

## Über die Verwendung der Tierfette

Von Dr. W. C. Ault und Dr. G. Maerker

Aus dem Eastern Regional Research Laboratory, Philadelphia 18/Pennsylvania

Die vor ca. 20 Jahren mit dem Ziel begonnenen Forschungsarbeiten des Eastern Regional Research Laboratory, Philadelphia, genußuntaugliche Tierfette durch chemische Behandlung in technische „Oleochemikalien“ zu verwandeln und ihnen damit einen größeren Absatzmarkt zu verschaffen, haben zu beträchtlichen Erfolgen geführt. Die geradkettigen unverzweigten Fettsäuren lassen sich in zahlreiche Derivate überführen, die für die Herstellung von Kunststoffen, wahrscheinlich auch von Schmiermitteln, von Wert sind.

### Emploi des graisses animales

Commencés il y a environ 20 ans, les travaux de l'Eastern Regional Research Laboratory, Philadelphia, dont le but était de transformer par traitement chimique les graisses animales non comestibles en „produits oléochimiques“ techniques et de leur

Die wirtschaftliche Depression des Jahres 1930 führte 1938 zu einem Kongreßbeschlus, der ein Forschungsprogramm zwecks Verwertung landwirtschaftlicher Produkte zum Gegenstand hatte. Das Ziel dieses Forschungsprogramms war und ist noch heute die Entwicklung von neuen oder verbesserten Nahrungs- und Futtermitteln sowie die industrielle Anwendung derselben. Zur Verwirklichung dieses Programms wurden vier Laboratorien für je 200 Wissenschaftler und ihre Hilfskräfte in verschiedenen Teilen des Landes gegründet und die Forschungen im Sommer 1940 begonnen. Die meisten Untersuchungsbereiche wurden den Laboratorien nach Landesgebieten zugeteilt, so daß die Forschung auf dem Gebiet der Tierfette dem östlichen Laboratorium, dem *Eastern Regional Research Laboratory*\*, das in einem Vorort von Philadelphia liegt, zugewiesen wurde.

Der jährliche Verbrauch von Nahrungsfetten und -ölen je Kopf ist in den Vereinigten Staaten seit vielen Jahren bemerkenswert beständig, während ihre Produktion in derselben Zeit stark zugenommen hat. Die daraus ersichtliche Tatsache, daß der Zuwachs der Bevölkerung den Verbrauch für Ernährungszwecke nur wenig erhöht hat, beweist, daß der vergrößerte inländische Absatz für Fette und Öle fast ausschließlich auf dem industriellen Gebiet zu suchen ist. Daher war es wünschenswert, das Forschungsprogramm hauptsächlich in Richtung von Verwendungsarten zu verlagern, die außerhalb des Ernährungssektors liegen. Die industrielle Verwertung ist auch deshalb erforderlich, weil in den Vereinigten Staaten an tierische Nahrungsfette so hohe Anforderungen gestellt werden, daß etwa die Hälfte der Erzeugung als ungenießbar klassifiziert wird. Hierzu ist zu bemerken, daß in den Vereinigten Staaten das Wort „ungenießbar“ in Anwendung auf Fette nicht bedeutet, daß diese giftig sind oder nicht aus Glyceriden bestehen; vielmehr ist „ungenießbar“ im Wesentlichen die lebensmittelrechtliche Bezeichnung von Fetten, die unter weniger ästhetischen Umständen erzeugt worden sind als sie für die Herstellung tierischer Nahrungsfette verlangt werden.

Der Umfang des vorgenannten Problems ist aus den Produktions- und Verbrauchswerten der Tab. 1 zu erkennen. Während die Herstellung der nicht genußtaug-

procurer ainsi un débouché élargi, ont conduit à des succès considérables. Les acides gras à chaîne non ramifiée peuvent être transformés en de nombreux dérivés qui sont utiles pour la fabrication des matières plastiques et vraisemblablement, des lubrifiants.

### About the Use of Animal Fats

The research works started about 20 years ago by the Eastern Regional Research Laboratory, Philadelphia, with the aim of modifying the non edible animal fats into technical „Oleochemicals“ by chemical treatment and with that to secure a sales market have been led to considerable successes. The even numbered straight chain fatty acids can be converted into numerous derivatives which are valuable for the manufacture of synthetics, probably also of lubricants.

lichen Fette in den USA in den letzten zehn Jahren ungefähr um 50% zugenommen hat, so daß sie jetzt ungefähr 3.5 Billionen Amerik. Pfund ( $1.6 \times 10^9$  kg) beträgt, hat das hauptsächlich Absatzgebiet, nämlich die Seifenfabrikation, ungefähr um denselben Prozentsatz abgenommen. Die Verbrauchslage wird weiter durch die Entwicklung von Verfahren für die Produktion von Tallöl und Tallölsäuren, die für viele industrielle Zwecke geeignet sind, kompliziert.

Schon vor zwanzig Jahren war man bestrebt, genußuntaugliche Tierfette sowie auch ihre leicht zugänglichen Fraktionen für die damals in Betracht kommenden industriellen Anwendungen möglichst restlos zu verwerten und ihre besonderen Eigenschaften soweit wie möglich auszunützen. Der sich ständig erhöhende Anfall machte es notwendig, diese Fette — außer für Futterzwecke —

Tabelle 1

Erzeugung, Export und Verbrauch von genußuntauglichen Tierfetten in den USA\*

| Jahr                        | Erzeugung | Export | Verbrauch** |        |        |        |
|-----------------------------|-----------|--------|-------------|--------|--------|--------|
|                             |           |        | Seife       | Futter | säuren | Andere |
| 1935—1938<br>(Durchschnitt) | 888       | 86     | 787         | —      | ***    | 161    |
| 1947                        | 1980      | 74     | 1510        | —      | 184    | 148    |
| 1948                        | 2101      | 373    | 1381        | —      | 173    | 144    |
| 1949                        | 2150      | 497    | 1335        | —      | 202    | 197    |
| 1950                        | 2343      | 509    | 1280        | —      | 250    | 245    |
| 1951                        | 2268      | 720    | 1103        | —      | 199    | 248    |
| 1952                        | 2616      | 1070   | 1008        | —      | 237    | 276    |
| 1953                        | 2661      | 1186   | 967         | 71     | 245    | 283    |
| 1954                        | 2875      | 1265   | 861         | 174    | 267    | 306    |
| 1955                        | 3215      | 1494   | 840         | 263    | 290    | 267    |
| 1956                        | 3147      | 1431   | 788         | 383    | 284    | 319    |
| 1957                        | 2900      | 1107   | 744         | 542    | 249    | 264    |
| 1958                        | 3198      | 1311   | 732         | 476    | 352    | 233    |
| 1959                        | 3523      | 1718   | 727         | 439    | 390    | 233    |
| 1960                        | 3600      | 1800   | ***         | ***    | ***    | ***    |

\* Einschließlich Talg und Schweinefett; s. *U. S. Department of Agriculture, The Fat and Oil Situation*, Nr. 206, Januar 1961, S. 22; Angabe der Werte in Mill. Amerik. Pfund.

\*\* Erzeugung und Verbrauch stimmen infolge der Schwankungen der von Jahr zu Jahr übertragenen Mengen nicht überein.

\*\*\* Vergleichbare Werte sind nicht zugänglich.

\* *Eastern Utilization Research and Development Division, Agricultural Research Service, U. S. Department of Agriculture.*

durch chemische Veränderungen neuen Anwendungszwecken zuzuführen. Ein ähnliches Problem wurde von der petrochemischen Industrie in Angriff genommen.

Die chemische Veränderung von tierischen Fetten zu „Oleo-Chemikalien“ schien ein aussichtsreicher Weg zu einer umfassenden Verwertung zu sein. Aber die alleinige Synthese neuer Verbindungen versprach nicht viel; es war vielmehr unbedingt notwendig, für die so gewonnenen Stoffe neue Anwendungsgebiete zu finden. Glücklicherweise bietet die lange und gerade Kettenstruktur der Fettsäuren oft Vorteile — und nur selten Nachteile — auf vielen Gebieten, wie der Kunstharze, Elastomeren, Weichmacher, der synthetischen Fasern, der grenzflächenaktiven Stoffe, der Schmierstoffe und der Wachse.

Nachstehend wird eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten unseres Laboratoriums über die Gewinnung technischer Produkte aus Tierfetten gebracht. Aus Gründen der Raumersparnis wurde von einer ausführlichen Besprechung einzelner Produkte abgesehen, so daß auf das einschlägige Schrifttum verwiesen werden muß.

### Chemische Derivate

Die Erfahrung hat gezeigt, daß es vorteilhaft ist, Fettsäuren, die chemisch weiter verarbeitet werden sollen, dem Handel so rein wie möglich zu übergeben. Durch technische Fortschritte in der Anwendung der fraktionierten Destillation und Kristallisation aus Lösungsmitteln ist es schon seit längerer Zeit möglich, ziemlich reine gesättigte Fettsäuren herzustellen und auf den Markt zu bringen. Das erste Verfahren, das zur großtechnischen Herstellung gereinigter Monoenfettsäuren vorgeschlagen wurde, stammt aus unserem Laboratorium<sup>1,2</sup>. Die Polyensäuren des Talges oder Schweinefettes wurden der selektiven Hydrierung unterworfen und die gesättigten Säuren dann durch Kristallisation oder Pressung abgetrennt. Die so gewonnen ungesättigten und weitgehend reinen Säuren enthalten fast ausschließlich nur eine Doppelbindung. Auch neuere Verfahren erzielen einen verbesserten Reinheitsgrad der Monoenfettsäuren, die nicht mehr als 3 bis 5% Polyenfettsäuren und die gleichen Mengen an gesättigten Fettsäuren enthalten.

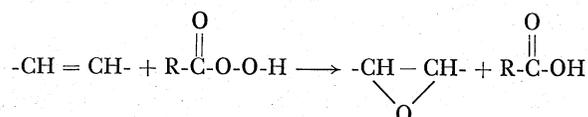
Diese Monoenfettsäuren sind brauchbare Ausgangsmaterialien für die Herstellung von chemischen Derivaten.

Man kann die chemischen Veränderungen, die auf Fettsäuren angewendet werden, in zwei große Gruppen einteilen: a) Reaktionen an einer oder mehreren Stellen der Alkylkette und b) Reaktionen an der Carboxyl-Gruppe. Derivate der Fettsäuren, die Veränderungen in der Kette haben, können durch Additionen an Doppelbindungen oder durch Austausch des Wasserstoffs gegen verschiedene Reagenzien gewonnen werden. Reaktionen an Doppelbindungen werden gewöhnlich als Additionen klassifiziert, obwohl in manchen Fällen, wie z. B. bei Oxydationen, der Reaktionsverlauf ziemlich kompliziert sein kann.

### A. Additionsprodukte

#### 1. Addition von Sauerstoff — Epoxy-Verbindungen und deren Polymere

Bei der Untersuchung von technisch verwertbaren Derivaten führte bisher die Oxydation der ungesättigten Fettsäuren durch verschiedene Mittel zu den vielleicht wichtigsten Ergebnissen. Die Oxydation mit Luft oder Sauerstoff wurde eingehend studiert. Diese Untersuchungen trugen zwar zu dem Verständnis des Verlaufs der Reaktionen bei, doch zeigten sie, daß diese Synthesen keinen praktischen Wert haben, da die Mischung der Produkte zu kompliziert ist. Unter den mit Hilfe von Oxydationsmitteln erhaltenen Stoffen erwiesen sich die Epoxy-Verbindungen als von technisch größtem Wert. Bekanntlich spielt sich bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd oder einer Persäure folgende Reaktion ab<sup>\*</sup>



Diese Reaktion wurde von dem russischen Chemiker *Prileschajew* entdeckt, der bewies, daß die Perbenzoesäure ein wirksames Epoxydierungsmittel ist. Die Anwendung dieser Reaktion auf Fette, Öle und Fettderivate wurde in unserem Laboratorium durch *D. Swern* und Mitarbb. eingehend bearbeitet<sup>3,4</sup>. Sie untersuchten nicht nur die Epoxydierung von Naturfetten, sondern auch von mannigfaltigen Fettderivaten unter Verwendung von Peressigsäure, die in Lösung durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Essigsäure hergestellt wurde.

Die Einführung der Epoxy-Gruppe in die Alkylketten der Fettsäureester verbessert die Verträglichkeit der letzteren mit Polyvinylchlorid und anderen Harzen bedeutend. Überdies übt die Epoxy-Gruppe einen stabilisierenden Einfluß auf andere chlorhaltige Polymere aus. Aufgrund dieser sehr erwünschten Eigenschaften wurden epoxydierte Fettsäureester als stabilisierende Weichmacher für chlorhaltige Polymere und Copolymere technisch benutzt. Auch über andere Anwendungen wurde berichtet.

Auch zahlreiche Epoxy-Ester, die einfacher sind als Triglyceride, z. B. viele Ester der einwertigen Alkohole, wurden von uns beschrieben. Im allgemeinen weisen sie eine vorzügliche Verträglichkeit mit Polyvinylchlorid auf und verleihen gleichzeitig dem Polymeren verbesserte Tieftemperatur-Eigenschaften. In manchen Fällen werden diese Verbesserungen allerdings mit einem Verlust der Flüchtigkeitseigenschaften erkauft<sup>5</sup>.

Weitere Forschungen zeigten, daß epoxydierte Tierfette oder epoxydierte gereinigte Fettglyceride durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Katalysatoren in Harze umgewandelt werden konnten<sup>6</sup>. Über bestimmte physikalische Eigenschaften dieser Harze wurde berichtet. Eine umfassende Untersuchung zeigte die Anwendbarkeit epoxydierter, natürlicher Glyceride

\* Über Epoxyde auf dem Fettgebiet s. *H. P. Kaufmann, G. Hauschild u. R. Schickel*, Fette · Seifen · Anstrichmittel **63**, 239 [1961].

<sup>3</sup> *T. W. Findley, D. Swern u. J. T. Scanlan*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 412 [1945].

<sup>4</sup> *D. Swern u. T. W. Findley*, AP. 2 569 502 vom 2. Okt. 1951.

<sup>5</sup> *L. P. Witnauer, H. B. Knight, W. E. Palm, R. E. Kooß, W. C. Ault u. D. Swern*, Ind. Engng. Chem. **47**, 2304 [1955].

<sup>6</sup> *L. L. Gelb, W. C. Ault, W. E. Palm, L. P. Witnauer u. W. S. Port*, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **36**, 283 [1959].

<sup>1</sup> *D. Swern, J. T. Scanlan u. E. T. Roe*, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **23**, 128 [1946].

<sup>2</sup> *D. Swern u. W. C. Ault*, AP. 2 457 611 vom 28. Dez. 1948.

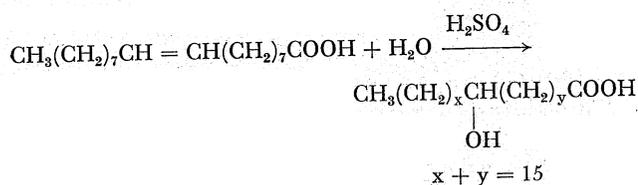
als reaktionsfähige Verdünnungsmittel für mit Hilfe handelsüblicher Diglycidyläther hergestellte Harze. Die Diglycidyläther wurden in verschiedenen Anteilen mit epoxydierten Glyceriden gemischt, worauf man das Gemisch mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Benzyl dimethylamin versetzte<sup>7</sup>. Diese Versuche zeigten, daß sich aussichtsreiche Modifizierungen der Diglycidyläther-Harze ergeben, wenn die letzteren bis zu 20% epoxydiertes Schweinefettöl oder epoxydiertes Soyaöl enthalten. Der Zusatz der Fettderivate verlängert die Gelierzeit, erniedrigt die Festigkeitsverlust-Temperatur und die Zugfestigkeit der modifizierten Harze.

Um die Untersuchung der aus Fetten hergestellten Epoxy-Harze wissenschaftlich zu untermauern, wurden die Äthylenglykol-, Glycerin-, Pentaerythrit- und Dipentaerythritester der Öl- und Linolsäure dargestellt und in die entsprechenden Epoxy-Verbindungen umgewandelt. Letztere setzte man mit Phthalsäureanhydrid um und verglich die Eigenschaften der erhaltenen Harze<sup>8</sup>. Die erlangten Werte wiesen interessante Abhängigkeiten zwischen den physikalischen Eigenschaften der Harze und dem chemischen Bau der Epoxy-Verbindungen auf.

Außer den erwähnten Copolymerisationen von Phthalsäureanhydrid und einiger von Fetten stammenden Epoxy-Verbindungen wurde die Homopolymerisation der isomeren 9,10-Epoxy-stearinsäure quantitativ studiert<sup>9</sup>. Bei der Polymerisation der beiden Isomeren bis zum Gelpunkt scheint es sich um eine Umsetzung der Epoxy- mit der Carboxyl-Gruppe zu handeln, so daß sich fadenförmige Polyester bilden.

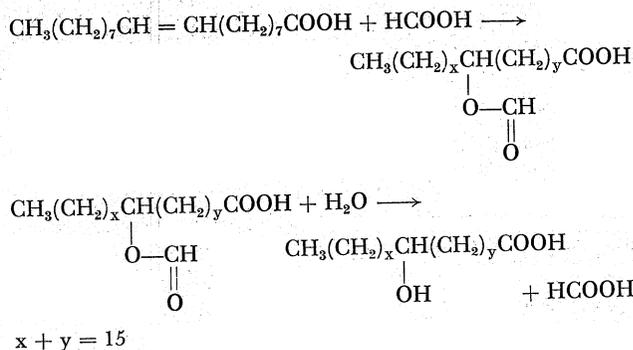
## 2. Anlagerung von Wasser-Monohydroxy-Derivaten

Mehrere Methoden zur Gewinnung der Monohydroxystearinsäuren aus Monoenfettsäuren wurden untersucht. Eine Mischung der isomeren Monohydroxystearinsäuren wird in guter Ausbeute erhalten, wenn man Ölsäure bei mäßiger Temperatur mit konz. Schwefelsäure behandelt und die als Zwischenstufe entstehenden Sulfat-Ester hydrolysiert<sup>10</sup>. Die Umsetzung ist ziemlich kompliziert. Außer den 9- und 10-Monohydroxysäuren werden wesentliche Mengen anderer Isomere gebildet:



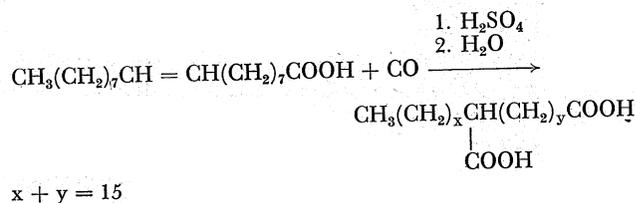
Über eine interessante Synthese der Monohydroxysäuren durch Umsetzung der Monoensäuren mit kochender Ameisensäure (90 bis 100%ig) und darauffolgender Hydrolyse des zwischenstufigen Esters wurde bereits 1953 berichtet<sup>11</sup>. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird wesentlich durch die Gegenwart von Lewis-Säurekataly-

satoren beschleunigt. Perchlorsäure und Bortrifluorid sind besonders wirkungsvoll. Die Ausbeute der Monohydroxystearinsäuren, hauptsächlich der 9- und 10-Isomeren, beträgt über 70% d. Th.



## 3. Anlagerung von Kohlenoxyd

Die Addition von Kohlenmonoxyd an langkettige, ungesättigte Verbindungen bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure an Ölsäure, Undecensäure, Oleylalkohol, Ricinolsäure-methylester und Linolsäure wurde untersucht<sup>12</sup>. Ölsäure und Undecensäure lieferten auf diese Weise die entsprechenden Dicarbonsäuren, Oleylalkohol eine Monohydroxy-monocarbonsäure. Die Anwendung der Synthese auf Ricinolsäure-methylester und auf Linolsäure gab als Hauptprodukt dieselbe Verbindung, die wahrscheinlich ein Lacton darstellt. Für Ölsäure kann man die Reaktion wie folgt formulieren:



Der große Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit, z. B. bei der Veresterung, zwischen der endständigen Carboxyl-Gruppe und der an ein sekundäres C-Atom gebundenen dürfte die Brauchbarkeit dieser interessanten Dicarbonsäuren beschränken.

## 4. Anlagerung von Nitrilen bzw. der Cyanwasserstoffsäure

Aufgrund der Veröffentlichungen von J. J. Ritter und Mitarb.<sup>13</sup> über die Reaktion der Nitrile mit ungesättigten Verbindungen in stark saurem Milieu wurde von uns die Addition von Acetonitril, Propionitril, Acrylnitril, Benzonitril, Malonitril, Succinonitril und Cyansäure an die Doppelbindung der Ölsäure in Schwefelsäure-Lösung untersucht<sup>14</sup>. In allen Fällen wurden gute Ausbeuten der entsprechenden Aminostearinsäure erhalten. Beste Resultate wurden in 95%iger Schwefel-

<sup>7</sup> L. L. Gelb, W. C. Ault, W. E. Palm, L. P. Witnauer u. W. S. Port, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 81 [1960].

<sup>8</sup> L. L. Gelb, W. C. Ault, W. E. Palm, L. P. Witnauer u. W. S. Port, Chem. Engng. Data **5**, 226 [1960].

<sup>9</sup> D. Swern, G. N. Billen u. C. R. Eddy, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1228 [1948].

<sup>10</sup> E. T. Roe, B. B. Schaeffer, J. A. Dixon u. W. C. Ault, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **24**, 45 [1947].

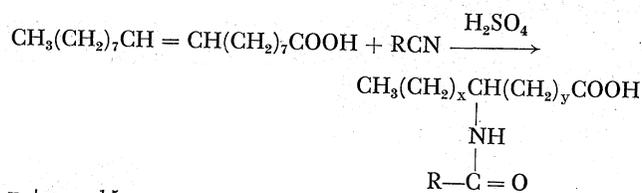
<sup>11</sup> H. B. Knight, R. E. Koos u. D. Swern, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6212 [1953]; J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 1 [1954].

<sup>12</sup> E. T. Roe u. D. Swern, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 661 [1960].

<sup>13</sup> J. J. Ritter u. P. P. Minieri, J. Amer. chem. Soc. **70**, 4045 [1948]; J. J. Ritter u. J. Kalish, ebenda **70**, 4048 [1948]; F. R. Benson u. J. J. Ritter, ebenda **71**, 4128 [1949]; L. W. Hartzel u. J. J. Ritter, ebenda **71**, 4130 [1949]; R. M. Lusskin u. J. J. Ritter, ebenda **72**, 5577 [1950]; H. Plaut u. J. J. Ritter, ebenda **73**, 4076 [1951].

<sup>14</sup> E. T. Roe u. D. Swern, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5479 [1953].

säure-Lösung erzielt, aber auch andere Katalysatoren, z. B. Bortrifluorid, können benutzt werden:



$$x + y = 15$$

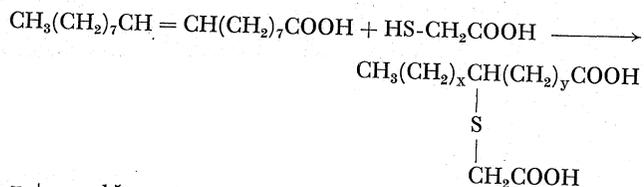
Die Aminostearinsäure wird durch Hydrolyse der Acetaminostearinsäure in 50% wäßriger Schwefelsäure mit bester Ausbeute gewonnen. Auf ähnliche Weise gelang die Addition von flüssiger HCN an Ölsäure mit guter Ausbeute zur Formamidostearinsäure<sup>15</sup>.

### 5. Anlagerung von Phenolen und Phenoläthern

Die Addition von Nitrilen an ungesättigte Verbindungen ließ erwarten, daß auch andere nukleophile Stoffe auf dieselbe Weise in stark saurem Milieu auf Ölsäure einwirken. In der Tat gelang es, nicht nur Phenol, sondern auch verschiedene substituierte Phenole und Phenoläther bei Gegenwart von Schwefelsäure an die Ölsäure anzulagern<sup>16</sup>. Vorläufige Versuche deuten an, daß dieselben Additionen auch in Methansulfonsäure verlaufen, und zwar mit besseren Ausbeuten als sie in Schwefelsäure möglich sind.

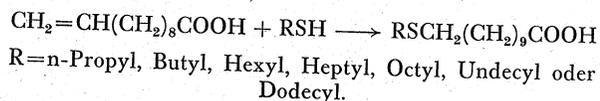
### 6. Anlagerung von Schwefel-Verbindungen

Die Anlagerung von Mercaptanen an Olefine ist eine gut bekannte Reaktion, die gewöhnlich einem radikalischen Mechanismus folgt. Die Addition der Mercaptoessigsäure an Ölsäure, Ölsäure-methylester, Ricinolsäure-methylester und Undecensäure wurde in unserem Laboratorium eingehend studiert. Die Additionsprodukte, mit Ausnahme der 11-(Carboxymethylthio)-undecensäure, sind mittelständig verzweigte, langkettige Moleküle. Zur Reinigung werden unverzweigte Ausgangsmaterialien als Harnstoff-Komplexe entfernt<sup>17</sup>.



$$x + y = 15$$

Der labileren endständigen Doppelbindung der Undecensäure können Mercaptane unter ähnlicher radikalischer Beeinflussung angelagert werden<sup>18</sup>:



### 7. Anlagerung von Phosphorigsäure-dialkylestern

Eine kürzlich entwickelte Methode machte es möglich, die Addition der Phosphorigsäure-dialkylester an unge-

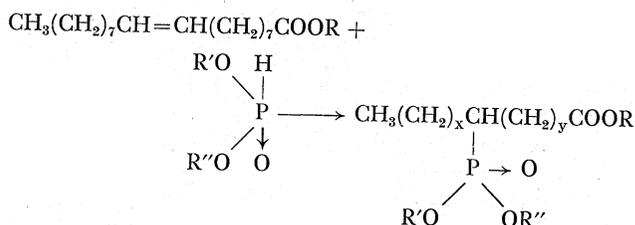
<sup>15</sup> E. T. Roe u. D. Swern, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5408 [1955].

<sup>16</sup> E. T. Roe, W. E. Parker u. D. Swern, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **36**, 656 [1959].

<sup>17</sup> N. H. Koenig u. D. Swern, J. Amer. chem. Soc. **79**, 362 [1957].

<sup>18</sup> N. H. Koenig u. D. Swern, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4235 [1957].

sättigte Verbindungen unter dem Einfluß radikalischer Katalysatoren durchzuführen<sup>19</sup>. Die [9(10)-Dialkylphosphono]-stearinsäure-alkylester, die auf diese Weise aus Ölsäureestern dargestellt wurden, haben im Gegensatz zu anderen langkettigen Phosphor-Verbindungen, auf die noch eingegangen werden soll, in Mischung mit Polyvinylchlorid nicht nur eine geringe Wanderungstendenz, sondern sie verleihen dem Polyvinylchlorid auch eine gute Biegsamkeit bei tiefer Temperatur (-40° bis -50° C).

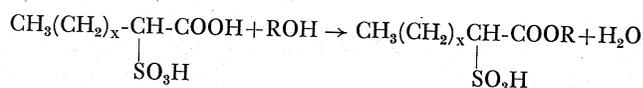


$$x + y = 15$$

## B. Austauschreaktionen

### 1. Darstellung von $\alpha$ -Sulfonsäureestern

Obwohl Ketten-Substitutionsprodukte der Fettsäuren meistens durch Additions-Reaktionen an ungesättigte Fettsäuren gewonnen werden, ist es in wenigen Fällen möglich, sie durch Substitutions-Reaktionen aus gesättigten Fettsäuren herzustellen, wie z. B. bei der Synthese der  $\alpha$ -Sulfonsäuren. In unserem Laboratorium wurden durch Einwirkung von flüssigem Schwefeltrioxyd auf in Tetrachloräthylen gelöste oder suspendierte langkettige Fettsäuren mit guten Ausbeuten Produkte gewonnen, die waschaktive Eigenschaften aufweisen<sup>20</sup>. Umfangreiche Versuche bewiesen, daß bei Anwendung von Schwefeltrioxyd nur  $\alpha$ -Sulfonsäuren gewonnen werden<sup>21</sup>. Diese lassen sich ohne Verwendung weiterer Katalysatoren leicht in die entsprechenden Monoester überführen, die schwer verseifbar sind<sup>22</sup>.



Die grenzflächenaktiven Eigenschaften der Salze der  $\alpha$ -Sulfonsäuren und ihrer Monoester wurden bereits beschrieben<sup>23</sup>. Die  $\alpha$ -Sulfopalmitate und  $\alpha$ -Sulfostearate sind vorzügliche waschaktive Stoffe, trotz ihrer verhältnismäßig geringen Löslichkeit in Wasser. Im Gegensatz dazu ähnelt das leicht lösliche Dinatriumsalz der  $\alpha$ -Sulfolaurinsäure einem einfachen Elektrolyt und zeigt kaum grenzflächenaktive Eigenschaften. Andere Derivate der langkettigen  $\alpha$ -Sulfonsäuren, wie z. B. die Amide und die Salze ihrer Ester mit Isäthionsäure, wurden hergestellt und näher untersucht<sup>24, 25</sup>. Um die verhältnismäßig geringe Löslichkeit einiger Salze der  $\alpha$ -Sulfonsäuren und

<sup>19</sup> R. Sasin, W. F. Olszewski, J. R. Russel u. D. Swern, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6275 [1959]; D. Swern, W. E. Palm, R. Sasin u. L. P. Witnauer, Chem. Engng. Data **5**, 484 [1960].

<sup>20</sup> A. J. Stirton, J. K. Weil, A. A. Stawitzke u. S. James, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **29**, 198 [1952].

<sup>21</sup> J. K. Weil, L. P. Witnauer u. A. J. Stirton, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2526 [1953].

<sup>22</sup> J. K. Weil, R. G. Bistline jr. u. A. J. Stirton, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4859 [1953].

<sup>23</sup> A. J. Stirton, J. K. Weil u. R. G. Bistline jr., J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 13 [1954].

<sup>24</sup> J. K. Weil, A. J. Stirton u. R. G. Bistline jr., J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 295 [1960].

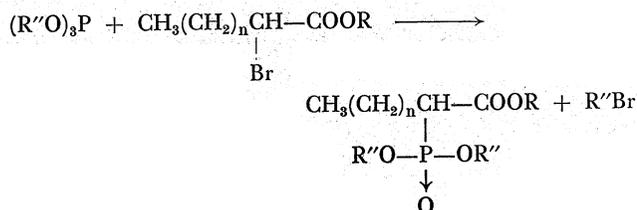
<sup>25</sup> J. K. Weil, R. G. Bistline jr. u. A. J. Stirton, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 370 [1955].

ihrer Ester zu verwerten, wurde versucht, sie in Syndet-Stückseifen zur Anwendung zu bringen. Am erfolgreichsten<sup>26</sup> waren diese Versuche, wenn dazu Mononatrium- oder Monoammonium-Salze — R-CH(SO<sub>3</sub>M)-COOH — benutzt wurden, in denen die restliche Carboxyl-Gruppe teilweise mit einem Amin neutralisiert worden war. Die praktische Anwendung der α-Sulfonsäuren oder ihrer Salze zur Herstellung von Detergentien in Stückform hängt wahrscheinlich auch davon ab, daß sie sich vorteilhaft mit Seifen kombinieren lassen. Kürzlich wurde gezeigt<sup>27</sup>, daß die direkte Sulfonierung höherer Fettsäuren mit Schwefeltrioxyd oder mit Chlorsulfonsäure in manchen Fällen auch ohne Anwendung von Lösungsmitteln möglich ist. In solchen Fällen muß das Reaktionsprodukt als Natriumsalz isoliert werden. Die Sulfonierung ohne Lösungsmittel gelingt besonders gut, wenn Fettsäuren benutzt werden, die bei Zimmer- oder vielleicht bei etwas erhöhter Temperatur Flüssigkeiten sind, wie es z. B. bei Pelargonsäure und Laurinsäure der Fall ist. Sulfonierte Verbindungen dieser Art sind vielleicht von praktischem Wert; so ist z. B. der Octylester der Natrium-α-sulfo-pelargonsäure ein sehr wirksames Netzmittel.

Größere Aufmerksamkeit wurde den α-Sulfonsäuren geschenkt, die aus ungenießbaren Tierfetten dargestellt werden konnten, da diese Stoffe billiger sind. Daneben wurden Methoden zur Erhöhung der Löslichkeit der Talgalkoholsulfate untersucht<sup>28</sup>, so durch Erhaltung der Mehrfachbindungen, Anlagerung von Chlor an Doppelbindungen, Einführung von Äthoxygruppen und Darstellung von Triäthanolammoniumsalzen. Natriumoleylsulfat und Natrium-9,10-dichlor-octadecylsulfat sind im Gegensatz zu Natriumoctadecylsulfat ziemlich gut löslich in Wasser. Überdies sind beide Verbindungen gute Netz- und Dispersionsmittel für Kalkseifen und können zur Rezeptur von Detergentien, die in hartem Wasser waschen, benutzt werden. Über die durch Äthoxylierung der Fettsäuren und Fettalkohole erhaltenen Produkte und ihre Eigenschaften wurde bereits berichtet<sup>29</sup>.

## 2. Darstellung der α-Dialkylphosphono-Derivate

Im Rahmen unseres Programms, die Weichmacher-Eigenschaften der Fettsäure-Derivate zu untersuchen, wurden eine Anzahl von (α-Dialkylphosphono)-carbonsäure-alkylestern durch Versetzung von Triäthylphosphid mit Alkylestern der α-Bromcarbonsäuren dargestellt<sup>30, 31</sup>.



<sup>26</sup> J. K. Weil, A. J. Stirton, E. W. Maurer, W. C. Ault u. W. E. Palm, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **35**, 461 [1958].

<sup>27</sup> J. K. Weil, A. J. Stirton, R. G. Bistline jr. u. W. C. Ault, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 679 [1960].

<sup>28</sup> J. K. Weil, A. J. Stirton, R. G. Bistline jr. u. E. W. Maurer, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **36**, 241 [1959].

<sup>29</sup> A. N. Wrigley, F. D. Smith u. A. J. Stirton, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **34**, 39 [1957].

<sup>30</sup> B. Ackerman, R. M. Chladek u. D. Swern, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6524 [1957].

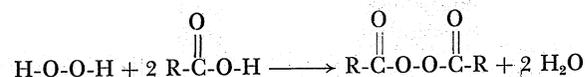
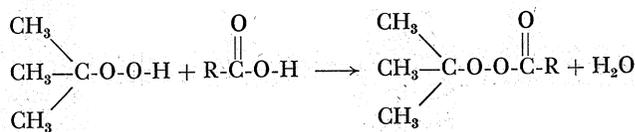
<sup>31</sup> R. Sasin, R. M. Nauman u. D. Swern, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6336 [1958].

Die Prüfung dieser Verbindungen auf ihre Eignung als Weichmacher für Polyvinylchlorid zeigte<sup>32</sup>, daß die Dialkylphosphono-Gruppe in der α-Stellung der Fettsäureester einen besonders starken Einfluß auf die Verträglichkeit der Verbindungen mit PVC hat. Im großen und ganzen zeigen diese Ester gute Weichmacher-Eigenschaften.

## C. Reaktionen der Carboxyl-Gruppe

### 1. Persäuren und ihre Derivate

Die Untersuchung der Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf gesättigte Säuren ergab ein neues Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Persäuren<sup>33</sup>. Durch Behandlung der Fettsäuren mit 50 bis 65%igem Wasserstoffperoxyd in konz. Schwefelsäure wurden C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Persäuren in Ausbeuten von 61 bis 99% d. Th. erhalten. Die Reaktion verläuft schnell bei 10° bis 30° C, die Produkte werden nach Zugabe von Wasser leicht abgeschieden. Diese Synthese wurde auch zur Herstellung einer Reihe aliphatischer Di-persäuren angewandt<sup>34</sup>. Di-perglutarsäure (C<sub>6</sub>), Di-peradipinsäure (C<sub>6</sub>), Di-perpimelinsäure (C<sub>7</sub>), Di-persuberinsäure (C<sub>8</sub>), Di-perazelainsäure (C<sub>9</sub>), Di-persebacinsäure (C<sub>10</sub>), Dodecan-dipersäure (C<sub>12</sub>) und Hexadecan-dipersäure (C<sub>16</sub>) wurden dargestellt und charakterisiert. Eine Verbesserung der Methode besteht darin, daß man Methansulfonsäure anstelle von Schwefelsäure als Lösungsmittel benutzt. Diese Abänderung ermöglicht die Anwendung der Synthese auf aromatische Carbonsäuren; außerdem ist die größere Löslichkeit der organischen Säuren und Persäuren in Methansulfonsäure vorteilhaft. In Erweiterung dieser Versuche wurden langkettige tert.-Butyl-perester und Diacyl-peroxyde in fast quantitativen Ausbeuten und in hoher Reinheit durch Acylierung von reinem tert.-Butylhydroperoxyd bzw. Wasserstoffperoxyd in Äther-Pyridin-Lösung gewonnen<sup>35</sup>.



Die Eigenschaften und die analytische Bestimmung der tert.-Butyl-perester und der Diacyl-peroxyde wurden beschrieben<sup>36, 37</sup>.

### 2. Vinylester, deren Polymere und Copolymere

Zur Synthese der Vinylester der Fettsäuren wurden Umesterungs-Verfahren sowie auch die direkte Syn-

<sup>32</sup> D. Swern, W. E. Palm, B. Ackerman u. L. P. Witnauer, Ind. Engng. Data **3**, 346 [1958].

<sup>33</sup> W. E. Parker, C. Ricciuti, G. L. Ogg u. D. Swern, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4037 [1955].

<sup>34</sup> W. E. Parker, L. P. Witnauer u. D. Swern, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1929 [1957].

<sup>35</sup> L. S. Silbert u. D. Swern, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2364 [1959].

<sup>36</sup> L. S. Silbert, L. P. Witnauer, D. Swern u. C. Ricciuti, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3244 [1959].

<sup>37</sup> L. S. Silbert u. D. Swern, Analytic. Chem. **30**, 385 [1958].

these, die bereits früher von *W. Reppe*<sup>38</sup> studiert wurde, in unserem Laboratorium eingehend untersucht<sup>39</sup>. Die Umesterung konnte zu einem technischen Verfahren zur Herstellung des Stearinsäure-vinylesters entwickelt werden. Intensivere Bemühungen galten jedoch der Polymerisation der Vinylester langkettiger Fettsäuren, die von *W. Reppe* schon früher bearbeitet wurde<sup>40</sup>. *D. Swern* und Mitarbb.<sup>39, 41</sup> zeigten, daß die Polyvinylester durch Blockpolymerisation, durch Polymerisation in dispergiertem Zustand oder in Lösung bei Gegenwart von öllöslichen radikalischen Katalysatoren bzw. in wäßriger Emulsion in Anwesenheit von wasserlöslichen Initiatoren hergestellt werden können. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Polyvinylester der gesättigten Säuren von C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub> viskose Flüssigkeiten von C<sub>14</sub> bis C<sub>18</sub> wachsartige Massen. Undecensäure-vinylester und Ölsäurevinylester polymerisieren zu unlöslichen Produkten.

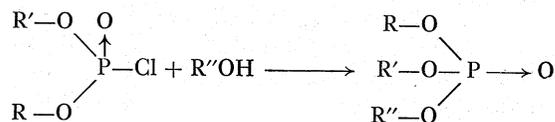
Die Copolymerisation von Vinylacetat mit Vinylpalmitat bzw. Vinylstearat und Vinyloleat wurde von *W. S. Port* und Mitarbb.<sup>42</sup> untersucht. An der Copolymerisation von Vinylpalmitat und Vinylacetat sind beide Monomere mit ungefähr derselben Geschwindigkeit und in „random distribution“ beteiligt. Spätere Untersuchungen<sup>43</sup> zeigten, daß die Länge der Acylketten der Vinylester keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion der Monomeren bei der Copolymerisation mit Diisopropylmalonat, Methylacrylat und Acrylnitril hat.

Überschreitet der Vinylstearat- oder Vinylpalmitat-Gehalt der Copolymeren ungefähr 35 Gewichtsprozente, so zeigen die Copolymeren Umwandlungstemperaturen erster Ordnung. Die Sprödigkeit der Copolymeren, die weniger als 35% Fettsäure-vinylester enthielten, nahm in der Kälte mit dem Gehalt an Fettsäureestern ab. Copolymeren, die einen hohen Vinylester-Gehalt von langkettigen Fettsäuren haben, sind in Hexan löslich, aber in Methanol oder Aceton unlöslich, während die Copolymerisate mit hohen Vinylacetat-Gehalten die entgegengesetzten Löslichkeits-Eigenschaften aufweisen. Die Wirkung des Vinylacetat-Gehaltes auf die Löslichkeit der Copolymeren von Vinylpalmitat und Vinylacetat in Erdöl-Destillaten wurde im Hinblick auf die Verwendung von Polymeren dieser Art zur Verbesserung der Viskosität von Schmierölen untersucht<sup>44</sup>, des-

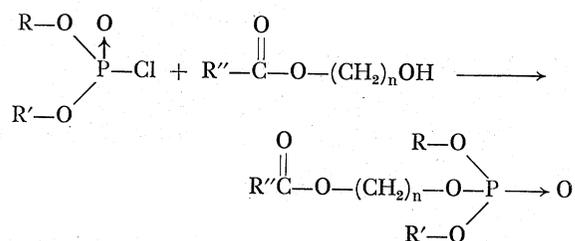
gleichen die Herstellung von Latex-Zubereitungen der Copolymeren des Vinylacetats und Vinylstearats zum Einsatz in wäßrigen Emulsionsfarben<sup>42</sup>. Die Copolymerisation von Vinylacetat und Vinylepoxyestearat ergab Latexprouben, die gegenüber der Wirkung von Säuren beständig waren<sup>45</sup>. Die zuerst von *W. Reppe*<sup>46</sup> hergestellten Copolymerisate der Vinylester der langkettigen Fettsäuren mit Vinylchlorid haben wir eingehend untersucht<sup>47</sup>. Wir fanden, daß sich die Plastizität der Copolymeren von dem Vinylester-Gehalt und der Länge der Acylketten der Vinylester abhängig ist und daß die Copolymeren des Vinylchlorids und Vinylepoxyestearats eine „innere“ Weichmachung erzielen sowie gleichzeitig gegen Lichteinwirkungen stabilisiert sind. Diese Wirkungen waren aber nicht so groß wie bei Produkten, die durch Zusatz einer äquivalenten Menge von Butylepoxyestearat zu Polyvinylchlorid erreicht wurden.

### 3. Phosphorhaltige Derivate

Es ist bekannt, daß Gruppen, die Phosphor enthalten, den Weichmachern wertvolle Eigenschaften verleihen; eine Reihe von phosphorhaltigen Weichmachern befindet sich auf dem Markt. Keiner derselben hat jedoch die langkettige Struktur, welche die Fette charakterisieren. Kürzlich wurden verschiedene langkettige Phosphorverbindungen in unserem Laboratorium dargestellt. Die erste Gruppe dieser Derivate, die Phosphate, wurden ausgehend von Dialkylchlorphosphaten dargestellt<sup>32</sup>:



Diese Verbindungen waren gegenüber Polyvinylchlorid unverträglich, wenn nur eine der Alkylgruppen dem langkettigen, gesättigten Typus entsprach. Im Gegensatz dazu ließ sich das Diäthyl-oleylphosphat leicht in PVC einwalzen und ergab eine weichgemachte Folie, die gute mechanische Eigenschaften und eine niedrige Festigkeitsverlust-Temperatur (−61° C) aufwies. Weitere Bemühungen galten der Einführung weiterer Gruppen, welche die Vereinbarkeit mit PVC erhöhen, in phosphorhaltige Fett-Derivate. Daher wurde eine Reihe von Dialkyl-acyloxyalkyl-phosphaten dargestellt<sup>32</sup>:



Während sich einige dieser Verbindungen als instabil erwiesen, waren die Dialkyl-acyloxypropyl- und Dialkyl-acyloxybutyl-Derivate (n = 3 oder 4) leicht einzu-

<sup>38</sup> *W. Reppe*, DRP. 588 352, 15. Nov. 1933; *W. Reppe* AP. 2 066 075, 29. Dez. 1936; *W. Reppe* u. *W. Wolff*, AP. 2 228 365, 14. Jan. 1941.

<sup>39</sup> *L. E. Craig*, *R. F. Kleinschmidt*, *E. S. Miller*, *J. M. Wilkinson jr.*, *R. W. Davis*, *C. F. Montross* u. *W. S. Port*, Ind. Engng. Chem. **47**, 1702 [1955]; *E. F. Jordan* u. *D. Swern*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2337 [1949]; *D. Swern*, *G. N. Billen* u. *H. B. Knight*, ebenda **69**, 2439 [1947]; *D. Swern* u. *E. F. Jordan jr.*, ebenda **70**, 2334 [1948]; *D. Swern* u. *E. F. Jordan jr.*, Org. Syntheses **30**, 106 [1950].

<sup>40</sup> *W. Reppe*, *W. Starck* u. *A. Voss*, AP. 2 118 814, 31. Mai 1938.

<sup>41</sup> *W. S. Port*, *E. F. Jordan jr.*, *T. J. Dietz*, *J. E. Hansen* u. *D. Swern*, J. Polymer Sci. **7**, 207 [1951]; *D. Swern* u. *E. F. Jordan jr.*, AP. 2 562 965, 7. Aug. 1951.

<sup>42</sup> *W. S. Port*, *E. F. Jordan jr.*, *J. E. Hansen* u. *D. Swern*, J. Polymer Sci. **9**, 493 [1952]; *W. S. Port*, *F. A. Kincl* u. *D. Swern*, Off. Digest Federat. Paint Varnish Product. Clubs **26**, 408 [1954].

<sup>43</sup> *L. P. Witnauer*, *N. Watkins* u. *W. S. Port*, J. Polymer Sci. **20**, 213 [1956].

<sup>44</sup> *W. S. Port*, *J. W. O'Brien*, *J. E. Hansen* u. *D. Swern*, Ind. Engng. Chem. **43**, 2105 [1951]; ebenda AP. 2 671 760, 9. März 1954.

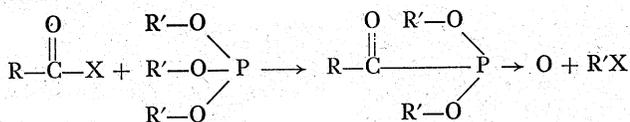
<sup>45</sup> *L. S. Silbert*, *Z. B. Jacobs*, *W. E. Palm*, *L. P. Witnauer*, *W. S. Port* u. *D. Swern*, J. Polymer Sci. **21**, 161 [1956].

<sup>46</sup> *W. Reppe*, *W. Starck* u. *A. Voss*, APP. 2 118 863; 2 118 864; 2 118 945; 2 118 946.

<sup>47</sup> *W. S. Port*, *E. F. Jordan jr.*, *W. E. Palm*, *L. P. Witnauer*, *J. E. Hansen* u. *D. Swern*, Ind. Engng. Chem. **47**, 472 [1955]; ebenda U. S. Department of Agriculture Bulletin AIC-316, Dez. 1953.

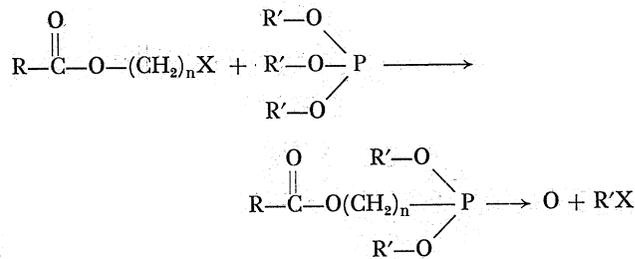
walzen und unter den Walzbedingungen stabil. Sie waren auch gegenüber PVC gut verträglich und erwiesen sich als gute Weichmacher. Die auf diese Weise weichgemachten PVC-Folien besaßen gute mechanische Eigenschaften und hervorragende Tieftemperatur-Eigenschaften.

Es ist bekannt, daß Alkylphosphonsäure-dialkylester beständiger gegen Wärme und Hydrolyse als die entsprechenden Phosphate sind; sonst ist wenig über ihre Konstitution veröffentlicht worden. Wir stellten daher Serien der Acylphosphonsäure-dialkylester<sup>48</sup> und der Acyloxyalkyl-phosphonsäure-dialkylester her<sup>49</sup> und untersuchten sie<sup>32</sup>:



<sup>48</sup> B. Ackerman, T. A. Jordan, C. R. Eddy u. D. Swern, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4444 [1956].

<sup>49</sup> B. Ackerman, T. A. Jordan u. D. Swern, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6025 [1956].



Die Acylphosphonsäure-dialkylester waren gegen Feuchtigkeit nicht beständig. Die Acyloxyalkyl-phosphonsäure-dialkylester ließen sich leicht in PVC einwalzen und zeigten mit den nahe verwandten Phosphaten vergleichbare Eigenschaften. In bezug auf Wärmebeständigkeit bei 160°C waren die gewalzten und geformten Folien, die 35% Phosphonsäureester enthielten, den Phosphat enthaltenden Folien aber weit überlegen. Jedoch war die längste Alkylkette, die einen mit PVC verträglichen Weichmacher lieferte, nur ungefähr C<sub>12</sub>.