produkten in den angegebenen Mengen behandelt :

Wofatit	10 %
Wofatit A	10 %
Kasein	2 %, 5 %, 10 %
Hautpulver	2 %, 5 %.

Die Versuche zur Geruchsverbesserung verliefen ergebnislos.

### 3. Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine.

#### a) Herstellung von Alkoholen.

In der Berichtszeit wurde eine Reihe von Alkoholen hergestellt ; diese sollen als Sulfonate untersucht werden.

Man ging von Olefinen aus, die aus reinen Alkoholen gewonnen wurden. Die Olefine wurden mit Synthesegas bei einer Temperatur bis zu  $170^{\circ}$  ansteigend umgesetzt, Anfangsdruck (kalt) 250 atü. Nach dem Abblasen des Synthesegases und Durchspülen mit Wasserstoff wurde mit Wasserstoff ohne Wechsel des Katalysators bei  $160 - 180^{\circ}$  nachhydriert, Wasserstoffdruck 150 atü. Die Aufnahme an Synthesegas und Wasserstoff zusammen entsprach der Theorie. Die Ausbeute an Umsetzungsprodukt war nahezu theoretisch, mindestens über 95 % d. Th.

Im Durchschnitt setzt sich das Umsetzungsprodukt zusammen aus :

6,3 %	Vorlauf (Olefin, Paraffin, Aldehyd)
65,3 %	Alkohol
28,4 %	höhermolekulare Anteile.

Im Alkoholanteil des Umsetzungsproduktes scheint nach dem Siedeverhalten ein Gemisch von Isomeren vorzuliegen. Soweit möglich, wurden bei der Destillation einzelne Fraktionen gewonnen; diese unterscheiden sich zum Teil beträchtlich in ihrem Schmelzpunkt. Eine weitere Reinigung der einzelnen Fraktionen ist vorgesehen.

Die Alkohole der Ruhrchemie enthalten nach der C-H-Bestimmung mehr Sauerstoff als sich aus der OH-Zahl errechnen lässt. Durch eine erneute Hydrierung wird hieran nichts geändert.

Bei den aus reinen Olefinen hergestellten Alkoholen stimmt zur Hälfte der Analysen der O-Wert aus der C-H-Bestimmung und der O-Gehalt, errechnet aus der OH-Zahl, innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Der O-Wert aus der Elementaranalyse liegt bei der anderen Hälfte etwas höher, in Durchschnitt aller Bestimmungen liegt jedoch der O-Wert nur um 0,41 über der aus der OHZ berechneten Sauerstoffmenge.

Alkohole aus reinen Olefinen.

Bezeichnung	C-Kettentl.	Siedepunkt ° C.	Smp.: ° C.	C:	H:	O ber. aus C, H Diff.	OHZ	O aus OHZ	O-Diff.	SZ :	VE:	JE:	COZ:
Wo 501/2c	C <sub>11</sub>	Kp <sub>15</sub> 121-125		75,45	13,35	9,70	310,5	8,66	+ 0,84	2,1	9,0	0,3	7,48
Wo 501/2d		" 126-130		75,71	13,50	10,69	323,8	9,24	+ 1,45	0,9	2,0	0,0	2,46
Kodleben		Kp <sub>23</sub> 137-139		75,4	14,6	9,0	317	9,04	- 0,84				
Theorie				75,74	13,94	9,32	326,1						
Wo 501/1c	C <sub>13</sub>	Kp <sub>15</sub> 147-150		77,42	14,10	8,48	272,6	7,78	+ 0,70	0,6	10,5	0,63	3,48
Wo 501/1d		" 150-153		77,53	13,67	8,70	274,6	7,83	+ 0,87	0,6	6,1	0,0	0,0
Wo 501/7d		Kp <sub>13</sub> 146-155		77,54	14,04	8,42	271,2	7,74	+ 0,63	0,0	3,1	0,4	0,0
Wo 500/53-56/b		" 147-150	12	77,78	14,24	7,97	266	8,15	- 0,13	0,3	4,2	0,0	2,5
Wo 500/53-56/c		" 150-151	18	77,20	14,20	8,57	286	8,15	+ 0,42	0,0	0,0	0,4	4,0
Kodleben		Kp <sub>21</sub> 151-153		76,75	14,45	8,8	273	7,33	+ 1,0				
Theorie				78,00	14,00	8,0	280,5						
Wo 501/3d	C <sub>15</sub>	Kp <sub>13</sub> 170-175		78,92	14,44	6,64	237,5	6,77	- 0,13	0,0	2,5	1,3	0,8
Kodleben		Kp <sub>21</sub> 176-179		79,1	14,9	6,0	244,5	6,97	- 0,97				
Theorie				78,95	14,04	7,01	246						
Wo 501/4 d	C <sub>17</sub>	Kp <sub>3</sub> 156-162		79,31	14,10	6,59	208,5	5,95	+ 0,64	0,0	3,3	0,9	1,8
Wo 500/58-63/b		" 155-163	16,5	79,75	14,04	6,21	227	6,47	- 0,26	0,3	3,8	0,0	1,4
Wo 500/58-63/c		" 165-166	36,0	80,15	14,33	5,52	203,1	5,79	- 0,27	0,0	1,0	0,4	3,0
Kodleben		Kp <sub>1</sub> 153-156		78,45	13,85	7,7	215,5	6,15	+ 1,55				
Theorie				79,69	14,08	6,23	219						
Wo 501/6c	C <sub>19</sub>	Kp <sub>3</sub> 181-184		80,17	14,17	5,66	191,2	5,45	+ 0,21	0,0	3,2	0,5	0,7
Theorie				80,39	14,12	5,49	197						
<u>Rührchenis-Alkohol.</u>													
H <sub>19a</sub>	C <sub>11-12</sub> C <sub>12,4</sub>	roh		77,0	13,67	9,33	269,5	7,68	+ 1,65	0,4	4,4	1,5	1,55
H <sub>19b</sub>		Kp <sub>12</sub> 133-155	5	75,61	13,41	10,98	293,4	8,37	+ 2,61	0,7	4,8	0,5	2,2
H <sub>19c</sub>				76,86	13,79	9,35	298,4	8,51	+ 0,84				
Nach der Hydrierung :													
Wo 19c		Kp <sub>14</sub> 132-140		76,79	13,75	9,46	302,9	8,64	+ 0,82	0,43	4,1	0,7	0,0
Wo 19f		" 140-147		76,77	13,68	9,55	294,4	8,40	+ 1,15	0,42	1,4	0,0	1,33

Alte Analyse  
neu bestimmt

b) Umsetzung von Crackolefinen.

Im Vierteljahresbericht Nr. 11 von 13. Juli 1940 ist die Umsetzung von Spaltolefinen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff bereits beschrieben. Die Umsetzung selbst machte keine Schwierigkeiten, nur die Hydrierung der Umsetzungsprodukte war nicht völlig gelungen, diese sollte daher wiederholt werden.

Versuch 500/96 H<sub>2</sub>. 405 g des Umsetzungsproduktes 96 H<sub>2</sub>, SZ: 4,4, VZ: 20,1, JZ: 10,8, COZ: 38,2, OHZ: 100,3, wurden in 3 l Autoklaven nochmals bei 160 - 180° hydriert, Katalysator H.D.IX. Aufnahme 7 atü.

325 g wurden destilliert :

a. Kp <sub>10</sub> 89 - 128°	134 g	
b. Kp <sub>10</sub> 134-171°	140 g	SZ: 0,64, VZ: 4,95, JZ: 3,4, COZ: 0,0, OHZ: 206.
Rückstand	48 g.	

Die Alkoholfraktion ist aus dem vorliegenden Gemisch schwer abzutrennen. Siedepunkt des Ausgangsolefins Kp<sub>19</sub> 120° - Kp<sub>10</sub> 128°, entsprechend C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub> Olefin-Paraffin. Dem C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub> Alkohol entspricht eine OHZ von 252, die Alkoholfraktion ist somit nur 82 %ig.

Mengenmäßig entspricht die erhaltene Alkoholfraktion der bei der Umsetzung von reinen Olefinen erhaltenen Menge an Alkohol.

Versuch 500/97 H<sub>2</sub> 690 g Rohumsetzungsprodukt 97 H<sub>2</sub> SZ: 2,8 VZ: 12,3, JZ: 10,4, COZ: 29,0, OHZ: 57,8 wurde nochmals hydriert, Aufnahme 4 atü.

540 g wurden destilliert :

a. Kp <sub>4</sub> 137 - 160°	262 g	
b. Kp <sub>5</sub> 160 - 210°	209 g	SZ: 0,04, VZ: 2,2, JZ: 3,7, COZ: 2,1, OHZ: 136,4
Rückstand	62 g.	

Als Ausgangsmaterial lag C<sub>18</sub> Olefin-Paraffin vor, Nonadkanol müsste die OHZ: 197 haben. Die Alkoholfraktion ist rund 69 %ig.

Umsetzung von Spaltparaffin-Rheinpreussen.

Bei den obigen Destillationen hat es sich gezeigt, dass die Trennung Alkohol - Paraffin Schwierigkeiten bereitet, wenn das Ausgangsmaterial in einen nicht sehr engen Bereich siedet. Bei der neuen Umsetzung wurde ein eng siedendes Gemisch verarbeitet.

800 g Spaltparaffin - Dr. Heinorth - Kp. 227 - 242° = C<sub>13</sub>, JZ: 96,1, Mittl. Mol.-Gew. 182,7 wurden im 3 l Autoklaven unter Zusatz von 10 % Fischer-Katalysator mit Synthesegas umgesetzt. Temperatur - 160°. Gasaufnahme 79 atü. Anschließend wurde hydriert, Temperatur - 180°, Wasserstoffaufnahme 20 atü. Vom Katalysator abfiltriert und unter Zusatz von 10 % H.D. 9 Katalysator bei einer Temperatur bis 250° nochmals hydriert. Wasserstoffaufnahme 33 atü.

OHZ:

501/9a Kp <sub>15</sub>	102 - 124°	322 g	
b "	129 - 154°	42 g	44,3
c, d "	154 - 173°	247 g	240,3
e "	181 - 203°	53 g	221,7
f "	207 - Kp <sub>7</sub> 292°	114 g	135,6
Kolbenrückstand		12 g.	

Die Umwandlung des Alkohols in die Säure bearbeitete Herr Dr. Paack.

Aus 250 g Rohgemisch, OHZ: 120,0, wurden erhalten

130 g Unverseifbares

115 g Fettsäure,

76 % der Säure siedeten bei Kp<sub>12</sub> 183 - 215°

24 % " " " " 215 - 308°.

*Wolke*

REEL NO 281-J

End of Item

No

118