

REEL No 281-J

Start of Item

No 98

Abteilung 51.
Dr. Schnitzspahn/Lu.
14.11.1935.

Horren Dr. Hentrich, 24.11.35
Dr. Lainau,
Dr. Schnitzspahn. *lu*

A297
2401

98 *lu*
Tätigkeitsbericht No. 9
August bis Oktober 1935.

Übersicht:

A Es wurden folgende Arbeiten ausgeführt:

- 1.) Darstellung und Ausboute von Saptenol 531.
(Siehe Zwischenbericht vom 14.9. und 27.9.1935.)
- 2.) Soapstock-tranfettssäuredestillation.
(Siehe Zwischenbericht vom 20.9.1935.)
- 3.) Bestimmung der Korrosionsfestigkeit von Kupfer bei der
Darstellung von Saptenol.
- 4.) Bearbeitung von Crackgasöl, Destillationen und Kondensationen
- 5.) Behandlung von Crackgasöl mit Überchlorsäure.
- 6.) " " Deurag-crackbenzin mit Überchlorsäure.
- 7.) " " " " " " und Kylol.

B In Arbeit:

- 1.) Darstellung von Perhydro-Dikresylmethan-borsäure-ester
- 2.) Untersuchung der nicht sulfurierten Bestandteile von Saptol,
Herstellung von Saptolestern und von Klebstoff und schmier-
ölmähnlichen Produkten.
- 3.) Herstellung von Saptenol und Saptol aus Ersag-Crackbenzin.

O geplant : wie B 3.

Bestimmung der Korrosionsfestigkeit von Kupfer bei der Darstellung von Saptenol.

Kupfer ist nicht absolut korrosionsfest gegenüber einer Mischung von o-Kresol und 70%iger Überchlorsäure im Molverhältnis 3: 0,2 bei 90°, ebenfalls nicht gegenüber einer Mischung von o-Kresol, 60%iger Überchlorsäure und Kogasin im Molverhältnis 3:0,1: 1 (Olofin) bei 90°.

Arbeitet man aber anstelle des Kogasins, mit Deurag-Crackbenzin, das etwa 1% Schwefel enthält, so übersieht sich das Kupfer mit einer dunklen Sulfidschicht und nimmt an Gewicht zu. Die Schutzschicht bleibt bei weiteren Versuchen bestehen und schützt das Kupfer vor Korrosion auch dann, wenn es den oben beschriebenen korrodierenden Bedingungen unterworfen wird.

Darstellung von Saptenol 521 zur Bestimmung der Korrosionsfestigkeit von Kupfer.

1002 g Kogasin (3 Mol Olofin) (K.P. 30-220°, M.G. 108,3;

J.Z. 76; Olofingehalt berechnet aus M.G.u.J.Z.: 32,5%)
tropften unter Rühren innerhalb 100' zu dem auf 60° erwärmten Gemisch von

972 g techn.o-Kresol (9 Mol)

und 50 g 60%iger Überchlorsäure (0,3 Mol) (2,5% der Kresol- und Benzinsmenge)

An dem Rührer war zur Bestimmung der Korrosionsfestigkeit ein Kupferblech befestigt, wodurch die Rührung schlechter war als gewöhnlich.

Es wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 90° erwärmt und 1 Stunde bei 90-100° gerührt. Nachdem die Überchlorsäure durch Waschen entfernt war, wurde das Reaktionsgemisch der Destillation unterworfen und folgende Fraktionen erhalten:

I. 586 g, K.P. 50-170/760, hauptsächlich Paraffin. Durch Schütteln mit Natronlauge wurde wenig Kresol entfernt. Die Jodzahl betrug alsdann 2,64; das M.-G. 103,4 und der aus beiden Daten errechnete Olofingehalt etwa 1%.

- II. 685 g, K.P. 170/760-90/12, hauptsächlich Kresol
- III. 65 g, " 90/12-110/12, Zwischenfraktion, 10% der berechneten Saptenolmenge,
- IV. 475 g, " 115/12-180/1, Saptenol 521, M.G. 199; OH-Z. 268,8 / 73,2% der berechneten Menge (649g) als gelbes Öl.
- V. 2 g, " 180/1 -227/ , als gelbrote, halbfeste Masse.
- R.ca. 5 g, - - - zäh.

Dieser Versuch brachte bei verkürzter Reaktionsdauer kaum höher siedende Produkte, und eine Ausbeute von nur 73,2%, obwohl die Olefine zu 97% ausgenutzt wurden.

Der Gewichtsverlust des Kupferbleches betrug 4,03g in 4 Std. 20° pro m². Kupfer ist also ^{nicht} korrosionsfest.

Das erhaltene Saptenol (Fraktion IV) wurde bei 200-220° hydriert zu Saptol.

• Analyse des Saptols:

M.G.: 209; OH.-Z.: gef. : 241 J.Z.: 4,7
OH.-Z. aus M.G. ber.: 268.

Das Saptol wurde mit 1,15 Mol Chlorsulfonsäure in der doppelten Menge Äther sulfuriert und durch Extraktion 18,05% nicht sulfurierte Bestandteile erhalten.

Darstellung von Saptenol 531 zur Bestimmung der Korrosionsfestigkeit von Kupfer.

8050 g Bourag-Crackbenzin (30 Mol Olefin) tropften innerhalb 1 Stunde zu

9710 g techn.o-Kresol (90 Mol), dem
501 g 60%ige Überchlorsäure (3 Mol) zugesetzt waren.

Es wurde 1 Stunde bei 60°, 1 bei 60-70°, 1 bei 70-80°,
1 bei 80-90°, 1 bei 90-100°, 1 bei 100°.

An dem Rührer war ein Kupferblech befestigt zur Bestimmung der Korrosionsfestigkeit. Das Ergebnis dieser Prüfung ist vorweggenommen.

Das wiedergewonnene Paraffin hatte eine Jodzahl von 5,11 und demnach einen Olefingehalt von 2,24%.

Das Saptanol fiel in einer Menge von 4511g (71,2% d.Th.) als Destillationsrückstand an und war als solcher nach zweimaliger Entschwefelung mit Nickelformiat in einem Gang völlig hydrierbar.

Das Saptol hatte eine Jodzahl von 11,5 und eine Hydroxylzahl von 235,5.

Bearbeitung von Crack-gasöl.

1.) Destillationen über Natrium:

Gesamt- menge	I. (n. Ber. 8)	Siedegrenzen	Kettenlänge	M.G.	J.Z.	% Olefin	Schwefel.
		roh 1.6.	C ₁₁ -C ₁₆	175,1	65,66	45,3	7,25
	II. "	roh 27,6.	"	181	69,2	49,2	5,55
	III. "	60/12-166/12	"	167,8	81,7	40	5,15
	IV.	"	"	173	63,4	43,2	5,5
	V. 1. Frakt. 47% der Gesamtmenge	60/25-113/15	C ₁₁ -C ₁₃	173,1	49,6	33,8	2,95
	VI. 2. Frakt. 53% der Gesamtmenge	113/15-165/15	C ₁₃ -C ₁₆	184,0	57,5	41,6	7,95

Bei Vergleich von V und VI ist deutlich zu sehen, dass die höher siedenden Bestandteile schwefelreicher sind als die niedriger siedenden, eine Tatsache, die auch bei anderen schwefelhaltigen Benzinen beobachtet wurde und die bei den schwefelhaltigen Saponolen wiederkehrt.

2.) Kondensationen.

Die so charakterisierten Benzine wurden auf folgende, stets gleiche Weise zur Reaktion gebracht:

Zum Gemisch von techn.o-Kresol und 70%iger Überchlorsäure tropfte das Benzin unter Rühren bei 60-70°. Es wurde langsam erwärmt und schliesslich noch kurz bei 120° nachgerührt und wie üblich aufgearbeitet.

Das Verhältnis Olefin:Kresol:Überchlorsäure war teilweise verschieden und ist in folgender Tabelle in Spalte 3 molar ausgedrückt als Mol Olefin: Mol Kresol: Mol HClO₄.

- 6 -
Versuche zur Darstellung von Saptenol 532.

2406

Vers. No.	Benzin	Mengenverhältnis	Wiedergewonnenes Paraffin		Umgesetzte Olefine in %	Saptenol										Rückstand in %	Gesamtausbeute unter Berücksichtigung der wiedergewonnenen Olefine 18
			J.Z.	% Olefin		1. Fraktion					2. Fraktion						
						Ausb. in %	Siedegrenzen	M.G.	OH-Z. gef.	ber.	Ausb. in %	Siedegrenzen	M.G.	OH-Z. gef.	ber.		
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1 (ES)	I	1:4:0,2	7	7	7	26,6	140-205/1	258	178	217	5,17	200-236/1	299	200	187	6,8	7
2 (ES)	II	1:3,8:0,3	7	7	7	6,5	120-155/1	223	127	251	26,6	155-235/1	256	188	218	8	7
3 (ES)	III	1:2,7:0,18	19,7	13,8	69,6	35,6	156-240/2	279	166	201	4,8	235-310/1	506	197	112	3,2	59%
	IV	1:2,7:0,18	39,3	26	40	30,3	125-210/1	258	178	217	8	216-245/1	352	191	151	1,5	9%
5	IV	1:2,7:0,9	17	11,5	73	29	145-210/1	291	180	193	6	210-245/1	325	178	173	7,5	48%
6	V	1:3,4:0,23	37,6	25	26	39,5	145-210/1	273	200	205	6,1	217-263/1	352	194	159	1	177%
7	VI	1:3:0,2	32,3	21	42	25	155-211/1	285	169	197	3,3	216-250/1	311	168	180	3,3	67,5

Monoalkylkresol

Erklärung: Spalte 7, 12 und 17 geben die Ausbeute in % wieder, bezogen auf die theoretisch mögliche Menge (berechnet aufgrund der gefundenen Jodzahl und des gefundenen Molekulargewichtes des Benzins).

Spalte 18 gibt die Ausbeute der gesamten Umsetzungsprodukte (ohne Rückstand) wieder, berechnet auf Monoalkylkresol, jedoch unter Zugrundelegung der tatsächlich umgesetzten Olefine. Die Zahlen bergen erhebliche Unsicherheitsfaktoren in sich, wie auch aus der Angabe von 177% zu entnehmen ist. Zu der Berechnung dienen nämlich vier Analysenwerte: M-G. und J.Z., das Benzins wie des wiedergewonnenen Paraffins.

Zu Spalte 4 und 5: Eine Probe der wiedergewonnenen Paraffine wurde solange mit NaOH geschüttelt, bis nichts mehr in Lösung ging. J.Z. und M.G. wurden bestimmt.

In der Tabelle ist der Schwefelgehalt nicht angeführt, der bei allen Saptenol-Produkten einige Promille beträgt, sodaß an eine direkte Perhydrierung kaum zu denken ist. Ausserdem ist generell festzustellen, daß die Ausbeute ganz unzureichend ist, daß die Hydroxylzahl der 1. Fraktion jeweils niedriger ist, als aus dem Molekulargewicht berechnet, woraus auf die Gegenwart neutraler Bestandteile geschlossen werden kann und bei der 2. Fraktion höher als berechnet, wohl infolge der Bildung von Dioxyditolyalkanen und daß das wiedergewonnene Benzin einen beträchtlichen Olefingehalt aufweist, wenn die Jodzahlen als Maßstab eingesetzt werden.

Es wurde wiedergewonnenes Benzin mit einem Olefingehalt von 11,5% nochmals mit o-Kresol zu kondensieren versucht. Dabei konnte noch eine kleine Menge von Umsetzungsprodukten erhalten werden und der Olefingehalt auf 10,3% herabgedrückt werden. Es ist möglicherweise so, daß die auf Olefine hindeutende Jodzahl teilweise durch Aromaten verursacht ist, die einer Kondensation nicht fähig sind.

Behandlung von Crack-gasöl mit Überchlorsäure.

Olefine können, wie bekannt, durch Behandlung mit Aluminiumchlorid in Schmieröle übergeführt werden. Überchlorsäure könnte in demselben Sinne wirken. Auch ist es im Hinblick auf die Kondensation mit o-Kresol von Bedeutung, zu wissen, wie Crackgasöl allein mit Überchlorsäure reagiert.

381 g Crackgasöl mit einem Olefingehalt von 43% und 25 g 70%ige Überchlorsäure wurden 2 Stunden bei 70-145° gerührt. Aus der dunkelgefärbten Lösung hatten sich 16 g schwarzes, zähes Harz abgeschieden. Nach dem Auswaschen wurden durch Destillation als Rückstand 34 g Umsetzungsprodukte (höher siedend als das Ausgangsmaterial) von Schmieröl-artiger Beschaffenheit erhalten. Die Ausbeute ist 8,9% der eingesetzten Olefine. Das wiedergewonnene Benzin hat noch einen Olefingehalt von 23%, der Schwefelgehalt war unwesentlich gesunken.

Behandlung von Dourag-Crackbenzin mit Uberchlorsäure.

In Sinne obigen Versuches wurden 500 g Dourag-Crackbenzin und 30 g 70%ige Uberchlorsäure 1 1/2 Std. unter Rühren auf 60-100° erwärmt und schließlich als Destillationsrückstand 13 g leichtflüssigen, nicht Schmieröl-ähnliches Öl erhalten. Die Ausbeute beträgt 2,6% der eingesetzten Olefine, das wiedergewonnene Benzin hat einen Olefingehalt von 36% und einen nur weniger gesunkenen Schwefelgehalt.

Die beiden Versuche gaben also keinen Ausblick auf ein brauchbares Verfahren, weder zur Schmierölgewinnung noch zur Entschwefelung.

Dagegen zeigen beide Versuche, daß Olefine bei Gegenwart von Uberchlorsäure unter Polymerisation höher siedende Produkte bilden, die bei der Kondensation mit Kresol natürlich ebenfalls gebildet werden können. Möglicherweise ist die niedrige Hydroxylzahl der 1. Fraktion von Saptenol aus Crackgasöl durch die Gegenwart solcher Verbindungen zu erklären. Betreffs des Dourag-Crackbensins ist aber aufgrund der auf das Molekulargewicht stimmenden Hydroxylzahl des Saptenols anzunehmen, daß die Addition der Olefine dieses Benzens an Kresol gegenüber ihrer Addition aneinander, der Polymerisation, bevorzugt ist.

Vielleicht könnte aber ein Kondensationsprodukt aus Olefinen und Xylol Schmierölcharakter haben oder als Paraflow verwendet werden, (Paraflow ist Alkylnaphtalin, hergestellt aus Olefin- und Naphtalin mittels Aluminiumchlorid und dient als Schmierölzusatz zur Erniedrigung des Stockpunktes).

Dourag-Crackbenzin, Xylol und Uberchlorsäure.

536 g Dourag-Crackbenzin (2 Mol Olefin),
212 g Xylol (2 Mol) und

57 g 70%ige Uberchlorsäure (0,4 Mol) wurden unter den zur Darstellung von Saptenol üblichen Bedingungen zur Reaktion gebracht und ebenso aufgearbeitet. Durch Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

- I. 542 g Bensin + Xylol vom Sdp. 60° - 204° bei gew. Druck und der J.Z. 41. Da Xylol, wie vergleichsweise festgestellt wurde, praktisch keine Jodzahl hat, muß die Jodzahl von nicht umgesetzten Olefinen herrühren, d.H., Fraktion I enthielte 16,8% Olefin = 91g Olefin = 44% der eingesetzten Olefine.
- II. 106 g braunes dünnflüssiges Öl, ohne Schmieröleigenschaften von Siedepunkt $90-230/_{12}$, höher siedend als die Ausgangsmaterialien und daher als Umsetzungsprodukt zu betrachten. Die Menge von 106 g wäre 19,8% der theoretisch möglichen Menge des möglicherweise sich bildenden Alkyl-xylols oder 51% der eingesetzten Olefine.
- III. 10 g zähes braunes Öl vom Siedepunkt $210-260/_{2-1}$. 1,9% d.Th. an Alkylxylol bzw. 4,5% der eingesetzten Olefine.
- IV. ein Rückstand von 8-10 g.

Der Olefingehalt deutet darauf hin, daß lediglich eine Polymerisation der Olefine eingetreten ist und nicht eine Bildung von Alkylxylol, wie auch - nach Mitteilung von Herrn Dr. Hentrich bei der Dehydag auf diese Weise keine Bildung von Alkylxylol erzielt worden ist.

Es ist jedoch die im Vergleich mit dem vorigen Versuch erstaunliche, durch die Ausbeuteberechnung begründete Vermutung auszusprechen, daß die Olefine sich bei Gegenwart von Überchlorsäure zu etwa 50% polymerisiert haben. Demgegenüber ist zu bedenken, ob nicht das Xylol an der Bildung des Reaktionsproduktes beteiligt ist, da der Anwesenheit von Xylol bei der vermuteten Polymerisation der Olefine kein Einfluß beigemessen werden kann, bei der Anwesenheit von Xylol aber eine weitaus höhere Ausbeute erzielt wird als beim Fehlen von Xylol. Beweisende Versuche, etwa die Nitrierung oder Sulfurierung des Reaktionsproduktes zum Nachweis aromatischer Ringe sind bis jetzt unterblieben, da der Versuch nur im Falle eines völligen Gelingens weiteres Interesse gehabt hätte.

Zur genauen Informierung muß auf Versuche der Dehydag und auf P.P. 782 194 (Bataaf'sche Petroleum Miy.) verwiesen werden, nach weloher letzterem, Olefine mit Benzol bei 225° bei Gegenwart von Phosphorperoxyd reagieren.

Versuche zur Entschwefelung von Saptenol 531.

Im Bericht No. 8 und in dem Zwischenbericht vom 14.9.35 ist ein Verfahren zur Entschwefelung von Saptenol 531 beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß schwefelhaltiges Saptenol 531 mit Nickelformiat bis zur völligen Zersetzung des Nickelformiates mit oder ohne Zufuhr von Wasserstoff erhitzt wird. Im Verlauf weiterer Versuche hatte sich nun gezeigt, daß die Entschwefelung auf diesem Wege nicht immer gleich gut gelang. Es ließen sich zwar alle bis jetzt erhaltenen Saptenole 531 entschwefeln und hydrieren, teilweise wurden aber grössere Mengen Nickelformiat benötigt, sodaß die Rentabilität in Frage gestellt ist; andererseits ließ sich bei einem besonders schwefelreichen ^{Saptenol} (mit 1,3% S) die im kleinen gelungene Entschwefelung und Hydrierung beim Großversuch nicht reproduzieren. Daraus ist die Folgerung zu ziehen, daß die zur Entschwefelung nötige Menge Nickelformiat in jedem Falle erst bestimmt werden muß. Andererseits könnte der Schwerpunkt der Entschwefelung auf die Kondensationsbedingungen gelegt werden; denn, wie im Bericht No. 8 zu lesen ist, sind aus ein und denselben Materialien Produkte mit verschiedenen Schwefelgehalt hervorgegangen. Die Ursache muß in den an sich geringen Unterschieden in den Versuchsbedingungen bei der Kondensation zu suchen sein. Versuche sind im Gang.

Versuche, das Nickelformiat durch billigeres und heimisches Material zu ersetzen, haben bis jetzt keinen Erfolg gehabt. Sie seien kurz aufgeführt:

Zur Untersuchung stand Saptenol 531 mit einem Schwefolgehalt von 1,3%.

Dieses wurde				Der Schwefelgehalt war nach der Behandlung
1.)	mit Wasserdampf bei 260°	behandelt.		0,99u.0,93%
2.)	" " " 180°	"		1,3%
3.)	5% Eisenoxyd 1 Stunde	bei 200° gerührt		1,3
4.)	5% Eisenhydroxyd 4 "	" 180-200° "		0,85 "
5.)	5% Eisenoxyd 4 "	" 180-200° "		1,02 "
6.)	5% Ferrum reductum 2 "	" 220-230° "		1,04 "
7.)	5% dto. und von Eisen abdestilliert 2 "	" 220-230° "		0,59 "
8.)	5% Ferrum reductum unter Einwirkung von HCl 2 "	" 220-230° "		1,05 "
9.)	5% Ferrum reductum und 5% Nickelformiat 2 "	" 220-230° "		0,86 "
10.)	5% Kupferhydroxyd 1 "	" 140-150° "		0,95 "
11.)	5% 60%iger Ubar-chlorallure 4 "	" 100-110° "		1,3

Der Schwefolgehalt sank also bei allen Versuchen nur wenig oder garnicht.

Das Saptenol ist in Natronlauge völlig löslich. 94% des Saptenols lassen sich leicht aus der alkalischen Lösung mit Äther ausschütteln. Der Schwefolgehalt des schließlich noch in alkalischer Lösung verbleibenden Saptenols ist 1,66%, des mit Äther extrahierbaren Saptenols 0,68%.

Geplant ist ein Versuch mit Eisencarbonyl.

Untersuchung der nicht sulfierten Bestandteile von Saptol,
Herstellung von Saptolarten und von Klebstoff- und Schmieröl-
ähnlichen Produkten.

Bei der Sulfierung von Saptol wird die Hauptmenge des Saptols in sauren Schwefelsäureester und bei der nachfolgenden Neutralisation in Sulfonat verwandelt. Ein kleiner, der Menge nach nachfolgender Anteil bleibt unsulfiert und ist aus der wässrigen Sulfonatlösung mit Petroläther extrahierbar. Diese nicht sulfierten Bestandteile liegen hauptsächlich in den gleichen Grenzen wie das Saptol. Ein kleiner, nicht unzersetzbar destillierbarer, unter Bildung von SO_2 sich zersetzender Rückstand dürfte aus neutralen Schwefelverbindungen etwa neutralem Schwefelsäureester von Saptol bestehen. Das Destillat ist, wenn die Sulfierung vollständig war, Hydroxyl-frei, daher auch nicht mehr sulfierbar und besitzt eine Jodzahl von etwa 90.

Die Frage ist nun, welcher Art sind die unsulfierbaren Bestandteile; sind sie bei der Kondensation, bei der Hydrierung, bei der Sulfierung oder gar bei der Neutralisation entstanden? Alle Fragen sind am leichtesten zu lösen durch das Studium der einzelnen Reaktionen (auch ähnlicher Art) an definierten Verbindungen derselben und ähnlichen Charakters und nachfolgende analytische Untersuchung.

Zur Kritik der Kondensation ist zu sagen, daß Olefine, besonders Polyolefine, allein sich bei Gegenwart von Überchlorsäure polymerisieren können, wie auch aus in diesem Bericht abgehandelten Versuchen ersichtlich ist. Es könnten daher schon von der Kondensation her, Hydroxyl-freie Verbindungen mit durchgeschleppt werden. Dies ist aber nicht wahrscheinlich, denn die Saptenole haben eine Hydroxylzahl, die mit der aufgrund des gefundenen Molekulargewichtes errechneten übereinstimmt.

Dagegen weisen die Saptole stets eine um etwa 15% niedrigere Hydroxylzahl auf, als sich aus ihrer Herkunft von den Saptenolen berechnen läßt. Hierdurch wird der Verdacht erweckt, daß bei der Hydrierung- die bei $180-200^\circ$ durchgeführt wird - OH hydrogenetisch abgespalten wird und hydroxylfreie, nicht mehr sulfierbare Verbindungen gebildet werden. Erfahrungen bei der

Hydrierung von Kresol und Xylenol, die analog den Saptenolen gebaut sind, aber nicht durch eine Kondensation vorbelastet sind, könnten hier von Nutzen sein.

Die Untersuchung des Saptols (wie des Saptenols) auf OH-freie Bestandteile kann principiell dadurch erfolgen, daß gleichartige Bestandteile generell in Reaktion gebracht werden und dadurch von den anderen getrennt werden. Am leichtesten reagiert die Hydroxylgruppe, wie beispielsweise bei der Sulfierung, oder wie später ausgeführt wird, bei der Veresterung mit anderen Säuren oder wie geplant ist, bei der Überführung der Alkohole in Uthane mit Phenyl oder Xonylisocyanat.

Es wurden einige Versuche gemacht, Saptol anstatt mit Schwefelsäure mit anderen Säuren, denen die stark wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure fehlt, zu verestern. Da von solchen Estern technisch verwertbare Eigenschaften zu erwarten sind, hatten diese Reaktionen doppeltes Interesse. Bekannt ist, daß saure Phtalester von höhermolekularen Alkoholen, etwa wie hier von hydroaromatischen Alkoholen, Klebstoffeigenschaften besitzen, sofern sie nicht kristallisieren, was aber vom sauren Saptol-phtalester nicht zu erwarten ist, da Saptol ein Gemisch der verschiedensten Alkohole ist. Diese Erwartung wurde bestätigt, möglicherweise besitzen aber die sauren Phtalester der Naphtenalkohole noch bessere Klebeeigenschaften. Der saure Phtalester entsteht aber nicht quantitativ, sodaß diese Reaktion nicht so gleich zur Erkennung der OH-freien Bestandteile führt.

Neutrale Ester des Saptols mußten Schmieröl-ähnlichen Charakter haben, sofern durch die Veresterung das Molekül genügend vergrößert wird. Derartige Ester mußten nach den heutigen Anschauungen besonders gute Schmieröle sein, denn einerseits sollen polar gebaute Verbindungen wie z.B. die Fette den Vorzug größerer "Schlüpfrigkeit" haben, andererseits sollen Abkömmlinge von Naphtenkohlenwasserstoffen die wesentlichen Bestandteile der Schmieröle des Handels sein.

Der neutrale Oxalester scheint ein Schmieröl zu sein. Er ist in kochendem Wasser nur schwer verseifbar. Der neutrale Borsäureester ist weitaus näher als ein gebräuchliches Schmieröl, er fließt bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr. Natürlich könnten andere Ester des Saptols mit mehrbasischen organischen oder anorganischen Säuren, wie etwa der Kohlensäure, gute Schmieröle sein

Ester von hochmolekularen, einbasischen Säuren, wie sie aus Waltran erhalten werden können oder von Abietinsäure, können Schmieröle bzw. Wachs sein, ebenso wie die Ester von Saptol 511 oder den Naphtenalkoholen, Schmierölocharakter haben könnten.

Zur Erkennung der unsulfierbaren Bestandteile des Saptols dienen diese Reaktionen insofern als die nicht veresterten Bestandteile von den veresterten durch Destillation getrennt werden können. Es hat sich aber gezeigt, daß nur die Veresterung mit Borsäure quantitativ verläuft, während bei der Veresterung mit Oxalsäure oder Phtalsäure, die vorerst ohne Veresterungskatalysator angestellt wurde, ein Teil der Alkohole unverändert bleibt. Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen, aber wegen der vordringlichen Bearbeitung von Ersag-Crackbenzin zurückgestellt.

Nach den seither angestellten Versuchen läßt sich sagen, daß nach der Veresterung des Saptols mit Borsäure etwa 5% des Saptols als nicht veresterte Bestandteile durch Destillation erhalten wurden, während aus demselben Saptol durch Veresterung mit Schwefelsäure (Chlorsulfonsäure-Äther-Methode) 17,6% des Saptols als nicht veresterte Bestandteile (OH.Z.O, O J.Z. 75,3) erhalten wurden. Die von dem Borsäureester abgetrennten Anteile besitzen deutlich ketonigen und zwar Kampfor-ähnlichen Geruch. Aus den nicht sulfierbaren Bestandteilen ließ sich eine kleine Menge ($\frac{1}{5} - \frac{1}{4}$ der unsulfierten Bestandteile; 3,5-4,5% des Saptols) in eine kristallisierte Natriumbisulfid-additionsverbindung wie auch in ein kristallisiertes Semicarbazon überführen. Nach Zersetzung der Bisulfidverbindung, die sich bedeutend schneller bildet als das Semicarbazon, mit verdünnter Natronlauge läßt sich in der Wärme Geruch nach Keton wahrnehmen. Die Versuche werden mit Phenyl-semicarbazid zu gegebener Zeit wiederholt.

Bei aller Kritik gegenüber den geschilderten Versuchen, bleibt die Vermutung, daß rund 5% Ketone in dem Saptol vorhanden sind, die bei der Hydrierung gebildet worden sein können, und daß rund 10% der Alkohole des Saptols bei der Sulfierung unter Wasserabspaltung in hydroxylfreie Verbindungen verwandelt worden sind. Beziehungswise: die weitere Untersuchung könnte dadurch gefördert werden, daß die Sulfierung einer eingehenden Kritik unterworfen wird, variiert wird und an Vergleichsbeispielen wie etwa Methyl und Dimethylcyclohexanol durchgeführt wird.

Saurer Phtalester von Saptol 531.

210 g Saptol 531 (1 Mol) und 148 g Phtalsäureanhydrid (1 Mol) wurden 10 Stunden in Rundkolben mit aufgesetztem Steigrohr auf 130-140° erwärmt. Die braune Schmelze wurde noch flüssig in 1 000 cm³ eingekühlten Petroläther gegossen. Nach einiger Zeit hatten sich aus der Lösung 30 g farblose Kristalle abgeschieden. Diese sind als der saure Phtalester irgendwelcher Alkohole des Saptols zu betrachten. Sie reizten die Haut, besonders die Schleimhäute der Nase. Die Petrolätherische Lösung wurde mit verdünnter Kalilauge zur Entfernung des sauren Esters durchgeschüttelt. Trennung in zwei Schichten, bezw. Auflösung der sauren Ester gelang aber nur nach Zusatz von Alkohol. Der saure Ester wurde aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällt, in Äther aufgenommen und nach Trocknen der Ätherischen Lösung und Abdampfen des Äthers als säher brauner Syrup von den oben genannten Eigenschaften erhalten. Das Natrium wie das Kaliumsals der Estersäure sind sehr schwer in Wasser löslich und schäumen demgemäß nur schwach. Die alkalilöslichen, in Petroläther verbliebenen Anteile wurden schließlich destilliert und neben 12 g Rückstand (vermutlich neutraler Phtalester) 11% des Saptols als nicht veresterte Bestandteile gewonnen, die aber noch OH-Gruppen enthalten.

Die Veresterung müßte zweckmäßig wiederholt werden. Die Aufarbeitung wäre vielleicht dadurch zu vereinfachen, daß die nicht veresterten Anteile aus dem Gesamtgemisch durch Destillation gewonnen werden.

Neutraler Phtalsäureester von Saptol 531.

Zwei Mol Saptol und ein Mol Phtalsäureanhydrid wurden wie oben zur Reaktion gebracht und ebenso aufgearbeitet. Es zeigte sich, daß sich im wesentlichen saurer Ester neben viel unverändertem Saptol gebildet hat.

Neutraler Oxalester von Saptol 531.

210 g Saptol (1 Mol) und 45 g entwässerte Oxalsäure (1/2 Mol) wurden unter Rühren bei 40-50 mm Hg erwärmt. Bei etwa 100° beginnt die Wasserabspaltung unter Aufschäumen und Auflösung der

der Oxalsäure.

Es wurde einige Zeit bei 135° gerührt, bis kein Wasser mehr abdestillierte.

Nach Abkühlen der Reaktionsmasse wurde im Äther aufgenommen und unveränderte Oxalsäure durch Ausschütteln mit Wasser entfernt. Aus dem Reaktionsprodukt wurde nach Trocknen der ätherischen Lösung und Verjagen des Äthers etwa 30% des Saptols unverändert, aber noch OH-haltig, zurückgewonnen. „durch Destillation

Die Hauptmenge, neutraler Oxalester ist ein viskoses, gelbes Öl, ist nicht ohne Versetzung destillierbar, reagiert keine Spur sauer, wird nur beim Kochen mit Natronlauge meßbar verseift und hat folgende Analysenzahlen:

M.G. 429 (ber. 478) V.Z. 236, OH-Z. 0,0, S.Z. 0,0.

(OH-Z. berechnet auf gefundenes M.-G. 261; berechnet auf genetisch berechnetes M.G. 234)

Auch Versuche zur nochmaligen Veresterung der oben erhaltenen unveresterten Anteile verlaufen nicht quantitativ. - Die Veresterung läßt sich ebenso leicht mit wasserhaltiger Oxalsäure durchführen.

Saurer Oxalsäureester von Saptol 531.

Bei gleicher Versuchsanordnung und Arbeitsweise, jedoch der doppelten Menge Oxalsäure, bildet sich schließlich nur neutraler Oxalester neben unverändertem Saptol, und die überschüssige Oxalsäure bleibt unverändert.

Neutraler Borsäureester von Saptol 531.

100 g Saptol und 10,8 g Borsäure (Molverhältnis 3:1,1) wurden bei 20 mm Hg unter Rühren langsam auf 200° erwärmt. Bei etwa 50° beginnt unter Aufschäumen Wasserabspaltung. Nach Abkühlen wurde ohne weiteres destilliert und etwa 5 g Destillat (etwa 5% des Saptols) erhalten. Dabei wurde bis zur oben beginnenden Zersetzung destilliert. Die letzten Tropfen siedeten bei 142° und 1 mm Hg; das Reaktionsprodukt war bis auf 240° überhitzt.

Die Hauptmenge ist neutraler Borsäureester, ein gelbes, bei gewöhnlicher Temperatur fast erstarrtes Öl von Harzcharakter.

REEL NO 281-J

End of Item

No. 98