

REEL NO 281-J

Start of Item

No

119

H. Oxo-Synthese mit Olefinen aus Mersol.

2700

F. Oxo-Synthese mit Olefinen aus UV-Mersol.

U. Synthetische Fette :

2) Herstellung von synthetischen Fetten

Auf Wunsch von Dr. Oberdrees, Württemberg, wurden für physiologische Versuchsungen die Fette  $F_{64}$  und  $F_{65}$  hergestellt und am 19. Dezember 1940 abgehandelt.

$F_{64}$  (No 483) Aus Württemer Hauptlauf wurde die Fraktion  $C_{15}-C_{20}$  herausgeschritten. Nach fraktioniertem mehrmaligen Waschen mit heissem Wasser zur Entfernung der Mineralbestandteile wurden die Fettsäuren nochmals destilliert.

Die Veresterung mit Glycerin ( 3 % Überschuß ) wurde durch Zusatz von 0,2 % Natriumacetat beschleunigt. Temperatur beim Arbeiten unter Vakuum ansteigend bis  $220^{\circ}$ . Die SZ liegt dann bei 1 bis 2. Nach Befreien von den Nebenprodukten wird das Fett in der üblichen Weise raffiniert, gelichtet und deodorisiert.

Die Kennzahlen der Fettsäure und des Fettes sind der angelegten Tabelle zu entnehmen.

$F_{65}$  (No 484) Die Fraktion  $C_{16}-C_{20}$  der Württemer Säuren wurde durch Waschen mit heissem Wasser von dem Mineralbestandteilen befreit und dann nochmals destilliert. Die Veresterung erfolgte wie oben.

Zum Vergleich mit unseren synthetischen Fetten wurden von Prof. Jansson auch fremde Fettproben untersucht,  $F_{69}$  und  $F_{70}$ . Vorwand nach Erteilung am 24. Oktober 1940 und am 23. Januar 1941.

$F_{67}$  (No 485) Württemer Hauptlauf (Lagerung von Okt. 1940, der IV wurde aus der Spitze bei  $200^{\circ}$  destilliert) SZ: 282,4, VI: 284,9, OZ: 7,2, OZ: 19,3, UV: 1,52 wurde destilliert :

Vorlauf bis  $C_{11}$  30-47 SZ = 20 %  
Hauptlauf  $C_{12}-C_{19}$  170-215 SZ = 40 %  
Destillationsrückstand = 20 %

Aus dem Hauptlauf wurden die Dicarbonsäuren ausgewaschen, dann wurden die Fettsäuren  $C_{12} - C_{18}$  herausgeschritten. Die Veresterung der Fettsäuren wurde in der üblichen Weise vorgenommen. Das synthetische Fett wurde Prof. Jensen am 23. Januar 1941 zugesandt.

**F<sub>68</sub>** (No 486) Aus Polysäure-Fettsäuren wurde die Fraktion  $C_{12} - C_{18}$  abgetrennt. Das Glycerid davon wurde wie üblich hergestellt. Dieses Triglycerid soll Prof. Jensen als Vergleichssubstanz mit  $F_{73}$  dienen, abge- sendet am 30. April 1941.

**F<sub>69</sub>** (No 487). Triglycerid der Stearinsäure, dieses Fett wurde auf Wunsch von Dr. Colman, Heidelberg, Kaiser- Wilhelm Institut, am 3. März 1941 hergestellt.

**F<sub>71</sub>** (No 488) Polysäure-Fettsäuren-Gemisch  $C_{12} - C_{18}$   $n_{D,20}^{20} = 1,45 - 1,02^{\circ}$ ,  $SR: 251,6$ ,  $VR: 256,4$ ,  $FR: 17,7$ ,  $OR: 0$ ,  $COH: 14,5$ ,  $UV: 0,4$ , wurde im Bomb. des Ho-Beite durch Herrn Dr. Koch in Antiklyen 3 Stunden auf  $330^{\circ}$  er- hitzt. Aus dem Seifenol - 20 (10g) - wurde das UV mittels Nannia 80 - 110 $^{\circ}$  extrahiert.

Abgangspotential : 10 550 g Fettsäure.

Inhalt:

an Fettsäure n. Analyse d. Seifenolens 8420 g = 79,7 %  
 UV 967 g = 9,2 %  
 Intransparenz d. Abklaren, Auswaschen unwa 93 g = 21,0 %.

ER: VR: FR: OR: COH: UV: O: n<sub>D,20</sub>

Zahlen der Rohstoffe  $F_{71}$  469

213,2	251,2	7,3	14,0	17,2	0,69	17,72	1,02
0,5	13,6	44,7	45,0	12,2		62,5	1,45

d. UV  $n_{D,20}^{20} = 1,470$

## Fraktionierung der Rohfettsäure.

Kp. Zahl No.	Menge g.	% der Aus- gangs- sauer:	SE:	VE:	JE:	OH:	CO:	UV:
492 Vorlauf	50-160	1200	11,8	298,4	304,7	6,1	1,1	14,0
476 Hauptlauf	160-197	6200	58,7	254,2	257,8	5,0	1,2	12,5
493 Rückstand	197 u. 197	1008	9,5	153,0	153,3	25,3	20,0	59,0

Rund 40 % des Ausgangsmaterials wurden durch Erhitzen auf 350° zerstört.

Der Hauptlauf wurde mit Glycerin verestert. Das so erhaltene Fett wurde Prof. Jansen zur Untersuchung übersandt am 10. April 1941.

F<sub>70</sub> (No 487) Aus Wittener Fettsäuren, Hauptlauf C<sub>10</sub> - C<sub>20</sub> Sendung vom 12.2.1941, UV Temperatur 140°, wurden die Fettsäuren C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub> herangeschnitten, Ausbeute 70 %, SE: 261,3, VE: 270,0, OH: 6,0, JE: 13,5, CO: 21,5, UV: 1,15 %.

Die Fettsäure wurde mit der doppelmolaren Menge Natriumhydroxyd 1,5 Stunden im Autoklav auf 350 - 355° erhitzt. Die Extraktion des nun gelassenen Natriumsalzen erfolgte in der üblichen Weise.

Angewendete Ausgangssäure : 7 250 g.  
 Erh. u. d. Ausschuss an Rohw. : 6 059 g = 83,6 %  
 an UV : 160 g = 2,2 %  
 Materialverluste durch Ablassen  
 und Ansammeln : 1 021 g = 14,2 %

## Fraktionierung der Rohfettsäure

	Kp.	Temp.	Menge	% d. Ausgangs- säure
Vorlauf	K <sub>15</sub>	150 - 175°	885 g	11,4
Hauptlauf	"	175 - 200°	4260 g	54,9
Rückstand			665 g	8,5

Das extrahierte Unverseifbare wurde destilliert:

KP<sub>12</sub> 42 - 165° 62 % SH: 0,7, VE: 0,7, JE: 38,7, UGE: 57,1  
GOR: 57,1

KP<sub>1</sub> 103 - 270° 54,2 % SH: 1,7, VE: 7,0, JE: 41,3, " 57  
UGE: 47,4

Rückstand. 7,0 %

Der Hauptlauf C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub> wurde mit Glycerin veresterzt. Das Fett wurde abgesandt am 10. April 1941.

Herstellung von synthetischen Fetten.

F e t t s ä u r e									F e t t								
Bezeichnung	Fraktion	Siedetemp. °C.	SZ:	VZ:	JZ:	OHZ:	COZ:	UV%:	Menge g	SZ:	VZ:	JZ:	OHZ:	COZ:	UV%:	Farbe	
F <sub>63</sub>									1 000	0,6	234,5	10,9	12,3	10,0	0,7	freundes Produkt	
Wo 483 F <sub>64</sub>	C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub>	Kp <sub>5</sub> 190-213	216,0	223,6	25,8	0	12,7	1,49	6 500	0,54	207,2	22,2	12,2	9,3	1,06		
Wo 484 F <sub>65</sub>	C <sub>16</sub> -C <sub>20</sub>	" 190-227	217,8	227,3	24,1	0	9,2	1,52	9 300	0,9	211,6	21,0	9,6	9,2	1,27	entspr. F <sub>55</sub>	
F <sub>66</sub>									1 800	0,25	234,2	12,9	15,0	11,9	1,0	- 5	freundes Produkt
Wo 485 F <sub>67</sub>	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	Kp <sub>2</sub> 145-202	242,4	248,0	13,2	0	16,8	1,31	5 800	0,26	232,3	4,8	8,3	10,0	1,5	- 9	Vergleichspr. zu F <sub>63</sub> u. F <sub>66</sub>
Wo 486 F <sub>68</sub>	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	" 145-202	251,6	256,4	17,7	0	14,5	0,40	5 800	0,56	243,0	14,9	9,8	3,9	0,46	-9/10	synthetis. Palm- kernfett.
Wo 497 F <sub>69</sub>	Stearin- säure	Kp <sub>15</sub> 232	196,0	197,7					1 800	0,4	190,3						Sonderanfertig. f. K.W.J., Heidelb.
Wo 487 F <sub>70</sub>	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	Kp <sub>5</sub> 153-213	256,9	260,7	2,7	0	12,2	0,34	6 800	0,45	241,4	3,0	-	3,6	0,47	- 10	entspr. F <sub>59</sub>
Wo 496 F <sub>71</sub>	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	Kp <sub>3</sub> 145-205	254,2	257,8	5,0	1,2	12,5	2,27	5 750	0,36	241,5	3,5	11,6	4,6	0,58	-9/10	palmkernfettsäu- res Na erhitzt auf 390°.

D. Oxo-Synthese.

Als Ausgangsmaterial für die Oxo-Synthese kommen in erster Linie Olefine in Betracht, wie sie durch Cracking von höheren Kohlenwasserstoffen oder bei der modifizierten Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese anfallen. Bei beiden Prozessen erhält man die Olefine nicht rein, sondern stets im Gemisch mit mehr oder minder grossen Anteilen Paraffin.

Die Möglichkeiten zur Entfernung des Paraffins werden im Nachfolgenden untersucht.

A. Trennung Olefin-Paraffin.

Die Aussicht auf eine Zerlegung des Gemisches in die beiden Bestandteile war von vornherein sehr gering, es blieben eigentlich nur 2 Wege :

1. Trennung durch gerichtete (chromatographische) Adsorption,
2. Trennung durch selektive Lösungsmittel.

Ueber die chromatographische Adsorption und ihre Möglichkeit zur Trennung derartiger Gemische liegen bereits mehrere Berichte vor. Für Trennungen im technischen Massstab ist diese Methode ungeeignet.

Es blieb die Trennung durch selektive Lösungsmittel, wie Schwefeldioxyd, Furfuröl, Benzylalkohol und Ähnliche.

Angewendet wurde das Verfahren nach Edleannu. Zunächst wurde in einer Glasbürette gearbeitet, später bei höherer Temperatur im Eisenrohr, das, um die Abtrennung beobachten zu können, mit Schaugläsern ausgerüstet war. Zuletzt in einem 50 atü aushaltenden Retanesser, der mit einer Vorlage verbunden war; von der Vorlage ging ein Rohr zum oberen Teil des Keizers, dadurch war es möglich, in dem ganzen System gleichen Druck zu halten und ein Verdunsten des Lösungsmittels beim Ablassen zu verhindern (siehe Zeichnung).



Das Paraffin-Olefin Gemisch wurde mit der angegebenen Menge schwefliger Säure gewaschen; die im Schwefeldioxyd gelösten Anteile wurden abgetrennt und nach Verdunsten des Schwefeldioxyds gewogen und analysiert. Die Temperatur, bei welcher ein Versuch durchgeführt wurde, ist auf der Tabelle vermerkt.

Versuch Nr.	Gemisch	JZ:	Temp.: °C.	SO <sub>2</sub> ccm	in SO <sub>2</sub> gelöst		ungelöst	
					g	JZ:	g	JZ:
10/1	50 ccm Dodecan-Dodecen 1 : 1	76	- 10	18	1,1	82,8	34	74,0
				18	1,0	81,8		
				18	1,0	91,2		
10/2	"	"	- 10	33	1,2	81,4	34,5	74,3
				33	0,9	75,3		
				33	1,0	98,0		
10/4	"	"	+ 20	17	1,2	89,9	26,0	75,3
			+ 35	17	8,7	75,7		
			+ 50	17	1,4	73,4		
10/3	"	"	+ 50	17	1,5	78,2	27,0	75,9
				17	4,6	77,2		
				17	4,8	76,1		

Die Trennung von Paraffin und Olefin gelingt bei Verwendung von Schwefeldioxyd nicht befriedigend, die Anreicherung der ungesättigten Anteile ist nur gering.

Die begonnenen Versuche zur Trennung mit Hilfe anderer Lösungsmittel mussten wegen Einberufung von Arbeitskräften abgebrochen werden.

**B. Trennung Alkohol-Paraffin.**

Eine weitere Möglichkeit zur Entfernung des Paraffins besteht nach der Oxoxythese.

Untersucht wurden :

1. Die Trennung Alkohol-Paraffin mit selektiven Lösungsmitteln,
2. Die Trennung Alkohol-Paraffin durch Destillation.

Die Abtrennung der Paraffine aus Derivaten des Alkohols wurde nicht bearbeitet.

1.a) Extraktion des Alkohols aus dem Gemisch durch Schwefeldioxyd.

Die Versuche wurden angestellt mit dem technischen Alkohol-Paraffin-Gemisch der Ruhrchemie H<sub>31</sub>, OHZ. 93. Alkoholgehalt ca. 30 %. Zusammensetzung des Gemisches siehe Bericht von Herrn Hirth v. 19.11.1940. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei der Trennung Olefin-Paraffin.

Versuch Nr.	Alkohol-Paraffin angew. g	Temp. °C.	Extrahiert mit cem SO <sub>2</sub>	In SO <sub>2</sub> gel.		ungelöst		Apparatur
				g	OHZ	g	OHZ	
10/6	39,5	+ 50	1 x 50 cem	5,1	188,3	29,5	81	Druckrohr, eh. Schaugl.
10/7	39,5	+ 50	1 x 50 cem	4,2	190,5	24,0	70,5	Druckrohr mit Schaugl.
10/9	39,5	+ 50	1 x 100 cem	11,6	154,9	22,2	56,8	" "
10/13	39,5	+ 50	1 x 50 cem	8,5	153,0	28,4	64,0	Druckrotamesser
10/14	39,5	+ 50	1. Extrakt. n. 50 cem	9,0	168,0			
			2. " " "	9,0	153,9			
			3. " " "	5,0	116,1	10,0	25,5	"
10/15	39,5	+ 10	1. " " "	5,0	153,3			
			2. " " "	5,0	185,1			
			3. " " "	5,0	175,2	23,0	43,0	"

Die Extraktion mit Schwefeldioxyd führt zu einer Anreicherung des Alkohols. Leider sind die erhaltenen Alkohole nicht frei von Paraffinen. Durch Extraktion in einer Kolonne nach dem Gegenstromprinzip wird sich die Ausbeute und Reinheit des Alkohols wesentlich verbessern lassen.

1. b) Extraktion des Alkohols mit Methanol.

Die Trennung Alkohol-Paraffin mittels Methanol und Methanol-Petroläther ist von Dr. Füscher (Bericht April 1940) eingehend bearbeitet worden. Die damaligen Versuche wurden an Modellsubstanzen ausgeführt, hier wurden sie mit den technisch anfallenden Paraffin-Alkohol-Vorkäufen der Ruhrchemie wiederholt.

Die Versuche ergaben, dass die niedrigen Alkohole im 1. Extrakt schon zum größten Teil enthalten sind. Mit steigender Kettenlänge der Alkohole fällt die Aufnahme-fähigkeit des 85 %igen Methanols immer mehr ab. Alkohole  $C_{13}$  und darüber sind selbst mit siedendem Methanol wirtschaftlich nicht mehr zu extrahieren. Einzelheiten der Extraktionsversuche sind der Tabelle zu entnehmen.

Extraktionen von je 500 g Paraffin-Alkohol-Vorlauf und 85 %igem Methanol.

Nr.	Paraffin/ Alkohol	OHZ:	Methanolvmenge g	Anzahl d.Ex- trakt.	Temperatur °C.	% v.extrahierten Alkohol in den ein- zelnen Extraktionen	% ex- trah. v.Aus- gangs- alkoh.	Kettenlän- ge d.extrah. Alkohols i. Durchschnitt
H 35/3	C <sub>10</sub> /C <sub>11</sub>	48,6	je 500	3	20	85; 9,6; 5,4	98,5	7,3
H 35/6	C <sub>11</sub> /C <sub>12</sub>	39,0	je 500	3	65	70; 23,3; 6,7	83,5	9,2
H 35/6	C <sub>11</sub> /C <sub>12</sub>	39,0	je 500	3	20	59,2; 37,3 <sup>+) </sup> ; 3,5	98,8	9,2
H 35/9	C <sub>12</sub> /C <sub>13</sub>	40,4	je 500	3	65	62,4; 29,9; 7,7	97,0	10,0
H 35/22	C <sub>13</sub> /C <sub>14</sub>	26,0	1) 1500, 2) 500	2	20	82,1; 17,3	97,8	10,7
H 35/23	C <sub>14</sub> /C <sub>15</sub>	26,7	1) 1500, 2) 3x500	4	1) 20°, 2) 65°	80 ; 20	95,5	12,4
H 35/24	C <sub>15</sub> /C <sub>16</sub>	25,8	je 500	5	65°	29,4; 25,9; 18,3; 15; 11,4	73,0	13,3
H 35/25	C <sub>16</sub> /C <sub>17</sub>	22,2	1) 1000, 2) 500, 3) 2x500	4	1+2) 20, 3) 65	43,2; 17,2; 16; 13,6	68,0	14,0
H 35/26	C <sub>17</sub> /C <sub>18</sub>	18,0	1) 3x300, 2) 3x300	6	1) 20, 2) 65	55,1; 44,9	74,2	15,0

+ ) Abtrennung nach ltägigen Stehen.

## 2) Trennung Alkohol-Paraffin durch Destillation.

Von der Rohrchemie war vorgeschlagen, das Paraffin-Olefin-gemisch in Fraktionen von je zwei Kohlenstoffatomen, also in  $C_{11} + C_{12}$ ,  $C_{13} + C_{14}$  usw. Paraffin-Olefinfraktionen, zu zerlegen, diese mit Synthese<sup>gas</sup> umzusetzen und dann die entstandenen um 1 C-Atom längeren Alkohole vom Paraffin durch Destillation zu trennen.

Die Siedelücke zwischen dem  $C_{11} + C_{12}$ -Paraffin und dem  $C_{12} + C_{13}$ -Alkohol beträgt bei reinen Substanzen unter einem Druck von 12 mm  $40^\circ$ , bei technischen Produkten ca.  $35^\circ$ .

Hier wurde nun untersucht, ob die Olefin-Paraffin-Fraktion nicht auf 3 Kohlenstoffatome, also z. B. Fraktion  $C_{11} - C_{13}$  erhöht werden könnte. Bei der Verwendung von reinen Substanzen müsste zwischen dem Paraffin  $C_{13}$  und dem Alkohol  $C_{12}$  eine Siedelücke von  $27^\circ$  (Destillation unter 12 mm Hg) liegen.

Folgendes Paraffin-Olefin-gemisch wurde im 3 l Autoklav bei  $140 - 160^\circ$  mit Synthesegas umgesetzt und anschliessend bei  $180^\circ$  hydriert.

125 g $C_{12}$ Paraffin	JZ: 0,0	OHZ: 0,0	Kp <sub>15</sub>	$98^\circ$
125 g $C_{14}$ "	0,0	0,0		$129^\circ$
125 g $C_{12}$ Olefin	154,0	1,5		$96^\circ$
125 g $C_{14}$ Olefin	130,7	0,0		$127^\circ$

Ausbeute 530 g = 94 % der Theorie, berechnet auf monomeren Alkohol.

Die Fraktionierung des Paraffin-Alkohol-Gemisches wurde zunächst in einer 50 cm hohen Raschigkolonne mit Dephlegmator versucht. Hierbei gingen mit dem Paraffin 12,6 % der Alkohole über und zwar enthält die erste Paraffinfraktion bereits eine nennenswerte Menge Alkohol. Viel besser war die Trennschärfe mit einer 7-fachen Widmer-Kolonne nach Dr. Köppel.

	Gew. %	OHZ:	Alkohol i. d. Frakt. g	% d. Gesamt- Alkohols
Vo 501/20 Rohprodukt		132,9		
Frakt. a) Kp <sub>13</sub> 90-105°	20	8,2	2,0	1,0
b) " 105-125°	11,7	24,3	3,3	1,75
c) " 125-127°	7,7	35,4	3,3	1,65
d) " 127-135°	4,9	48,7	2,9	1,45
Zwischenl. " 135-144°	5,2	139,5	8,9	4,45
Alk.-Frakt. " 144-154°	12,6	272,4		
usw.				
				5,85 %

Aber auch hierbei gingen mit dem Paraffin noch rund 6 % des Alkohols verloren, ferner musste ein Zwischenlauf von 5 Gew. % genommen werden, der 4,5 % des Gesamtalkohols enthielt, ehe reiner Alkohol überdestillierte.

Für diese Destillationen wurden genau siedende und einheitliche Paraffine und Olefine als Ausgangsmaterial verwendet; trotzdem gelingt eine Trennung in Paraffin und Alkohol nur bei Verwendung einer sehr guten Kolonne und bei Entnahme von Zwischenläufen. Bei technischen Paraffin-Olefin-Gemischen wird man sich daher auf Fraktionen von 2 Kohlenstoffatomen beschränken müssen, will man nicht soviel Alkohol in den Paraffinen verlieren.

II. Oxo-Synthese mit Olefinen aus Mersol.

Die Gewinnung von Olefinen aus Mersol durch thermische Spaltung ist bereits von mehreren Seiten bearbeitet worden; weiter sind die so erhaltenen Olefine schon mit Wassergas zu den Oxoprodukten umgesetzt und durch Hydrierung Alkohole daraus hergestellt worden. Aber die Ausbeute an Alkohol befriedigte wenig. So suchten wir zunähst einen Weg, bessere Ausbeuten zu erzielen. Weiter sollten dann die Alkohole zu den Fettsäuren oxydiert werden. Durch Untersuchung der Fettsäuren auf Waschwirkung hofften wir die Eintrittsstelle der ehemaligen Oxo-Gruppe und somit die Stellung der Doppelbindung des Mersol-Olefins festlegen zu können.

1 kg Mersol ( techn. ) wurde 4 Std. unter Durchleiten von Stickstoff am Rückfluss auf  $230^{\circ}$  erhitzt. Gewichtsverlust: 248 g. Beim Auswaschen mit verd. Natronlauge tritt Emulsionsbildung auf, deshalb wurde das Olefin destilliert und dann mit Natronlauge gewaschen. Ausbeute 600 g. Nach der Destillation in Vacuum enthält das Destillat ( 541g ) noch geringe Mengen Chlor und Schwefel, es wurde darum nochmals über Natrium destilliert. Ausbeute : 498 g, JZ: 101,6.

Das Olefin ( $Kp_{10} 70 - 230^{\circ}$ ) wurde in der üblichen Weise mit Synthesegas umgesetzt und anschliessend mit Wasserstoff bei  $160^{\circ}$  hydriert. Nach der Destillation  $Kp_5 55 - 323^{\circ}$  hatte das Destillat noch eine JZ von 34,9. Die Oxo-synthese und die Hydrierung wurden daher wiederholt. Das Umsetzungsprodukt hatte folgende Kennzahlen :  
JZ: 9,7; COZ: 16,0; OHZ: 93,0. Herr Dr. Paack erhielt dieses Produkt zur Weiterverarbeitung unter der Nr. We 501/15.

Bei einem 2. Versuch wurde 1 kg techn. Mersol unter Normaldruck destilliert, gewaschen und fraktioniert.

Einwage 594 g.	Kp <sub>10</sub>	70 - 120°	30 g
	"	120 - 150°	200 g
	"	150 - 168°	150 g
	"	168 - 200°	130 g
	"	200 - 250°	16 g
Rückstand u. Gasverlust			68 g.

Das Gemisch der Destillate wurde mit Synthesegas und anschliessend mit Wasserstoff umgesetzt. Die Umsetzung gelang aber nur unvollständig :

JZ: 39,5; OHZ: 40,8; COZ: 55,7. Einen Teil dieses Produktes Wo 501/14 I erhielt Herr Dr. Paak zur Alkalischmelze.

Der Rest wurde unter Verwendung von frischem Katalysator nochmals der Oxydation und der Hydrierung unterworfen. Das Umsetzungsprodukt hatte dann : JZ: 13,6; COZ: 18,2; OHZ: 109. Hiervon erhielt Herr Dr. Paak ebenfalls 200 g (Wo 501/14 II).

Ein weiterer Versuch zur Gewinnung von Olefin wurde in folgender Weise durchgeführt: Mersol wurde unter Normaldruck im Kohlendioxidstrom destilliert, das Destillat mit verd. NaOH ausgewaschen, getrocknet, nochmals destilliert, wieder gewaschen und getrocknet und schliesslich im Vacuum destilliert.

Ausbeute aus 1 kg techn. Mersol 578 g : JZ: 88,4; OH: 6,7 %; B: 2,75 %.

Inzwischen wurde hier bekannt, dass auch in Rodleben die Herstellung von Olefinen aus Alkylsulfocloriden und ihre Umsetzung mit Synthesegas bearbeitet wurde. Dort machte die restlose Entfernung von Chlor- und Schwefel ebenfalls Schwierigkeiten, eine völlig befriedigende Lösung ist bisher noch nicht gefunden (vgl. Arbeitsbericht Nr. 9 Dr. Kirstahler vom 6. November 1940 p. 26 - 27.).



Wir betrieben daher die Reinigung der Olefine nicht weiter, sondern suchten einen Katalysator zu entwickeln, der die Umsetzung derartiger Chlor- und schwefelhaltiger Olefine ermöglicht.

Wir verwendeten den üblichen Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Katalysator (Wo 715), den wir noch mit 5 % Kaliumcarbonat tränkten und dann reduzierten. Es wurden mit dem oben beschriebenen Chlor- und schwefelhaltigen Olefin 2 Vergleichsversuche unter den gleichen Zeit-, Druck- und Temperaturbedingungen durchgeführt:

- 1) Olefin JZ: 88,4 + 10 % Kat. Wo 715 gibt ein  
Umsetzungsprodukt: JZ: 20,1, OHZ: 19,3  
(normaler Katalysator)
- 2) Olefin JZ: 88,4 + 10 % Kat. Wo 715 mit 5 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
gibt ein Umsetzungsprodukt: JZ: 14,7, OHZ: 85,4  
(alkalischer Katalysator)

Der Vorteil des Alkaliensatzes zum Katalysator ist deutlich. Die Umsetzung mit Synthesegas und die anschließende Hydrierung gelang ohne Schwierigkeit. Von weiteren Versuchen, insbesondere auch solchen, ob alkalisierte Katalysatoren mehrmals verwendet werden können, musste aus Mangel an Arbeitskräften abgesehen werden.

Die erhaltenen Alkohole oxydierte Herr Dr. Paack durch Alkalischmelze zu den Seifen (vgl. Bericht Dr. Paack vom 28.10.1940 über die Alkalischmelze von Wo 501/14 I und II).

Die Untersuchung durch Fräulein Gieseck (Bericht Nr. 82 vom 29. 10. 1940) ergab, dass die Seife der Hauptfraktion der Fettsäuren - Kp<sub>0,9</sub> 135 - 245° = 85 % vom Gesamtlauf fast genau so gut wie Sudseife wäscht, allerdings ist die Schaumentwicklung und Schaumbeständigkeit schlechter. Die Waschwirkung der Seife aus der Gesamtfettsäure bei einer Konzentration von 1 g Fettsäure in 1 entspricht der von 0,8 g Fettsäure der Hauptfraktion i. l.

Im Bericht Nr. 91 vom 24. Januar 1941 untersucht Fräulein Gieseck die Waschwirkung der einzelnen Säuren. Die Wirkung der Seife aus Fraktionen der Kettenlänge  $C_{16}$ ,  $C_{17}$  und  $C_{18}$  war in einer Konzentration von 1 g/l mindestens ebenso gut wie die Waschwirkung von Sodaseife.

Es ist also wahrscheinlich, dass entsprechend dem guten Waschvermögen die Doppelbindung der Ausgangsolefine ziemlich weit am Ende liegt.

Herr Dr. Blaser kam bei der theoretischen Ableitung der Eintrittsmöglichkeiten des  $SO_2$ -Restes in das Paraffinmolekül zu dem Ergebnis, dass u. B. aus einem  $C_{15}$ -Paraffin über die Sulfochlorierung selbst bei gleichmässiger Verteilung der Eintrittsstellen über das ganze Molekül nach Olefinherstellung und Oxosynthese ein Alkoholgemisch erhalten wird, dessen gerade Kette im Durchschnitt ca. 13 Kohlenstoffatome haben dürfte.

#### F. Oxo-Synthese mit Olefinen aus UV-Mersol.

Im unverseifbaren Anteil des Mersols sind chlorierte Paraffine enthalten, aus denen sich durch Abspaltung von Chlorwasserstoff Olefine gewinnen lassen. Die Olefine wurden von Herrn Dr. Paek geliefert; nach der Oxosynthese wurden aus ihnen die Alkohole hergestellt.

#### Ausgangsmaterial:

1) Fx <sub>1</sub> 433 Kp <sub>12</sub>	87 - 175°	JZ: 34,1, Cl: 0,2 %, S: 0,16 %
2) " 460 Kp <sub>4</sub>	69 - 275°	" 34,1, Cl ungt. 0,2 %, S: 0,06 %
3) " 511 Kp <sub>12</sub>	77 - 215°	" 35,9, Cl: 0,55 %, S: 0,0 %

#### Umsatzprodukt:

1) Vg 501/42/Kp <sub>12</sub>	78-Kp <sub>1</sub> 300°	SE: 0,4, VE: 7,2, COE: 10,0, JZ: 5,2, 26,4	OHZ
2) " 504/44	" <sub>4</sub> 65-265°	" 0,7, " 1,7, " 3,9, " 5,3, 55,4	
3) " 501/56	undest.	" 1,4, " 4,9, " 8,6, " 7,1, 38,6	

Die Weiterverarbeitung der Alkohole zu den Fettsäuren unter-  
nahm Herr Dr. Paack - siehe dessen Bericht vom 27.2.1941 -.  
Die erhaltenen Heifen prüfte Fräulein Gieseking - Bericht  
Nr. 97 vom 4. März 1941 -.

Werner

REEL NO 281-J

End of Item

No

119