doch war der Heizmantel abgeändert, ferner besaß die Kolonne regel-
ren Rücklauf.

0 g Methylester wurden bei ca. 0,2 mm Hg in 45 Fraktionen (und Rück-
and) zerlegt. Von jeder Fraktion wurde der Brechungsindex (n_D^{60}) und
r Schmelzpunkt bestimmt. Die Destillation dauerte 18 Stunden.
e Ergebnisse sind in der Kurve 1 dargestellt.

raus kann man die Zusammensetzung des "ungeraden" Cocosfettes wie
lgt ablesen:

					Fp. der reinen Ester	n_D^{60}
ttsäuren	$< C_{11}$	ca. 8 g	= 4 %	-	-	-
	C_{11}	12 g	= 6 %	$C_{12}H_{24}O_2$	- 11 °a	1,4130
	C_{13}	91 g	= 45 %	$C_{14}H_{28}O_2$	+ 5,5°	1,4190
	C_{15}	42 g	= 21 %	$C_{16}H_{32}O_2$	+ 19 °	1,4235
	C_{17}	20 g	= 10 %	$C_{18}H_{36}O_2$	+ 30 °	1,4273
C_{19}	u.Rückstand	28 g	= 14 %	$C_{20}H_{40}O_2$	+ 39 °	1,4308

er Destillationsrückstand enthielt im wesentlichen Nonadecansäure.
ie Reinheit der einzelnen Fraktionen ist aus der Schmelzpunktskurve
nd den Kennzahlen zu ersehen. Eingetragen sind die Schmelzintervalle
nd die Brechungsindices bei 60° (D-Linie). Zum Vergleich sind die
erte der reinen Methylester oben angegeben.

"Resynthetisiertes" Cocosfett.

atürliches Cocosfett wurde verseift, die Seife mit Säure wieder ge-
palten und die erhaltenen Cocosfettsäuren überdestilliert. In den
ettsäuren waren keine Sterine mehr nachzuweisen. Die Fettsäuren wur-
en mit Glycerin und Zink - wie oben beschrieben - wieder verestert.
as fertige Glycerid wurde mit Nickel auf Kieselgur als Katalysator
ydriert, bis die Jodzahl 0,2 betrug, und das Fett wie üblich raffi-
iert.

as "resynthetisierte" Cocosfett bildet eine rein weiße Fettmasse
hne Geruch oder Geschmack. Es enthält noch ca.0,25 % Unverseifbares
(wohl Cocosfett-Alkohole) und hat einen Steigschmelzpunkt von 29,8°C
nd eine Verseifungszahl von 259.

Fütterungsversuche an wachsenden Ratten.

Männliche zahme Ratten im Gewicht von ca.50 g wurden mit einer Futtermischung aus Casein, Reisstärke, Cenovis-Vitaminhefe und vitaminisiertem Fett (s.u.) unter Zusatz von Salzmischung und frischem Spinat gefüttert. Um den Tieren das Auslesen der Futterbestandteile unmöglich zu machen, wurden Casein, Reisstärke, Hefe und Salzmischung homogen vermischt und mit dem geschmolzenen Fett sowie dem gemahlenen Spinat angeteigt. Zur Homogenisierung war das Ganze nochmals durch die Fleischmaschine gedreht worden. Man erhält auf diese Weise eine plastische, hellgrüne Futtermasse, in der Einzelbestandteile kaum noch zu erkennen sind. Dieses Gemenge wurde dann mittels einer Presse zu 10-15 cm langen und 1,4 cm dicken Stangen geformt. Zur Fütterung kamen diese Stangen in das nebenstehend abgebildete Futtergefäß, welches das Verstreuen des Futters durch die Tiere verhinderte. Die Tiere selbst saßen einzeln in Glasgefäßen (20 cm Durchmesser u.20 cm Höhe) auf einem weitmaschigen Drahtnetz über Sägespänen. Das Drahtnetz verhinderte die bei Ratten so lästige Koprophagie.

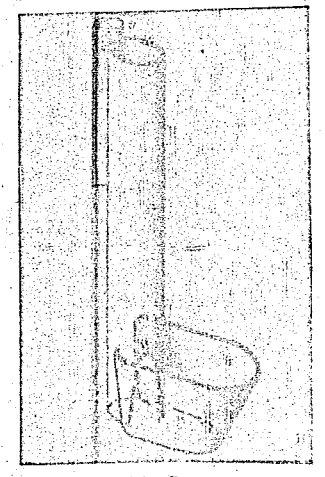
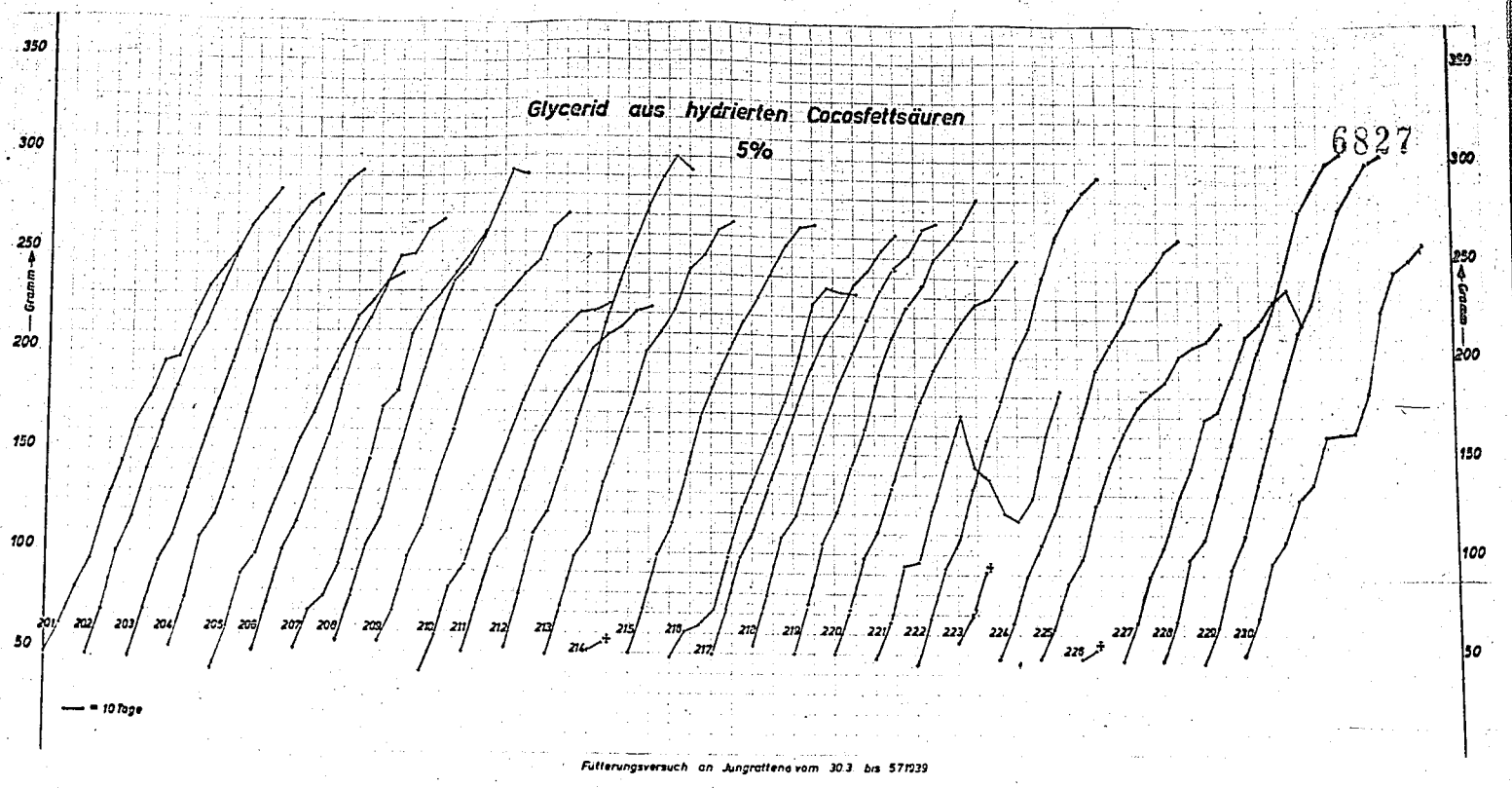


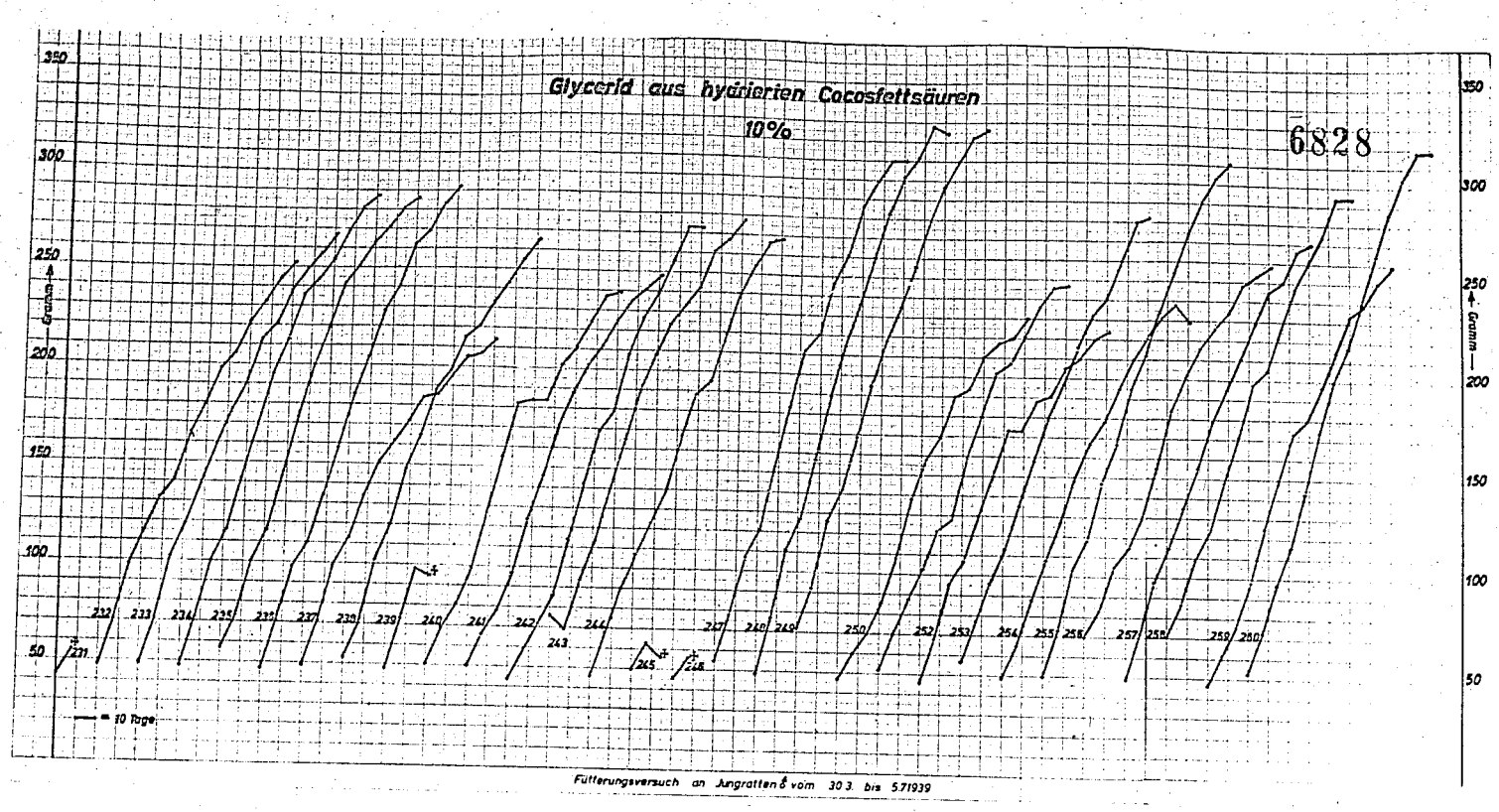
Abb.1.

Zur Fütterung wurde täglich frisches Futter und frisches Wasser gegeben. Die Futtermenge war so bemessen, daß die Tiere immer einen Teil davon übrigließen, der für je 10 Tiere täglich zurückgewogen wurde. Einmal in der Woche wurden die Tiere gewogen. Die einzelnen Fette wurden in drei Konzentrationen verabreicht und zu diesem Zweck Futtermischungen hergestellt, die berechnet auf die Trockensubstanz rund 5, 10 und 20 % Fett enthielten. Wegen des wechselnden Wassergehaltes des Spinates bezogen wir die Fettprozente auf Trockensubstanz. Soweit der genaue Fettgehalt zur Berechnung der Resorption erforderlich war, wurde er analytisch bestimmt. Die Zusammensetzung der einzelnen Futtermischungen war folgende:

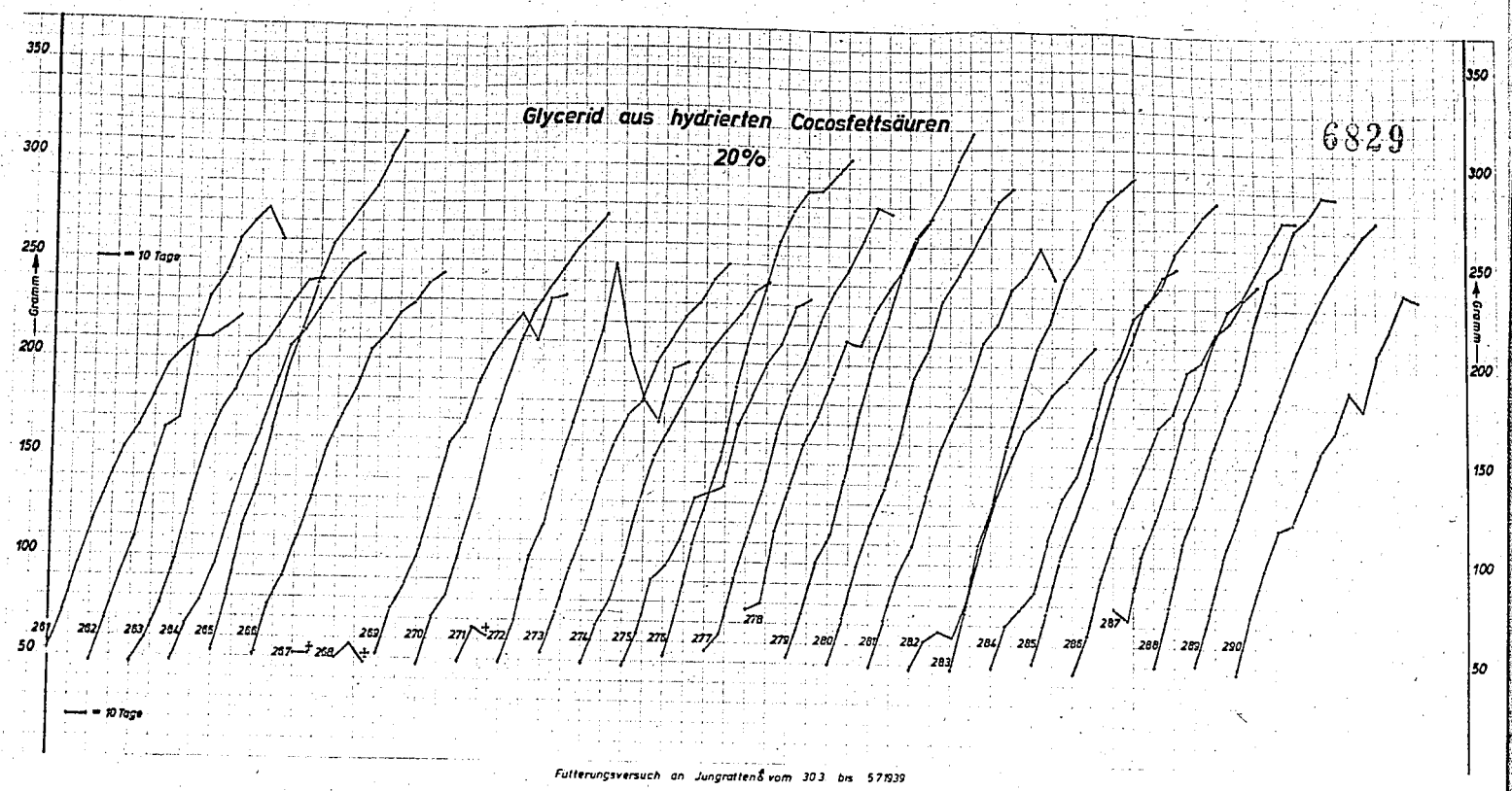


Fütterungsversuch an Jungratten vom 30.3 bis 5.7.1939

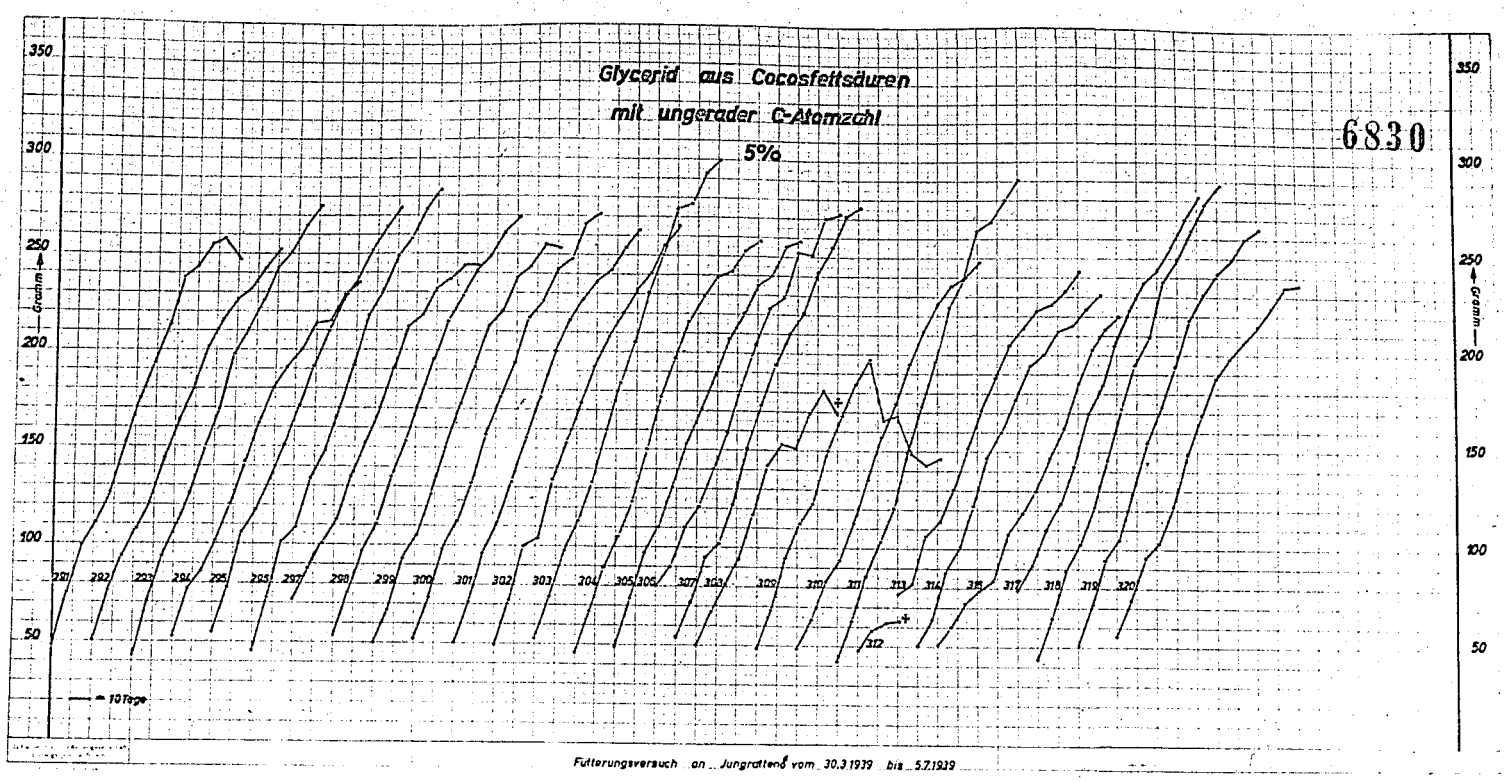
Kurve 1


Glycerid aus hydrierten Cocosfettsäuren
10%
6828
Gramm
350
300
250
200
150
100
50
= 10 Tage
Fütterungsversuch an Jungratten ♂ vom 30.3. bis 5.7.1939

Kurve 3

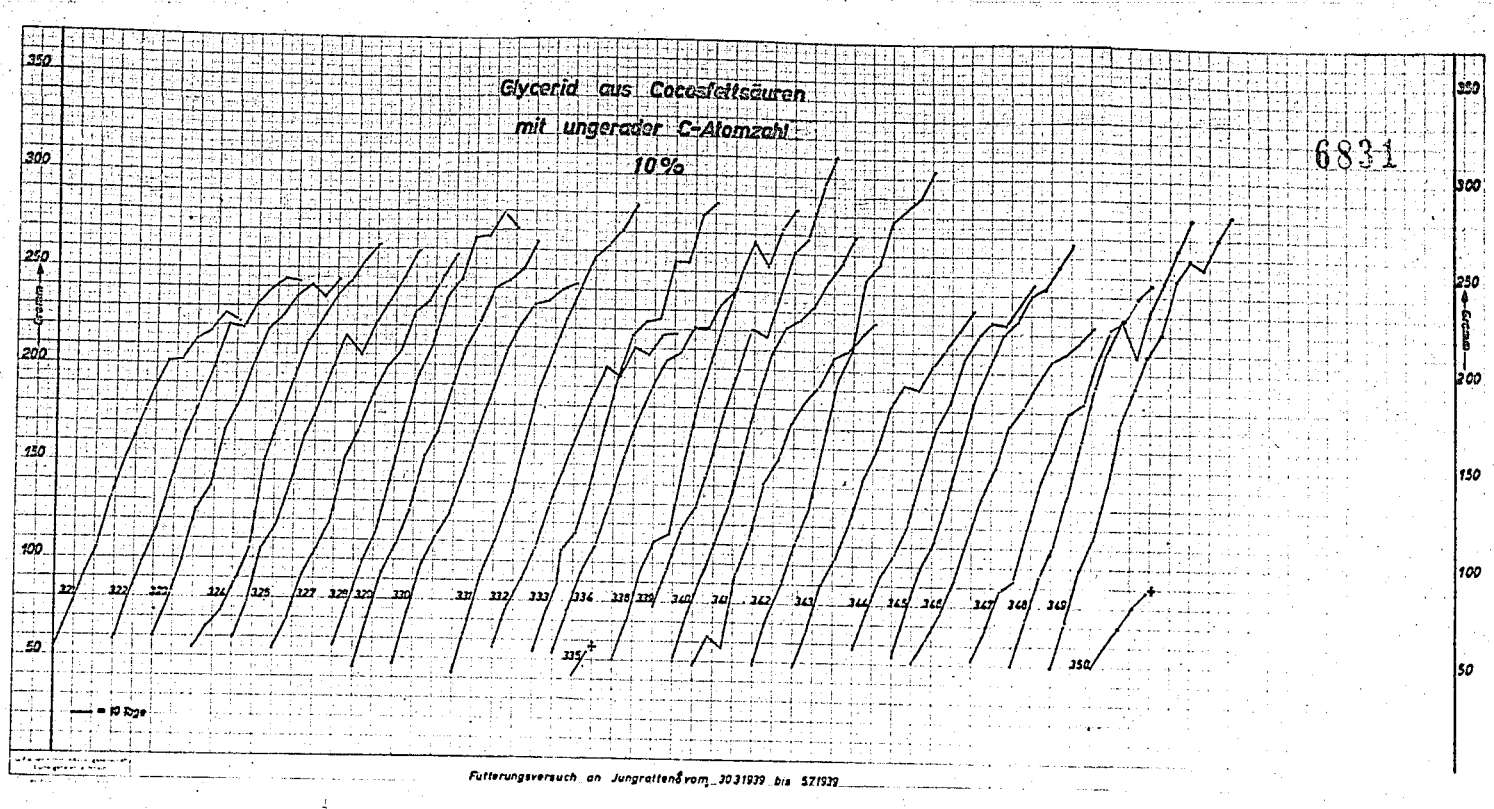


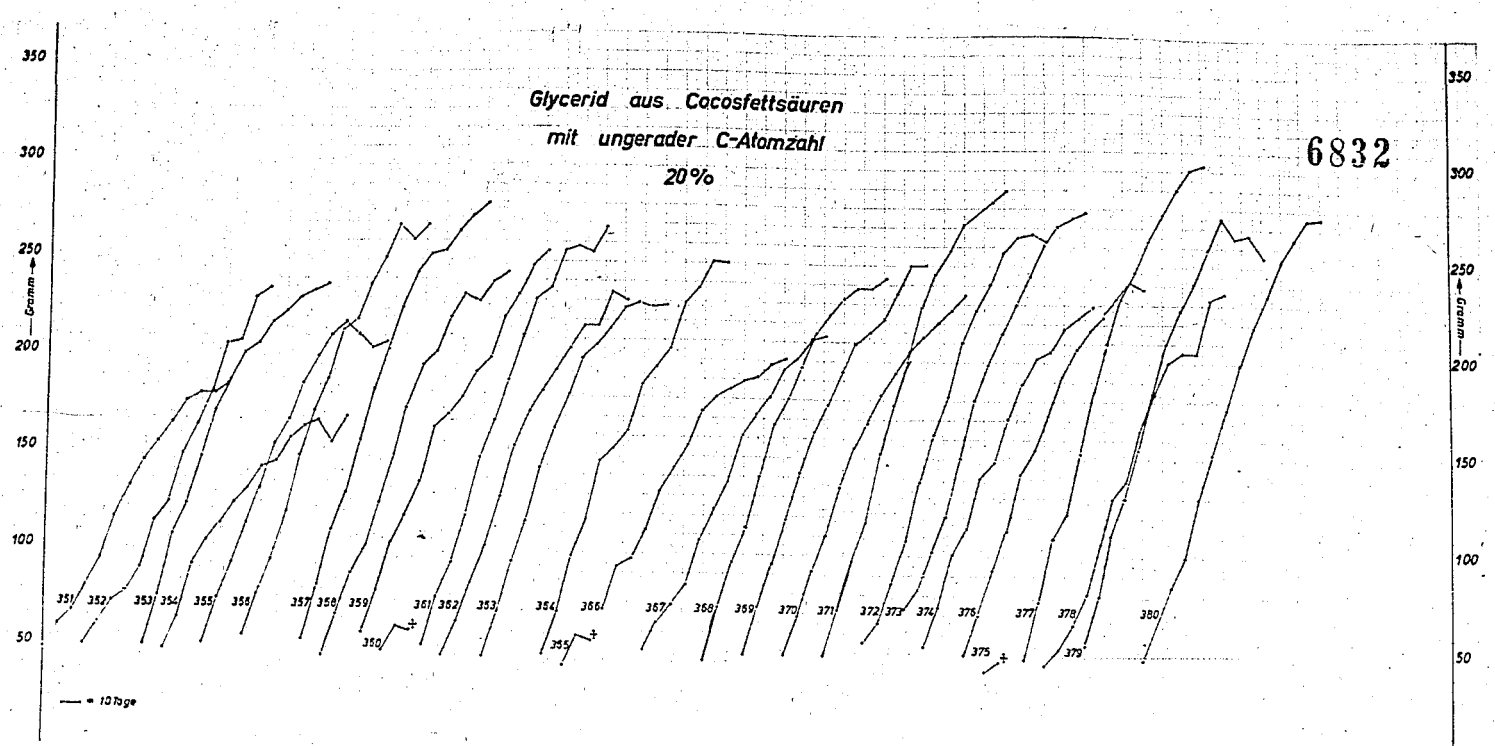
Futterungsversuch an Jungratten♂ vom 30.3 bis 5.7.1939



Futterungsversuch an Jungratten vom 30.3.1939 bis 5.7.1939

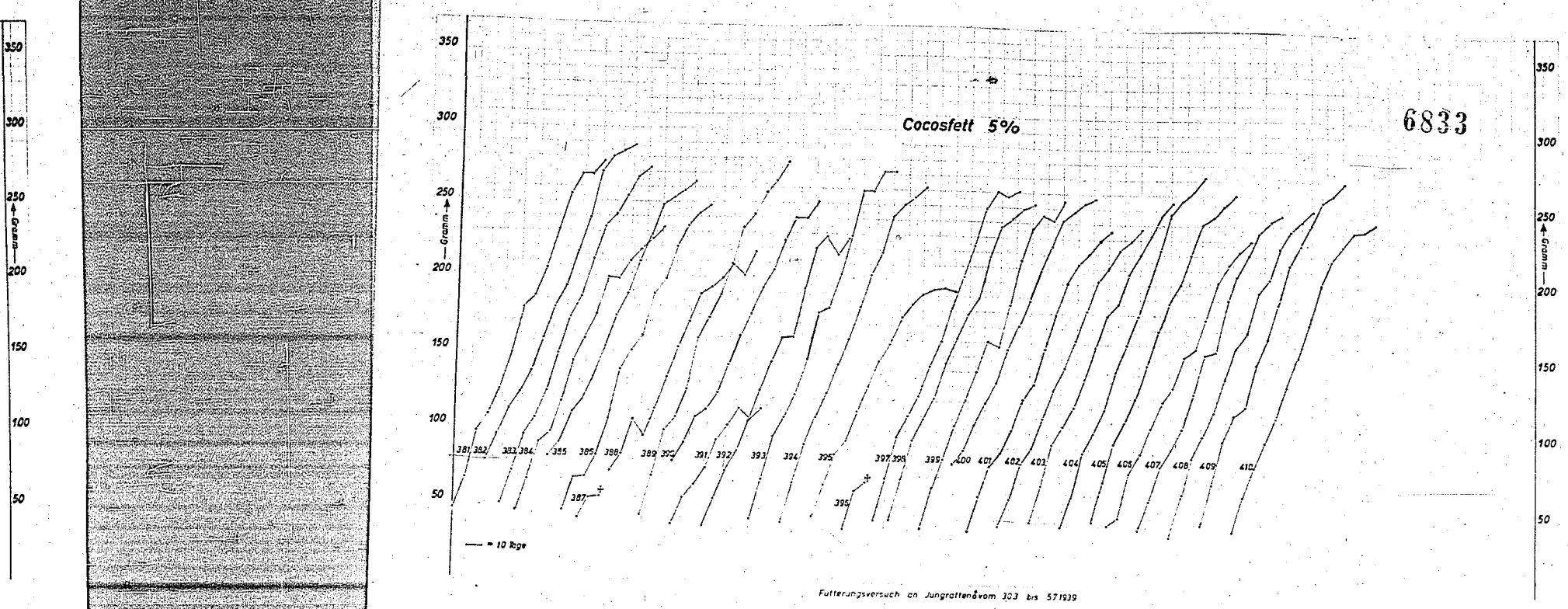
Kurve 5


Glycerid aus Cocosfettsäuren
mit ungerader C-Atomzahl
10%
6831
350
300
250
200
150
100
50
Gramm
= 10 Tage
Futterungsversuch an Jungratten vom 30 31939 bis 5 71939



Futterungsversuch an Jungratten♂ vom 30.31939 bis 5.7.1939

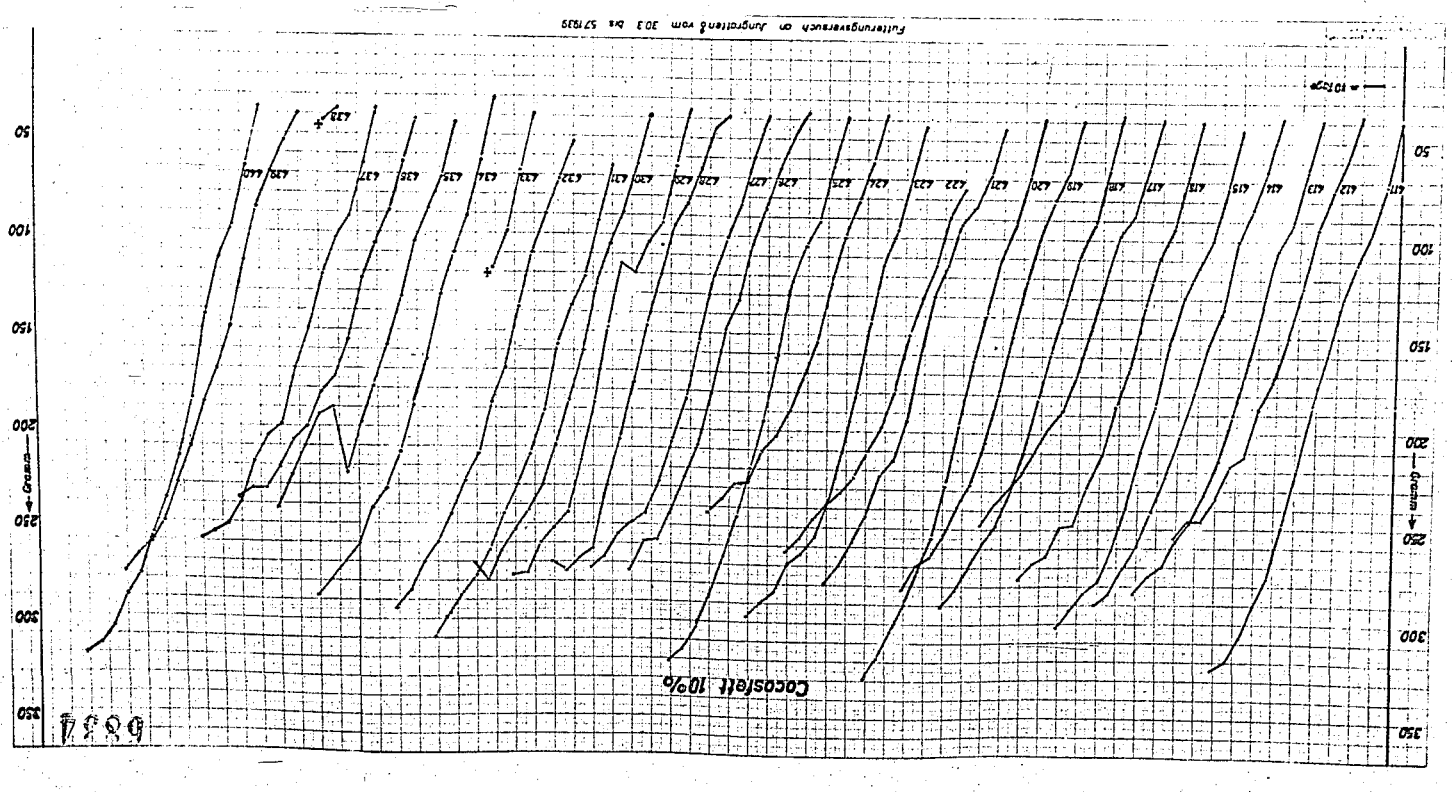
Kurve 7

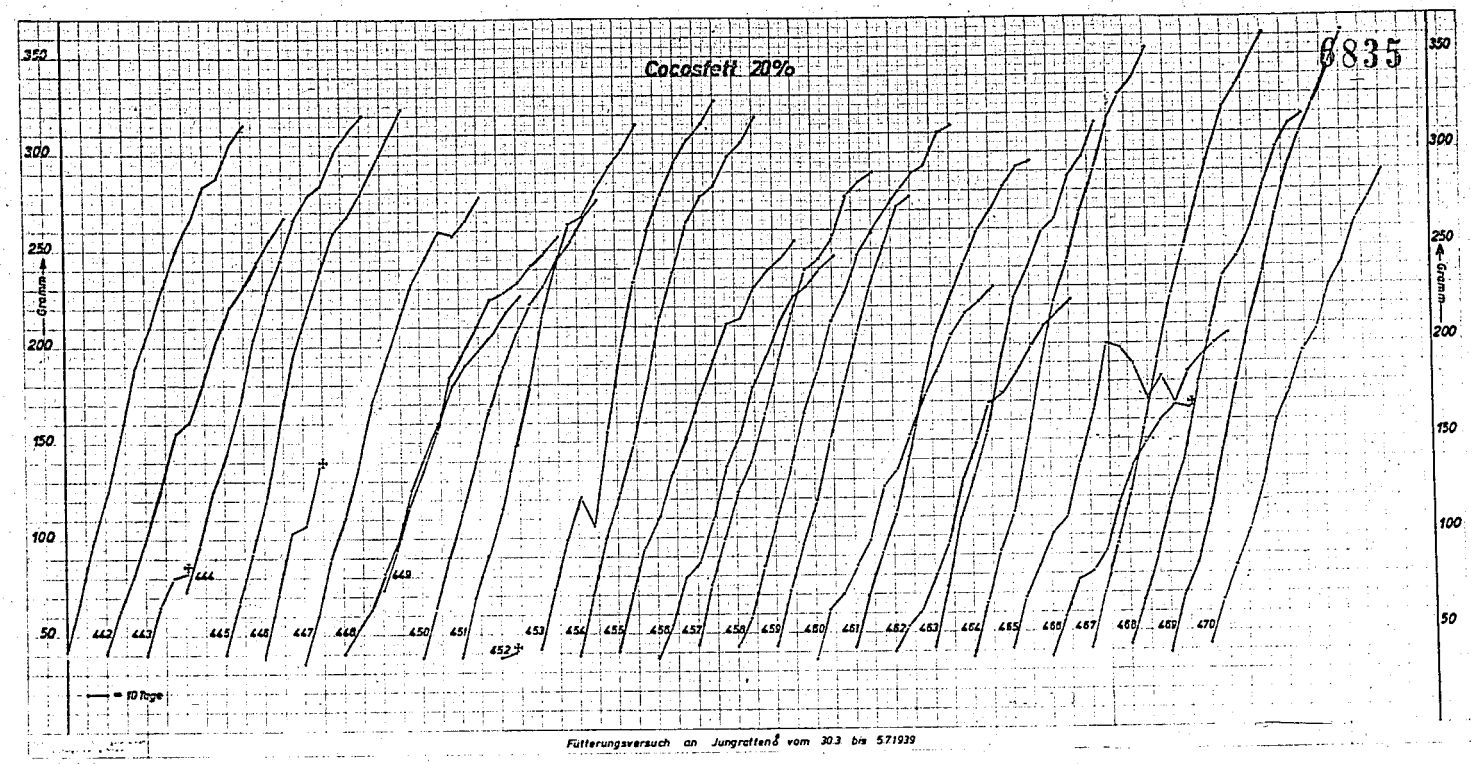


Futterungsversuch an Jungratten vom 3.03 bis 5.7.1939

Kurve 8

Filterrungsversuch an Jungpottland vom 30.3. bis 5.7.1939




Cocosfett 20%
6835
350
300
250
200
150
100
50
Gramm
442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470
= 10 Tage
Fütterungsversuch an Jungrattend vom 30.3 bis 5.71939

Kurve 10

	5 % Fett	10 % Fett	20 % Fett
Casein	20	20	20
Reisstärke	56	51	41
Fett	5	10	20
Cenovis-Vitamin-Hefe	10	10	10
Salzmischung[1)]	4	4	4
Spinat frisch[2)]	50	50	50

Das "ungerade" und das "resynthetisierte" Cocosfett wurden vor dem Mischungsansatz noch vitaminisiert; in 500 g Fett gaben wir 2,15 ccm Vogan und 5 g Walnußöl.

Nach der vorstehenden Futterzusammenstellung und den 3 zu vergleichenden Fetten wurden nun folgende neun Fütterungsgruppen mit je 30 Tieren zusammengestellt:

1. "Resynthetisiertes" Cocosfett 5 %
2. " " 10 %
3. " " 20 %
4. "Ungerades" Cocosfett 5 %
5. " " 10 %
6. " " 20 %
7. Natürliches Cocosfett 5 %
8. " " 10 %
9. " " 20 %

Das Ergebnis der sich über drei Monate erstreckenden Fütterung zeigen die folgenden Wachstumskurven 2 - 10.

Wie aus den Kurven eindeutig hervorgeht, besteht zwischen den 3 Fetten bei den verschiedenen Konzentrationen kein Unterschied. Weiter ergibt sich aus den Kurven, daß es sich bei dem verwendeten Rattenstamm um ein gut ausgewähltes, schnellwüchsiges Tiermaterial handelt, das bei der synthetischen Nahrung eine hervorragende Wuchsfreudigkeit zeigte. Die Tiere selbst zeigten während des Versuchs keine krankhaften Erscheinungen. Die Zahl der im Versuch eingegangenen Tiere war gering; für die Beurteilung war sie bedeutungslos, da diese Ratten

1) Hubbel, Mendel u.Wakemann, J.nutrit. 14, 273 (1937).
2) Spinat enthält ca.90 % Wasser.

alle zu Beginn des Versuches starben. Der Tod dieser Tiere war wohl eine Folge der Futterumstellung und betraf alle Gruppen gleichstark.

Da zwei unserer Versuchsgruppen nur mit völlig gesättigten Fetten ("resynthetisiertes" bzw. "ungerades" Cocosfett) gefüttert wurden, war es interessant, die Eigenschaften des abgelagerten Körperfettes der Ratten kennenzulernen. Nach Versuchen von Skraup[1], Striek u. Schorn werden gesättigte Fette wohl resorbiert, aber im Organismus nur in Gegenwart ungesättigter Fette verbrannt, wofür diese Autoren die Anwesenheit von über 10 % ungesättigter Fette für erforderlich halten. Bei unseren Versuchen sind im "resynthetisierten" und "ungeraden" Cocosfett bestimmt keine ungesättigten Fettsäuren vorhanden. Kleine Mengen ungesättigter Fettsäuren erhielten die Tiere aus den einzelnen Futterkomponenten (Casein 0,0%, Hefe 3 %, Spinat 0,1 % Fett, Vogan und Walnußöl). Daraus errechnet sich für die einzelnen Futtermischungen: 5 % = 0,62g, 10 % = 0,69g und 20 % =0,83g Fett aus den Futterkomponenten. Unter der Annahme, daß diese Fette nun zur Hälfte aus ungesättigten Fetten bestehen, ergibt sich, daß unsere Fette für die drei Futtermischungen 0,5; 0,3 u. 2,0 % ungesättigter Anteile enthielten. Dabei ist die Annahme von 50 % ungesättigtem Fett für das Casein ~~und Hefefett~~ sicher sehr reichlich bemessen.

Wenn nun die Anwesenheit von ungesättigten Fettsäuren die von den genannten Autoren angenommene Rolle tatsächlich spielt, so müssen unsere Versuchstiere große Mengen von gesättigtem Depotfett abgelagert haben, das im Hungerstoffwechsel nicht mobilisiert werden kann (Schorn[2]). Wir haben deshalb die Hälfte der Versuchstiere nach Abschluß der Fütterung getötet und das abgelagerte Körperfett bestimmt; die restlichen Tiere ließen wir bis zum Tode . hungern. Zur Fettbestimmung wurden die Tiere mit 5 n KOH unter Stickstoff vollständig aufgeschlossen und die Fettsäuren nach Kumagava u.Suto[3] bestimmt. Die Petrolätherlösungen der Fettsäuren wurden unter sauerstofffreiem Stickstoff eingedampft.

1) Diese ~~Z.~~ Ztschr. physiol. Chemie 259, 1 (1939).
2) Josef Schorn, Inaug.-Dissertation Würzburg 1935.
3) Kumagava u.Suto, Biochem.Z. 8, 337 (1908).

Tabelle 1.

Depotfett und dessen Jodzahlen nach Abschluß der Fütterung.

Gruppe	Zahl der Tiere	Tiergewicht[1] g	Fettsäuren g	Fettsäuren pro 100 g Ratte	Jodzahl
1. "Resynth" Cocosfett 5 %	14	3207	427,7	13,2	51,8
2. " " 10 %	13	3212	453,8	14,1	44,3
3. " " 20 %	13	3113	413,5	13,3	37,6
4. "Ungerad" Cocosfett 5 %	13	3043	452,5	14,9	49,2
5. " " 10 %	12	2828	280,4	9,9	43,1
6. " " 20 %	12	2715	320,5	11,8	35,1
7. Natürl. Cocosfett 5 %	13	3013	361,2	12,0	50,4
8. " " 10 %	14	3631	461,1	12,7	44,6
9. " " 20 %	13	3547	593,7	16,7	37,9

Die Tabelle zeigt, daß bei allen Gruppen große Mengen Depotfett abgelagert wurden. Mit steigender Fettgabe fällt, wie zu erwarten war, die Jodzahl der Fettsäuren, doch ist sie für alle drei Fette in den entsprechenden Gruppen gleich. Trotz der vollkommen gesättigten Fette hält sich die Jodzahl der Fettsäuren immer noch um 40.

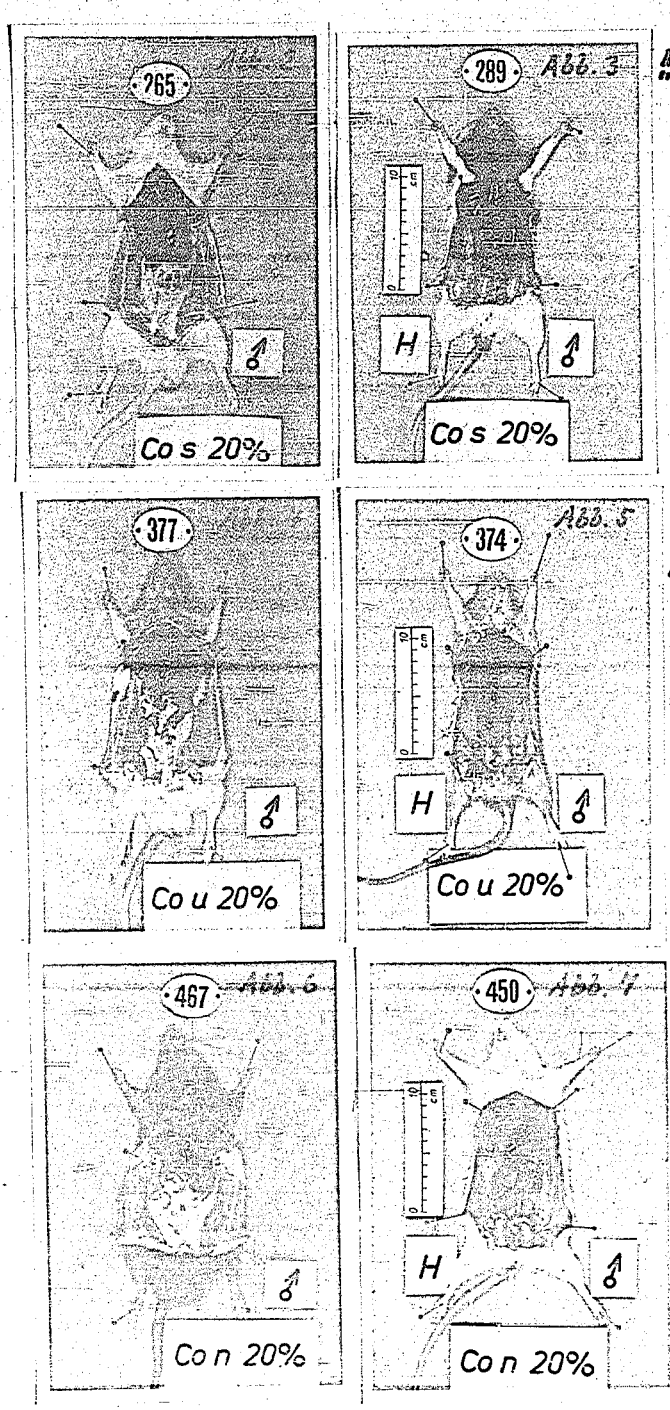
Tabelle 2.

Depotfett und dessen Jodzahlen nach dem Hungern.

Gruppe	Zahl der Tiere	Ratten g	Fettsäuren g	Fettsäuren pro 100 g Ratte	Jodzahl der Fettsäuren
1. "Resynth" Cocosfett 5 %	13	1903	16,2	0,85	107,9
2. " " 10 %	13	1796	15,1	0,85	93,9
3. " " 20 %	14	1990	29,3	1,47	95,1
4. "Ungerad" Cocosfett 5 %	14	1924	15,3	0,80	98,0
5. " " 10 %	13	1719	8,7	0,51	98,0
6. " " 20 %	15	1895	12,4	0,65	84,2
7. Natürl. Cocosfett 5 %	15	1906	11,7	0,61	80,3
8. " " 10 %	14	2122	21,2	1,00	82,4
9. " " 20 %	14	2091	17,3	0,83	101,2

Es zeigt sich also, daß beim Hungern, das gespeicherte Depotfett vollständig verbrannt wird. Das noch verbleibende Fett der Tiere - in dem selbstverständlich das gesamte Organfett angereichert ist - zeigt einen starken Anstieg der Jodzahl. Demnach müssen wir schließen, daß

1) Ohne Leber und Gehirn, die gesondert aufgearbeitet werden.



Resynthetisiertes Cocosfett"

6839

„Ungerades Cocosfett"

„Natürliches Cocosfett"

vor dem Hungern

nach dem Hungern

im Hungerzustand die gesättigten Fette schneller mobilisiert und abgebaut werden.

Die beigefügten Abbildungen 2 - 7 zeigen für die Gruppen "resynthetisiertes", "ungerades" und natürliches Cocosfett 20 % je ein Tier im Normal- und Hungerzustand. (Für die restlichen Gruppen war das Bild das gleiche.)

Resorption der Fette.

a) Resorption bei der Ratte.

Bei den im Fütterungsversuch stehenden Ratten wurde die Resorption im Trockenkot bestimmt. Wir haben zur Vereinfachung und, um einen guten Mittelwert zu erhalten, zehn Tage lang den Kot von jeweils 10 Tieren zusammengefaßt. Die Fettbestimmung im Kot wurde auch hier nach Kumagava u.Suto (a.a.O.) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 3

Gruppe	Futter: Aufnahme g	Futter: enthält % Fettsäuren	Futter: g Fettsäuren im Futter	Kot (trocken): ausgeschieden g	Kot (trocken): enthält % Fettsäuren	Kot (trocken): g Fettsäuren im Kot	% Resorption
1 "Resynth." Cocosfett 5 %	1989	3,84	76,4	95,7	3,73	3,6	95,3
2 " " 10 %	1528	7,57	115,7	107,1	3,90	4,2	96,4
3 " " 20 %	1247	12,56	156,6	74,0	6,97	5,2	96,7
4 "Ungerad." Cocosfett 5 %	1998	3,85	76,9	109,6	4,24	4,7	93,9
5 " " 10 %	1616	6,80	109,9	104,5	5,03	5,3	95,2
6 " " 20 %	1392	13,02	181,2	81,4	13,25	10,8	94,0
7 Natürl. Cocosfett 5 %	1912	4,03	77,1	100,7	3,39	3,4	95,6
8 " " 10 %	2071	7,02	145,4	117,5	3,42	4,0	97,3
9 " " 20 %	1457	12,93	188,4	84,9	5,45	4,6	97,6

Die Tabelle zeigt, daß die Resorption für alle drei Fette sich auf dem bei Nahrungsfetten üblichen Prozentsatz bewegt. Sie steigt etwas in der Reihe "ungerades" Cocosfett - "resynthetisiertes Cocosfett - natürliches Cocosfett. Doch sind die Unterschiede geringfügig; sie beruhen auf den Schmelzpunktsunterschieden. Bekanntlich werden Fette mit hohem Schmelzpunkt schlechter resorbiert als Fette mit niederem Schmelzpunkt.

b) Resorption beim Menschen.

Um die bei Ratten gefundenen Werte für die Resorption der drei Fette am Menschen zu erhärten, wurden von uns selbst Versuche angestellt. Die beiden Versuchspersonen A. und Bö. erhielten eine Standardnahrung, bestehend aus Brot, Kartoffeln, gedämpftem Kabeljau, Eiereiweiß, Spinat, Tomaten und Orangen. Als Getränk diente Magermilch. Zu dieser Kost wurden pro Tag 100 g Fett - auf 3 Mahlzeiten verteilt - aufgenommen. Jeder Versuch dauerte 4 Tage; in dieser Zeit wurde der ausgeschiedene Kot und Urin quantitativ gesammelt. Zur Kotabgrenzung wurden 12 Stunden vor der ersten und 12 Stunden nach der letzten Mahlzeit 2 Liter Magermilch unter Zusatz von etwas basischem Wismutnitrat von jeder Versuchsperson getrunken. Der erhaltene, maiskolbenförmige Milchkot, der durch das gebildete Wismutsulfid grau angefärbt ist, läßt sich so gut von dem helleren Versuchskot unterscheiden. Der ausgeschiedene Kot wurde täglich im Vakuum über Schwefelsäure bei 60-70° getrocknet. Die Analyse des Kotes geschah nach der schon erwähnten Methode von Kumagava u.Suto. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle 4.

Vers. Pers.	Bezeichnung des Fettes	Fett: aufgenommen g	Fett: enthält % Fettsäuren	Fett: entspricht g Fettsäuren	Kot (trocken): ausgeschieden g	Kot (trocken): enthält % Fettsäuren	Kot (trocken): entspricht g Fettsäuren	% Resorption
A	synth. Cocosfett	400,6	93,2	373,4	179	10,1	18,1	95,2
Bö	synth. Cocosfett	400,7	93,2	373,5	167	8,2	13,7	96,3
A	Ungerad. Cocosfett	406,4	91,7	372,7	147	17,9	26,3	93,0
Bö	Ungerad. Cocosfett	406,5	91,7	372,8	154	13,2	20,3	94,6
A	Natürl. Cocosfett	408,1	93,4	381,2	138	8,0	11,0	97,1
Bö	Natürl. Cocosfett	396,8	93,4	370,6	155	9,2	14,3	96,1

Man sieht, daß auch beim Menschen die drei Fette gut resorbiert werden. Die geringen Unterschiede in der Resorption sind, wie beim Rattenversuch schon erwähnt, eine Funktion des Schmelzpunktes.

Während des Versuchs traten keinerlei Krankheitserscheinungen bei den Versuchspersonen auf. Die üblichen klinischen Reaktionen auf pathologische Bestandteile im Harn waren negativ. Auf Ausscheidung kleiner Mengen Dicarbonsäuren ist nicht untersucht worden[1].

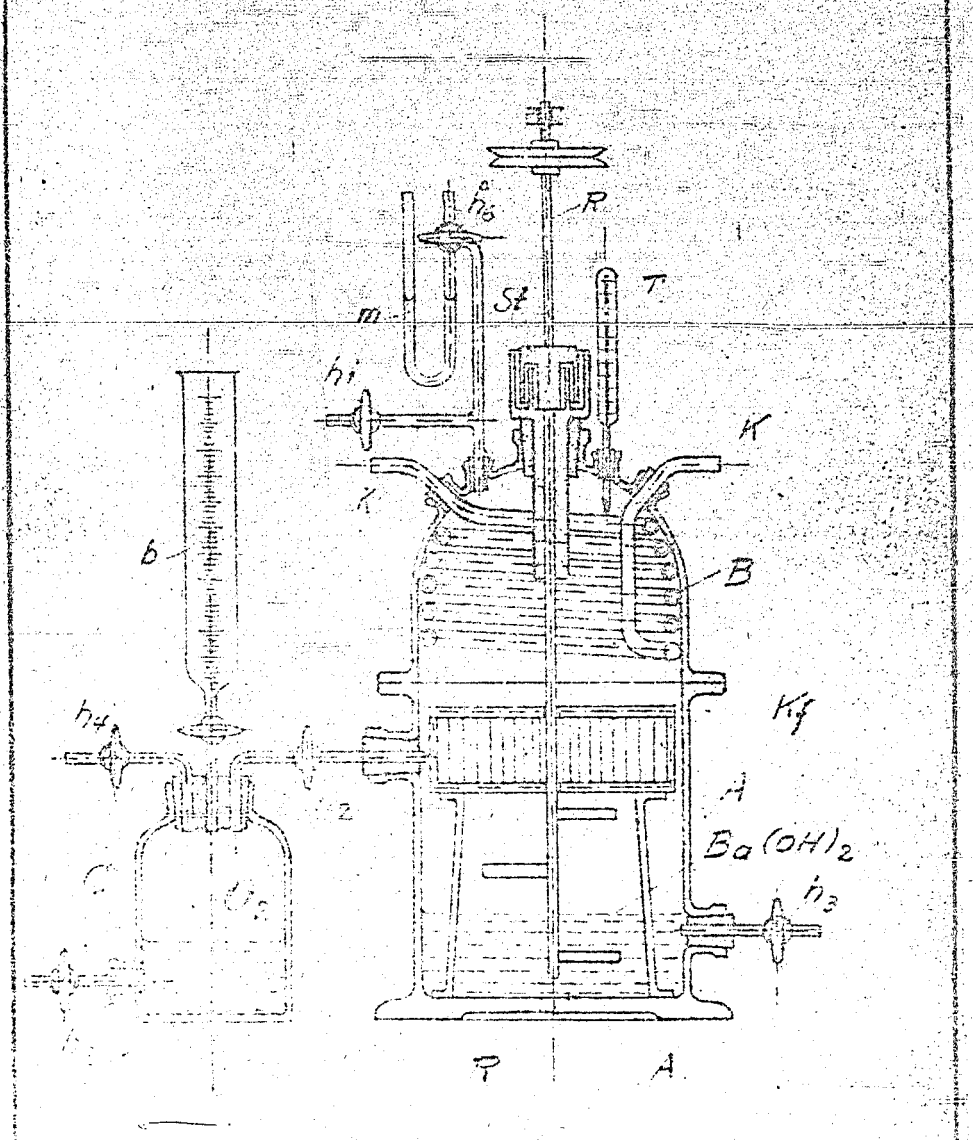
1) Vgl. dagegen die nachfolgende Arbeit von Emmerich u. Nebe aus dem Thomas'schen Laboratorium.

Respiratorischer Quotient an Ratten.

In der vorläufigen Mitteilung wurde bereits gezeigt, daß bei Ratten der R.Qu.durch "ungerades" Cocosfett genau so gesenkt wird wie durch natürliches Cocosfett. Diese Tatsache war ja auch nach den obigen Tierversuchen nicht anders zu erwarten. Skraup, Strieck u.Schorn (a.a.O.) schreiben hingegen, daß gesättigte Fette im tierischen Organismus (Hund) ohne Gegenwart ungesättigter Fette den R.Qu. nicht senken, also nicht bezw. verlangsamt verbrannt werden. Hierbei sollen "ungerade" Fette noch langsamer verwertet werden als "gerade" Fette. Die Versuche der Autoren mit "ungeraden" Fetten beschränken sich auf chemisch reines Triundecylin. Wir fanden bei unserem "ungeraden"Fett, das ja ein Glyceridgemisch der Fettsäuren von C_7-C_{19} darstellt,auch ohne Zusatz von ungesättigten Fetten die zu erwartende Senkung des R.Qu. Wir haben aber auch reine Triglyceride sowie andere Fette in dieser Richtung noch geprüft. Zur Messung des R.Qu.benützten wir den von Belak u.Illényi[1] beschriebenen Apparat in vergrößerter Form und mit einigen Abänderungen. Es konnten so 5 - 6 Ratten gleichzeitig über viele Stunden in Versuch genommen werden. Die Tiere erhielten das zu prüfende Fett im geschmolzenen Zustand mit der Schlundsonde (15 ccm/kg). Bei den hochschmelzenden Triglyceriden wurden, um ein Erstarren des Fettes im Verdauungstraktus zu verhindern, 10 % Paraffinum liquidum zugegeben. Der verwendete Respirationsapparat geht aus der beigefügten Abbildung 2 hervor. Auf ein großes, oben und unten tubuliertes Glasgefäß A (ca.20 Ltr.Inhalt) mit plangeschliffenem Rand wird ein glockenförmiges Gefäß B als Deckel aufgesetzt. Durch den Deckel führen fünf Bohrungen. Durch diese werden mit Gummistopfen ein Stockthermometer (1/10° Einteilung) A, ein Wassermanometer m und eine Bleikühlschlange k mit Gummistopfen luftdicht eingebaut. Durch die Mitte des Deckels B führt durch den Apparat hindurch bis auf den Boden von A eine Rührvorrichtung R, die am Deckel B mit einer Quecksilberdichtung St abgedichtet ist. In den unteren Teil des Gefäßes wird der Käfig K für die Ratten, auf hohen Füßen stehend, gestellt. Der obere Tubus des unteren Gefäßes A ist durch einen Glashahn h_2 mit einer großen Flasche C (ca.5 Ltr.Inhalt) verbunden. Auf dieser Flasche C ist eine große Bürette B (500 ccm) angebracht. Außerdem befinden sich noch die Glashähne h_5 an Flasche C und h_3 an Gefäß A zum Zu-

1) Belak u.Illényi, Biochem.Z. 281, 27 (1935)

6843 Abb. 8.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

BIOZ 459

EASTMAN

resp.Ablaufenlassen der Lösungen, und die Hähne h_1 an Gefäß B und h_4 an Gefäß C zum Druckausgleich und zum Durchströmen mit Sauerstoff. Die Flasche C ist mit Sauerstoff gefüllt. Die weitere Anordnung des Versuches kann nach Belak u.Illényi geschehen.

Tabelle 5.

	R.Qu. vor der Fettgabe	R.Qu. 2 Stunden nach der Fettgabe
Triundecylin	0,98 0,88	0,72 0,74
Trilaurin	0,82	0,70
Tritridecylin	1,07	0,84
Trimyristin	1,02 0,79	0,77 0,68
Triolein	1,01 0,87	0,68 0,75
natürl. Cocosfett	1,08 0,99 0,93	0,77 0,79 0,79
Palmkernfett	0,83	0,70
"Ungerades" Cocosfett	0,99 0,92 0,96	0,80 0,76 0,77
Butter	0,83	0,70
Olivenöl	1,03	0,78

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß der R.Qu. bei Ratten nach gesättigten "geraden" oder "ungeraden" Fetten unter diesen Bedingungen in zu erwartender Weise gesenkt wird. Auch Triolein, bei dem die obengenannten Autoren keine Senkung des R.Qu. fanden, verhielt sich bei unseren Versuchen wie die übrigen Fette.

Untersuchung von Hundeharn nach Verfütterung von "ungeradem" Cocosfett.

Nach Verkade[1)] tritt beim Menschen und in geringerem Grade auch beim Hund nach Verabfolgung von Triglyceriden niederer Fettsäuren(C_8-C_{12}) Diacidurie auf. Er hält auf Grund seiner Versuche ein "ungerades" Fett mit viel niederen Fettsäuren unter C_{13} für bedenklich bei Verabfolgung an den Diabetiker, da anstelle der Ketonkörperazidosis eine Dicarbonsäureazidosis treten könnte. Da nach seinen Versuchen Cocosfett

1) Vgl.Verkade, Fette und Seifen 1939, Heft 9, Seite 521; daselbst auch ausführliche Literatur über ältere Handelspräparate "ungerader" Fette.

keine Diazidurie bereitet, war bei unserem "ungeraden" Cocosfett eine erhöhte Diazidurie nicht zu erwarten. Wir haben diese Frage am Hund folgendermaßen geprüft: Je zwei möglichst gleiche Hunde erhielten über drei Tage die gleiche Menge eines Futters aus magerem Pferdefleisch und gekochten Kartoffeln. Dazu erhielten sie pro Tag und Tier je 100 g natürliches resp."ungerades" Cocosfett. Der Urin der Tiere wurde in der Versuchszeit quantitativ aufgefangen. Nach Ansäuerung des Urins mit Schwefelsäure (5 %) wurde mit Äther im Extraktionsapparat 17 Stunden lang extrahiert. Der täglich erhaltene Ätherxtrakt wurde bei 100° getrocknet und gewogen. In ihm sind unter anderem die gesamten Dicarbonsäuren vorhanden. Wir überzeugten uns mit anderen Fetten, daß diese Methode hinreichend brauchbar ist.

Tabelle 6.

	Ätherrückstand pro 100 g Fett Mittel von je 3 Tagen	=	$cm^3 \frac{n}{10}$ NaOH
natürl. Cocosfett	0,55		41,2
	0,52		40,8
	0,58		38,8
"ungerades" Coccsfett	0,56		42,0
	0,47		35,7
	0,67		42,4

Wie aus den Werten zu ersehen ist, dürfte kein Unterschied zwischen den beiden Fetten in dieser Richtung bestehen.

Die Werte bestätigen weiter unsere frühere Beobachtung, wonach das C : N - Verhältnis[1] im Urin von Ziegen nach Verfütterung von "ungeradem" Cocosfett nicht verändert wird.

Zusammenfassung.

1. Die Darstellung zweier gesättigter Fette aus Cocosfettsäuren wird beschrieben, von denen das eine ein Glycerid aus geradkettigen Fettsäuren nur ungerader C-Atomzahl, das andere ein Glycerid aus geradkettigen Fettsäuren nur gerader C-Atomzahl darstellt.
2. Die beiden Fette wurden mit natürlichem Cocosfett im Rattenfütterungsversuch verglichen. Es zeigte sich bei verschiedenen Fettkon-

1) Dies wurde seinerzeit auf Anraten von Prof.Thomas - dem auch an dieser Stelle für viele Anregungen gedankt sei - ausgeführt.

zentrationen (5, 10 und 20 %) kein Unterschied im Wachstum und im Ansatz des Körperfettes während des Versuches sowie beim Abbau des Körperfettes im Hungerzustand nach dem Versuch. Die Körperfette der Ratten hatten bei den gleichen Fettgaben praktisch auch die gleiche Jodzahl. Die Resorption aller drei Fette war gut, die geringen Unterschiede erklären sich durch die verschiedenen Schmelzpunkte.

3. Die Resorption der drei Fette beim Menschen zeigte keine grundsätzliche Abweichung von der des Rattenversuchs.

4. Es wurde der Nachweis erbracht, daß der respiratorische Quotient bei Ratten durch gesättigte Triglyceride von Fettsäuren gerader oder ungerader C-Atomzahl gesenkt wird.

5. Das gesättigte Glycerid aus geradkettigen Fettsäuren nur ungerader C-Atomzahl zeigte am Hund gegenüber natürlichem Cocosfett keine gesteigerte Diazidurie.

ges.: Keil ges.: Appel
" Schiller
" Böhm

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Bitten Sie Fr. Müller Bescheid, 13.9.35 Lu.
Z. K.

Ludwigshafen, Bericht Nr. 10433.

Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi
z. K. 13.9.39 Lo.

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor.-Bericht Nr. 1623.
vom 16.2.1939

Dr. Kapff 20.3.41 - 20.3.41

6847

Dr. Lintner

Darstellung von 2,3 Dichlor 1,4-dioxan und seine Verwendung zur Gewinnung von Glyoxal.

Zurück an
Stickstoffabteilung

Ste.D.W.1283

6848

16.2.1939

Übersicht:

Bei früheren Arbeiten in der Gruppe Dr.H.Scheuermann waren durch Kondensation von Acetylendiharnstoff mit Formaldehyd Kunststoffe mit wertvollen Eigenschaften erhalten worden. Es sollte nun ein billiger und technisch gangbarer Weg zur Herstellung des für die Gewinnung von Acetylendiharnstoff erforderlichen Glyoxals gesucht werden. An sich war bekannt, daß 2,3 Dichlor-1,4-dioxan (S. 1) bei der Verseifung mit Wasser Glyoxal in monomerem Zustand liefert und dementsprechend sollten die vorliegenden Arbeiten vor allem der Entwicklung eines geeigneten Verfahrens zur Darstellung des 2,3 Dichlordioxans dienen. Eine Überprüfung der bisher bekannten Chlorierungsverfahren (S. 3) des Dioxans zu 2,3 Dichlordioxan in der flüssigen Phase ergab infolge der sehr schlechten Ausnützung des Chlors und der damit verbundenen großen Dioxanverluste ihre Unbrauchbarkeit. Erst die Verlegung des Chlorierungsvorganges von der flüssigen Phase in den Dampfraum führte zu überaus günstigen Ergebnissen, die durch gleichzeitige Anwendung von Kontakten (S. 4) noch weiter verbessert werden konnten. Für den Verlauf der Chlorierung ist hierbei die angewandte Reaktionstemperatur (S. 6) von wesentlicher Bedeutung, die in einem Temperaturbereich von etwa 90 - 140° liegen kann. Die umsetzbaren Chlormengen (S. 7) sind in erster Linie von dem Ausmaße des zur Verfügung stehenden Reaktionsraumes bezw. von dem angewandten Kontakt abhängig. Die Versuchsanordnung (S. 8) wird vorteilhaft so getroffen, daß Dioxan im Kreislauf durch den Reaktionsraum, in dem man das Chlor zumischt, hindurchdestilliert wird, wobei ohne Schwierigkeiten bei gleichzeitigem Zuführen von Dioxan und Abziehen eines Dioxan-Dichlordioxangemisches das Verfahren kontinuierlich gestaltet werden kann. Ein Vergleich der Leistungsfähigkeit des Chlorierungsverfahrens in der Gasphase (S. 9) mit dem Arbeiten in der flüssigen

Phase ergab, daß bei Anwendung gleicher Chlorüberträger die Chlorierungsgeschwindigkeit auf etwa das Fünffache gesteigert werden kann. Beim Arbeiten ohne Chlorüberträger ist die Chlorierungsgeschwindigkeit in erster Linie von den Ausmaßen des Reaktionsraumes und den Mischungsbedingungen in diesem abhängig. Eine Bilanz des Verfahrens (S. 10) zeigt schließlich, daß techn. Dioxan zu etwa 75-80% zu 2,3 Dichlordioxan umgesetzt werden kann, so daß sich die Gestehungskosten dieses Produktes bei höherem Glyoxalgehalt wesentlich geringer stellen dürften als für Glyoxalsulfat.(2,3 Dichlordioxan enthält 37% und Glyoxalsulfat 26,6% Glyoxal !).

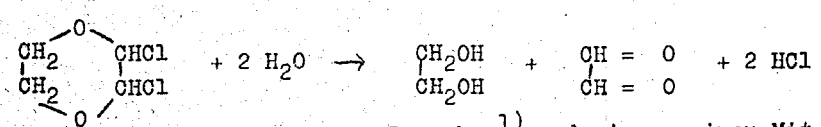
Was die weiteren Arbeiten anbelangt, so ist beabsichtigt, bei der Chlorierung von Dioxan zu 2,3 Dichlordioxan weitere Erfahrungen zu sammeln, sowie dem Produkte selbst sowohl als Glyoxalspender, wie auch auf Grund der großen Reaktionsfähigkeit seiner Chloratome an sich neue Verwendungsmöglichkeiten zu erschließen.

Darstellung von 2,3 Dichlor 1,4-dioxan und seine Verwendung zur Gewinnung von Glyoxal.

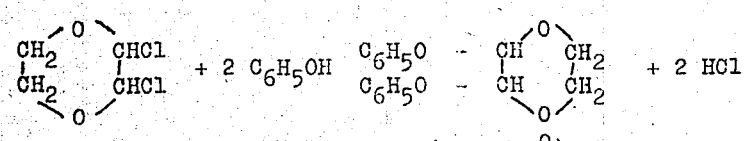
2,3 Dichlordioxan.

2,3 Dichlor 1,4-dioxan (im folgenden kurzweg als Dichlordioxan bezeichnet), eine Verbindung, die in erster Linie von Boeseken und Mitarbeiter[1] untersucht wurde, ist vor allem durch die besondere Reaktionsfähigkeit seiner Chloratome gekennzeichnet:

Schon bei 90 - 100° erfolgt glatte und schnelle Umsetzung mit Wasser unter Zerfal. .es Molekels und Bildung von je 1 Molekel Glyoxal und Äthylenglykol und 2 Molekel Salzsäure:



Und weiter, wie gleichfalls schon Boeseken[1] und einer seiner Mitarbeiter F. Tellegen[2] festgestellt haben, gelingt mit alkoholischen und phenolischen Hydroxylgruppen bei Abwesenheit von Wasser leicht die Umsetzung zu ätherartigen Produkten unter Erhaltung des Dioxanringes, die nunmehr gegen Wasser vollkommen beständige Körper sind: z.B.



(Fp. 120°)

---

1) J. Boeseken, F. Tellegen, P.C.Henriquez: Res.Trav.chim.Pays-Bas 50 - 909 -14 (1931)

2) F. Tellegen: Res.Trav.chim. Pays-Bas 57 -667-72 (1938)

Darüber hinaus läßt sich diese Tatsache auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse vielleicht noch allgemeiner fassen: Die entsprechende Umsetzung gelingt immer mit "aktiven Wasserstoffatomen" (im Sinne der Bestimmung nach Zerewitinoff), also z.B. auch mit Karbonsäuren bezw. Aminen.

Wenn es also gelingt, eine brauchbare Methode zur Darstellung des Dichlordioxans zu finden, so ist damit einmal ein Weg zur Herstellung von wäßrigen Lösungen von monomerem Glyoxal gefunden. Vom chemischen Gesichtspunkt bietet sich hierdurch gegenüber dem bisher verwendeten Gloxalsulfat der Vorteil, daß im Reaktionsgemisch keine Schwefelsäure auftritt, die erst vielfach durch umständliche Fällungsreaktionen entfernt werden muß,-zum mindest dann, wenn man ein Eindampfen der Lösung beabsichtigt.

Die Salzsäure und das Äthylenglykol werden hingegen bei den meisten Reaktionen des Glyoxals kaum störend wirken, und wo dies doch der Fall sein sollte, kann die Salzsäure mit Wasserdampf weitgehend entfernt werden. In Fällen, wo ein störender Einfluß des Äthylenglykols doch zu erwarten ist, kann dieses leicht durch Isolierung des Glyoxals als Bisulfitverbindung abgetrennt werden.

Das 2,3 Dichlor 1,4 dioxan, das in der Literatur bisher als farblose Flüssigkeit beschrieben wurde[1)], ist in reinem Zustand ein farblos kristalliner Körper vom Schmelzpunkt 30 - 30,5° und siedet bei 14 mm Hg bei 80°. Bei Temperaturen unter etwa 50° ist es selbst gegen Wasser durchaus beständig und praktisch unbegrenzt lagerfähig. Durch geeignete Chlorierung in der Gasphase ist diese Verbindung nun leicht zugänglich geworden, die als Glyoxalspender

gegenüber dem Glyoxalsulfat vor allem den Vorteil besitzt, daß alle Schwierigkeiten, die sich durch den Gehalt dieses Stoffes an freier Schwefelsäure ergeben, selbstverständlich wegfallen.

Was nun die wirtschaftliche Seite anbelangt, so stellt sich Dichlordioxan keinesfalls teuerer als Glyoxalsulfat, wahrscheinlich sogar 20 - 30% billiger als diese Verbindung, was bei dem höheren Gehalt an Glyoxal (37% gegenüber theoretisch 26,6%) eine Verminderung des Glyoxalpreises auf etwa die Hälfte darstellt. In vielen Fällen wird es aber durch die Rückgewinnung des bei der Zerlegung des Dichlordioxans anfallenden Äthylenglykols möglich sein, die Gestehungskosten des Glyoxals noch weiter herabzusetzen.

Chlorierung von Dioxan:

Zur Darstellung des Dichlordioxans haben Boeseken und Mitarbeiter[1] einen Chlorstrom bei 90° durch trockenes Dioxan geleitet. Kucera u. Carpenter[3] suchen dieses Verfahren insoweit zu verbessern, als sie unter den gleichen Bedingungen in Gegenwart von Chlorüberträgern, wie Jod und vor allem Zinntetrachlorid, arbeiten. Eine Nachprüfung beider Methoden zeigte nun, daß in beiden Fällen, selbst unter Anwendung mechanischer Durchmischung mit dem Chlorstrom, nur eine sehr langsame Umsetzung zu erreichen ist. Dies bedingt einerseits eine sehr schlechte Ausnutzung des angewandten Chlors und die großen Gasmengen, die dementsprechend durch das Dioxan hindurchgeschickt werden müssen, verursachen beträchtliche Dioxanverluste in den Abgasen, die z.B. gemäß Angaben von Boeseken fast 27% betragen können.[1]

---

3) J.J. Kucera u. D.C. Carpenter, Journ. of Am. chem. Soc. 57 - 2346-47 (1935)

Bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen zeigte es sich nun, daß die Verhältnisse durch Schaffung besserer Berührungsmöglichkeiten des Chlors mit dem Dioxan keineswegs verbessert werden können. Im Gegenteil, in diesem Zusammenhang angewandte Versuchsanordnungen, die eine Verkleinerung des über dem Dioxan befindlichen Dampfraumes im Verhältnis zur Dioxanmenge mit sich brachten, führten zu wesentlich schlechteren Ergebnissen. Diese Tatsache gab nun den Hinweis dazu, die Chlorierierung überhaupt von der flüssigen Phase in die Dampfphase zu verlegen, was auch tatsächlich den gewünschten Erfolg brachte.

Schon beim Durchleiten eines Chlor-Dioxan-Dampfgemisches durch ein heißes, mit Glasperlen gefülltes Glasrohr konnte eine wesentliche Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit und somit eine Verbesserung der Ausbeuten in Bezug auf Chlor und Dioxan erreicht werden. Noch günstiger lagen die Verhältnisse bei gleichzeitiger Verwendung entsprechender Kontakte, wobei es gelang, bei gleicher eingeleiteter Chlormenge den Chlorgehalt der Abgase von 20 - 40% auf 0,4 - 10% zu vermindern.

Kontakt:

Als Kontakt kann an sich schon aktive Kohle verwendet werden. Eine weitere Verbesserung kann aber noch durch gleichzeitige Anwendung bekannter Chlorüberträger erreicht werden, die, so weit sie flüchtig sind, dem Dioxan zugesetzt werden können (z.B. Phosphortrichlorid) ; oder aber es wird der Chlorüberträger direkt auf die Kohle aufgebracht, wie etwa Jod, oder Verbindungen, die unter dem Einfluß des Chlors Jod freimachen, wie Cuprojodid. Wesentlich ungünstiger wirken aber als Chlorüberträger die vielfach verwendeten Metallchloride. Dies gilt schon in Bezug auf Antimonpentachlorid,

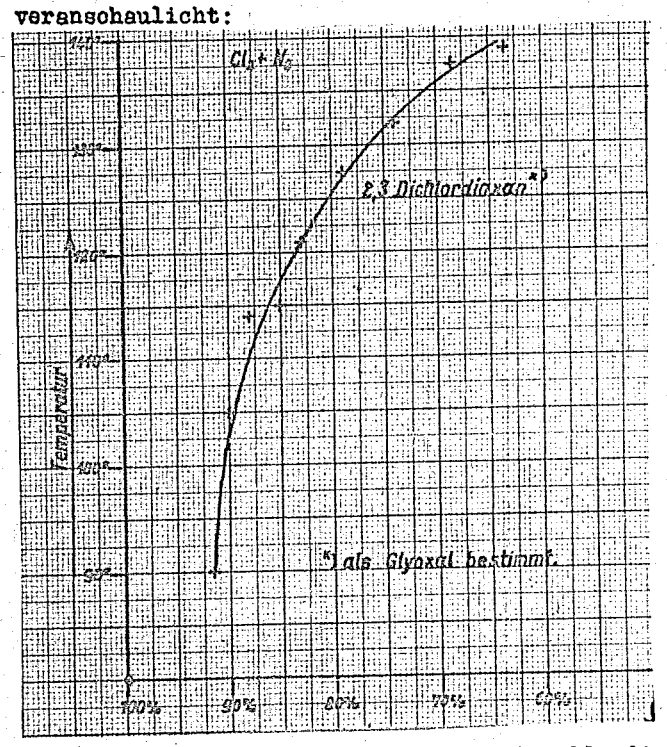
wie auch in gleicher Weise für das von Kucera u. Carpenter[3] vorgeschlagene Zinntetrachlorid. Immer werden größere Mengen harzartiger Produkte gebildet. Aluminiumchlorid und Eisenchlorid sind als Chlorüberträger vollkommen ungeeignet, - es entstehen bei ihrer Verwendung dunkel gefärbte, mit Wasser kaum verseifbare Produkte. Auf Grund der bisherigen Versuche bewährte sich Jod, aufgebracht auf "T"Kohle am besten. Bei geeigneter Arbeitsweise, d.h. unter Erhaltung eines geringen Chlorgehaltes der Abgase und Vermeidung eines zu großen Chlorüberschusses, also etwa bei 1 - 20% Chlor und 99 - 80% Chlorwasserstoff in den Abgasen ist praktisch ein Jodverlust vom Kontakt zu vermeiden. Diese Arbeitsweise bietet gegenüber der Verwendung von Chlorüberträgern in der flüssigen Phase noch den Vorteil, daß ein Entfernen des Chlorüberträgers vor der Destillation des Reaktionsgemisches überflüssig wird, wodurch beträchtliche Dioxanverluste vermieden werden. Abschließend muß jedoch gesagt werden, daß die Frage nach dem geeignetsten Kontakt in Bezug auf Wirksamkeit und Lebensdauer noch nicht eindeutig beantwortet werden kann, zumal ja sicher auch die Oberfläche der angewandten Kohle von Bedeutung ist. Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse ist hierbei jedenfalls zu beachten, daß, wie sich aus den bisherigen Versuchen ergab und durch Blindversuch bewiesen werden konnte, die Kohle selbst einen Chlorverbrauch unter Chlorwasserstoffentwicklung besitzt.[4]

---

4) In allen Fällen, wo Kohle als Kontaktträger verwendet wurde, ergab sich bei Vergleich der eingeleiteten Chlormenge mit dem im Dichlordioxan gebundenen und dem in den Abgasen verlorenen Chlor ein Verlust von etwa 15 - 30%. Hingegen stimmten die in den Abgasen als HCl und Cl_2 absolut gemessenen Chlormengen mit der eingeleiteten Chlormenge innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

Reaktionstemperatur:

Die gewählte Reaktionstemperatur scheint für den Verlauf der Chlorierung von wesentlicher Bedeutung zu sein. Mit steigender Reaktionstemperatur ist auch eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten, gleichzeitig nimmt aber auch die Menge der durch fraktionierte Destillation nur schwer abtrennbaren Isomeren des 2,3 Diochlordioxans zu. In nachfolgender Skizze werden diese Verhältnisse veranschaulicht:



Es kann für jede Temperatur der Gehalt des 2,3 Diochlordioxans an Isomeren abgelesen werden (diese Zahlen stellen entsprechend des nicht ganz quantitativen Verlaufs der Glyoxalbestimmung Höchstwerte dar, die unter einander wohl vergleichbar sind, da jeweils genau die gleichen Reaktionsbedingungen eingehalten wurden).[5]

5) Die Glyoxalbestimmung erfolgte durch Verkochen des Dichlordioxans mit Harnstofflösung und Wägung des gebildeten Acetylendiharnstoffs.

Durchführbar erscheint also das Verfahren im Temperaturbereich von 90 - 140°, wobei Temperaturen von 90 - 105° nur unter gleichzeitiger Verwendung von Unterdruck angewandt werden können. Hierdurch werden aber die Raum-Zeit-Ausbeuten wesentlich vermindert und die Vorteile, die das Arbeiten in der Dampfphase bietet, zum Großteil wieder aufgehoben. Bei Temperaturen um 140° und höher wird es schwierig, die Umsetzung thermisch zu beherrschen. Selbst unter Anwendung großer Strömungsgeschwindigkeit und weitgehender Verdünnung des Chlorgases mit an der Reaktion unbeteiligten Gasen oder Dämpfen lassen sich Feuererscheinungen unter Abscheidung von Ruß nur schwer vermeiden. Nebenher ist aber auch die vorerwähnte mengenmäßige Zunahme der Isomeren des 2,3 Dichlordioxans zu beobachten. Am vorteilhaftesten erwies sich bisher der Temperaturbereich zwischen 110 - 125°.

Chlormenge:

In einem Rohr von 30 mm Durchmesser und 600 mm Länge, das je nach der Art der verwendeten aktiven Kohle von dieser 120-200 g und etwa 6 g Jod bezw. die äquivalente Menge eines anderen Chlorüberträgers enthält, können je Stunde etwa 15 - 25 Ltr. Chlor umgesetzt werden, wobei die auftretenden Chlorverluste in den Abgasen vom angewendten Kontakt abhängig sind. Vorteilhaft wird sich die Chlormenge nach der Zusammensetzung der Abgase richten, die etwa 1-20% Chlor und 99 - 80% Chlorwasserstoff enthalten sollen. Um eine Entzündung bei der Berührung des Dioxandampfes mit dem Chlor mit Sicherheit auszuschließen, erweist es sich als vorteilhaft, das Chlor mit indifferenten Gasen, wie etwa Stickstoff oder Kohlendioxyd, bezw. Dämpfen (CCl_4-Dampf) oder den von der Chlorierung stammenden chlorwasserstoffhaltigen Abgasen, in einer Menge von etwa 10-15% zu verdünnen.

Versuchsanordnung:

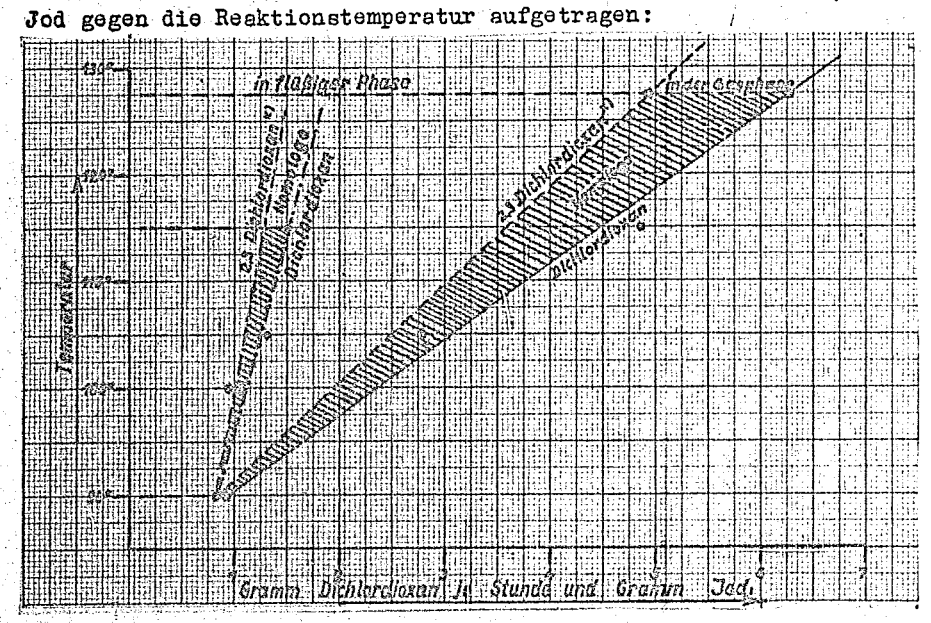
Zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens wird möglichst trockenes Dioxan (mit $CaCl_2$ getrocknet und über techn. gebrannten Kalk destilliert) in einem Kolben erhitzt und der Dioxandampf unter Vermischung mit dem chlorhaltigen Gasgemisch durch das Kontaktrohr geführt, das durch zusätzliche Heizung auf der Reaktionstemperatur gehalten wird. Die das Kontaktrohr verlassenden Dämpfe werden gekühlt und das Kondensat gelangt wiederum in den Kolben zurück, wo das nichtumgesetzte Dioxan neuerlich verdampft wird. Um die Bildung höherchlorierter Produkte möglichst zu vermeiden und zur Schonung des Kontaktes ist es günstig, durch Verwendung einer geeigneten Kolonne dafür Sorge zu tragen, daß das gebildete Dichlordioxan nicht neuerlich in den Reaktionsraum gelangen kann.

Das Verfahren kann auch kontinuierlich durchgeführt werden, indem ständig in die Kolonne frisches Dioxan zugeführt wird, während man aus dem Kolben gleichzeitig Reaktionsgemisch abzieht, derart, daß der Siedepunkt des Reaktionsgemisches im Verdampfungskolben dauernd der gleiche bleibt. Bisher erwies es sich am günstigsten, unter solchen Bedingungen zu arbeiten, daß der Siedepunkt des Gemisches bei etwa 130° liegt, wobei das anfallende Reaktionsgemisch aus etwa gleichen Teilen Dioxan und Dichlordioxan besteht. Die weitere Aufarbeitung erfolgt durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck, wobei das unveränderte Dioxan wieder der Chlorierung zugeführt wird. Kristallisiertes 2,3 Dichlordioxan wird durch Behandlung des durch fraktionierte Destillation gewonnenen Dichlordioxans mit tiefsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen (Pentan, Hexan, Benzin) bei 0 bis - 10° erhalten. Es werden hierbei die noch vorhandenen geringen Mengen an Verunreinigungen abgetrennt.

Eine Kontrolle über den Verlauf der Chlorierung bietet, wie erwähnt, das Verhältnis von Chlor zu Chlorwasserstoff in den Abgasen in Verbindung mit der angewandten Chlormenge je Stunde. Je nachdem, ob nun Durchschnittswerte über einen längeren Versuchsabschnitt angestrebt wurden, wurden die gesamten Abgase vorerst mit Wasser und dann mit 10%iger Natronlauge gewaschen. Sodann wurde der Gesamtgehalt der Waschflüssigkeit an Chlor und Chlorid in üblicher Weise bestimmt. Zur Ermittlung des Ablaufs der Chlorierung im einzelnen wurde eine gemessene Gasprobe durch eine Kaliumjodidlösung geschickt und deren Gehalt an Jod mittels Natriumthiosulfatlösung und hierauf die Salzsäure mittels Natronlauge titrimetrisch bestimmt.

Leistungsfähigkeit des Chlorierungsverfahrens in der Gasphase:

Um nun einigermaßen eine Vergleichsmöglichkeit der Leistungsfähigkeit dieses Chlorierungsverfahrens gegenüber dem Arbeiten in der flüssigen Phase zu gewinnen, sind im nachfolgenden Kurvenbild die je Stunde gebildeten Mengen an Dichlordioxan pro g angewandtem Jod gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen:



Die schraffierten Flächen geben die Mengen der gleichzeitig gebildeten Isomeren des 2,3 Dichlordioxans an. Unter der an sich willkürlichen Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Menge des Chlorüberträgers sei, ersieht man also daraus, daß das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von flüssiger zu gasförmiger Phase mit steigender Temperatur günstiger wird und im geeigneten Temperaturbereich von 110 – 125° sich etwa wie 1: 3 – 1:4 verhält. Durch sorgfältige Verteilung des Jods auf der Kohle konnte dieses Verhältnis auf etwa 1:5 verbessert werden. Dies bedeutet aber andererseits, daß die Dioxanverluste während der Chlorierung von etwa 20% auf 8% vermindert werden konnten.

Im Anschluß daran sei noch eine Übersicht über die Materialausbeute bei einem willkürlich herausgegriffenen Versuch gegeben:

80,90%	des techn. Dioxans	werden umgesetzt zu	Dichlordioxan
8,37%	"	"	gehen bei der Chlorierung in den Abgasen verloren
4,18%	"	"	gehen bei der Destillation verloren
6,55%	"	"	werden zu höheren Chlorprodukten umgesetzt
100,00%			

Bilanz des Verfahrens:

Von 100 g techn. Dioxan, das zu 90% aus Dioxan, etwa 1% Wasser und im übrigen aus organischen Verunreinigungen besteht, werden

80,9 g	zu 144 g	Dichlordioxan umgesetzt, das zu etwa 90% aus reinem 2,3 Diochlordioxan und zu 10% aus homologen Verbindungen besteht,
8,37 g		Dioxan gehen bei der Chlorierung in den Abgasen verloren.
4,18 g		Dioxan gehen bei der Destillation im Vakuum (gasförmig) verloren.
6,55 g		Dioxan werden zu höheren Chlorprodukten umgesetzt. (Destillationsrückstand)
100,00 g		

Hierzu sind etwa 164 g Chlor erforderlich (Ausbeute berechnet mit 80%, was durchaus erreichbar erscheint), und gleichzeitig fallen 68 - 70 g wasserfreies Chlorwasserstoffgas an.

Mit anderen Worten heißt das, aus 100 g techn. Dioxan und 164 g Chlor können 144 g Dichlordioxan bezw. 127 g reines 2,3 Dichlordioxan (ber. aus der Glyoxalausbeute) hergestellt werden. Für die wirtschaftliche Bewertung des Verfahrens wäre noch zu berücksichtigen, daß für den Destillationsrückstand auf Grund der bisherigen orientierenden Versuche auch eine ausreichende technische Verwendung gefunden werden kann.

<u>Zusammenfassung:</u>

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß im 2,3 Dichlor 1,4-dioxan eine den meisten Erfordernissen entsprechende Glyoxalquelle zur Verfügung steht, die neben der Senkung des Glyoxalpreises auf etwa die Hälfte gegenüber der Verwendung von Glyoxalsulfat auch noch vom chemischen Standpunkt wesentliche Vorteile bietet.

Die Voraussetzungen hierzu schuf ein geeignetes Chlorierungsverfahren des Dioxans zu 2,3 Dichlordioxan: Durch die Verlegung des Chlorierungsvorganges von der flüssigen Phase in die Dampfphase ergaben sich sowohl mit wie auch ohne Verwendung von Chlorüberträgern ausreichende Umsetzungsgeschwindigkeiten und gute Ausbeuten sowohl in Bezug auf Dioxan wie auch auf Chlor.

Die vorliegenden Arbeiten wurden in der Gruppe Dr.H.Scheuermann in der Zeit vom November 1938 - März 1939 durchgeführt.

6861

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Laborbericht Nr. 1624

2. Oktober 1940. Dr.Kn/Gz.

Herrn Obering. Lautsch z. K. 14.10.40 — 20.3.41

Dr.Knobloch.

Umsetzung von Methan zu Gasgemischen mit CO und H_2 in den Verhältnissen 1:1, 1,5:1 und 2:1

(P 340 UA-7284)

Stoffbericht

Zurück an Stickstoffabteilung Op.

6862

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU 2. Oktober 1940

ges. Lüb.

Umsetzung von Methan zu Gasgemischen mit CO und H_2 in den Verhältnissen 1 : 1, 1,5 : 1 und 2:1.

Übersicht.

Zur Durchführung der Fischer-Synthese an Eisenkatalysatoren werden CO - H_2 - Gemische im Verhältnis > 1 : 2 verwendet. Da von verschiedenen Seiten angefragt wurde, ob sich Rohgase der Fischersynthese bezw. Endgas mit Kohlensäure und Wasserdampf zu Gasgemischen mit CO : H_2 > 1 : 2 umsetzen lassen, wurden entsprechende Versuche durchgeführt.

Methan läßt sich mit Kohlensäure allein nicht störungsfrei umsetzen; der Umsatz ist schlecht und der Kontakt zerfällt. Dagegen läßt sich Methan mit Kohlensäure und Wasserdampf im Überschuß störungsfrei zu Gasgemischen mit CO und H_2 in den Verhältnissen 1:1 und 1,5:1 umsetzen, der Umsatz ist gut und der Kontakt bleibt fest und rußfrei.

Weiter wird gezeigt, daß sich Methan auch ohne Wasserdampfzusatz mit Kohlensäure umsetzen läßt, wenn die anderen Komponenten des Wassergasgleichgewichtes (CO und H_2) in solcher Menge zugegen sind, daß sich der zur Umsetzung des Methans nötige Wasserdampf in genügender Menge am Kontakt bilden kann.

Es lassen sich so selbst Gasgemische mit CO : H_2 = 2 : 1 ohne Störung herstellen.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen ist die Umsetzung von Abgasen der Fischer-Synthese in größerem Maßstab geplant.

Umsetzung von Methan zu Gasgemischen mit CO und H_2 in den Verhältnisse 1:1, 1,5:1 und 2:1.

Nach Versuchen, die zeigten, daß sich Methan mit Kohlensäure und Wasserdampf im Überschuß (100%) zu einem Gasgemisch mit CO : H_2 = 4 : 5 ohne Störungen umsetzen läßt (Labor.Bericht 1618), wurde versucht, Gasgemische mit einem noch höheren Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis herzustellen.

Iv

Umsetzung von Methan mit Kohlensäure ohne Wasserdampfzusatz.

Es wurde zuerst einmal versucht, ob sich Methan mit Kohlensäure allein ohne Wasserdampfzusatz ohne Störung nach der Gleichung

$$CH_4 + CO_2 = 2\ CO + 2\ H_2$$

umsetzen läßt.

Die Versuchsbedingungen waren: 20 l CH_4/h + 40 l CO_2/h (also 100 % Überschuß), 40 ccm Kontakt "BZ 2041", 750°C (gemessen am Kontaktende).

Nach 1 Tag war der Kontakteingang bereits zu einem grauschwarzen Pulver zerfallen.

Eine Endgasanalyse (1^h nach dem Anfahren) ergab folgende Werte für das trockene Endgas:

CO_2 16,20 % CO 49,20 H_2 33,30 CH_4 1,00 N_2 0,30

Das Kondenswasser betrug in der Stunde : 2,8 g.

Wie man sieht, läßt sich Methan mit Kohlensäure allein nicht störungsfrei umsetzen, da einmal der Umsetzungsgrad bereits am Anfang schlechter ist, als bei der Umsetzung mit Kohlensäure + Wasserdampf, andererseits der Kontakt sehr bald zerfällt.

II.

Umsetzung von Methan mit Kohlensäure und Wasserdampf zu einem Gasgemisch mit CO : H_2 = 1 : 1.

Wie nachfolgende Berechnung zeigt, wurden die zugesetzten Mengen an CO_2 und H_2O_D so gewählt, daß auf 1 m^3 trockenes Endgas 120 g Kondenswasser entfielen.

Ausgangsgas		Endgas		
CH_4	94,0 l	1,0 l	0,21 %	für 750°C mit
H_2	1,2 "	187,1 "	40,17 "	$K_W = \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2} = 0,8$
CO	1,0 "	187,1 "	40,17 "	
CO_2	0,0 "	86,8 "	18,63 "	
N_2	3,8 "	3,8 "	0,82 "	
	100,0 l	465,8 l	100,00 %	
H_2O+	69,4 l	69,5 l= 55,9 g	d.h. 120,0 g H_2O/m^3 Endgas	
CO_2+	179,9 l			

Es sind also auf 100 l Methangas obiger Zusammensetzung 179,9 l CO_2 und 69,4 l H_2O_D zuzufügen, um bei 750°C ein Endgas obiger Zusammensetzung mit CO : H_2 = 1 : 1 und 120 g H_2O auf 1 m^3 trockenes Endgas zu bekommen.

Die entsprechenden Werte für 20 l CH_4/h sind:

CO_2	36 l/h	H_2O_D	11,2 g/h	Endgas (trocken)	93 l/h
				Kondenswasser	11,2 g/h

Versuchsbedingungen: 20 l CH_4/h + 36 l CO_2/h + 11,2 g H_2O/h bei 750°C (gemessen am Kontaktende) über Kontakt "BZ 2041".

Tag	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	H_2O g/h	Endgas l/h	CO/H_2
1.	20,9	38,7	38,2	0,9	1,4	10,9		1/1
2.	19,7	41,3	37,5	0,3	1,2	8,5	85,2	1,1/1
3.	20,6	39,0	38,1	0,9	1,4	11,8		1/1
5.	21,3	39,2	37,8	0,5	1,2	11,8		1/1
6.	20,7	39,9	37,8	0,4	1,2	11,8		1,1/1
7.	20,1	39,9	38,9	0,7	1,3	11,5		1/1
8.	19,1	39,8	39,2	0,6	1,3	10,6	98,7	1/1
10.	19,6	38,5	40,2	1,0	0,7	11,2		1/1
12.	25,0	34,8	37,4	0,6	2,2	11,7	89,9	0,9/1
13.	20,4	39,0	39,9	0,4	0,3	11,0		1/1
14.	19,4	41,7	38,2	0,6	0,1	11,4		1,1/1
16.	20,8	36,7	41,8	0,5	0,2	10,0		0,9/1
17.	23,5	37,4	34,5	0,8	3,8	9,1	86,5	1,1/1
19.	23,1	38,7	34,5	0,6	3,1	9,8		1,1/1
20.	18,0	41,7	39,0	0,6	0,7	9,9	77,9	1,1/1
Mittel	20,9	39,0	38,1	0,6	1,4	10,7	87,6	1/1

Kontakt rußfrei und fest.

Die Umsetzung von Methan zu einem Gasgemisch mit CO : H_2 = 1 : 1 mit CO_2 und H_2O_D ist also ohne Schädigung des Kontaktes und unter Erreichung niedriger CH_4-Gehalte im Endgas möglich.

III.

Umsetzung von Methan mit Kohlensäure und Wasserdampf zu einem Gasgemisch mit CO : H_2 = 1,5 : 1.

Ebenso wie im Falle II wurden laut folgender Berechnung die zugesetzten Mengen an CO_2 und H_2O_D so gewählt, daß auf 1 m^3 trockenes Endgas 120 g Kondenswasser entfielen.

Ausgangsgas		Endgas		
CH_4	94,0 l	2,0 l	0,4 %	für 750°C mit
H_2	1,2 "	148,0	28,4 "	$K_W = \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2} = 0,8$
CO	1,0 "	222,2	42,6 "	
CO_2	0,0 "	145,8 "	27,9 "	
N_2	3,8 "	3,8 "	0,7 "	
	100,0 l	521,8 l	100 %	

H_2O + 40,5 l
CO_2 + 275,0 l

77,7 l = 62,5 g d.h. 120,0 g H_2O/m^3 Endgas

Es sind also auf 100 l Methangas obiger Zusammensetzung 275,0 l CO_2 und 40,5 l H_2O_D zuzufügen, um ein Endgas obiger Zusammensetzung mit CO : H_2 = 1,5 : 1 und 120 g H_2O auf 1 m^3 trockenes Endgas zu erhalten.

Die entsprechenden Werte für 20 l CH_4/h sind:

CO_2 55 l/h H_2O_D 6,5 g/h Endgas (trocken) 104 l/h
Kondenswasser 12,6 g/h.

Versuchsbedingungen: 20 l CH_4/h + 55 l CO_2/h + 6,5 g H_2O_D/h bei 750°C (gemessen am Kontaktende) über Kontakt "BZ 2041".

Tag	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	H_2O g/h	Endgas l/h	CO/H_2
1.	29,8	41,6	27,9	0,4	0,3	12,2	102,9	1,5/1
2.	28,6	42,2	28,4	0,4	0,4	11,0	106,0	1,5/1
4.	29,6	41,8	27,9	0,4	0,3	11,6	104,0	1,5/1
5.	31,4	41,2	26,6	0,4	0,4	13,5	103,8	1,5/1
6.	30,1	43,3	25,4	0,8	0,4	12,4	102,3	1,7/1
Mittel	29,9	42,0	27,2	0,5	0,4	12,0	103,8	1,5/1

Kontakt rußfrei und fest.

Die Umsetzung von Methan zu einem Gasgemisch mit CO : H_2 = 1,5 : 1 mit CO_2 und H_2O_D ist also ohne Schädigung des Kontaktes und unter Erreichung niedriger CH_4-Gehalte im Endgas möglich.

IV.

Umsetzung eines $CH_4 - H_2 - CO - N_2$ - Gemisches mit Kohlensäure.

Im Zusammenhang mit der Aufgabe, Abgase der Fischersynthese mit Kohlensäure und Wasserdampf zu Gasgemischen mit $CO : H_2 = 1,5 : 1$ umzusetzen, zeigte es sich in gewissen Fällen, daß, falls man auf einen Gehalt von 120 - 150 g Wasser pro m^3 Endgas rechnet, fast kein Wasserdampf zugesetzt werden darf, um ein Gasgemisch mit obigem CO/H_2 - Verhältnis zu erhalten.

Um die Durchführbarkeit der Umsetzung in solchen Fällen festzustellen, wurde ein Gasgemisch, das in eine Stahlflasche abgefüllt worden war, verwendet.

Ausgangsgas		Endgas		
CO_2	0,0 l	78,7 l	35,0 %	für 750°C mit
CO	6,9 "	76,5 "	34,0 "	$K_w = \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2} = 0,8$
H_2	58,5 "	50,9 "	22,6 "	
CH_4	15,9 "	0,4 "	0,2 "	
N_2	18,7 "	18,7 "	8,2 "	
	100,0 l	225,2 l	100,0 %	
H_2O +	3,4 l	42,0 l	= 33,8 g	d.h. 150 g H_2O/m^3 Endgas
CO_2 +	132,8 l			

Es sind also auf 100 l des Ausgangsgases obiger Zusammensetzung 132,8 l CO_2 und 3,4 l H_2O_D zuzufügen, um ein Endgas obiger Zusammensetzung mit $CO : H_2 = 1,5 : 1$ und 150 g H_2O auf 1 m^3 trockenes Endgas zu erhalten (120 g H_2O pro m^3 Endgas konnten nicht erhalten werden, da eine Berechnung zeigte, daß in diesem Falle allein durch die Umsetzung mehr H_2O entsteht).

Die entsprechenden Werte für 20 l Ausgangsgas/h sind:

CO_2	26,6 l/h	H_2O_D	0,5 g/h	Endgas (trocken)	45 l/h
				Kondenswasser	6,8 g/h

Versuchsbedingungen: 750°C, Kontakt "BZ 2041" und 20 l Ausgangsgas/h

Tag	CO_2 l/h	H_2O_D g/h	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	H_2O g/h	Endgas l/h	CO/H_2
1.	29,0	-	37,7	36,7	17,5	0,0	8,1	7,6	43,2	2,1/1
2.	26,6	0,6	34,8	36,6	21,3	0,0	7,3	7,6	43,2	1,7/1
3.	26,6	0,6	35,6	34,6	22,5	0,0	7,3		44,5	1,5/1
4.	26,6	0,6	35,3	35,0	22,4	0,0	7,3			1,6/1
5.	26,6	0,6	35,1	35,1	22,3	0,0	7,5	5,6	46,2	1,6/1
6.	29,0	-	39,1	34,5	18,6	0,0	7,8		45,4	1,9/1

Kontakt rußfrei und fest.

Wie der Versuch zeigt, läßt sich ein $CH_4 - H_2 - CO - N_2$ - Gemisch ohne Schädigung des Kontaktes mit sehr gutem Umsatz zu Gemischen mit $CO : H_2 = 1,5 : 1$ und selbst mit $CO : H_2 = 2 : 1$ umsetzen unter Zufügung von CO_2 ohne H_2O_D oder mit nur geringen Mengen H_2O_D.

Es ist geplant, die Umsetzung von Abgasen der Fischersynthese in Ruhland in größerem Maßstab durchzuführen.

Die Versuche zeigen, daß sich Methan mit einem Überschuß an Kohlensäure und Wasserdampf ohne Störung zu Gasgemischen mit $CO:H_2 = 1:1$ und $CO : H_2 = 1,5 : 1$ umsetzen läßt. Dabei wurde der Überschuß an Kohlensäure und Wasserdampf so gewählt, daß nach der Umsetzung 120 g H_2O/m^3 Endgas vorhanden waren.

Versuche, Methan mit Kohlensäure allein umzusetzen, schlugen fehl; schon nach einem Tag wurde Zerfall des Kontaktes und schlechter Umsatz festgestellt.

Wie der Versuch IV zeigt, läßt sich Methan auch ohne Wasserdampfzusatz mit Kohlensäure umsetzen, wenn die beiden Komponenten CO und H_2 des Wassergasgleichgewichtes in ausreichender Menge zugegen sind. Es stellt sich in diesen Fällen am Kontakt sofort das Wassergasgleichgewicht ein und mithin die nötige Menge H_2O_D.

In unserem Falle:

	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	H_2O_D	
Vor dem Kontakt	29,0	1,4	11,7	3,2	3,7	0,0	l/h
Am Kontakt	21,4	9,0	4,1	3,2	3,7	7,6	"

Es sind also für die Umsetzung des Methans mehr als 100 % Überschuß an H_2O_D am Kontakt vorhanden.

6870

Zusammenfassung.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß sich Methan bei 750°C mit Wasserdampf und Kohlensäure im Überschuß am Kontakt "BZ 2041" ohne Störung und mit geringem Methangehalt im Endgas zu Gemischen mit CO : H_2 = 1 : 1 bezw. 1,5 : 1 umsetzen läßt.

Weiters wurde gezeigt, daß sich Methan auch ohne Zugabe von Wasserdampf bei Gegenwart der drei anderen Komponenten des Wassergasgleichgewichtes ohne Störung und mit geringem Methangehalt im Endgas bei 750°C am Kontakt "BZ 2041" umsetzen läßt, wobei z.B. ein Gasgemisch mit CO : H_2 = 2 : 1 erhalten werden kann.

6871

Ammoniaklaboratorium Oppau

Labor.-Bericht Nr. 1625
vom 25.Juni 1940

W. Hoppenhauer z. K. 20.2.41 - 24.2.41
Tc.

Dr.Lintner

Umsetzungsprodukte von 2,3-Dichlordioxan.

15'40
IA-7285 Stahl 117385

Zurück an

Ag Baumann
Gr Fränkel

Ammoniaklaboratorium Oppau 25.Juni 1940/Si.

ges 5. Kie

6872

Umsetzungsprodukte von 2,3-Dichlordioxan.

Übersicht:

In Fortsetzung der im Farbar.-Bericht Nr. 1123 wiedergegebenen Arbeiten wurden die Verwendungsmöglichkeiten von 2,3-Dichlor-1,4 dioxan eingehend untersucht.

2,3-Dichlordioxan ist durch die überaus leichte Austauschbarkeit seiner Chloratome gekennzeichnet. Hierbei kann man diese Austauschreaktionen grundsätzlich in 2 Gruppen unterteilen:

A) Ersatz des Chlors gegen Hydroxyl unter der Einwirkung von Wasser.

Es kommt in diesem Fall zur intermediären Bildung des 2,3-Dioxydioxans, das alsbald weiter in monomeres Glyoxal und Äthylenglykol zerfällt; es steht also im 2,3-Dichlordioxan eine einfache und billige Glyoxalquelle zur Verfügung. Vielfach ist es hierbei von Vorteil, das entsprechende stehende Glyoxal sofort weiter umzusetzen; etwa derart, daß man 2,3-Dichlordioxan in eine heiße Natriumbisulfitlösung einträgt, aus der sich beim Erkalten die Glyoxaldibisulfit-Verbindung abscheidet.

B) Austausch des Chlors gegen organische Reste.

1) Die Einwirkung von metallorganischen Verbindungen, wie z.B. Zink- oder Cadmium-Alkylverbindungen, weniger die Einwirkung von Grignard-Verbindungen, führt zu den entsprechenden Dialkyldioxanen.

Weitaus wichtiger sind aber diejenigen Umsetzungsprodukte, die aus dem 2,3-Dichlordioxan bei Behandlung mit

2) einwertigen Alkoholen oder Phenolen erhalten werden. Es sind dies Äther des an sich nicht beständigen 2,3-Dioxydioxans; je nach den angewandten Alkoholen teils flüssige, teils feste, kristalline Verbindungen, die sich durch gute Lösungseigenschaften auszeichnen und dementsprechend bei ihren hohen Siedepunkten als Weichmacher Anwendung finden dürften. Darüber hinaus führt die Verwendung von

3) mehrwertigen Alkoholen (z.B. Trimethylolpropan) zu hochmolekularen Äthern, die weich- bis hartharzartige Eigenschaften besitzen.

Bringt man 2,3-Dichlordioxan mit

4) Carbonsäuren (oder ihren Salzen) zur Reaktion, so erhält man Ester des 2,3-Dioxydioxans, die sich teilweise durch eine erstaunliche Widerstandsfähigkeit gegen alkalische oder saure Verseifung auszeichnen. Diese Produkte sind je nach den angewandten Carbonsäuren kristalline bis fett- oder wachsartige Körper, wobei sich insbesondere ein aus den Vorlauffettsäuren der Paraffinoxydation gewonnenes Produkt durch große Fettähnlichkeit auszeichnet.

Die Einwirkung von

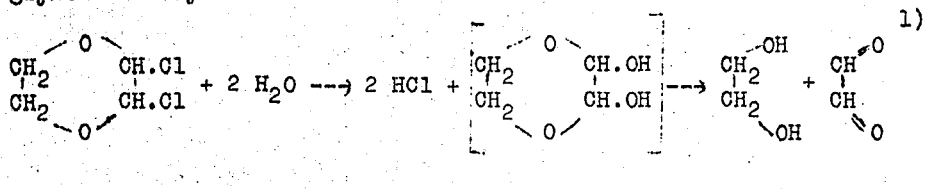
5) Ammoniak oder Aminen auf 2,3-Dichlordioxan führt unter Umständen zu explosionsartig verlaufenden Reaktionen, wobei wegen der pechartigen Endprodukte kein besonderer Wert darauf gelegt wurde, Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen.

Versuche, die Chloratome des 2,3-Dichlordioxans gegen

6) Jod bezw. -CN auszutauschen, führten zu keinem Erfolg.

A) Ersatz des Chlors im 2,3-Dichlordioxan gegen Hydroxylgruppen unter der Einwirkung von Wasser.

Behandelt man 2,3-Dichlordioxan, das gegen kaltes Wasser beständig ist, bei Temperaturen oberhalb 70° mit Wasser, so bildet sich intermediär das 2,3 Dioxydioxan, das alsbald weiter in Äthylenglykol und Glyoxal zerfällt.



1)

Da monomeres Glyoxal in Wasser sofort polymerisiert, erscheint es vorteilhaft, das Glyoxal im gleichen Reaktionsverlauf, in dem es gebildet wird, wiederum weiter umzusetzen, derart, daß man die Zersetzung des Dichlordioxans in Gegenwart desjenigen Körpers vornimmt, der mit dem Glyoxal zur Reaktion gebracht werden soll:

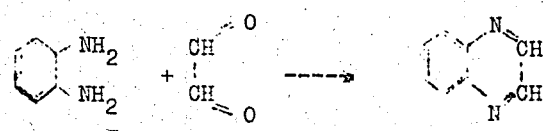
1) Darstellung von Acetylendiharnstoff.

Man läßt ein Mol 2,3 Dichlordioxan in eine siedende Lösung aus 2 bis 2,5 Mol Harnstoff und etwa der 10-12fachen Gewichtsmenge Wasser in dem Maße einfließen, wie Zersetzung des 2,3 Dichlordioxans fortschreitet. Alsbald scheidet sich der Acetylendiharnstoff ab und kann nach dem Erkalten der Lösung abfiltriert werden.

2) Darstellung der Glyoxaldibisulfit-Verbindung.

In eine kochende Lösung von Natriumbisulfit werden unter Rühren 2,3 Dichlordioxan und eine Lösung von Natriumsulfit in einem solchen Mengenverhältnis eingetragen, daß es nur zu einer geringfügigen Entwicklung von Schwefeldioxyd kommt. Nach dem Erkalten kann die reine Glyoxaldibisulfit-Verbindung abfiltriert werden. Die Wassermenge wird hierbei vorteilhaft so gewählt, daß das bei der Reaktion gebildete Natriumchlorid eben in Lösung bleibt.

3) Darstellung von Chinoxalin.



Tropft man in eine wäßrige Lösung von o-Phenylen~~dioxamin~~diamin in der Siedehitze 2,3 Dichlordioxan, so tritt eine überaus heftige Reaktion ein. Beim Alkalischmachen der Lösung scheidet sich ein dunkles Harz ab. Durch Ausäthern und Destillation des Rückstandes nach dem Verdampfen des Äthers wird das Chinoxalin in schmelzpunktsreiner Form gewonnen. Wesentlich bessere Ausbeuten erreicht man, wenn man dem o-Phenylendiamin eine solche Menge Natriumbisulfit vor dem Hinzufügen des Dichlordioxans zugibt, daß eben die bei der Umsetzung freiwerdende Salzsäure abgebunden wird.

4) Glyoxal-Phenolharze.

Läßt man in eine wäßrige Phenollösung unter Rühren in der Hitze 2,3 Dichlordioxan einfließen, so erhält man im allgemeinen infolge der großen, freiwerdenden Salzsäuremengen dunkel gefärbte, spröde Harze. Es ist daher notwendig, die freiwerdende Salzsäure derart abzufangen, daß man der Phenollösung entsprechende Mengen von Neutralsalzen schwacher Säuren (z.B. $NaHSO_3$) zufügt. Die so erhaltenen Phenolharze sind gelb bis rot und unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nur wenig von den aus Phenol und Formaldehyd erhältlichen Novolacken, so daß der Ersatz des im Vergleich zu Formaldehyd teuren Glyoxals keinen Vorteil zu bieten scheint.

5) Glyoxal - Anilinharze.

Da eine Zersetzung von 2,3 Dichlordioxan in Gegenwart von Anilin bezw. Anilinchlorhydrat unter Umständen explosionsartig verläuft, wodurch eine Beherrschung der Reaktion unmöglich ist, muß in diesem Falle zuerst die wäßrige Glyoxallösung hergestellt werden. Diese fügt man dann am besten zu einer Lösung von Anilinchlorhydrat. Nach kurzem Erwärmen kann durch Alkalischmachen der Lösung ein weißes bis gelbes, in Säuren lösliches, thermoplastisches Harz gefällt werden. Eine Prüfung der erhaltenen Harze konnte aus Zeitmangel bis jetzt nicht durchgeführt werden.

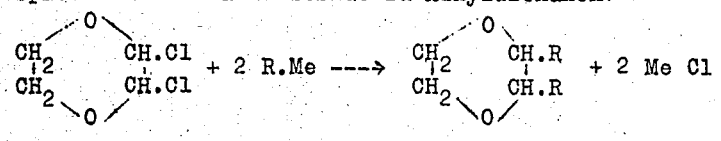
6) Glyoxal - Acetale.

Läßt man in eine Lösung von Polyvinylacetat in Dioxan bei 100° unter Rühren ein homogenes Gemisch von Dioxan, 2,3 Dichlordioxan und Wasser einfließen, wobei die Wassermenge so gewählt wird, daß 1 Mol Dichlordioxan 4 Mol Wasser entsprechen, so erhält man nach mehrstündigem Kochen und Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser ein weitgehend elastisches Produkt von gelber bis hellbrauner Farbe, das praktisch in Treibstoffen unlöslich ist. Es bereitet allerdings Schwierigkeiten, diese Körper vollkommen salzsäurefrei zu waschen.

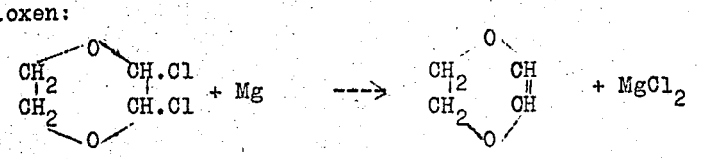
Zusammenfassend kann gesagt werden, daß 2,3 Dichlordioxan überall dort eine vorzügliche Glyoxalquelle ist, wo die Reaktion in Anwesenheit von Wasser abläuft. Soweit hierbei die freiwerdende Salzsäure störend wirkt, kann diese leicht in geeigneter Weise abgefangen werden. Wenn dies aus bestimmten Gründen nicht möglich ist, so steht im 2,3-Dioxy- 1,4-dioxandiacetat ein Körper zur Verfügung, der bei der Verseifung lediglich monomeres Glyoxal, Äthylenglykol und Essigsäure liefert. (Siehe Abschnitt 4).

B) Austausch des Chlors gegen organische Reste.

1) Die Einwirkung von metallorganischen Verbindungen, insbesondere von Zink- und Cadmiumalkylen führt unter Bildung der entsprechenden Metallchloride zu Alkyldioxanen:

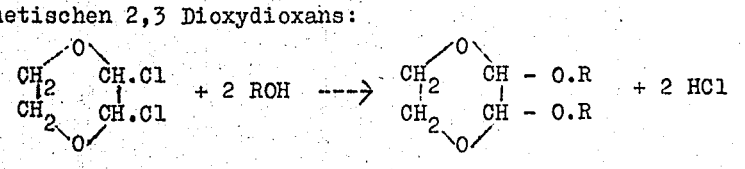


Dagegen bewirken Grignard-Verbindungen bezw. metallisches Magnesium lediglich eine Chlorabspaltung unter Bildung von Dioxen:



Das Dioxen kann insbesondere unter der Einwirkung von Metallhalogeniden zu braun gefärbten, unlöslichen Harzen polymerisiert werden.

2) Von wesentlich größerer Bedeutung sind die Umsetzungsprodukte, die aus 2,3 Dichlordioxan und Alkoholen bezw. Phenolen erhalten werden können. Es entstehen hierbei Äther des hypothetischen 2,3 Dioxydioxans:



Zur Darstellung dieser Verbindungen verfährt man am besten derart, daß man 2,3 Dichlordioxan mit mehr als der berechneten Menge von dem betreffenden Alkohol am Rückfluß erhitzt, wobei man ein indifferenztes Lösungsmittel (Benzol, Toluol) in einer solchen Menge zufügt, daß der Siedepunkt des Gemisches bei etwa 120 - 130° liegt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wird das Reaktionsgemisch mittels fraktionierter Destilla-

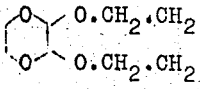
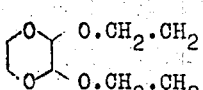
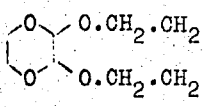
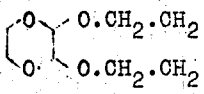
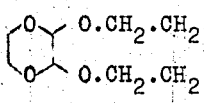
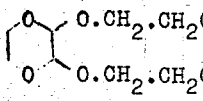
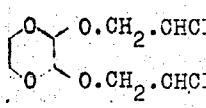
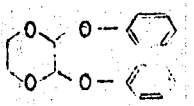
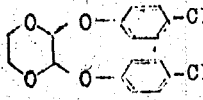
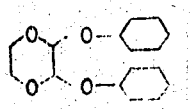
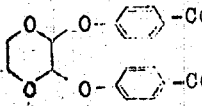
tion unter vermindertem Druck in die Komponenten zerlegt.

Diese Äther des 2,3 Dioxydioxans sind je nach dem verwendeten Alkohol Flüssigkeiten oder kristalline Körper, die abgesehen von den Phenoläthern mit allen in Frage kommenden Lösungsmitteln vollkommen mischbar sind. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit der Länge des Alkoholrestes ab. Soweit diese Körper Flüssigkeiten sind, kennzeichnet sie alle eine auffallend hohe Viskosität, die ihnen ein glyzerinartiges Aussehen verleiht.

Wegen ihrer günstigen Lösungseigenschaften, ihrer großen Stabilität und ihres hohen Siedepunktes werden die Äther des 2,3 Dioxydioxans mit aliphatischen und hydroaromatischen Alkoholen in A.P. 2 069 962 (Kodak) als Weichmacher insbesondere für Zelluloseacetat vorgeschlagen.

Eine Nachprüfung dieser Arbeiten zeigt, daß die Verträglichkeit dieser Dioxydioxanäther gerade mit Acetylzellulose im allgemeinen gering ist. In den günstigsten Fällen können etwa 12% bezogen auf das feste Zelluloseacetat beigemischt werden; bei größeren Mengen erfolgt ein Ausscheiden des Weichmachers.

Werden hingegen anstelle der im A.P. 2 069 962 genannten Alkohole solche Alkohole verwendet, die noch "aktive Gruppen", wie z.B. Äther, Ester oder Ketogruppen bezw. Halogenatome besitzen, so wird im allgemeinen die Verträglichkeit gegenüber den meisten Kunststoffen und insbesondere gegenüber Acetylzellulose um ein Vielfaches gesteigert, wie die nachfolgende Zusammenfassung zeigt:

$C_{12}H_{24}O_4$ p_4 140-145°		Verträglichkeitsgrenze bez. auf Acetylzellulose bis 7%
$C_{12}H_{24}O_6$ p_9 164-170°		" " " 100%
$C_{12}H_{20}O_8$ p_1 ~ 200°		" " " > 100%
$C_{12}H_{22}O_4Cl_2$ p_8 ~ 210°		" " " 100%
$C_{16}H_{32}O_4$ p_1 162-164°		" " 22%
$C_8H_{14}O_4Cl_2$ p_9 188-190°		" " " > 100%
$C_{10}H_{16}O_4Cl_4$ p_8 230-235°		" " " > 100%
$C_{16}H_{16}O_4$ p 120°		" " " 10%
$C_{16}H_{14}O_4Cl_2$ p 134°		" " " 12%
$C_{16}H_{28}O_4$ p 60-62°		" " " 12%
$C_{20}H_{20}O_6$		" " " > 100%

Wie weiter aus der Zusammenstellung zu ersehen ist, bedingt andererseits eine Verlängerung der aliphatischen Seitenkette wiederum eine Verminderung der Verträglichkeit des Weichmachers mit Acetylzellulose.

Ähnliche günstige Eigenschaften zeigen diese Körper, deren Verwendung als Weichmacher unter O.Z.12 150(I 67040 IVc/39b) von uns zum Patent~~e~~ angemeldet wurde, gegenüber anderen Kunststoffen, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Nitrozellulose, Phenolharzen u. dgl. mehr. Sie haben auf Grund unserer Anmeldung schon Interessenten gefunden.

3) Verwendet man anstelle der einwertigen Alkohole mehrwertige Alkohole, wie z.B. Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Hexantriol u. dgl., so erhält man in ganz analoger Reaktionsfolge hochmolekulare Äther des 2,3 Dioxydioxans.

Die Herstellung dieser Körper wurde von Herrn Dr.Marecceck bearbeitet.

Um möglichst wenig gefärbte Harze zu erhalten, ist es notwendig, möglichst wasserfrei zu arbeiten, d.h. man muß die Reaktionsbedingungen so wählen, daß alle Nebenreaktionen unterdrückt werden, die zu einer Wasserbildung führen. Dementsprechend sind auch mehrwertige primäre Alkohole (Trimethyloläthan oder -propan) am geeignetsten. Die Umsetzung der Alkohole mit 2,3 Dichlordioxan erfolgt ebenfalls am günstigsten in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels, wobei das Gemisch so eingestellt wird, daß der Siedepunkt etwa um 100° liegt. Um die Heftigkeit der Reaktion zu mildern, ist es vielfach von Vorteil, das Dichlordioxan in kleinen Mengen zuzugeben. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung bleibt nach Abdampfen des Lösungsmittels das Harz zurück.

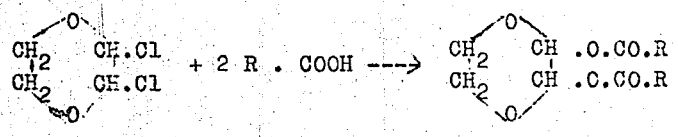
Die so erhaltenen Harze sind je nach dem verwendeten Alkohol und den Reaktionsbedingungen schwach gelb bis tief braun gefärbt. Phenole, wie z.B. p-Diphenoxymethan bezw. -äthan liefern im allgemeinen schwarze, pechartige Produkte. Die Harze zeichnen sich durch große chemische Widerstandsfähigkeit, gute Löslichkeitseigenschaften und Lichtechtheit aus. So übertrifft insbesondere ein aus Trimethylolpropan und 2,3 Dichlordioxan her-

stellbares Kunstharz in dieser Richtung gemäß der Prüfung der Color. Abt. Kunstharz AW 2 und dürfte von Interesse sein.

Durch die Wahl des Alkohols und durch das Mengenverhältnis der Reaktionspartner, sowie dadurch, daß etwa noch freie Hydroxylgruppen des Harzes weiteren chemischen Umsetzungen zugeführt werden, ist es möglich, die Eigenschaften der Harze innerhalb weiter Grenzen zu verändern. In vielen Fällen gelingt es, dunkel gefärbte Harze durch Behandlung mit geringen Mengen Wasserstoffsuperoxyd weitgehend aufzuhellen.

Die Harze dieser Art wurden von uns unter O.Z. 11 737 (I 65 462 IVc/12o) zum Patent angemeldet.

4) Erhitzt man 2,3 Dichlordioxan mit Carbonsäuren, so tritt eine lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung auf, und man erhält Ester des hypothetischen 2,3-Dioxydioxans:



Auch bei dieser Umsetzung hat man wiederum dafür Sorge zu tragen, daß das Reaktionsgemisch vollkommen wasserfrei ist und auch durch Nebenreaktionen kein solches entstehen kann. Aus diesem Grunde ist es auch notwendig, die bei der Reaktion entstehende Salzsäure möglichst schnell aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, was etwa durch Anwendung von Unterdruck gelingt. Vor allem, wenn Carbonsäuren mit höherer Kohlenstoffzahl verestert werden sollen, läuft die Reaktion vielfach nur sehr langsam ab. In diesem Fall wirken oberflächenaktive Körper, wie Silicagel, außerordentlich beschleunigend. In Fällen, wo die Chlorwasserstoffentwicklung an sich störend wirkt, können auch die wasserfreien Alkalisalze der Carbonsäuren in Reaktion gebracht werden. Als Lösungsmittel eignen sich besonders die wasserfreien Carbonsäuren, ihre Anhydride bezw. Gemische beider.

Die so erhaltenen Ester sind im allgemeinen feste, je nach der angewandten Säure kristallisierte bis fettartige Körper. Diese Körper sind durchaus stabil, und vor allem die Derivate

der höheren Carbonsäuren zeigen eine bemerkenswerte Widerstandsfähigkeit gegen saure verseifende Agentien. Zwei Produkte dieser Art sind von Interesse:

2,3 Dioxydioxan-diacetat:

2 Mol wasserfreies Natriumacetat und 1 Mol Dichlordioxan werden in Essigsäureanhydrid auf 160 - 180° erhitzt, mit einem Lösungsmittel (z.B. Essigester) wird hierauf das Reaktionsgemisch verdünnt, das gebildete Natriumchlorid abfiltriert und das 2,3 Dioxydioxan-diacetat nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des Essigsäureanhydrids im Vakuum überdestilliert. Nach dem Umlösen aus Wasser oder Äther zeigt es einen Schmelzpunkt von 103°.

Beim Verkochen mit Wasser, insbesondere bei höheren Temperaturen tritt Verseifung unter Bildung von Glyoxal, Äthylenglykol und Essigsäure ein. Es steht also in diesem Körper eine Glyoxalquelle zur Verfügung, die gegenüber dem 2,3 Dichlordioxan als Glyoxalspender die nebenher laufende Bildung der aggressiven Salzsäure vermeidet (vgl. Abschnitt 1).

"Lederfett 48":

Dieses Produkt ist der Ester des 2,3 Dioxydioxans und den Vorlauffettsäuren C_7-C_9 der Paraffinoxydation. Die Fettsäuren werden unter Vakuum und Rühren auf etwa 80° erwärmt, hierauf läßt man eine solche Menge 50%ige Natronlauge zufließen, daß etwa die Hälfte der angewandten Fettsäure neutralisiert wird. Gleichzeitig steigert man die Temperatur allmählich auf 130 - 140°. Wenn kein Wasser mehr abdestilliert, wird auf 125 - 130° gekühlt und 10% mehr 2,3 Dichlordioxan als der Laugenmenge entspricht allmählich zugefügt. Nach 2 Stunden wird bei 100° mit Wasser gründlich ausgewaschen und hierauf werden die überschüssigen Fettsäuren mit Wasserdampf im Vakuum abgeblasen. Das zurückbleibende, kaum noch riechende, gelbe Fett kann anschließend noch mit 5% 30%igem Wasserstoffperoxyd gebleicht werden. Es ist ohne weiteres auch möglich, die Produkte mit verd. Chromschwefelsäure zu bleichen; mitunter tritt jedoch eine nicht mehr entfernbare Blaustichigkeit des Endproduktes auf. Dieses so erhaltene Lederfett hat einen Schmelzpunkt von etwa 48° und entspricht abgesehen von seiner etwas geringeren Wasserfestigkeit in seinen Eigenschaften denjenigen der natürlichen Fette, so etwa dem Rindertalg.

Diese Umsetzungsprodukte von 2,3 Dichlordioxan wurden von uns unter O.Z. 11 830 (I 65 816 IVd/12o) zum Patent angemeldet.

Es wurde weiter versucht, 2,3 Dichlordioxan mit Ammoniak oder Aminen zur Reaktion zu bringen. Trotz vielfältiger Veränderung der Reaktionsbedingungen wurde entweder überhaupt keine Umsetzung erreicht, oder aber die Reaktion lief explosionsartig ab, wobei schwarze, koksartige Harze zurückblieben.

6) In gleicher Weise gelang es auch nicht, die Chloratome im 2,3 Dichlordioxan mittels Kaliumcyanid oder Kaliumjodid auszutauschen.

Behandelt man 2,3 Dichlordioxan mit einer heißen Lösung von Natriumjodid in wasserfreiem Aceton, so färbt sich die Lösung dunkelbraun, und beim Erkalten scheiden sich sehr zersetzlich, dunkelgrüne Kristallnadeln ab. Diese lösen sich außerordentlich leicht unter Jodabscheidung in Wasser. Allem Anschein nach bildet sich bei der Umsetzung das sehr instabile 2,3 Dijoddioxan, das unter dem Einfluß von Wasser in Jod und Dioxen zerfällt. Bei den Arbeiten ist überhaupt die Beobachtung zu machen, daß den Chloratomen im 2,3 Dichlordioxan oxydierende Eigenschaften zukommen.

Zusammenfassung:

Im 2,3 Dichlordioxan steht einerseits eine verhältnismäßig billige und vielseitig anwendbare Glyoxalquelle zur Verfügung. Andererseits bieten die Derivate des Dichlordioxans, vor allem die Äther des hypothetischen 2,3 Dioxydioxans, mit primären einwertigen Alkoholen als Weichmacher für Kunststoffe, sowie die aus mehrwertigen Alkoholen und Dichlordioxan erhältlichen Ätherharze Interesse. Die mit 2,3 Dichlordioxan und Carbonsäuren erhaltenen kristallinen bis fettartigen Ester werden auf ihre Verwendungsfähigkeit noch geprüft.

Die vorliegenden Arbeiten wurden in der Zeit vom April 1939 bis Mai 1940 in der Gruppe Dr.H.Scheuermann durchgeführt.