

(796)

3439 - 30/501 - 291

RESEARCH SUGGESTIONS —

PARAFFIN OXIDATION

Ministerpräsident Generaloberst Göring  
Beauftragter für den Vierjahresplan

Arbeitsgebiet Kuppel:  
Industrielle Fette und Öle

Tgb.Nr.203D

An die  
Ruhrochemie Aktiengesellschaft,  
Oberhausen - Holten

797

Berlin WD, den 10. August 1937  
Schriftz. 30A  
Grunnd: M 6 0061  
Dr. Sohn. II/Ko.

**RUHRCHEMIE**  
11 AUG 37 04316  
Beantwortet am: 29.8.37

Str.: Paraffinoxydation - Ihr Zoh.: Verw.V/Ko.

*Reinhold*

Sehr geehrter Herr Professor Martin !

Ich erhielt Ihr Schreiben vom 29. Juli 1937 und unter dem 6. d. Mts. das Ergebnis der Oxydationsversuche mit den von Ihnen übersandten Paraffinproben. Es ergab sich, daß die Fraktionen 2 und 3 für die Oxydation durchaus geeignet sind. Die Ausbeute war befriedigend und solche Produkte werden sich ohne Schwierigkeiten in normalen Oxydationsansätzen verarbeiten lassen. Nicht dagegen war geeignet Probe 1 vom Schmelzpunkt 80 und die Paraffinmischung unter 4, die ja wohl eine Mischung der ersten drei Proben darstellt, wenn ich es recht verstehe.

Ich versuche nun, diese Probenbezeichnungen mit dem Versuchsprotokoll Nr. 296 vom 21. 6. 37 über Paraffingewinnung bei der Drucksynthese in Übereinstimmung zu bringen, das Sie mir liebenswürdigerweise am 28. 6. 37 hier in Berlin persönlich übergaben. Es heisst da:

*Christen*

Charakter des Paraffins (zerlegt mit Aceton)

50 Gewichts-%	mit Erstarrungspunkt	47°
28 " "	" "	78°
22 " "	" "	101°

Ich gehe wohl nicht fehl, wenn ich darin den Anteil mit dem Schmelzpunkt 47° parallel setze mit den Proben 2 und 3 in Ihrem Schreiben vom 29. 7. 37. Das würde bedeuten, daß wir zu einer für die Oxydation brauchbaren Paraffin-Ausbeute von etwa 25%, bezogen auf das Gesamtausbringen an synthetischen Produkten, gelangt sind. Von den anderen 50% muss ich anneh-

<i>Str.</i>	<i>Str.</i>
<i>Kuppel</i>	

nen

990

- 2 -

2  
men, daß sie für die Herstellung von Fettsäure nach dem bisherigen Verfahren nicht geeignet sind. Es ist also ein gewisser Fortschritt erzielt; allerdings wird man die aus dem Druckofen ausgebrachte Paraffinmischung durch Destillation von den unbrauchbaren, höheren 50% befreien müssen. Es würde mich interessieren, ob Sie eine Möglichkeit sehen, die Ausbeute an niedriger schmelzenden Anteilen zu steigern, etwa durch eine teilweise Krackung.

Herr Direktor M ü l l e r von Krupp teilte uns mit, daß der neue Druckofen nur noch geprüft werden müsste und dann zur Ablieferung bereit wäre. Hoffentlich können so bald die Versuche anfangen.

Heil Hitler!

i.A.

*Dr. Paul Schneider*

(Dr. Paul Schneider)

## II. Herstellung von Fettsäuren durch Oxydation von Paraffinen.

Die Herstellung von Fettsäuren aus Paraffinen findet durch Oxydation mit  $O_2$  oder  $O_2$ -haltigen Gasen, mit  $HNO_3$  oder anderen N-O-Verbindungen, auf elektrolytischem Wege und durch Einwirkung von U.V.-Strahlen statt (1).

Von der grossen Zahl der Arbeiten, die im Chemischen Zentralblatt referiert worden sind, werden im nachstehenden nur die wichtigsten genannt.

Die Druckoxydation des Paraffins mit  $O_2$ - und  $O_2$ -haltigen Gasen gründet sich auf die Arbeiten von F. Fischer und Mitarbeitern (2). Die Oxydation wurde von Fischer bei  $170^\circ$  und 30 at über 4 Stunden durchgeführt. Die Luftmenge beeinflusst das Mol-Gewicht der Fettsäure, wobei bei längerer Dauer Abbau der gebildeten Säuren eintritt. Die besten Katalysatoren sind Fe, Mn, Cu, bezügl. der Farbe der Produkte Ce, Ti, Fullererde und Holzkohle. Der Zusatz von Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol führt zu guten Ausbeuten an Fettsäuren. Sie verhindern wahrscheinlich eine zu weitgehende Oxydation des Paraffins. Die Menge der Fettsäure ist, bezogen auf das verbrauchte Paraffin, bei Gegenwart von Wasser sowohl bei Gegenwart wie bei Abwesenheit von Basen ca. 74%. Ohne Zugabe von Basen beträgt die Menge des Verbrauchten Paraffins über das Doppelte wie beim Versuch mit Basen.

Nach Wietzel (3) sind die Oxydationsprodukte hauptsächlich gradkettig, auch wenn das Ausgangsprodukt teilweise verzweigt ist. Die Oxydation findet zwischen  $80$  und  $170^\circ$  unter Durchleiten von Luft durch flüssiges Paraffin statt. Mit Glycerin verestert sind die Fettsäuren als Nahrungsmittel brauchbar. Zur Vermeidung einer Überoxydation wird die Reaktion vorzeitig abgebrochen, bevor alles Paraffin oxydiert ist. Die Temperatur wird zwecks Vermeidung einer <sup>zu</sup> weitgehenden Oxydation möglichst niedrig, zwischen  $80$  und  $120^\circ$ , gehalten. In der gleichen Richtung wirken geeignete Katalysator-

Kombinationen und feine  $O_2$ -Verteilung. Nach einem Verfahren der I.G. (4) werden Katalysatoren verwendet, die Mn in Anion und Alkali im Kation enthalten, wie  $KMnO_4$ . Aus 100 Teilen Rohparaffin erhält man bei Verwendung von 200 g  $Mn$ -Stearat und 120g Soda auf 80 kg Rohparaffin 47 Teile hochmolekulare Fettsäuren.

C.P. Byrnes (5) nimmt die Oxydation in 2 Stufen vor. In der 1. Stufe reicht die  $O_2$ -Menge nicht zur völligen Umwandlung in Fettsäuren, in der 2. Stufe nicht zur völligen Verbrennung aus. Als Katalysatoren werden verwendet Oxyde des Ti, V, Cr, Mn, Nb, Mo, Th, W, U oder Salze des Fe, Cu, Ni, La, Co, Th oder der seltenen Erden der Sauerstoffsäuren dieser Metalle.

Kennenswert ist ein Verfahren der I.G. (6), nach dem die Gewinnung hellgefärbter Oxydationsprodukte aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen mit  $O_2$  oder  $C_2$ -haltigen Gasen in Gegenwart  $H_2$ -liefernder Stoffe erfolgt, die nur in Mengen von Katalysatoren angewandt werden. Als solche dienen vornehmlich Säuren oder saure Salze.

G. Collin (7) erhielt durch Oxydation von Paraffin Fettsäuren mit der V.Z. 268.4. Das Produkt bestand zu über 80% aus gesättigten Fettsäuren vom Mol.-Gewicht 145 bis 300. Etwa die Hälfte hatten Mol.-Gewichte, die einem Gehalt von weniger als 14 C-Atomen entsprechen.

Mit der Oxydation von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen der Ruhrchemie-Benzinsynthese (Fischer-Tropsch) befassen sich eine Reihe neuerer Patentschriften von Henkel & Cie. (8) und Märkische Seifenindustrie (9), (Auslandspatentreferat RCH). Henkel & Cie. nehmen die Herstellung von Säuren in Gegenwart geringer Mengen Permanganat vornehmlich  $KMnO_4$ , bei Temp. unter  $104^\circ C$  bzw. bei gleichzeitiger Anwesenheit von alkalisch reagierenden Alkaliverbindungen wie Seifen, kaustischen oder kohlen-sauren Alkalien zwischen  $105$  und  $120^\circ$  vor. Ausserdem wird die Oxydation mit Sauerstoff bzw. Ozon oder Stickoxyden mit oder ohne Katalysatoren bei ca.  $90$  bis  $200^\circ C$  durchgeführt.

83

Als Katalysatoren werden Salze des Mn, Co, Cu, Fe, Cr, Pb oder V mit oder ohne Alkalien oder alkalische Erden und deren Salze verwandt.

Nach der amerik. Seifenindustrie entstehen bei der Oxydation eines Kohlenwasserstoffgemisches von Kp. über  $250^{\circ}$ , die mittels Luft bei  $115^{\circ}$  in Gegenwart von Schwermetallsalzen von höhermolekularen ungesättigten Säuren durchgeführt wird, Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurin- und Caprinsäuren.

Die Gewinnung von Fettsäuren durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit Salpetersäure bzw. Stickoxyden ist Gegenstand einer Reihe von Patenten der I.G. (10). Nach einem besonderen Verfahren (11) werden nicht aromatische, flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase in bekannter Weise mit  $O_2$  oder Luft oxydiert, zweckmässig bis zur Umsetzung der Hälfte in Fettsäuren, worauf die Oxydation mit  $HNO_3$  oder Stickoxyden fortgesetzt wird. Hierfür werden die Paraffine 5 Stunden auf  $155^{\circ}$  mit stündlich  $50\ m^3$  Luft je 100 kg Paraffine geblasen und dann 1/2 Stunde bei 80 bis  $100^{\circ}$  mit 60%iger  $HNO_3$  oxydiert, wodurch weitgehend die Bildung von Produkten, die keine Fettsäuren sind, vermieden wird.

Die elektrochemische Oxydation des Paraffins wurde von I.A. Atanasia (12) durchgeführt. Bei der Oxydation von gereinigtem Paraffin (F.  $54^{\circ}$ ) in Emulsion mit  $H_2SO_4$  (D. 1.2) wurde bei zweimaliger Durchführung eine Gesamtausbeute von 9 bis 26% erreicht. Im Umsetzungsprodukt wurden Stearin-, Palmitin-, Essig- und Buttersäure ermittelt. Über die Versuche auf diesem Gebiet berichtet u.a. C.E. Nabuco de Araujo jr. (13).

Die Anlage enthält die Literaturhinweise für die vorstehenden Angaben.

1 Anlage.

Anlage zu II.

- 1.) R. Strauss, Fettchemische Umschau, 41, 45 - 51.  
C. 34.I.3940  
" Fortschritte in der Herstellung künstlicher Fettsäuren 1930/33".
- 2.) F. Fischer, Ges. Abh. Kohle, 4, 26 - 34  
C. 21.II.276  
" Literatur über die Oxydation von Mineralölen und festen Paraffinen mit Sauerstoff und Ozon".  
F. Fischer, Ges. Abh. Kohle, 4, 35 - 47  
C. 21.II.377  
" Druckoxydation des Paraffins".  
F. Fischer und W. Schneider, Ges. Abh. Kohle, 4, 48 - 93; C. 21.II.377  
" Einfluss der verschiedenen Faktoren auf das Ergebnis bei der Druckoxydation des Paraffins".  
W. Schneider, Ges. Abh. Kohle, 4, 101 - 117  
C. 21.II.378  
" Die Nebenprodukte bei der Druckoxydation des Paraffins ".  
F. Fischer und W. Schneider, Ges. Abh. Kohle, 4, 94 - 100; C. 21.II.523  
" Aufarbeitung der durch Druckoxydation aus Paraffinen gewonnenen Lösungen ".  
W. Schneider, Ges. Abh. Kohle, 5, 129 - 131  
C. 22.IV.1068  
" Über die Oxydation von Paraffin mit Luft bei Atmosphärendruck ".
- 3.) G. Wietzel, Angewandte Chemie 51, 531 - 537  
C. 38.II.4145  
" Fettsäuresynthese durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen ".
- 4.) D.R.P. 626 787; C. 36.I.4859.
- 5.) Am. Patent 1 759 620, C. 30.II.3194  
" " 2 109 700, C. 38.II.4146
- 6.) D.R.P. 554 573; C. 32.II.2527
- 7.) Journ. Soc. Chem. Ind. 49, 333 - 334  
C. 30.II.2086  
" Fettsäuren aus der Oxydation von Mineralölen".

- 8.) F.P. 832 546 (Auslandspatentreferat 287 (89)  
F.P. 833 064 " 375 (40)  
E.P. 489 443 " 305 (42)
- 9.) E.P. 491 297 (Auslandspatentreferat 321 (45)
- 10.) z.B. F.P. 721 962; C. 32.II.2895.
- 11.) F.P. 735 297; C. 33.I.1015
- 12.) Bulet. Chim. pura Aplicata 31, 75 - 102.  
C. 30.II.1347  
Ber. ~~de~~sch. chem. Ges. 64, 252 - 264  
C. 32.I.1729
- 13.) Chimica 1, 281-82; C. 34.I.3394
- 14.) Ausserdem wird auf  
W. Keppler, Vierjahresplan 1, 269 - 271  
C. 37.I.1913, " Industrielle Fette und Ole "  
verwiesen.

Herrn Dr. B u c h n e r .  
-----

Betr.: Fettsäuren.

Sie haben gefunden, dass man die durch Aldehydoxydation gewonnenen Fettsäuren leicht vom Neutralöl und Dicköl trennen kann, indem man die Fettsäuren mit bzw. in Gegenwart von Alkalien wie Kalk oder Soda neutralisiert und dann mit Aceton ausfällt und auswäscht. Bei einer technischen Anwendung ~~ist~~ die Beschaffung des Acetons bekanntlich gewisse Schwierigkeiten bereiten. Ich schlage daher vor, an Stelle von Aceton diejenigen Lösungsmittel bzw. Fällungsmittel zu versuchen, welche aus Literatur und Technik bereits für die Entparaffinierung von Mineralölen bekannt geworden sind, da diese Aufgabe der Abtrennung der Fettsäuren sehr ähnlich ist.

Demnach können als Zusätze unter anderem folgende Stoffe oder Gemische derselben in Frage:

- 1.) Niedere Kohlenstoffe, gegebenenfalls verflüssigt wie z.B. Äthan, Äthylen, Propan, Propylen, Pentan, usw.
- 2.) Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd, oder Ammoniak verflüssigt.
- 3.) Chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, Äthylenchlorid, Chloroform, usw.
- 4.) Amine wie Methylamin oder dessen Homologe, Pyridin, usw.
- 5.) Ester wie z.B. die Formiate, Acetate, Propionate, usw. des Methanöls, Äthanöls, Propanöls und dergl. insbesondere die von der Hiesigen für das von Borsighübernommene Entparaffinierungsverfahren gelieferten Ester-Gemische.
- 6.) Aldehyde wie Furfurol oder unsere eigenen synthetischen Aldehyde.
7. *Alkohole*

Ddr.: Ldf,  
Han,  
Fr.

205

Herrn Dr. B ü c h n e r . ✓

Betr.: Fettsäuren.

Die Methyl ester der Fettsäuren siedend etwa 40 - 60° niedriger als die freien Säuren, aber immer noch etwa 70 - 90° höher als die nächst niederen Kohlenwasserstoffe. Damit ist eine destillative Trennung der Fettsäuren von den Neutralölen über die Ester unter günstigeren Verhältnissen möglich als bei den Alkoholen.

Unsere bisherigen Versuche, die Fettsäuren in genügender Reinheit herzustellen ohne dieselben zu destillieren, haben bekanntlich noch nicht zu hinreichend brauchbaren Ergebnissen geführt. Die Ester lassen sich nun erheblich leichter destillieren als die freien Säuren, weil sie weniger korrodieren, beständiger sind und niedriger siedend. Ich schlage daher vor, die Aufarbeitung der Rohaldehyde zu Fettsäuren über die Ester zu versuchen.

Zunächst wäre dies mit folgendem Arbeitsgang möglich

- 1.) Fraktionierung der Olefine.
- 2.) Wassergasanlagerung.
- 3.) Entfernung der gelösten Metalle.
- 4.) Veresterung.
- 5.) Abtrennung der Neutralöle durch Destillation und Gewinnung der Ester als Rückstand oder als Destillate.
- 6.) Gewinnung von Seifen durch Verseifung der Ester mittels Alkalien und Rückführung des Alkohols zur Veresterung.

Wir müssten vor allem feststellen, ob die Veresterung quantitativ gestaltet werden kann, beispielsweise durch Anwendung eines Alkoholüberschusses, welcher bei der nachfolgenden Destillation sogleich wieder gewonnen wird. Ferner wäre es von Interesse, die Verseifung der Ester mittels Soda durchzuführen.

Durch besondere Versuche wäre festzustellen, welche Alkohole am zweckmäßigsten angewendet werden. Gegebenenfalls könnten eigene synthetische Alkohole aus der Oxo-Synthese benutzt werden.

Ddr.: Ldf. Han.

Durchschrift

*Ree*

Oberhausen-Holten, den 17.6.1940.

Abt. PL Roe/Pa.-

Herrn Dr. B o h n e r .

Betr.: Fettsäuren.

Sie haben gefunden, dass die  $HZ$ . der durch Aldehyd-Oxydation gewonnenen Fettsäuren höher liegt, wenn man den Rohaldehyd mit Schwefel verdünnt. Eine Erklärung dafür war zunächst nicht zu geben.

Zwei Handversuche haben nun gezeigt, dass von der 6,2 fach mit Wasser verdünnten und mit Alkohol versetzten Seifenlösung Leichtbenzin beträchtlich, Schwefel dagegen nicht aufgenommen wird. Ich vermute daher, dass die Wirkung des Schwefelzusatzes darin besteht, dass leichter siedende Kohlenwasserstoffe der Seifenlösung ferngehalten werden.

Daraus ergeben sich für die Herstellung neutralölfreier Fettsäuren nunmehr folgende Möglichkeiten :

- 1.) Wie bisher, Verdünnung des Rohaldehyds bzw. des oxydierten Aldehyds vor der Abtrennung des Neutralöls durch Zusatz von Schwefel.
- 2.) Es ist denkbar, dass die Wirkung der gleichen Schwefelmenge grösser ist, wenn man nicht zu Anfang die ganze Menge auf einmal zusetzt, sondern wenn man die bereits vom Öl abgetrennte Seifenlösung portionsweise ausschüttelt. Man kann auch die vom Öl befreite Seifenlösung regelrecht mittels Schwefel extrahieren.
- 3.) Es ist denkbar, dass die Verdünnung bzw. Extraktion mit Schwefel überflüssig wird, wenn der Rohaldehyd frei ist von zu leicht siedenden Anteilen, bzw. leicht siedenden Kohlenwasserstoffen. Zu diesem Zweck müsste das zur Wassergasanlage vorgesehene Ölfingemisch vorher einer Stabilisation unterworfen werden, ähnlich wie das Fahrbenzin, d.h. mittels einer wirksamen Kolonne müssten alle unterhalb einer bestimmten Grenze siedenden Anteile übergetrieben werden.
- 4.) Die bis jetzt als erforderlich angesehene 6,2 fache Wassermenge zur Auflösung der Seife wurde durch Versuche mit nichtstabil-

sierten, Leichtste enthaltenden Aldehydgemisch ermittelt. Es ist denkbar, dass die Wassermenge abhängig ist von der Mengenverteilung der Kohlenwasserstoffe über die Siedelage. Bei Anwesenheit von viel Leichtöl kann die erforderliche Wassermenge zur Erzielung der gleichen NZ. grösser sein, als bei Abwesenheit von leichten Anteilen.

Es ist daher zu prüfen, ob die zur Auflösung der Seifenlösung erforderliche Wassermenge nicht verringert werden kann dadurch, dass man das Olefingemisch vorher sorgfältig stabilisiert.

Ddr.: Hh.  
Ldf.  
Han.

Oberhausen-Holten, den 31.7.1940.  
Abt. FL Roe/Fu.-

Herrn Dr. B u c h n e r .

Betr.: Synthetische Seifen.

Verschiedene Beobachtungen an unseifen-synthetischen Seifen lassen sich vermuten, dass die Rohseifen stark wasseranziehende Bestandteile enthalten.

Ich bitte daher, Versuche über die Gewichtszunahme von Seifenproben beim Stehen in <sup>mit</sup> Wasserdampf gesättigter Atmosphäre ausführen zu lassen und zwar teils mit scharf getrockneten Rohseifen, teils mit den gleichen Seifen, jedoch nach vorheriger Extraktion mit Aceton und erneuter Trocknung. Diese Versuche würden uns auch Einblick bringen in die Wasseraufnahme der reinen Seifen an der Luft.

Sollten sich grössere Mengen stark wasseranziehender Bestandteile in der Rohseife finden, so könnte man die Wasseraufnahme beim Stehen in feuchter Luft unter Umständen zu einem analytischen Hilfsmittel auf die Menge dieser Verunreinigungen ausbauen.

Man könnte ferner daran denken, diese Stoffe den scharf getrockneten Seifen durch Behandeln mit kleinen Mengen Wasser zu entziehen, gegebenenfalls unter Zusatz solcher Stoffe, welche das Inlöslichwerden der Seife verhindern wie z.B. Kochsalz oder andere Salze. Es ist denkbar, dass wir aus derartigen Auszügen Aufklärung über die Natur dieser Verunreinigungen gewinnen können. Im günstigsten Falle liesse sich dies sogar zu einer Reinigungsmethode anwenden.

Ich vermute, dass die Verunreinigungen der Rohseifen mindestens vier verschiedenartige Bestandteile enthalten und zwar folgende :

- 1.) Kohlenwasserstoffe als Reste des Ausgangsöls.
- 2.) Höher molekulare sauerstoffhaltige Produkte aus Nebenreaktionen wie z.B. Alkohole, Ester und dgl.

- 3.) Wasseranziehende Bestandteile von bisher unbekannter Konstitution (mehrwertige Alkohole?)
- 4.) Geruchsträger, welche beim Behandeln der trocknen Seife mit warmer Luft flüchtig sind.



Edr.: Ldf.  
Han.

1210

Herrn Dr. K ü c h n e r .

Bez.: Waschmittelherstellung.

Wir haben uns bisher bemüht, von den Fettsäuren alle begleitenden Stoffe als Verunreinigungen zu entfernen. Ich schlage nun vor zu versuchen, die Rohfettsäuren zu sulfonieren, um dadurch die Verunreinigungen in nutzbare Bestandteile überzuführen, welche nicht abgetrennt zu werden brauchen.

Man könnte beispielsweise das Rohprodukt der Aldehyd-Oxydation mit Chlorsulfonsäure behandeln, wobei man die Menge dieser Säure so bemisst, dass sie gerade zur Sulfonierung der Nebenbestandteile ausreicht, die Fettsäuren aber nicht angriff. Es ist durch Versuche festzustellen, ob trotz Einschaltung dieser Sulfonierung unsere bisherigen Arbeitsgänge zur Seifenherstellung unverändert beibehalten werden können, was den günstigen Fall darstellen würde.

Es ist aber auch denkbar, dass die Sulfonierung die Abtrennung des Neutralöls stören kann. In diesem Falle müsste man entweder die Arbeitsgänge zur Neutralölabtrennung entsprechend abändern oder sogar nachträglich die Fettsäuren nochmal in Freiheit setzen und dann sulfonieren.

Es ist ferner denkbar, dass man die Sulfonierungsbedingungen unseren einstweilen nicht näher <sup>Schmelzen</sup> Begleitstoffen anpassen muss. Derartige Versuche könnten mit unserem Aceton-Extrakt ausgeführt werden.

In diesem Zusammenhang möchte ich auch anregen, die Wirkung des Aceton-Extrakts auf die Haut zu untersuchen, sei es des ganzen Extraktes oder einzelner Fraktionen desselben. Würden wir einzelne Fraktionen als besonders hautwirksam erkennen, so würden wir unter Umständen diese wirksamen Stoffe auch technisch identifizieren können und danach unsere Maschinerie zur Entfernung oder Unschädlichmachung einrichten können.

analytisch

Dir.: Ldf.  
Han.

Durchschrift

Rue

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Oberh.-Holten, den 12. Febr. 1942  
Abt. Fl. Ros/Bey.

Herrn Dr. B ü c h n e r .

Ich bitte festzustellen, wieviel Natriumpyrophosphat unserer Seife zugesetzt werden muß, damit die Ausfällung der Kalkseife beim Waschen mit unserem Leitungswasser unterbleibt.

Ddr. Hg.



1515

Herrn Dr. B u c h n e r .

Betr.: Zerlegung von Fettsäure-Gemischen.

Eine Anmeldung der I.G. beschreibt die Trennung von Gemischen aus höher- und niedermolekularen Fettsäuren dadurch, dass man sie teilweise verseift und die unverseiften Anteile mit Lösungsmitteln herauslöst. Bei der Nacharbeitung dieser Anmeldung haben wir gefunden, dass nicht nur die in der Anmeldung beschriebene Zerlegung nach Molekülgrößen eintritt, sondern auch nach Strukturisomeren. Auf diese Weise konnten wir beispielsweise ein Gemisch von Fettsäuren einer Molekülgröße in stärker verzweigte und vorwiegend geradkettige zerlegen, wobei die Schmelzpunktdifferenzen bei weiteren Zerlegungen immer grösser wurden. Somit hat dieses Verfahren zumindest eine erhebliche analytische Bedeutung.

Es wurde nun bisher zur Erklärung ausschliesslich die verschiedene Azidität der einzelnen Säuren als Ursache der Trennbarkeit angenommen. Ich vermute nun, dass diese Annahme falsch ist, wie ich das bereits mündlich geäußert habe. Es ist wenig wahrscheinlich, dass z.B. eine geradkettige C<sub>12</sub>-Säure eine andere Azidität hat als eine solche, welche am Ende ihres Moleküls irgend eine Verzweigung enthält. Wahrscheinlicher ist, dass derartige Säuren sich mehr in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden, beispielsweise in ihrer Löslichkeit und damit in ihrem Verteilungs-Koeffizienten zwischen einer Seifenlösung und Benzin. Wenn man annimmt, dass hinsichtlich dieser Eigenschaften für jede einzelne der Strukturverschiedenen Säuren ein anderes Gleichgewicht besteht, so könnte auf diese Weise die Trennung der Strukturisomeren verständlich werden, ohne dass man eine wesentlich verschiedene Azidität derselben annehmen braucht.

Wenn diese Vermutung richtig ist, so muss es entgegen unserem bisherigen experimentellen Misserfolg doch möglich sein, die Trennung auch in anderen Mengenverhältnissen als bei rund 50%iger Verseifung zu bewirken. Wir müssten nur feststellen, ob die Trennwirkung grösser ist, wenn die freie Fettsäure überwiegt, oder wenn der verseifte Anteil überwiegt. Im ersteren Falle würde man z.B. von 100 Teilen Fettsäuren nur 10 Teile verseifen und 90 Teile heraus-

Durchschrift

815

lösen. Im zweiten Falle würde man von 100 Teilen Fettsäuren 90 Teile verseifen und 10 Teile herauslösen. Es wäre also experimentell festzustellen, welche von beiden Arbeitsweisen die grössere Trennwirkung ergibt.

Ich halte es nicht für ausgeschlossen, dass nach Kenntnis dieser Verhältnisse auch eine präparative Anwendung des Verfahrens möglich sein wird, z.B. durch ein halbkontinuierliches Aneinanderreihen, wobei man von Stufe zu Stufe jeweils 10 oder 20% abtrennt, in einem Fall in Form von freier Säure, im anderen Fall von verseifter Form.

*Per*

Ddr.: Hg.

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtten

Oberhausen-Holtten, den 13. 11. 1941  
Abtg. FL Hoo/Gi.

814

Herrn Dr. B ü c h n e r .

---

Betr.: Fettsäure.

Ich bitte zu versuchen, ob sich für die Reinigung von Fettsäuren  
anstelle von Milch natürliche oder künstliche Gerbstoffe verwenden  
lassen.

Ddr.: Han.

*Handwritten signature*

815

Herrn Dr. B ü c h n e r .

---

Betr.: Kracköle.

Bekanntlich ist die Qualität der Oxo-Erzeugnisse aus Krackölen merklich schlechter als diejenigen aus Primär-Olefinen.

Ich bitte daher, die Qualität von Oxo-Produkten (Fettsäuren) aus solchen Krackölen zu untersuchen, welche vorher raffiniert wurden. Hierfür kommen in Frage:

- 1.) Behandlung mit Bleicherde, insbesondere bei höheren Temperaturen.
- 2.) Raffination mit Schwefelsäure von bestimmter Konzentration. und bei bestimmten Temperaturen, etwa derart, daß geringe Mengen z.B. 1/2 - 5% des Kracköles entfernt werden.
- 3.) Einwirkung von Zinkchlorid oder Eisenchlorid.
- 4.) Partielle Hydrierung in sehr geringem Umfange.

Ddr.: Idf.

*Roe*

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

(816)

Oberhausen-Holten, den 6. 1. 1941  
Abtg. FL Roe/Gi.

Herrn Dr. B ü c h n e r .

---

Betr.: Fettsäuren.

Durch Polymerisation von Benzin-Kohlenwasserstoffen wurde von Schenk ein Dieselöl gewonnen, welches 37% S.P.L. enthält. Ich bitte gelegentlich hieraus Fettsäuren herzustellen und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Es ist denkbar, daß derartige Fettsäuren ihre private stärker schmierende Eigenschaften als die natürlichen sogenannten fetten Öle. (z.B. Ester- oder Ammoniak-Seifen).

Ddr.: Schn

Han.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtcn

(217)  
Oberhausen-Holtcn, den 30.8.  
Abt. FL Roe/Pu.-

Herrn Dr. B ü c h n e r .

Betr.: Seifen-Verfahren.

Ich bitte für die beiden Seifenanmeldungen (Abtrennung und Extraktion) möglichst bald je ein Beispiel zusammenzustellen, ausgehend von Rohseifen, welche durch Alkalischmelze aus Fettalkoholen gewonnen wurden.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtien

  
Oberhausen-Holtien, den 20.1.1941.  
Abt. FL Roe/Fa.-

Herrn Dr. B u c h n e r .

Betr.: Fettsäuren.

Nach Versuchen, welche bei der I.G. durchgeführt wurden, soll der böseartige Gestank synthetischer Seifen herrühren von der Anwendung solcher Fettsäuren, welche verzweigte Ketten und weniger Kohlenstoffatome als 13 im Molekül besitzen. Die verzweigt-kettigen Fettsäuren mit 13 und mehr Kohlenstoffatomen seien geruchlos.

Ich bitte daher, von dem neu zum Einsatz gelangenden Material baldmöglichst wenigstens einen Teil so scharf wie möglich derart zu fraktionieren, dass alle Olefine bis  $C_{12}$ , gegebenenfalls sogar noch unter Entfernung eines Teiles von  $C_{13}$  abgetrennt werden. Falls die Angaben der I.G. stimmen, so müssen aus dem derartigen von niedrig siedenden Olefin befreiten Schwerölen geruchseinwandfreie Seifen auf dem Wege über die Oxo-Synthese und Aldehydoxydation herstellbar sein.

Ddr.: Ldf.  
Han.



*Schulungen - Kampfschulung  
Lernzettel*

Oberb.-Holten, den 15. Dezember 1939  
RB Abt. EVA Roe/Hdm.-

Herrn Dr. B ü c h n e r .

Betr.: Sulfurierung.

Die IG. erzeugt neuerdings Waschmittel aus Paraffinen indem zunächst unter bestimmten Bedingungen einfach und endständig chloriert und dann sulfuriert wird.

M a r t i n fragt, ob etwas aus der Literatur darüber zu entnehmen sei, dass man aus höheren Olefinen und Chlor/Sulfonsäure unmittelbar zu chlorierten Sulfurierungsprodukten kommen kann.

Gegebenenfalls müssen wir einige Handversuche darüber ausführen.

Ddr.: Hansen.

*Roe*

Herrn Dr. Buchner,  
Herrn Dr. Hansen.

---

Betr.: Synthese von Fettsäuren.

1.) Es ist bereits bekannt, Ameisensäureester aus Alkoholen und Kohlenoxyd in Gegenwart von Alkoholaten herzustellen. Hierüber liegen zahlreiche Patente vor, mehrere von der I.G. aus den Jahren 1923 bis 1928 sowie ferner Patente der Gesellschaft für Kohlentechnik aus dem Jahre 1932 (z.B. DRP. 588763; C. 1934 I. 942).

Es ist ferner bereits seit dem Jahre 1880 bekannt, Fettsäuren durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkoholate herzustellen. Die Ausbeuten scheinen aber nicht sehr gut gewesen zu sein.

2.) Unter diesen Umständen empfehle ich, zunächst unsere vor kurzem unterbrochenen Versuche über die Oxydation von Aldehyden und Alkoholen sowie über die Aldolkondensation fortzusetzen.

Ddr.: Hl,  
Jgc.

*Fabrikanten in Aktienvergesellschaft  
Ludwigshafen*

(82)

Oberh.-Holten, den 23. Februar 1940  
RD Abt. LVA Roe/Ndm.-

Herrn Dr. B ü c h n e r .

---

Betr.: Fettsäuren.

Ich bitte zuversuchen, ob sich die Kalkseifen mittels  
Natronlauge oder Sodalösung umkochen lassen. Man würde dann den  
Säureverbrauch ersparen.

Gegebenenfalls könnte man den entstehenden Kalkschlamm  
der nächsten Aldehyd-Oxydation wieder zuführen, so dass man ihn  
nicht besonders auszuwaschen braucht.

Ddr.: Han.

gez. Roelen.