

REEL NO 281-J

Start of Item

No

112

Abteilung 21
Dr. Voller / Lab.
21.1.1938.
J. Dr.

Herren Dr. Lange
Dr. Mannes
Dr. Wolter

112

2598

Vierteljahres-Bericht

O k t o b e r - D e z e m b e r 1 9 3 7 .

Übersicht.

- I. Aufarbeitung von Wittener Seifenleim:
 - A. Extraktionen mit Perchloraethylen:
 - 1. Verlauf der Extraktionen ohne Alkoholzusatz.
 - 2. Verlauf der Extraktionen mit Alkoholzusatz.
 - 3. Jenausbildung beim Abdestillieren des Lösungsmittels aus der Seife.
 - 4. Abtrennen des Perchloraethylens aus den Miscellen.
 - 5. Unterschiede beim Aufarbeiten älterer und frischer Seife.
 - 6. Ergebnisse der Extraktionsversuche :
 - a. ohne Zusatz von Alkohol
 - b. mit Zusatz von Alkohol.
 - 7. Jenaussstellung der U.V. Werte sämtlicher Perchloraethylen-Extraktionsversuche.
 - B. Extraktionen mit Trichloraethylen :
 - 1. Explosionserscheinungen beim Aufarbeiten des Fettsäure-Trichloraethylengemisches.
 - 2. Extraktionen mit 1,5 Vol. Teilen Trichloraethylen.
 - 3. Extraktionen mit 2 Vol. Teilen Trichloraethylen.
 - 4. Jenaussstellung der U.V. Werte sämtlicher Trichloraethylen-Extraktionsversuche.
 - C. Extraktionen mit Benzol und mit Benzin.
- II. Versuche zur Herstellung von Isopropenyl-glykolaether.
 - 1. Einwirkung von Äthylenoxyd auf Aceton unter Druck.
 - 2. Einwirkung von Äthylenoxyd ohne Druck.
 - 3. Ergebnis dieser Versuche.

- iii. Darstellung von Melamin mit Säurechloriden.
 - 1. Herstellung von Tristearylmelamin.
 - 2. Herstellung von Trilaurylmelamin.
 - 3. Herstellung von Tricapronylmelamin.

- iv. Darstellung von C-Sulfosäuren.

1. Verarbeitung von Mittener Seifenleim.

A. Extraktionen mit Perchloraethylen.

1. Verlauf der Extraktionen ohne Athylalkoholzusatz.

Die Extraktionsversuche wurden mit 1,2 Vol. Teilen Lösungsmittel und mit 2 Vol. Teilen Seifenleim durchgeführt. Durchschnittlich wurde der Seifenleim viermal extrahiert.

2 Sorten Seifenleim standen zur Verfügung :

Seifenleim No 97/96a(alt)	Wasser 20,3%	U.V. 34,7%	ber. Seife 45,0%
Seifenleim No 105 (neu)	Wasser 24,5%	U.V. 27,6%	ber. Seife 47,9%

Die Seifenleime mussten noch einen Zusatz von mindestens 10 % Wasser erhalten, wenn man eine gute Abtrennung der Miscella erzielen wollte.

Stabile Emulsionen wurden bei den im Rührkolben angestellten Extraktionsversuchen nicht erhalten. Die Hauptmenge der Miscellen liess sich in der ersten halben Stunde abtrennen ; längeres Stehen - über Nacht - vergrösserte häufig die abziehbare Miscellienmenge. Ein plötzliches Abkühlen des Extraktionsgemisches ergab keine bessere Trennung.

Kein Unterschied in der Abtrennung wurde beobachtet, wenn man erst Kalt Seife und Perchloraethylen mischte und dann erwarms, oder wenn man erst vorgewärmt beide Teile vermischte. Geringe Emulsionen lassen sich im Rührkolben durch langsames Drehen des Rührers während des Absitzens fast vollständig zerstören.

Wichtig ist bei den Extraktionen ohne Alkoholzusatz die durch das aus dem Rückflusskühler zurücklaufende Kondensat - Wasser + Perchloraethylen - hervorgerufene Seifenausscheidung. Der Siedepunkt des Gemisches lag bei 92°. Die Extraktionen wurden bei schwachem Sieden des Gemisches durchgeführt.

Ein Unterschied in der Aufnahme-fähigkeit für Perchloraethylen zwischen alter, länger gestandener und frischer Seife wurde beobachtet.

Seifenleim alt mit 10 % Wasser verdünnt nimmt ca. 110 - 115 Vol. % Perchloraethylen auf, während frisch verarbeiteter Seifenleim nur mindestens 80 Vol. % Lösungsmittel aufnimmt. (2 Versuche) Die Werte gelten nur unter der Voraussetzung gleicher Absetzzeiten.

2.) Verlauf der Extraktionen mit Athylalkoholzusatz.

Der Zusatz von Alkohol darf eine gewisse Grenze nicht überschreiten, sonst geht die Menge der abtrennbaren Miscella zurück. Bei einem Extraktionsversuch an 500 g Seifenleim mit 1 000 ccm Perchloraethylen unter Zusatz von 40 ccm Alkohol liess ein weiterer Zusatz von 40 ccm Alkohol die Menge der abcheidbaren Miscella von 610 auf 475 ccm zurückgehen. Ein entsprechender Wasserezusatz behebt den Rückgang. Durch Alkoholzusatz ergeben sich bei den Extraktionen keine wesentlich kürzeren Absetzzeiten. Die Seife wird durch den Alkoholzusatz dünnflüssiger, insbesondere wird durch den Alkohol die lästige Seifenausscheidung vermieden, die bei Verwendung von nur Perchloraethylen durch den Rücklauf des Wasser - Perchloraethylengemisches entsteht. Die Siedetemperatur wird durch den Alkohol etwas herabgesetzt. Ein genauer Siedepunkt wurde nicht ermittelt.

Die von der Seife aufgenommene Perchloraethylenmenge ändert sich bei Zusatz von Alkohol nicht wesentlich.

3.) Schaumbildung beim Abdestillieren des Lösungsmittels aus der Seife.

Das Lösungsmittel wurde stets mit Wasserdampf ausgetrieben. Aus der Seife (Versuch 105.A.) liessen sich nur 474 ccm von 634 in der Seife zurückgehaltenen ccm Lösungsmittel überdestillieren. Starkes Schäumen machte eine weitere Destillation unmöglich, darum wurde bei den übrigen Versuchen immer zuerst die Fettsäure durch Ansäuern in Freiheit gesetzt und dann das Fettsäure-Lösungsmittelgemisch mit Wasserdampf behandelt.

4.) Abtrennen des Perchloraethylens aus den Miscellen.

Durch Abdestillieren liess sich Perchloraethylen nur zu ca. 90 % zurückerhalten. Das abdestillierte Perchloraethylen war jedoch nicht frei von Paraffin. Auch unter Verwendung von Vakuum liess sich nicht alles Lösungsmittel aus dem Paraffin herausziehen. Eine vollständige Trennung durch Wasserdampfdestillation ist ebenfalls nicht zu erreichen.

Das Lösungsmittel wird hartnäckig von Paraffin, bez. von den darin enthaltenen Seifenanteilen zurückgehalten, während andererseits bereits beträchtliche Mengen an Paraffin mit dem Dampferampf übergehen.

4.) Unterschiede bei Aufarbeitung älterer und frischer Seife.

Die Aufarbeitung frischer Seife gab in Verhältnis zu lange gestandener bessere Extraktionswerte und hellere Fettsäuren. Weiter wurde ein besseres Schmelzen der frischen Seife gegenüber der alten beobachtet. Diese Verschiedenheit dürfte wohl nicht ausschliesslich mit der wechselnden Zusammensetzung zu erklären sein (vgl. Analysen unter 1), sondern es müssen Alterungsvorgänge eine gewisse Rolle dabei spielen. Jedenfalls erscheint es notwendig, auch eine derartige Möglichkeit bei abschließenden Ergebnissen in Betracht zu ziehen.

5.) Ergebnisse der Extraktionsversuche : a) ohne Zusatz von Alkohol:

Die Versuche, die zuerst an alter Seife durchgeführt wurden, zeigten, dass fünfmalige Extraktionen mit je 1,2 Vol. Teilen Benzolmischungen nur zu 3,7-%-Werten führten, die bei 2,5-facher schon bessere Werte ergab eine Erhöhung der Lösungsmittelmenge auf 2 Vol. Teile. Wesentlich hierbei war, dass es bereits bei der 1. Extraktion gelang, eine recht grosse Miscellenmenge abzuscheiden. Ging man zu Miscellenextraktionen über, so erhielt man schon bei einmaliger Verwendung der Miscellen ein Heraufschellen der 3,7-%-Werte auf 13 - 14 %.

Viel günstigeres Ergebnisse erhielt man bei Verwendung von frischer Seife. Hierbei bekam man bei 4-maliger Extraktion mit je 2 Vol. Teilen Lösungsmittel auf 1 Vol.-Teil Seife einen 3,7-%-Gehalt, der ungefähr die Hälfte von dem betrug, den man bei Verwendung von alter Seife erhalten hatte. - 3,44 und 3,91 gegenüber 5,28 und 7,75 %.

Miscellenextraktionen ohne Alkoholzusatz wurden nicht durchgeführt.

b) mit Zusatz von Alkohol.

Fügte man der Seife eine grössere Menge Alkohol zu (10 Vol. %), so sank der U.V. Gehalt bei 4-maliger Extraktion mit je 2 Vol.-Teilen Perchloraethylen gegenüber einer gleichen Extraktion ohne Alkohol nur noch um 0,5 bis 1 %. Eine wesentliche Verbesserung scheint somit durch Zusatz von Alkohol nicht zu erzielen zu sein.

Eine weitere durchgeführte Versuchsreihe sollte die Frage klären, ob Perchloraethylen unter Alkoholzusatz überhaupt bei Miscellenextraktionen in Betracht käme. Angewendet wurde auf 1 Vol. Teil Seife je 1, 2 Vol. Teile Lösungsmittel.

Bei diesen Versuchen erhielt man folgende U.V.-Prozentzahlen :

1) Extraktionen mit 4 x frischem Perchloraethylen	5,04	5,38
2) Extraktionen mit 3 x Miscellen aus 1., 1 x frischem Perchl.	8,05	7,78
3) Extraktionen mit 3 x Miscellen aus 2., 1 x frischem Perchl.	8,81	10,03
4) Extraktionen mit 3 x Miscellen aus 3., 1 x frischem Perchl.	10,93	13,06
5) Extraktionen mit 3 x Miscellen aus 4., 1 x frischem Perchl.	12,01	12,15

Bei mehrfachen Gebrauch des Lösungsmittels stellte sich somit der U.V.-Gehalt der Seife auf einen Durchschnittswert von ungefähr 12 % U.V. ein. Es zeigte sich also, dass eine Miscellenextraktion mit 1,2 Vol.-Teilen Perchloraethylen technisch nicht verwendbar ist.

Weitere Einzelheiten über diese Versuche siehe Bericht Dr. Keller vom 9. November 1937.

II. Zusammenstellung der U.V.-Werte sämtlicher Perchloraethylen-Extraktionsversuche.

Versuch Nr.	Extraktionsmittel	Alkoholumsatz in Vol.-% auf Seife bez.	Anzahl d. Extraktionen	Gesamt- volumen d. Extrakt- mittel auf ang. Seife	U.V. %
105 A	Perchloraethylen		5	615 %	8,47 Alte Seife
105 B	" "		4	800 %	5,28 " "
105 C	" "		4	800 %	7,75 " "
106 C	Miscellen 1 x verwendet		5	1000 %	14,19 " " stets schnell abgekühlt.
107 A	" " "		4	800 %	11,90 Alte Seife
107 A	Perchloraethylen		4	800 %	3,81 Neue Seife
107 B	" "		4	800 %	3,44 " "
107 A	" "	16	4	800 %	2,86 " "
107 B	" "	16	4	800 %	2,95 " "
107 A	" "	4	4	480 %	5,04 " "
107 B	" "	4	4	480 %	4,38 " "
107 C	" "	4	4	480 %	6,19 " " im Scheidetrichter
110 A	" "	4	4	480 %	7,74 Neue Seife im Scheidetrichter
114 A	Miscelle einmal getrennt	4	4	480 %	12,45 Neue Seife im Scheidetrichter
115 A	" " "	4	4	480 %	8,05 Neue Seife
115 B	" " "	4	4	480 %	7,78 " "
117 A	" dreimal "	4	4	480 %	8,81 " "
117 B	" " "	4	4	480 %	10,03 " "
118 A	" dreimal "	4	4	480 %	10,95 " "
118 B	" " "	4	4	480 %	13,06 " "
119 A	" viermal "	4	4	480 %	12,01 " "
119 B	" " "	4	4	480 %	12,15 " "

Extraktionen mit Trichloräthylen.

Die Verwendbarkeit des Trichloräthylens als Extraktionsmittel für unverseifbare Anteile in Seifenleim sollte noch einmal überprüft werden, obwohl die Nachteile des Trichloräthylens bekannt waren. Der Gefahr der Zersetzung des Trichloräthylens hoffte man dadurch zu begegnen, dass man nach Beendigung der Seifenleimextraktion die Seife ansäuerte und dann das Fettsäure-Trichloräthylengemisch weiter aufarbeitete.

1. Explosionserscheinungen beim Aufarbeiten des Fettsäure-Trichloräthylen-Gemisches.

Aus dem Fettsäure-Lösungsmittelgemisch - der Seifenleim halt bei den Extraktionen ungefähr ein gleiches Volumen Trichloräthylen zurück - sollte das Trichloräthylen mit Wasserdampf entfernt werden. Das Wasserdampf-Trichloräthylen-Gemisch wurde in einem Liebig-Kühler kondensiert und in einer Vorlage aufgefangen, die durch Schlauchverbindung mit der Außenluft in Verbindung stand. Der Destillierkolben bestand aus einem Öltad, das von 100° absteigend bis auf 120° erhitzt wurde.

3 Trichloräthylenextraktionen waren bereits in der geschilderten Weise aufgearbeitet worden, als bei Versuch 170 eine Explosion eintrat.

Es war solange mit Wasserdampf destilliert worden bis keine Trichloräthylenanteile mehr übergingen. Aus der Vorlage war bereits alles Tri abgelassen worden, nur mit Tri gesättigtes Wasser war noch in der Vorlage. Die Destillation sollte beendet werden, dazu löschte man die Flamme unter dem Öltad und löste die Gummiverbindung des Dampfleitungsrohrs zur Dampfleitung. Der Kolben verblieb im warmen fettsäurehaltigen Korkstopfen samt Dampfleitungs- und Geistrrohr mit Korkstopfen vom Liebigkühler gegen die über 2 m entfernte Wand, wo die Glasrohre zersplitterten. Ueber $\frac{1}{3}$ der im Kolben vorhandenen Fettsäure wurde mit herausgeschleudert, sodass die Labortische im Umkreis bis 3 m von feinem Fettsäurestaub bzw. -tröpfchen bedeckt waren.

Der Rauch war nicht sehr stark, ein schwarzer Niederschlag wurde weder am Kolbenhals noch sonst festgestellt.

Da es unwahrscheinlich ist, dass eine Zersetzung bei der Wasserdampfdestillation eingetreten ist, ist anzunehmen, dass Alkali während der Seifenleimextraktion Trichloräthylen unter Bildung von Mono- bez. Dichloracetylen zersetzt hat und diese Zersetzungsprodukte in Tri gelöst blieben.

Wahrscheinlich bildete sich sodann durch Luftzutritt ein explosibles Gemisch.

2. Extraktionen mit 1,5 Vol. Teilen Trichloräthylen.

Die Extraktionen wurden mit frischer Seife durchgeführt. Außerdem wurde der Seife Äthylalkohol zugesetzt, meist 2 Vol. $\%$. Zur besseren Absetzen der Miscellen war eine größere Menge Wasser als Seifenverdünnungsmittel notwendig als bei den Perchloräthylenextraktionen. Im allgemeinen waren die Absetzzeiten erheblich länger als bei den Perchloräthylenextraktionen. Häufig bildeten sich schlecht trennbare Emulsionen, diese durch Wasser, Alkohol oder gar Kochsalzsäure zur Trennung zu bringen, war in den meisten Fällen vergeblich. Hierbei hilft nur langes Absitzenlassen.

Die Extraktionen mit stets frischem Lösungsmittel ließen sich noch einigermaßen durchführen, schwieriger waren die Miscellenextraktionen, bei denen man häufig noch nicht eine $\frac{1}{3}$ der sonst üblichen Miscellenmenge bei der 1. u. 2. Extraktion abtrennen konnte.

Als Grund für die schlechte Trennung von Seifenlösung und Miscellen ist ausser der Neigung zur Emulsionsbildung die Annäherung ihrer spec. Gewichte anzusehen. So sinkt einerseits durch die Anreicherung mit Paraffin das spec. Gewicht der Miscellen. Andererseits wird aber das spec. Gewicht der Seifenlösung durch Aufnahme von Lösungsmittel resp. Miscellen erhöht.

3. Extraktionen mit 2 Vol. Teilen Trichloräthylen.

Bei Vergrößerung der Extraktionsmittelmenge konnte erreicht werden, dass ein Absinken des spec. Gewichtes der Miscellen nicht bis fast zum spec. Gewicht der Seifenlösung eintreten würde. Tatsächlich lagen die Verhältnisse bei

- 10 -

Extraktion mit 3 Vol. Teilen Lösungsmittel günstiger. Aus-
wertung ist diese Menge noch nicht, bei 2 Miscellenextrak-
tionen wurde die Trichloräthylenmenge noch erhöht werden,
wenn man überhaupt eine Abtrennung erzielen wollte. Die er-
haltenen G.V.-Werte sind erheblich günstiger als bei Ver-
weilungen mit 2 Vol. Teilen. Wahrscheinlich würden 3 Vol.
Teile Lösungsmittel bei Miscellenextraktionen genügen, um
die Abtrennungserleichterungen zu vermeiden. Mit dieser Lösungs-
menge könnte man auch bei 4-maliger Ausführung der
Extraktion mit einem Gehalt an Unverseifbaren von nicht über
1 % in der Fettsäure rechnen.

Die erhaltenen G.V.-Werte bei den einzelnen Extraktionen
sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten über Trichloräthylen-Extraktionen
sind im Bericht Dr. Keller vom 7. Dezember 1937 zu entneh-
men.

4. Zusammenstellung der U.V.-Werte sämtlicher Trichlor-
äthylen-Extraktionsversuche.

Versuchs- Nr.	Extraktionsmittel	Alkohol- zusatz in Vol.-% a. Seife ber.	Anzahl d. Ex- trak- tionen	Gesamt- volumen d. Extrak- tions- Mittel a. ang. Seife	U.V. %
170 A	Trichloräthylen	2	4	600	5,52 Neue Seife
171 B	" "	7	4	600	10,28 explodiert!
172 A	" "	7	4	600	6,50
173 B	" "	4	4	600	6,38
174 A	Mischellen 1 x ge- brannt	2	4	600	7,06
175 B	" " "	2	4	600	6,97
176 A	" 2 x "	2	4	600	22,09
177 B	" " "	2	4	600	17,71
178 A	" 3 x "	2	4	600	14,43
179 C	" " "	2	4	600	17,59
180 A	Trichloräthylen	2	4	800	3,49
181 B	" "	2	4	800	3,45
182 A	" "	2	4	800	6,56
183 B	Mischellen 1 x ge- brannt	2	4	800	2,70
184 C	" 2 x "	2	4	800	5,15
185 B	" 3 x "	3,5	4	870	4,78
186 S	" 4 x "	2	4	870	4,00

7. Extraktionen mit Benzol und mit Benzin.

Mit diesen beiden Lösungsmitteln wurde nur zur Orientierung je eine Extraktion durchgeführt. Bei Benzol war die Abtrennung schwierig, da die gebildete Emulsion sich meist nur langsam trennte. Besser war die Abtrennung bei der Benzinextraktion.

1 Teil Seifenleim erhielt nach 4-maliger Benzolextraktion mit insgesamt 840 Vol. % Benzol auf Seifenleim berechnet in der Fettsäure noch 4,98 % Unverseifbares.

Bei Benzinextraktion mit insgesamt 800 Vol. % Benzin unter sonst gleichen Bedingungen erhöhte sich der U.V.-Wert auf 6,34 %.

erner wurde Seifenleim in grösserer Verdünnung unter Alkoholzusatz mit viel Benzin extrahiert.

20 % Seifenlösung (auf Trockenseife berechnet ohne Berücksichtigung des Unverseifbaren) wurde 3 mal mit je 450 Vol. % insgesamt also 1350 Vol. % (auf Seifenleim berechnet) Benzin extrahiert. Zum Seifenleim waren noch 50 Vol. % Methylalkohol zugesetzt worden.

Bei Verwendung von Frisch-Lösungsmittel erhielt man einen U.V. Wert von 2,88 %

3,31 % bei Verwendung einmal gebrauchter Miscellen

3,45 % bei Verwendung zweimal gebrauchter Miscellen.

Extrahiert man aber 4 mal mit je 450 Vol. % Benzin, so erhält man bei Verwendung von Frischlösungsmittel 2,51 % Unverseifb.,

von 1 x gebrauchten Miscellen 3,08 % " ,

von 2 x gebrauchten Miscellen 2,97 % " .

Die Abtrennung der Miscellen erfolgte in allen Fällen sofort, die war spätestens nach 3 Minuten beendet. Diese Methode, Seife in grösserer Verdünnung mit verhältnismässig viel Lösungsmittel zu extrahieren, hat die besten Ergebnisse aller durchgeführten Extraktionsversuche gebracht.

11. Verfahren zur Herstellung von Isopropenyl-glykoläther.

Es sollte verwendet werden, durch Einwirkung von Aethylenoxyd auf Aceton in Gegenwart onolisierender Mittel Iso-
propenyl-glykoläther zu erhalten.

1.) Einwirkung von Aethylenoxyd unter Druck.

Versuch 128 : 400 g Aceton, 280 g Aethylenoxyd und 3 g Natriumäthylat wurden 6 Std. bei 150° im Autoklaven erhitzt.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes -(680 g) fast farblose Flüssigkeit - konnte die Hälfte der angewandten Aethyläther zuruckgewonnen werden. 374 g des Reaktionsproduktes wurde nach dem Abddestillieren des Acetons mit verdünnter Natriumäthyläther neutralisiert und mit Aether ausgezogen. Der Aether schied beim Stehen ein Öl aus, das sich in Wasser lösend löste.

Aus der mit Aether ausgezogenen wässrigen Lösung erhielt man 23 g eines farblosen, schwach süß schmeckenden Öls. $K_{20}^{25} 100 - 180^{\circ}$.

Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdunsten des Aethers ein Öl, das fraktioniert wurde.

24 - 80°/38 mm	19 g
80 - 120°/ 40 mm	14 g
122- 140°/ 40 mm	18 g
144 - 177°/ 40 mm	12 g
182 - 200°/ 4 mm	15 g
Kohlenrückstand	24 g.

Die Fraktionen der Aether-Lösung ergaben nach dem Abddestillieren des Wassers im Vakuum ein Öl, das bei 2 mm zwischen 180 und 203° bei 2 mm destillierte. Hauptmenge bei 180°. Ausbeute 49 g, rotbraunes Öl.

Um weniger hochsiedende Kondensationsprodukte zu erhalten, verkehrte man bei niedrigerer Temperatur und kürzerer Zeit.

Versuch 129 : 400 g Aceton, 290 g Aethylenoxyd und 3 g Natriumäthylat. 5 Std. bei 150°.

Versuch 130 : 400 g Aceton, 290 g Aethylenoxyd und 3 g Natriumäthylat. 5 Std. bei 120°.

Die erhaltenen Produkte weichen in ihren Eigenschaften nicht wesentlich von denen bei Versuch 128 ab.

Versuch 130 A. Man versuchte bei gleichen Mengenverhältnissen Äthylenoxyd aus einem anderen Autoklaven langsam in einen Autoklaven, der Aceton und Natriumäthylat enthielt, überzutragen.

Bei der Aufarbeitung erhielt man noch mehr harzige Kondensationsprodukte als bei den vorhergehenden Versuchen.

Man versuchte die Reaktion noch weiter zu mildern, indem man in Dioxanverdünnung arbeitete.

Versuch 131 : 300 g Aceton, 220 g Äthylenoxyd, 600 g Dioxan und 7 g Alkohol-feuchtes, frisch bereitetes Natriumäthylat wurden 4 Std. bei 140° verbombt.

Nach Abdestillieren des Acetons (171 g wurden zurück-erhalten) und des Dioxans wurde mit wenig verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und mit Aether extrahiert.

Der von Aether nicht aufgenommene Rückstand siedete nach Abdestillieren des Wassers im Vakuum bei 2 mm von $100-122^{\circ}$ unter Zersetzung. Gelb bis dunkel gefärbtes Öl, schwach säuerl., tetric schmeckend. Ausbeute 59 g.

Die ätherische Lösung schied beim Stehen ein Öl aus, das sich leicht in Wasser löste. Das Wasser wurde im Vakuum abdestilliert.

Bei $80 - 110^{\circ}/3$ mm 16 g dunkelrotes Öl, süß, brandig schmeckend.

170 - $250^{\circ}/3$ mm 37 g dunk-les Öl. Zersetzungs-dämpfe!
Kohlensrückstand 15 g.

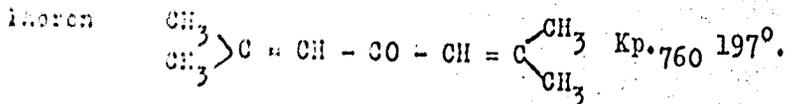
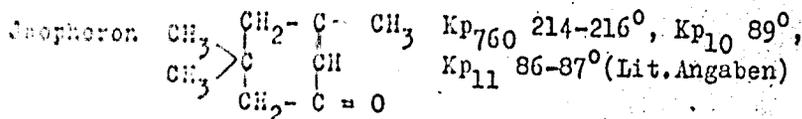
Vakuumdestillation des Ätherlöslichen Anteils.

112	$30^{\circ}/12$ mm	1 g schwach gelblich
30	$75^{\circ}/12$ mm	3 g "
78	$80^{\circ}/12$ mm	3 g "
82	$90,5^{\circ}/12$ mm	25 g gelb
100	$110^{\circ}/10$ mm	8 g "
120	$130^{\circ}/10$ mm	5 g "
130	$150^{\circ}/10$ mm	3 g goldgelb
150	$160^{\circ}/10$ mm	5 g orange
		Kohlensrückstand 3 g braun.

Sine Analyse der von 82 - 90,5°/12 mm siedenden Fraktionen gab folgende Werte :

Mol.-Gew. 140,2 C. 74,96 H 9,94 J.Z. 296,0.

Die Werte stimmen annähernd auf Isophoron oder Phoron.



Berechnet für diese beiden Körper :

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ Mol.-Gew. 138,11 C 78,26 H 10,15.

Die aus Versuch 128 - 130 stammenden bei 70 - 90°/10 mm siedenden Fraktionen wurden in Aether aufgenommen und mit Wasser nachher ausgewaschen.

Die wässrige Lösung wurde im Vakuum eingeengt und der Restanteil destilliert.

82 - 86°/10 mm	1 g	} wasserhelle Flüssigkeiten.
86 - 90°/10 mm	4 g	
90,2 - 91°/10 mm	3 g	
91,2 - 92,2°/10 mm	2 g	
92,3 - 93,5°/10 mm	4 g	
93,5 - 98°/10 mm	3 g	

Die zwischen 91,2 und 92,2° bei 10 mm siedende Fraktion wurde analysiert :

Mol.-Gew. 154,7 C 41,12 H 9,75 J.Z. 4,02 OH-Z. 1042,6

per Glykol Kp₇₆₀ 197°

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 62,05 38,08 9,75

Nach dem Analysenergebnis scheinen hier auch bereits Polymerisationsprodukte vorzuliegen.

Der aetherlösliche Anteil wurde ebenfalls fraktioniert.

Bis 70°/11 mm	2 g	schwach gelb gefärbte Flüssigkeit
70 - 77°/11 mm	4 g	ten von Menthol-artigem Geruch.
77 - 81°/11 mm	12 g	
81 - 84°/11 mm	20 g	Hauptfraktion bei 83,7° z. Analyse!
84 - 91°/11 mm	11 g.	

Gefunden Mol.-Gew. 135,0; 143,3 C. 73,39 H 9,94 J.Z. 241,5-259,6.

Nach den Analysenzahlen liegt wahrscheinlich ein Gemisch vor von viel Jaophoron und wenig Glykol-ähnlichen Körpern.

Die zwischen 100 und 180°/10 mm siedenden Fraktionen der Versuche 128 - 130 wurden ebenso wie die niedriger siedenden Fraktionen behandelt.

Teiler aus den wasserlöslichen, noch den aetherlöslichen Anteil war ein einheitlicher Körper herauszudestillieren. Auf die weitere Aufarbeitung dieser Körper wurde verzichtet.

Die Acetonfraktionen der Versuche 128 - 131 wurden nochmals durch eine Kolonne destilliert. Die Rückstände dieser Destillationen wurden mit den, unter 50° bei 14 mm siedenden Anteilen der gleichen Versuche vereinigt und nochmals fraktioniert. Neben anderen Fraktionen wurde ein bei 28,5 - 30°/10 mm siedender Anteil erhalten. Dieser erwies sich nach dem Siedeverhalten und den Analysenzahlen als Acetyloxyd.

Gefunden Mol.-Gew.	98,30	C 72,01	H 10,47	J.Z. 258,4
ber. f. Acetyloxyd	98,03	73,41	10,28	259,0

$C_6H_{10}O$

Siedepunkt laut Lit. Angabe Kp_{760} 130°, Kp_8 24,5°, Kp_{11} 34-35°

B. Einwirkung von Acetyloxyd ohne Druck.

50 g Aceton, die mit 3 g Natriumäthylat versetzt sind, werden im Laufe von 5 Stunden 280 g Äthyloxyd eingeleitet. Rührkolben, Temperatur 56°, Rückflusskühler, eisgekühlte Waschflaschen zum Zurückhalten des verdunstenden Acetyloxydes. Der Inhalt der Waschflaschen wurde von Zeit zu Zeit zurückgegeben. Danach liess man die Mischung 3 Tage stehen.

Aethylenoxyd und Aceton wurden dann vorsichtig abgetrieben und der Rückstand fraktioniert.

31	- 53,9°/10 mm	2 g	fast farblose Öle von angenehmem Geruch.
54	- 57,1°/10 mm	7 g	zur Analyse!
57,1	- 59°/10 mm	4 g	
59,1	- 59,5°/10 mm	2 g	
Kaltenrückstand		2 g.	

Gefunden Mol.Gew. 113,9 C 61,36 H 10,40 J.Z.39,87-63,01
 Ber.f. Diacetonalk. 116,1 62,02 10,40
 $C_6H_{12}O_2$

Siedepunkt laut Lit.-Angabe : Kp_{19} 67 - 68°; Kp_{760} $\begin{matrix} 163,5 \\ 164,5 \end{matrix}$

Ein ähnlicher Versuch, der aber sofort aufgearbeitet wurde, gab nur 5 g eines zwischen 30 und 70° bei 2 mm siedenden Körpers. Eine fraktionierte Destillation liess sich wegen der geringen Substanzmenge nicht durchführen.

3. Ergebnis dieser Versuche.

Bei der Einwirkung von Aethylenoxyd auf Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat wurden erhalten einerseits Aethyloxyd, Diacetonalkohol und Isophoron, alles Kondensationsprodukte des Acetons, auf den Nachweis der höheren Isomere - beispielsweise Isoxylliton - wurde verzichtet; andererseits erhielt man Polymerisationsprodukte des Aethylenoxydes.

Die Bildung des Isopropenylglykoläthers konnte nicht nachgewiesen werden.

Über ähnliche Ergebnisse berichten K. Hess und H. Kusterlich B 51.383 bei der Einwirkung von Acetylenatrium auf Aceton: Sie erhielten hauptsächlich Diacetonalkohol, Aethyloxyd und Isophoron neben einem ganz geringen Anteil an Isäthylbutanol.-

III. Herstellung von Melamin mit Säurechloriden.

1.) Herstellung von Tristearylmelamin.

Auf 1 Mol Melamin in Pyridin lässt man 3,1 Mol Stearinsäurechlorid (Kp. $179,5-184^{\circ}/2$ mm) 3 Std. bei 135° einwirken. Gelb-rote Masse nach der üblichen Aufarbeitung. 2-mal aus Isopropylalkohol unkristallisiert. Sp. 105° unscharf. Seitenfärblich bis gelbbrotgefärbtes Pulver ohne erkennbare Kristallform. Schwerlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Das Produkt lässt sich sehr schwer vom Lösungsmittel befreien. Der Staub dieses Körpers schmeckt intensiv bitter.

Analyses: ber. $C_{57}H_{108}O_3N_6$ 924,91 C 73,95 H 11,77 N 9,09
 gefunden : " 76,01 " 12,07 " 5,50

2.) Herstellung von Trilaurylmelamin.

Herstellung wie oben. Laurinsäurechlorid Kp. $133-141^{\circ}/10$ mm. Gelbgefärbtes Produkt, das 2mal aus Aethylalkohol unkristallisiert unscharf bei 135° schmolz.

Analyses: ber. $C_{39}H_{72}O_3N_6$ 672,63 C 69,58 H 10,79 N 12,49
 gefunden : " 70,36 " 10,88 N 11,41

3.) Herstellung von Tricapronylmelamin.

Zu 6,3 Melamin in 90 ccm Pyridin wurden bei 135° 22 g Capronsäurechlorid (Kp. $148 - 153^{\circ}$) gegeben. Das Produkt verfärbte sich bereits beim Kochen. Erhalten wurde eine teerige Schmiere, die nur durch Abpressen auf Ton einigermassen zum Erstarren zu bringen war. Mit Aethylalkohol ausgesogen, erhielt man neben unverändertem Melamin und teerigen Bestandteilen wenige Gramm eines schwach gelblich gefärbten Produktes, das nach nochmaligem Unkristallisieren aus Aethylalkohol bei $158 - 161^{\circ}$ zusammensinterte, aber erst bei 190° eine klare Schmelze ergab.

Ein weiterer Versuch, durch Arbeiten bei geringerer Temperatur die Verharzung zu vermeiden, misslang. Melamin und Capronsäurechlorid in denselben Mengenverhältnissen wie oben kondensierte man in Pyridin bei 100° . Bei der Aufarbeitung erhielt man Melamin quantitativ zurück.

Analyses: ber. $C_{21}H_{36}O_3N_6$ 420,34 C 59,95 H 8,63 N 20,0
 gefunden : " 61,16 H 8,82 " 17,9

Die Tricyclmelamine halten das Lösungsmittel ausserordentlich lange fest. Die schlechten Analysenergebnisse sind durch noch anhaftende Lösungsmittelanteile bedingt.

Vergleichsweise wurde versucht, das Triacetylderivat nach der Pyridinmethode durch Umsetzen von Melamin mit Acetylchlorid herzustellen. 2 Versuche waren ohne Erfolg.

Das Triacetylderivat konnte dagegen nach den Angaben von A. Ostrogovich C₁₉₃₆ I 554 hergestellt werden. Geringe Ausbeute. Aus Methylalkohol unkristallisiert, farbloses Pulver. Sp. 229°.

Bei der Umsetzung von Capronsäurechlorid mit Melamin, in Pyridin nur schwer gelang, versuchte man Melamin mit Capronsäureanhydrid umzusetzen. - Herstellung des Capronsäureanhydrid durch Kochen von Capronsäure mit Essigsäureanhydrid. Sp. 240 - 250°.

2,5 g Melamin wurden mit 25 g Capronsäureanhydrid 6 St. gekocht, darauf wurde das überschüssige Anhydrid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Tierkohle 2mal aus Methylalkohol unkristallisiert.

Die erhaltenen Produkte sind noch auf ihre Verwendbarkeit zu prüfen.

IV. Herstellung von C-Sulfokuren.

Umsetzung von Chloriden sek. Alkohole mit Natriumsulfit
nach Dehydag - Patenten.

Die verwendeten Chloride stammen von Herrn Dr. Schlegel.
Nr. 70 II. Mol.Gew. 230 angegeben. Cl.gef. 12,3 ber. 15,2%

Versuch Nr. 136. 155 g Chloride wurden mit 175 g
 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{g JK}$ als Katalysator in 330 g 50 %
Methylalkohol 6 Std. bei 150° im Autoklaven verbombt.

Bei der Aufarbeitung wurden 116 g eines zwischen 30
und 145° bei 14 mm siedenden Öles zurückerhalten, das ana-
lysiert wurde :

Mol. 199,1 Cl 4,3 % J.Z. 68,0 OH-Z. 40,5.

Danach hatten sich die Chloride nur zum Teil umgesetzt.

Der Trockenrückstand wurde mit absolutem Alkohol ausge-
waschen. Man erhielt dabei 4 g eines Körpers, der sich in Was-
ser nicht klar löst, wenig netzt, aber schäumt.

Interessant wurde das erhaltene Produkt noch nicht.

Versuch Nr. 137. Um eine vollständige Umsetzung der
Chloride zu erreichen, steigerte man die Temperatur auf
 180° .

210 g Chloride werden mit 350 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$ und
4 g JK in 660 ccm 50 % Alkohol 7 Std. bei 180° verbombt.

Zurückgehalten wurden 250 g Öl. $Kp_{14} 40 - 150^\circ$.

Analyse: Mol. 160 J.Z. 88,0 OH-Z. 58,8 Cl = 0.

Bei diesem Ansatz hatten sich die Chloride vollständig
umgesetzt. Man erhielt durch Alkoholextraktion der zur
Trockne getrockneten Masse 18 g eines Körpers, der schäumt,
aber wenig netzt.

Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

F. Lössner

REEL NO 281-J

End of Item

No

112