

## Fettsäuresynthese durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen.\*)

Von Dr. G. WIETZEL, I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen (Rhein), Forschungslaboratorium Oppau

Eingeg. 11. Juli 1938

Bisher haben wir mehr als die Hälfte des Bedarfs an Fetten importieren müssen<sup>1)</sup> (Tabelle 1).

Tabelle 1.  
Fettversorgung in 1000 t.

	1913	1932	1933	1934	1935	1936
<b>A. Verbrauch</b>						
Ernährung						
1. Tierische Fette .....	933	977	956	929	910	976
2. Pflanzl. Fette u. Margarine	330	760	645	615	608	624
Nahrungsfette zusammen	1263	1737	1601	1544	1518	1600
<b>B. Verbrauch</b>						
Industrie .....	375	320	387	434	378	368
Gesamtverbrauch .....	1638	2057	1988	1978	1896	1968
Eigenerzeugung .....	834	841	876	915	876	943
Selbstversorgung .....	51	41	44	46	46	48

Die Industrie selbst hat bislang sich nur auf die Veredelung und Weiterverarbeitung der Fette beschränkt. In den nächsten Jahren wird sich dies grundsätzlich ändern. Es ist deutschen Chemikern gelungen, aus Kohlenwasserstoffen durch Oxydation mit Luft Fettsäure zu gewinnen, und die Industrie hat bereits begonnen, großtechnisch Fettsäuren auf synthetischem Wege zu erzeugen.

Im folgenden soll ein Verfahren der Fettsäuresynthese, dessen Ausarbeitung viele Jahre beanspruchte, eingehender beschrieben werden. Eine kurze Bemerkung sei jedoch noch vorausgeschickt: Wenn die Gewinnung von Fettsäuren durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen als Fettsäuresynthese bezeichnet wird, wie es auch in der letzten Zeit in der Tages- und Fachpresse geschehen ist, so kann

säuren aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufbauen kann.

Als **Ausgangsmaterial** für die synthetische Herstellung von Fettsäuren dient im allgemeinen Paraffin, das entweder natürlichen Ursprungs ist, wie solches aus Erdöl, Teer, Hydrierungsprodukten von Kohle, oder das synthetisch durch das *Fischer-Tropesch*-Verfahren gewonnen wurde. Alle diese Paraffine sind keine einheitlichen Produkte, sondern Gemische von Einzelkohlenwasserstoffen; sie lassen sich, wie bereits früh erkannt wurde, als Ausgangsstoffe für die Fettsäuresynthese verwenden.

Das Verfahren der Herstellung von Fettsäuren aus Paraffin ist mit dessen Oxydation nicht beendet. Es bilden sich bei diesem Vorgang neben Fettsäuren noch andere Stoffe, die teils einen niedrigeren, teils einen höheren Oxydationsgrad besitzen. Infolgedessen muß das Oxydationsprodukt weiter aufgearbeitet werden. Das Verfahren zerfällt also in die

1. Oxydation und
2. Aufarbeitung.

Es sei vorweg bemerkt, daß der 2. Abschnitt sich weiter unterteilt in die

- a) Verseifung des Oxydationsproduktes
- b) Abtrennung des Unverseifbaren
- c) Spaltung der Rohseife und
- d) Destillation der Rohsäure.

Zwischen diese Stufen und vor die Oxydation können je nach Bedarf noch Reinigungsoperationen, wie Waschen, Bleichen, Filtrieren u. dgl., eingeschaltet werden.

Die Beschreibung des Verfahrens soll der Übersichtlichkeit halber dem Arbeitsschema (Abb.1) angepaßt werden.

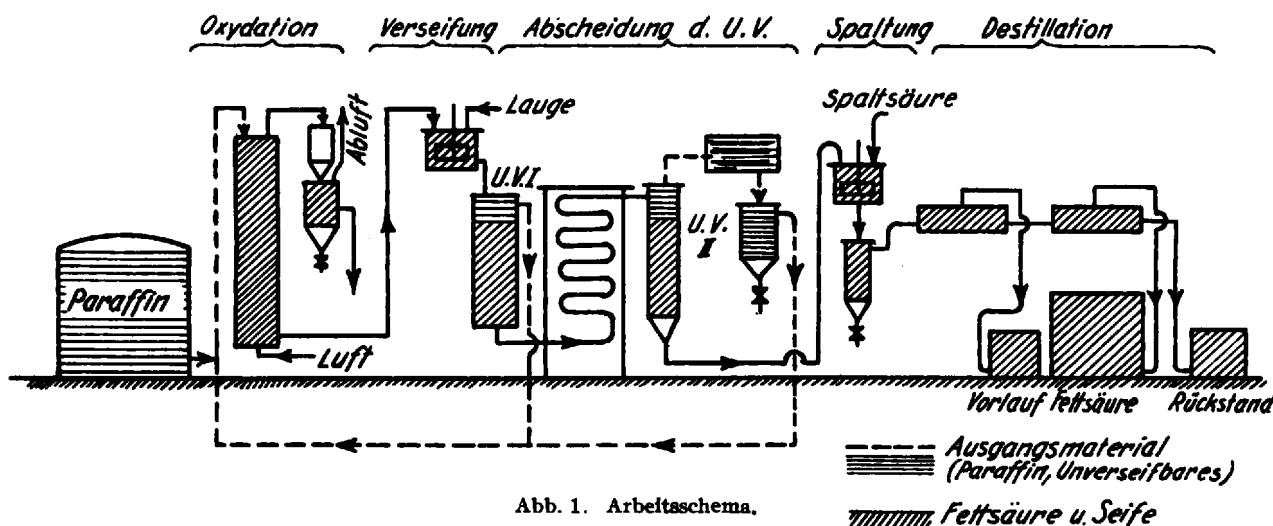


Abb. 1. Arbeitsschema.

dabei das Wort „Synthese“ in erweitertem Sinne angewendet werden, weil durch das Verfahren von *Franz Fischer* die Möglichkeit besteht, Paraffin aus Kohlenoxyd und Wasserstoff herzustellen, so daß man also jetzt Fett-

\* ) Nach einem Vortrag in der Fachgruppe für Fettchemie des VDCh anlässlich der Reichsarbeitsstagung des Vereins Deutscher Chemiker in Bayreuth am 10. Juni 1938.

<sup>1)</sup> Staatssekretär *Backe*, vgl. „Der Vierjahresplan“ 2, 19 [1938].

Die Oxydation kann mit Sauerstoff in reiner Form oder mit sauerstoffhaltigen Gasgemischen, wie Luft, oder mit sauerstoffübertragenden Stoffen, wie salpetrigen Gasen oder Salpetersäure, erfolgen. Wir werden uns im folgenden mit der Oxydation mittels Luft beschäftigen, es sei hier aber einschaltend bemerkt, daß die I. G. auch die Oxydation mittels Salpetersäure und salpetriger Gase durchgeführt hat und zu ähnlichen Ergebnissen wie bei der Oxydation

mittels Luft gelangt ist. Das Paraffin wird bei der Oxydation mittels Luft zweckmäßigerweise in flüssigem Zustand gehalten, weil unter diesen Bedingungen hauptsächlich Fettsäuren entstehen; in der gasförmigen Phase wird es leicht weitgehend zu anderen sauerstoffhaltigen Produkten oxydiert.

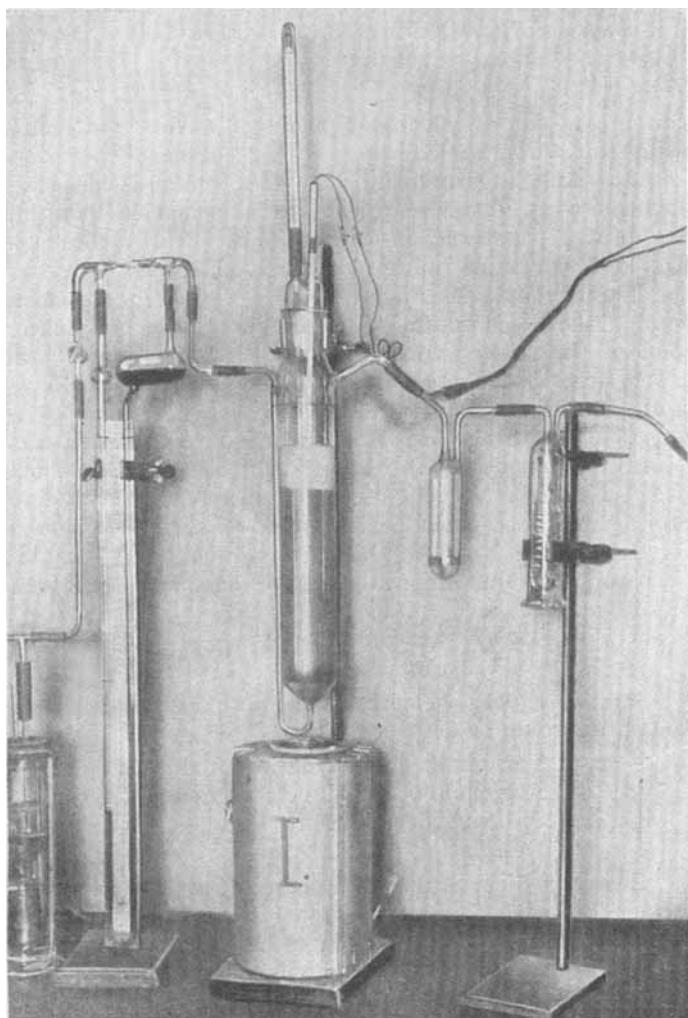
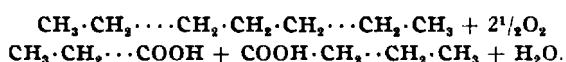


Abb. 2. Oxydationsapparatur für Laboratoriumsversuche.

Die Oxydation selbst wird ausgeführt, indem man z. B. Luft durch Paraffin bei Temperaturen zwischen 80° und 170° hindurchleitet. Die Luft nimmt dabei flüchtige Bestandteile mit, die durch Kühlung ausgeschieden werden können, wobei das sogenannte Destillat erhalten wird. Abb. 2 zeigt eine Laboratoriumsapparatur, wie sie bei unseren Versuchen verwendet worden ist.

Aus bestimmten Anzeichen schließen wir, daß die Oxydationsprodukte weitgehend geradkettig sind, auch dann, wenn das angewandte Paraffin teilweise verzweigt ist. Der Angriff des Sauerstoffs auf verzweigtkettige Paraffine erfolgt also wahrscheinlich zunächst am tertiären Kohlenstoffatom unter Absprengung der Verzweigung.

Die bei der Oxydation vor sich gehende Hauptreaktion ist die oxydative Spaltung eines Mols Paraffin in 2 Mole Fettsäuren



Die gebildeten Fettsäuren sind also im Durchschnitt kurzkettiger als das Ausgangsparaffin.

Da auch bei der Oxydation eines einheitlichen Kohlenwasserstoffs ein Gemisch von Fettsäuren mit verschiedenen Kettenlängen sich bildet, scheint die Angriffsstelle des Sauerstoffs jeweils bei einer beliebigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe inner-

halb eines größeren Bereichs der Kette des Paraffins zu liegen. Die endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen sind, wie sich auch aus der ganz geringen Bildung von hochmolekularen Dicarbonsäuren schließen läßt, oxydationsbeständiger als die  $\text{CH}_2$ -Gruppen.

Neben den reinen Fettsäuren bilden sich bei der Oxydation auch andere Oxydationsprodukte, vor allem Oxyäuren verschiedener Art. Auf Grund der Umwandlungen, welche diese Produkte bei der später zu besprechenden Abdestillation des Unverseifbaren erleiden, können wir schließen, daß im Oxydationsprodukt sowohl lactonbildende Oxyäuren enthalten sind, als auch solche, die keine Lactone bilden, sondern in Form von Estoliden oder als freie Oxyäuren vorkommen.

Der Chemismus der Oxydation ist noch nicht geklärt; wahrscheinlich ist, daß diese über die Bildung von Peroxyden oder Hydroperoxyden geht. Man findet Peroxyde sowohl im Oxydationsprodukt als auch im Destillat. Auf Grund bestimmter Anzeichen vermuten wir, daß bei der Oxydation Kettenreaktionen eine Rolle spielen.

Die restlose Vermeidung der überoxydierten Produkte bildet das Ziel in der Oxydationsstufe. Wir kommen diesem Ziele nahe durch gleichzeitige Innehaltung mehrerer Arbeitsbedingungen, von denen im folgenden einige wichtige aufgeführt werden. Es sind dies 1. ein vorzeitiges Abbrechen der Oxydation, bevor das ganze Paraffin oxydiert ist, und 2. die Wahl verhältnismäßig niedriger, etwa zwischen 80° und 120° liegender Oxydationstemperaturen. Die Kurven (Abb. 3) zeigen den günstigen Einfluß dieser beiden Bedingungen auf die Unterdrückung von petrolätherunlöslichen Stoffen, wie solche z. B. in der Rohsäure gefunden werden und die für die meisten Verwendungszwecke, z. B. für die Seifenherstellung, besonders unerwünscht sind. Diese petrol-

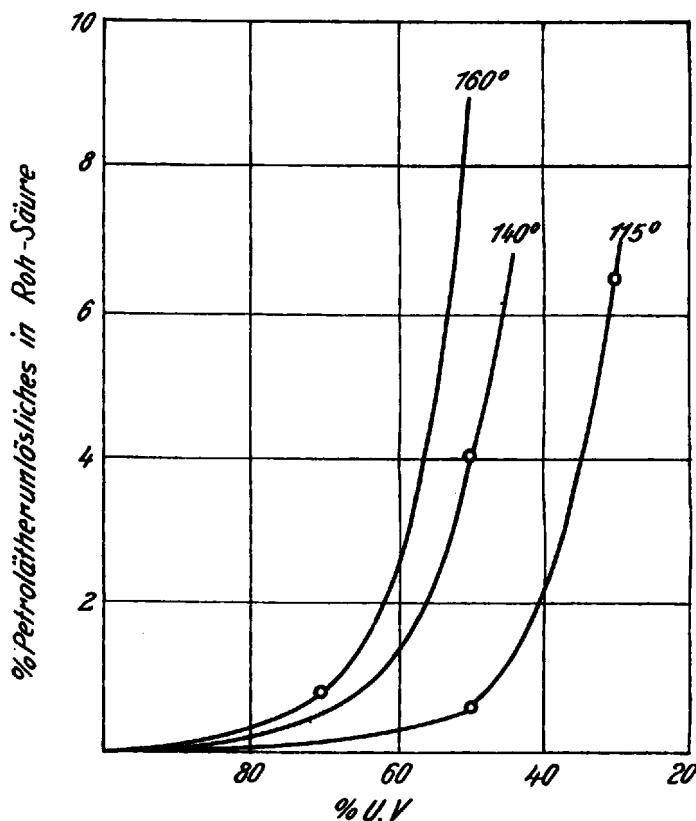


Abb. 3. Einfluß der Temperatur und des Oxydationsgrades auf die Bildung von Petrolätherunlöslichem in der Rohsäure.

ätherunlöslichen Stoffe sind auch überoxydierte Produkte und stellen ein gewisses Maß für die Gesamtmenge der überoxydierten Produkte dar.

Als weitere wichtige Arbeitsbedingung erwies sich 3. die Anwendung geeigneter Kombinationen von Katalysatoren, welche erst die Oxydation bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen in technisch befriedigenden Zeiten

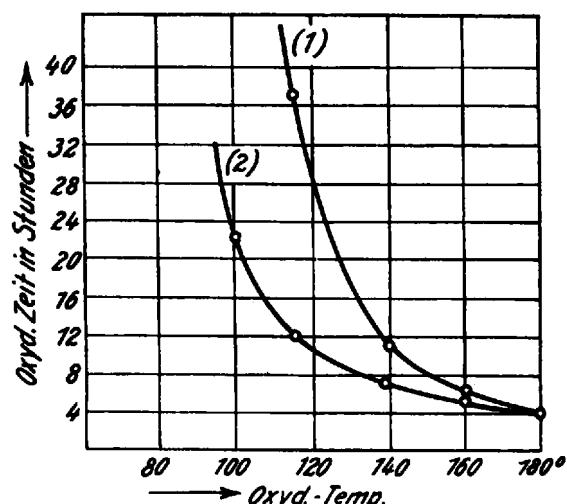


Abb. 4. Vergleichende Versuche über den Einfluß der Luftverteilung in 25-kg-Versuchen.

(1) Raschigringe als Luftverteiler; (2) Filterkerze als Luftverteiler.

ermöglichen. Neben dieser Fähigkeit, die Reaktion zu beschleunigen, besitzen diese Katalysatorkombinationen noch die Eigenschaft, den Vorgang in Richtung auf die Vermeidung überoxydierter Produkte zu lenken.

Eine weitere vorteilhafte Arbeitsbedingung ist 4. die möglichst feine Verteilung der Oxydationsluft, die fast selbstverständlich erscheint, es aber aus dem Grunde nicht ist, weil bei der früher angewandten und in der Literatur, z. B. noch im Jahre 1932, empfohlenen höheren Temperatur von 160° diese Maßnahme kaum eine zusätzliche Wirkung ausübt, wie die Kurven (Abb. 4) zeigen, welche für die verschiedenen Temperaturen die Zeiten angeben, welche notwendig sind, um ein Oxydationsprodukt mit der Säurezahl 80 zu erhalten.

Natürlich hängt der Einfluß der Luftverteilung auch von der Größe der Apparatur ab. Die den Kurven zugrunde liegenden Versuche sind im 25-kg-Maßstabe mit dem gleichen Ausgangsprodukt und bei gleicher Temperatur mit demselben Katalysator ausgeführt worden.

Das zu oxydierende Paraffin wird im technischen Betrieb zusammen mit unverseifbaren Anteilen einer früheren Oxydationscharge nach gleichzeitiger oder späterer Zugabe des Katalysators flüssig in das Oxydationsgefäß eingefüllt und von unten Luft durch das Produkt geblasen. Je nach Art des Paraffins und Art der Vorbehandlung setzt die Reaktion sofort oder nach einer gewissen Induktionsperiode ein. Die Oxydation ist exotherm; die Reaktionswärme wird durch Kühlung mit Wasser abgeführt. Nach Erreichung einer gewissen Verseifungszahl, die je nach Art des Paraffins zwischen etwa 100° und 200° liegt, wird die Oxydation abgebrochen und das Oxydationsprodukt abgeblasen und in der noch zu schildernden Weise weiterverarbeitet. Es sind auch kontinuierliche Arbeitsverfahren für die Oxydation ausgearbeitet worden. Die Oxydation kann auch bei erhöhtem Druck ausgeführt

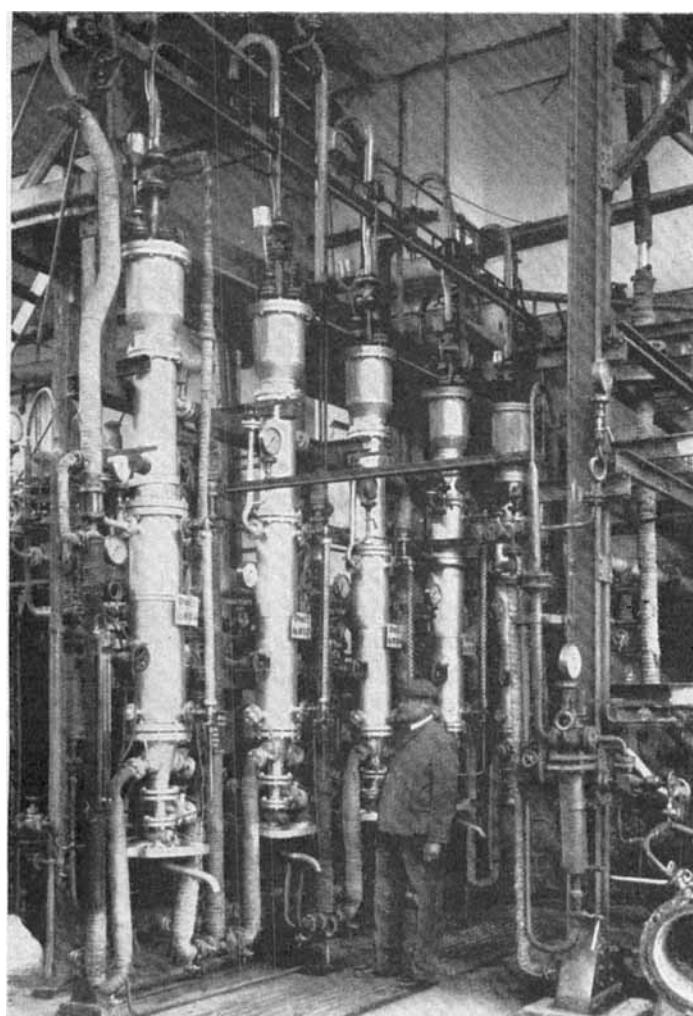


Abb. 5.

Oxydationsöfen des Versuchsbetriebes.

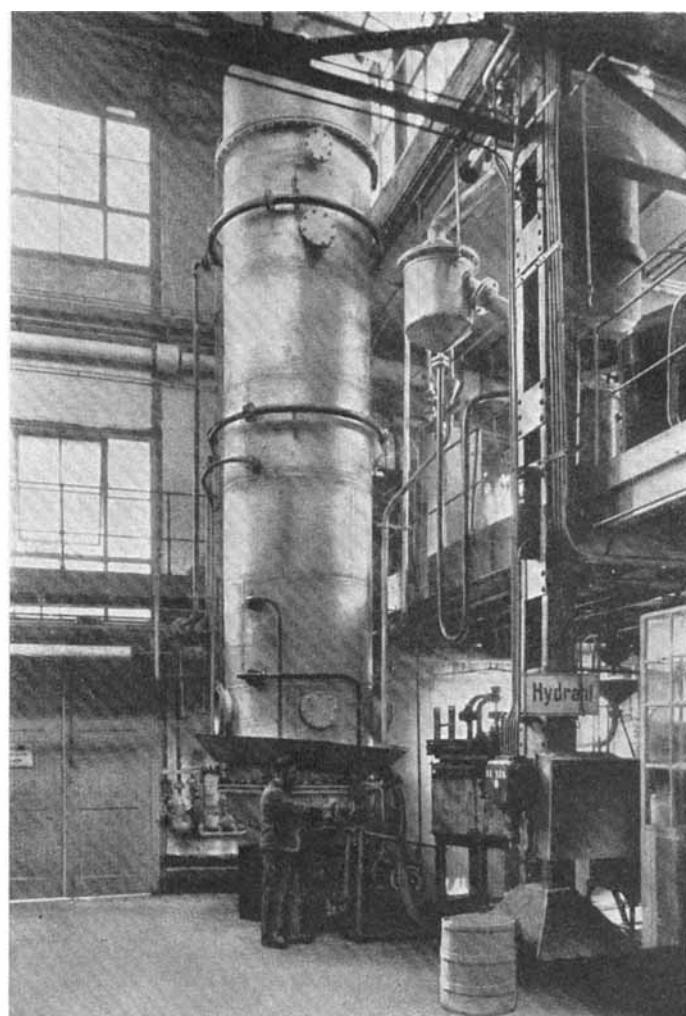


Abb. 6.

werden, die hierbei erhaltenen Produkte haben eine etwas abweichende Zusammensetzung. Das zur Oxydation verwendete Gas kann nach Verlassen des Oxydationsgefäßes abgeleitet oder nach Ersatz des verbrauchten Sauerstoffs von neuem benutzt werden. Zur Oxydation können Kohlenwasserstoffe sehr verschiedenen Molekulargewichts benutzt werden, von den weichsten bis zu den härtesten Paraffinen; um eine möglichst große Ausbeute an solchen Fettsäuren, die für einen beabsichtigten Zweck, z. B. die Herstellung von Seifen, besonders geeignet sind, zu erzielen, ist es notwendig, die Oxydationsbedingungen dem Ausgangsmaterial anzupassen. Oxydationsöfen unseres Versuchsbetriebes zeigen die Abb. 5 und 6.

(Eines der Oxydationsprodukte, die man bei Einhaltung der aufgezählten Arbeitsbedingungen erhalten kann, hat die Kennzahlen S. Z. = 70, V. Z. = 110, OH. Z. = 15.)

Da das Ausgangsmaterial, wie bereits erwähnt, sich schon aus verschiedenen Paraffinkohlenwasserstoffen zusammensetzt, und da ferner der Angriff des Sauerstoffs an dem Paraffinmolekül an verschiedenen Stellen zum Teil mehrfach erfolgt, und da das Oxydationsprodukt noch unangegriffenes Paraffin enthält, so bildet letzteres ein kompliziertes Gemisch. Auf einfache Weise können die nicht zu Säuren umgesetzten Anteile von den gebildeten Fettsäuren nicht getrennt werden, weil die Eigenschaften dieser beiden Stoffgruppen nicht genügend verschieden sind und sich sogar zum Teil überschneiden. Die Unterschiede müssen vergrößert werden, was dadurch erreicht

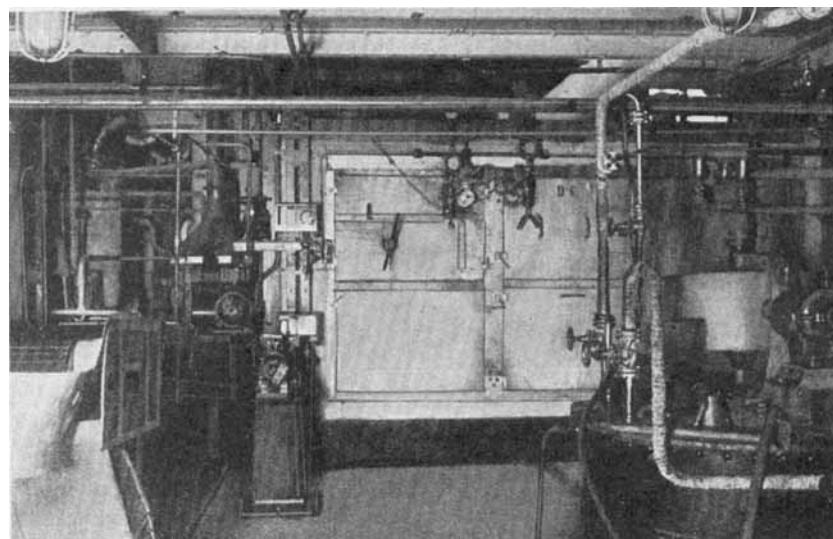


Abb. 8. Destillationsapparatur des Versuchsbetriebes.

wird, daß die am leichtesten reagierende Komponente, die Fettsäure, chemisch verwandelt wird, und zwar durch Umsetzung mit Lauge in Seife.

#### Aufarbeitung.

Dabei scheidet sich der größere Teil des Unverseifbaren über der Seifenlösung ab, und zwar besonders gut, wenn unter Druck gearbeitet wird. Wir nennen dieses sich abscheidende Produkt das Unverseifbare I.

Ein erheblicher Teil, das sogenannte Unverseifbare II, verbleibt jedoch in der Seifenlösung, für dessen Abtrennung wir zwei Verfahren entwickelt haben. Nach dem 1. Verfahren wird das wässrige seifenhaltige Produkt im Gegenstrom bei Temperaturen, die zweckmäßig zwischen 60° und 80° liegen, durch Lösungsmittel ausgewaschen. Als solche haben sich Gemische bewährt, die aus Alkoholen, insbesondere Propyl- und Butylalkohol, und gewissen Fraktionen des Benzins bestehen. Selbstverständlich werden die Lösungsmittel Benzin und Alkohol, die sich sowohl in der extrahierten Seifenlösung als auch in den Lösungen des Unverseifbaren II befinden, weitgehend durch Abdestillieren wiedergewonnen. Abb. 7 zeigt die Extraktionsapparatur unseres Versuchsbetriebes.

Bei dem 2. Verfahren destillieren wir das Unverseifbare II bei Temperaturen, die zwischen 300 und 400° liegen, von der Seife ab. Das Schwierige dabei ist, das seifenhaltige Oxydationsprodukt ohne Zersetzung auf diese hohen Temperaturen zu bringen. Wir haben hier auf den apparativen Erfahrungen der Kohle- und Teerhydrierung aufgebaut, und es gelingt uns, das Unverseifbare bis auf 1% und weniger zu entfernen. Abb. 8 zeigt die Apparatur unseres Versuchsbetriebes für dieses Verfahren.

Bei diesem Destillationsprozeß findet eine wesentliche Läuterung der Fettsäure, namentlich in bezug auf den Geruch, statt. Es tritt eine Verringerung der Esterzahlen und der OH-Zahlen — die Werte gehen je nach Arbeitsbedingung herunter bis auf 5 und weniger — und eine Erhöhung der Jodzahl ein. Die Seifen der Lactonbildner werden z. T. in solche ungesättigter Fettsäuren umgewandelt; z. T. unter Bildung von flüchtigen Produkten — darunter auch Lactonen — zersetzt. Auch die Seifen der estolidbildenden bzw. beständigen Oxsäuren gehen in ungesättigte Säuren über, jedoch ohne Zersetzungprodukte zu bilden.

Da Unverseifbares I und II noch unangegriffenes Paraffin enthalten, werden sie mit frischem Paraffin gemischt und der Oxydation wieder zugeführt.

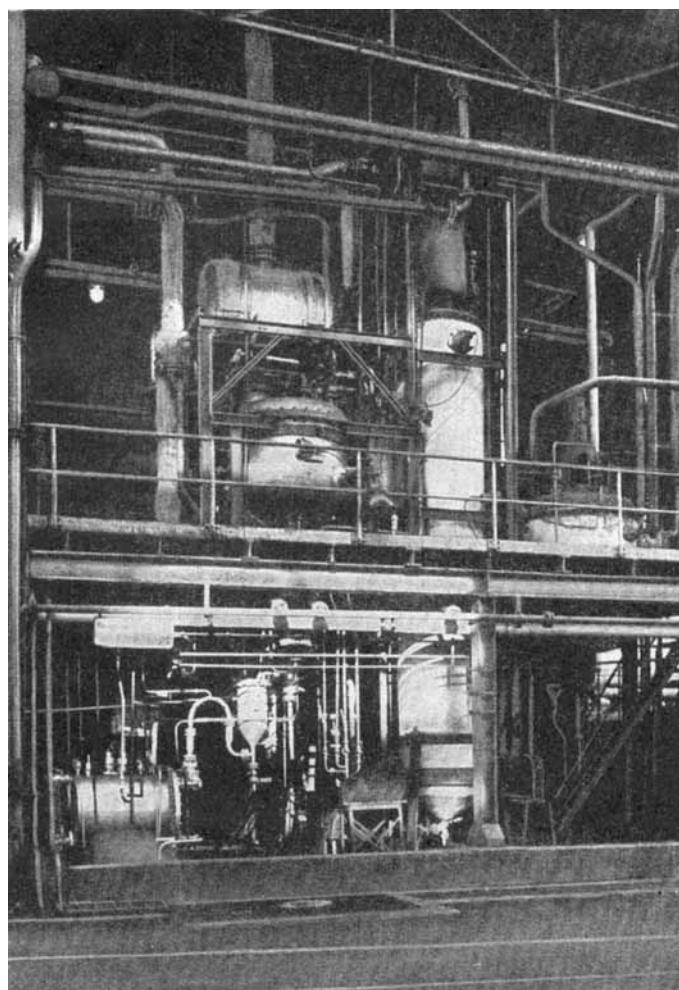


Abb. 7. Extraktionsapparatur.

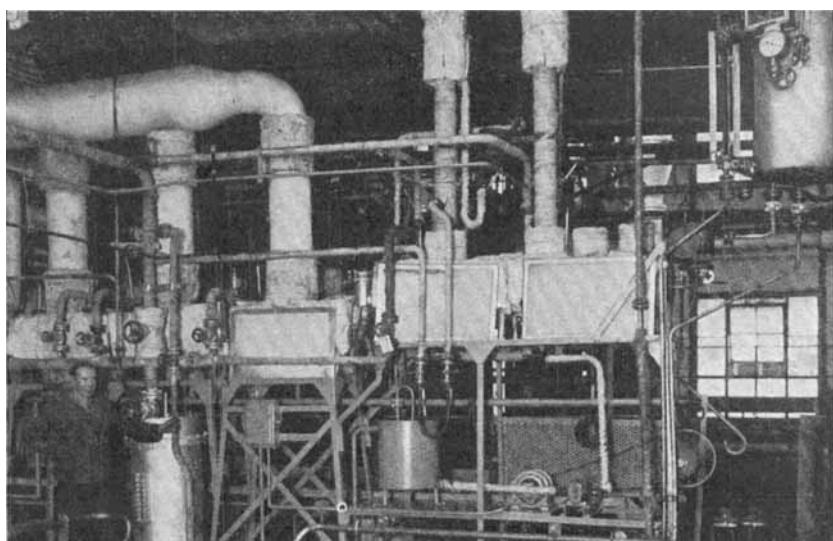


Abb. 9. Destillieren der Rohsäure im Versuchsbetrieb.

Das mittels der beiden geschilderten Methoden erhaltene Rohseifengemisch erfüllt noch nicht die hohen Anforderungen, welche wir an eine Gebrauchsseife stellen. Aus diesen Gründen gehen wir auf die freie Fettsäure zurück und spalten die Rohseife mittels einer stärkeren Säure, z. B. Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure; dabei scheidet sich über dem salzhaltigen Wasser ein Fettsäuregemisch, von uns „Rohsäure“ genannt, ab.

Diese wird in modernen Vakuum-Destillationsapparaten, in denen sich die Produkte verhältnismäßig nur kurze Zeit aufhalten, fraktioniert und dadurch auf die gewünschte Qualität gebracht. Je nach Kettenlänge des Ausgangsparaffins entstehen nämlich bei der Oxydation neben den gewünschten Fettsäuren mehr oder minder große Mengen an Säuren, welche sich entweder wegen zu kleiner oder zu großer Kettenlänge des Moleküls für manche Verwendungszwecke, z. B. die Herstellung von Gebrauchsseife, nicht eignen. Sie sind sogar in mancher Hinsicht schädlich, weil sie Träger eines unangenehmen Geruches und anderer seifentechnisch unerwünschter Eigenschaften sind. Die erwünschten Fettsäuren fallen in einer Ausbeute von 50—80%, je nach dem Ausgangsmaterial, auf dieses bezogen, an und sind nun für die Seifenherstellung ohne weiteres verwendbar. Abb. 9 zeigt die Apparatur unseres Versuchsbetriebes zum Destillieren der Rohsäure.

Da bei der Destillation die Estolide im Rückstand verbleiben, tritt im Destillat eine Verringerung der E. Z. und OH. Z. ein, was besonders gut dann zu erkennen ist, wenn das Unverseifbare II durch Extraktion entfernt worden ist, bei der keine Veränderung der Oxsäuren eintritt.

Zusammenfassend möchte ich bemerken:

Wir arbeiten in unserer technischen Versuchsapparatur in der Oxydationsstufe vorläufig noch diskontinuierlich, in der gesamten Aufarbeitungsstufe jedoch schon kontinuierlich. Wir brauchen als Rohmaterialien Paraffin, Luft, Lauge und Säuren sowie kleine Mengen des Katalysators. Als metallische Baustoffe für die Apparatur dienen Aluminium, Eisen und in geringer Menge Edelstahl.

Aus den Seifenfettsäuren haben wir Seifen hergestellt, und zwar Schmierseife, Seifenpulver, Waschseife und durch Zusatz von natürlichen Fetten ganz hochwertige Toilettenseife, bei deren Erzeugung naturgemäß die höchsten Anforderungen an die Fettsäuren gestellt werden. Sie sehen schon recht annehmbar aus und sind alles andere

als die berüchtigten Kriegsseifen. Sie besitzen zwar noch Mängel, doch hoffen wir auch diese zu überwinden.

Naturgemäß kann man durch Veresterung der Fettsäuren mit Alkoholen Ester und im besonderen Falle des Glycerins auch Fette herstellen.

Die Herstellung von Fetten auf chemischem Wege aus Fettsäuren, die bei der Reinigung von natürlichen Fetten anfallen, und aus natürlichem Glycerin wird schon jahrelang, vor allem in den Mittelmeirländern, technisch durchgeführt.

Die Herstellung von Fetten unter Verwendung künstlich hergestellter Fettsäuren ist aber etwas völlig Neuartiges. Die chemische Seite des Problems besteht in der Auswahl an geeigneten Fettsäuren, wenn nötig deren Nachreinigung, und der Durchführung der Reaktion zwischen Fettsäure und Glycerin, sowie der Raffination des synthetischen Fettes auf geruchlich und geschmacklich einwandfreies Produkt. Wir haben diese Arbeitsgänge durchgeführt und können Fett von der Konsistenz des Schweineschmalzes oder des Rindertalgess herstellen.

Sehr wichtig ist naturgemäß die physiologische Prüfung des synthetischen Fettes, da die Verträglichkeit eines synthetischen Nahrungsmittels sehr gründlich untersucht werden muß. Wir haben bereits 1928 synthetische Fette an Ratten verfüttert, ohne dabei zu völlig positiven oder völlig negativen Ergebnissen zu gelangen, was bei der Schwierigkeit der Materie verständlich ist. In den darauffolgenden Jahren haben wir unsere Fettsäure, wie bereits erwähnt, wesentlich verbessert. Seit 1936 haben wir die Fütterungsversuche in verstärktem Maße durchgeführt. Das Fett wurde nicht nur den üblichen Laboratoriumstieren, wie Ratten, Katzen, Hunden und Schweinen, verabfolgt, sondern auch an Jungtiere, und zwar Kälber und Ziegenlämmern, gegeben. Wir haben mehrere Male verschiedene Nahrungsmittel, wie Fleisch, Kartoffeln u. dgl., mit synthetischem Fett zubereiten lassen und die so hergestellten Speisen gegessen. Wir fanden sie geschmacklich ausgezeichnet und auch gut bekömmlich. Zur Kontrolle haben wir die gleichen Speisen mit Naturfett oder Butter herstellen und sie in verschiedener, den Beteiligten unbekannter Reihenfolge, verabreichen lassen. Das Ergebnis war, daß von der Mehrzahl der Beteiligten gar kein Unterschied festgestellt werden konnte, und von den übrigen fast ausnahmslos den mit synthetischem Fett zubereiteten Speisen der Vorzug gegeben wurde, was seinen Grund in der Geschmacklosigkeit des synthetischen Fettes haben dürfte. Ganz allgemein läßt sich heute schon sagen, daß wir bisher keinerlei Schädigung durch das synthetische Fett bemerkt haben, sofern für genügende Vitaminzufuhr gesorgt ist. Das Fett wird im Pankreaslipaseversuch genau so gespalten wie Rindertalg. Bei physiologischen Gaben an Ratten betrug die Resorption weit über 90%, sie steht also der des Talges nicht nach. Im Stoffwechselversuch verhielt sich das synthetische Fett wie natürliches, d. h. es senkte bei genügend hohen Gaben den respiratorischen Quotienten auf den theoretischen Wert 0,7 bis 0,74.

In dem synthetischen Fett sind zum Unterschied von den natürlichen Fetten auch Fettsäuren mit ungeradzähligen C-Atomen enthalten. Die schon viel diskutierte Frage, ob Fette mit ungeraden Fettsäuren auch resorbiert werden, möchte ich mit ja beantworten. Wir haben Kokosfett in ein Fett mit nur ungeraden Fettsäuren übergeführt und bei den Tierversuchen gefunden, daß dieses ungerade Fett sich genau so wie das natürliche Kokosfett verhält.

Zuletzt sei auf die **historische Entwicklung** des Verfahrens der Herstellung von synthetischen Fettsäuren näher eingegangen.

Der Vorschlag, Fettsäuren durch Oxydation von Paraffin zu erhalten, ist bereits im Jahre 1884 von *Schaal* in einem deutschen Reichspatent ausgesprochen worden, doch hat sein Verfahren, wie *Schaal* später selbst anerkannt hat, keine praktische Bedeutung erlangt, da die Produkte minderwertig waren. Die Bearbeitung des Problems ist dann später von vielen Forschern in Angriff genommen worden. Ich erspare mir die Aufzählung, sondern verweise nur auf die entsprechenden Literaturzusammenstellungen der letzten Zeit, insbesondere auf die in der Fettchemischen Umschau des Jahres 1934<sup>2)</sup>). Die Ergebnisse der Forscher sind teilweise widersprechend, manches Richtige und viel Falsches steckt in ihnen; da man aus ihnen fast alles herauszulesen vermag, kann daher von mancher Erkenntnis, die jetzt nach mühseliger Arbeit sichere Grundlage geworden ist, nachträglich behauptet werden, daß sie schon früher dagewesen sei. Zu welchen merkwürdigen Ergebnissen die Forscher z. T. kamen, geht aus folgendem hervor: Es wurde noch im Jahre 1932<sup>3)</sup> von *Pflugk* behauptet, daß der Katalysator keine Rolle spielt, was jedoch — wie meinen Ausführungen zu entnehmen ist — nicht zutrifft; als zweckmäßig wurde seinerzeit die Verwendung von Luftpumfängen genannt, die etwa das 100fache von denen darstellen, die heute als optimal anerkannt sind und verwendet werden. Als günstigste Oxydationstemperatur wurde ebenfalls noch 1932 eine solche von  $160^{\circ}$ <sup>3)</sup> genannt, doch erhält man unter den damals üblichen Reaktionsbedingungen bei dieser Temperatur keine guten Produkte. Zusammenfassend möchte ich über die früheren Arbeiten sagen: Sie haben nicht zu Ergebnissen geführt, die technisch verwertbar waren.

Die Ursache liegt darin, daß die Forscher übersahen, daß neben den Aufgaben der Oxydation noch die der Aufarbeitung zu lösen waren. Auf dem Gebiet der Oxydation lebten sie indessen noch in der alten Vorstellung, daß die einzige Aufgabe des Katalysators die der Beschleunigung der Reaktion sei. Es ist deshalb kein Wunder, daß wirkliche Fortschritte erst an der Stelle gemacht worden sind, an der die Katalyse als Lenkerin der Reaktionen technisch vielfach verwertet worden war, in der damaligen Badischen Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen-Oppau.

Dort hatte *Carl Bosch*, der Schöpfer der technischen Ammoniaksynthese, seinem Laboratorium die ganz allgemeine Aufgabe gestellt, den für die Herstellung der Stickstoffprodukte notwendigen deutschen Rohstoff Kohle mit den bei dem Studium der Ammoniaksynthese gesammelten Erfahrungen auf dem Gebiete der Katalyse und des Hochdrucks zu wertvollen Produkten zu veredeln. Es war selbstverständlich, daß fast unmittelbar nach dem Kriege, und zwar im Jahre 1921, auch die Synthese von Fettsäuren aus Paraffin, das ja auch ein Kohleprodukt ist, in Angriff genommen wurde. Zwar sprach damals die Tatsache, daß Paraffin nur in sehr beschränkter Menge vorhanden war, gegen die Aufnahme der Versuche, andererseits bestand aber eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß mit dem weiteren Fortschritt der chemischen Verwertung der Kohle auch eines Tages Paraffin in größerer Menge vorhanden sein würde, wenn auch Weg und Zeitpunkt hierfür noch völlig im Dunkeln lagen.

Bereits im Jahre 1928 sind dann in der Oppauer Versuchsfabrik mehrere Tonnen synthetischer Fettsäuren hergestellt und an größere Seifenfabriken abgegeben worden. Die Fettsäuren wurden seinerzeit als verwendbar für die Seifenherstellung bezeichnet. Doch fehlte es damals in

Deutschland an einer größeren Basis für Paraffin, sodaß großtechnische Anlagen nicht errichtet werden konnten.

Im Jahre 1931 hat die I. G. gemeinsam mit der Standard Oil Co. of New Jersey eine größere Versuchsfabrik für eine Erzeugung von täglich 3 Tonnen Fettsäuren in Baton Rouge (Nordamerika) auf Basis Erdölparaffin errichtet, weil dieses Land genügend Paraffin zur Verfügung hatte. Das I. G.-Verfahren ist in einer Reihe von Patentschriften niedergelegt worden. In den Jahren 1931 bis 1933 war die I. G. mit besonderem Erfolg bemüht, die Ausbeute an synthetischen Fettsäuren und ihre Qualität zu verbessern. In den letzten Jahren wurden hauptsächlich apparative Fortschritte erzielt.

Etwa im Jahre 1934 begannen dann auch die später in den Deutschen Fettsäure-Werken (D. F. W.) zusammengeschlossenen Firmen Henkel, Düsseldorf, und Märkische Seifenindustrie, Witten, mit der Bearbeitung des Problems. Die letztere hat sich auf Veranlassung von Staatssekretär *W. Keppler* mit der Oxydation des bei der *Fischer-Tropsch*-Synthese anfallenden Weichparaffins beschäftigt. Die deutschen Fettsäure-Werke haben dann, als durch die allgemeine Wirtschaftslage das Problem der Beschaffung von Fettsäuren aus inländischen Rohstoffen dringend wurde und größere Mengen Paraffin aus der deutschen Treibstoffindustrie nunmehr verfügbar wurden, eine Fabrikationsanlage errichtet und 1937 in Betrieb genommen.

Kurz danach haben sich die I. G. und die D. F. W. im Interesse der deutschen Volkswirtschaft zu gemeinsamer Arbeit zusammengeschlossen. Bei dem hierbei vorgenommenen Erfahrungsaustausch ergab sich, daß das Verfahren der D. F. W., soweit es die Oxydationsstufe betrifft, mit dem der I. G. fast identisch war, auch in bezug auf den Katalysator. Es handelt sich dabei um das Verfahren, das die I. G. seit 1932 im Versuchsbetrieb ausführt. Die Arbeitsweise der Aufarbeitungsstufe in der technischen Anlage der D. F. W. war jedoch beim Zusammenschluß noch nicht soweit durchgebildet; sie wird jetzt auf Grund der Erfahrungen der I. G. verbessert.

Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten Daten in der Entwicklung der Fettsäuresynthese wieder.

Tabelle 2. Wichtige Daten in der Entwicklung der Fettsäuresynthese.	
1884	Vorschlag <i>Schaals</i> , Fettsäuren durch Oxydation von Paraffin zu erhalten.
1921	Beginn der Arbeiten in der B.A.S.F. bzw. später I. G. Farben-industrie.
1926	Errichtung einer Versuchsanlage in Oppau.
1928—1930	Belieferung verschiedener deutscher Seifenfabriken mit synthetischer Fettsäure durch die I. G.
1928	Beginn der Herstellung synthetischer Fette und Beginn der Fütterungsversuche in Oppau.
1931	Errichtung einer 3-tato-Anlage in Baton Rouge, USA. I. G. zusammen mit der Standard Oil.
1932	Auffindung des zurzeit ausgeübten Oxydationsverfahrens durch die I. G. und Anwendung dieses Verfahrens im Ver-suchsbetrieb der I. G.
Etwa 1934	Beginn der Arbeiten der Partner der Deutschen Fett-säure-Werke (D.F.W.).
1937	Inbetriebsetzung der Anlage der D.F.W.
1938	Abkommen I. G.—D.F.W.

Die Zahl der an der Entwicklung beteiligten Forscher, die erfinderische Tätigkeit zur Vervollkommnung einzelner Stufen ausübten, ist sehr groß: Chemiker, darunter Organiker, Physikochemiker, Analytiker, ferner Physiker und Ingenieure mußten sich zusammensetzen, um in echter Gemeinschaftsarbeit das Werk zu vollbringen, unterstützt von einer großen Zahl treuer und fleißiger Mitarbeiter. Ich möchte allen auch an dieser Stelle danken und darauf hinweisen, daß es wegen der großen Zahl der Beteiligten nicht angängig ist, das Gesamtverfahren nach bestimmten Erfindern zu benennen, wie es in anderen Fällen üblich ist.

Früher wurde in Deutschland Paraffin fast ausschließlich aus Braunkohlenteer gewonnen; doch waren diese

<sup>2)</sup> Vgl. Fettchem. Umschau 41, 45 [1934].

<sup>3)</sup> *Pflugk*, Braunkohlenarch. 37, 1—36 [1932].

Mengen verhältnismäßig gering, so daß die Rohstoffbasis fehlte, um eine großtechnische Anlage zu erstellen. Nunmehr steht aber einer weiten betriebsmäßigen Ausdehnung des Verfahrens nichts mehr im Wege, da man in Zukunft Paraffin in steigenden Mengen als Nebenprodukt bei den neuen Treibstoffanlagen nach dem I. G.-Tief temperaturhydrier- und dem *Fischer-Tropsch*-Verfahren erhalten wird.

Aus diesen Gründen ist geplant, noch weitere Großanlagen für die Fettsäuresynthese zu errichten.

Nie aber wollen wir vergessen, daß die volkswirtschaftliche Ausnutzung des Verfahrens erst unter der nationalsozialistischen Regierung *Adolf Hitler* möglich war. Wir wollen auch an dieser Stelle hierfür unserem Führer unsere tiefste Dankbarkeit zum Ausdruck bringen.

[A. 51.]

## Tierversuch oder chemische Bestimmung des Vitamins C

### Über einen neuen Apparat zur Bestimmung des Vitamins C

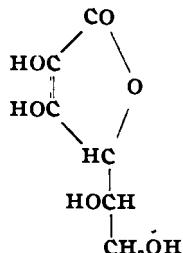
Von Dr. M. OTT

Aus dem Laboratorium für Sonderuntersuchungen der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Darmstadt.

Direktor: Dozent Dr. L. Schmitt.

Eingeg. 23. Mai 1938

Die Eigenart in der analytischen Erfassung der Vitamine liegt darin begründet, daß ihre erste Definition keine chemische, sondern eine medizinische, oder zumindest eine physiologische war. Bei der ganzen Entwicklung hat sich die Zusammenarbeit von medizinischer Forschung, Tierversuch und chemischer Arbeit als so fruchtbar erwiesen, daß sie für die weitere Forschung auf diesem Gebiete bestimmt nie wieder aufgegeben werden kann. Dagegen scheint es, daß zur mengenmäßigen Ermittlung der bekannten Vitamine in der Nahrung die chemische Bestimmung dem Tierversuch bald den Rang abgelaufen haben wird. Daß dies aber nur mit strenger Kritik und unter Beachtung einer ganzen Reihe von Faktoren unbedenklich geschehen darf, sei im folgenden am Beispiel des Vitamins C ausgeführt, das chemisch als Ascorbinsäure



definiert ist.

Wie aus seiner Struktur hervorgeht, ist es den Zuckern verwandt und besitzt ein sehr hohes Reduktionsvermögen. Es ist also Oxydationsreaktionen in sehr hohem Maße ausgesetzt. Das erschwert seine quantitative chemische Erfassung ganz ungeheuer. Schon die gewöhnliche Art der Zerkleinerung von pflanzlichen Nahrungsmitteln muß unweigerlich zu einer weitgehenden Zerstörung dieses Vitamins führen, zumal bereits geringste Mengen Eisen oder Kupfer die Oxydation mit Hilfe von in der gleichen Pflanze vorhandenen Fermenten enorm beschleunigen. Doch auch unter möglichster Beachtung und Ausschaltung dieser technischen Schwierigkeit besteht z. T. eine sehr schlechte Übereinstimmung zwischen der chemisch erfaßten Ascorbinsäure und der Vitamin-C-Wirksamkeit verschiedener Nahrungsmittel. Eine vergleichende Aufstellung von Ergebnissen aus dem Tierversuch und durch die chemische Bestimmung (nach *Tillmans*) gibt die nebenstehende Tabelle<sup>1)</sup>.

Die chemisch erhaltenen Zahlen liegen also z. T. beträchtlich über den im Tierversuch erhaltenen Werten, zum anderen Teil ebenso beträchtlich darunter.

<sup>1)</sup> Aus *W. Stepp u. H. Schröder*, Über den Antagonismus der Vitamine und seine Bedeutung für die Vitamintherapie. *Klin. Wschr.* 15, 548 [1936].

Tabelle.

Vitamin-C-Gehalt von Nahrungsmitteln, chemisch (*Tillmans*) und biologisch (*v. Hahn*) bestimmt. (Die Angaben für ME [Meerschweinchen-Einheit] beziehen sich auf 100 g Substanz.)

Nahrungsmittel	Tillmans ME	v. Hahn ME
Himbeere	35	50
Stachelbeere	50—65	50
Apfel	10—20	10—12
Pflaume	10—20	10
*Grünkohl	210—290	150
*Rosenkohl	235	100
*Spinat	60	16
*Tomate	60—70	20—50
*Kohlrübe	65	33
*Karotten	35	10
Apfelsine	110—115	200
Zitrone	100—110	200
Mandarine	15—70	50

\* Enthalten deutliche Mengen Vitamin A bzw. Provitamin in Form des Carotins neben Vitamin C.

Zur Erklärung der zu hohen chemischen Werte müssen zwei Möglichkeiten herangezogen werden:

1. Es gibt für die Bestimmung der Ascorbinsäure bisher noch keine spezifische Reaktion, sondern nur Oxydationsreaktionen, vor allem mit 2,6-Dichlorphenol-Indophenol, Methylenblau und Phosphor-Wolframsäure. Dadurch ist es schwer, andere reduzierende Stoffe sicher auszuschließen. Als solche kommen vor allem Schwefelverbindungen, wie Thiosulfat, Cystein, Ergothionein, Glutathion und außerdem noch Karamell in Frage. In frischen Nahrungsmitteln sind davon allerdings nur Cystein, Ergothionein und Glutathion in Betracht zu ziehen, und zwar außer in tierischen Produkten u. U. noch in Kohlarten, Spinat, Spargel u. a. Diese Stoffe können also z. T. die zu hohen Werte erklären. Sie können bei der Methode mit Phosphor-Wolframsäure durch Monojodessigsäure unwirksam gemacht werden; bei der Titration mit Dichlorphenol-Indophenol stört das Glutathion dann nicht, wenn die Bestimmung — wie heute fast durchweg — in stark saurer Lösung vorgenommen wird. Die beiden anderen Stoffe geben sich dem erfahrenen Analytiker durch ein langsames Verblasen des Farbstoffes zu erkennen.

2. Nach *Stepp* u. Mitarb. üben verschiedene Vitamine aufeinander eine beeinträchtigende — oder vielleicht richtiger gesagt — ausgleichende Wirkung aus. So wurde z. B. beobachtet, daß die B-Vitamine eine schädliche Überdosierung der Vitamine A und D auszugleichen vermögen. In ähnlicher Weise beeinträchtigt Vitamin A die Wirkung verabreichten C-Vitamins. Man muß demnach annehmen, daß diejenigen Nahrungsmittel, die verhältnismäßig bedeutende Mengen Vitamin A oder dessen Vorstufe Carotin enthalten, eine geringere antiskorbutische Wirksamkeit zeigen, als ihrem tatsächlichen Gehalt an Ascorbinsäure entspricht. *Stepp* erklärt die Unstimmigkeiten in der angeführten Tabelle vor allem mit dieser Annahme.