

### Erdöl- und Schwelparaffin.

(Mitteilung aus dem Königl. Material-Prüfungs-Amt zu Groß-Lichterfelde-West.)

Von Dr. J. MARCUSSEN u. Dr. G. MEYERHEIM.

(Eingeg. 7./4. 1910.)

Paraffin wird bekanntlich teils aus Erdöl, insbesondere amerikanischem und galizischem durch Abpressen paraffinhaltiger Destillate, teils aus Braunkohlen (in Deutschland) und Schiefer-ton (in Schottland) durch trockene Destillation und weiteres Verarbeiten des entstandenen Schwelteers gewonnen. Nach Literaturangaben<sup>1)</sup> soll das durch trockene Destillation gewonnene Paraffin dem aus Erdöl hergestellten in seiner technischen Verwendbarkeit in der Regel überlegen sein. An zuverlässigen für alle Fälle ausreichenden Unterscheidungsmerkmalen der beiden Paraffinarten hat es aber bisher gefehlt.

Die Frage der Unterscheidung von Erdöl- und Schwelparaffin ist neuerdings dadurch von Wichtigkeit geworden, daß in Rußland Erdölparaffin einem besonderen inländischen Zoll (Accise) unterliegt, von welchem Schwelparaffin frei ist. Herkunftsbescheinigungen genügen der russischen Zollbehörde im allgemeinen nicht. Es ist deshalb für die russischen Fabriken unmöglich, Schwelparaffin aus Deutschland und Schottland frei von Accise zu beziehen, falls nicht genügende Unterscheidungsmerkmale zwischen den beiden Paraffinarten aufgefunden werden. Die Ausarbeitung eines geeigneten Verfahrens ist hiernach nicht nur für russische Verhältnisse, sondern, aus wirtschaftlichen Gründen, auch für die deutsche Braunkohlenteerindustrie von Wichtigkeit. Auf Veranlassung einer größeren russischen Ceresinfabrik hat das Amt Versuche zur Klärung der Sachlage unternommen,

welche zu einem allgemein brauchbaren Prüfungsverfahren geführt haben.

In der Literatur ist bereits von Graefe ein Verfahren zur Unterscheidung der beiden Paraffinarten angegeben<sup>2)</sup>, welches auf dem ungleichen Verhalten der Paraffine gegen Schwefelsäure beruht. Zur Ausführung der Probe schichtet man 1—2 ccm geschmolzenes Paraffin auf das gleiche Volumen konz. Schwefelsäure (66° Bé.) und läßt einige Zeit bei Wasserbadtemperatur unter Vermeidung starken Schüttelns stehen. Petrolparaffine sollen dabei hell bleiben oder höchstens die Säure färben, die aber auch klar bleibt, während Schwelparaffine sich gelb bis braun färben und gewöhnlich auch die Säure trüben sollen. Die Nachprüfung dieser Vorschrift hat indessen ergeben, daß nicht immer einwandfreie Ergebnisse erzielt werden können. Wird bei Ausführung der Probe auch nur wenig geschüttelt, so tritt bei reinen Erdölparaffinen mehr oder minder starke Färbung in der Paraffin- und der Säureschicht auf, die zur Verwechslung mit Schwelparaffinen führen kann. Bessere Ergebnisse werden erhalten, wenn man das Schütteln vollkommen vermeidet. In dieser Weise sind die in Tab. I zusammengestellten Ergebnisse erzielt worden. Indessen geht aus den Versuchen hervor, daß eine zuverlässige Unterscheidung auch bei dieser Arbeitsweise nicht immer möglich ist. Das zeigt besonders ein Vergleich des Verhaltens von schottischem Schiefer-teerparaffin (lfd. Nr. 2) und amerikanischem Erdölparaffin (lfd. Nr. 3) gegen konz. Schwefelsäure. Außerdem scheint das Schwefelsäureverfahren nur für gereinigte Paraffine ausgearbeitet zu sein; zur Unterscheidung von Rohparaffinen ist das Verfahren nach den angestellten Versuchen überhaupt nicht verwendbar, da auch rohe Erdölparaffine starke Färbungen geben (siehe Tab. I).

<sup>2)</sup> Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie; diese Z. 18, 1580 (1905); Chem. Revue 1905, 270.

<sup>1)</sup> Lunge - Böckmann. Chem.-technische Untersuchungsmethoden. 1905. B. III, 231.

Tabelle I.  
Verhalten von Paraffinen bei der Schwefelsäureprobe.

Lfd. Nr.	Art des Materials		Färbung			
			des Paraffins nach		der Säure nach	
			5 Minuten	10 Minuten	5 Minuten	10 Minuten
1	Gereinigte Schwel- paraffine	Deutsches Braunkohlen- teerparaffin	braunrot	braunrot	farblos	farblos
2		Schottisches Schiefer- teerparaffin	sehr schwach bräunlich	braunrot	schwach gelblich	braungelb
3	Gereinigte Petrol- paraffine	Amerikanisches Paraffin	schwach braun	schwach braun	gelbbraun	gelbbraun
4		Galizisches Hartparaffin	farbl., schwach getrübt	farbl., schwach getrübt	schwach braun, klar	schwach braun, klar

	Art des Materials	Färbung			
		des Paraffins nach		der Säure nach	
		5 Minuten	10 Minuten	5 Minuten	10 Minuten
5	Rohparaffin aus amerikan. Erdöl	braunrot	tiefdunkelbraun, undurchsichtig	gelbrot	rotbraun
6	Rohe Petrolparaffine Amerikanisches Matchparaffin	gelb	gelb	gelb	gelbbraun, braunrote Zwischenschicht
7	Galizische Paraffinschuppen	gelbbraun	gelbbraun, undurchsichtig	braunrot	dunkelbraunrot, undurchsichtig

Krey hat ein Verfahren zur Unterscheidung von Schwel- und Erdölparaffinen auf die Höhe der Jodzahl gegründet, welche nach Untersuchungen von Graefe<sup>3)</sup> bei Braunkohlen- und Schieferterparaffinen 3,3–5,8, bei Erdölparaffinen 0,4 bis 1,9 beträgt. Hier vorgenommene Versuche haben die Literaturangaben, soweit es sich um gereinigte Paraffine handelt, bestätigt, wie aus Tab. II hervorgeht

Tabelle II.  
Jodzahl von Paraffinen.

Lfd. Nr.	Art des Materials	Jodzahl nach Hübl-Waller
1	Zeitzer Hartparaffin	3,5
2	Zeitzer Weichparaffin	5,3
3	Deutsches Braunkohlenteerparaffin	3,0
4	Schottisches Schieferterparaffin	3,3
5	Amerikanisches Paraffin	1,7
6	Deutsches Erdölparaffin	0,8
7	Galizische Paraffinschuppen	1,6
8	Rohparaffin aus amerik. Erdöl	4,5

Immerhin sind die festgestellten Unterschiede in den Jodzahlen zu gering, um in jedem Falle eine einwandfreie Unterscheidung der beiden Paraffinarten zu ermöglichen. Die höchste bei Erdölparaffinen ermittelte Jodzahl (1,7, nach Graefes Angaben 1,9) kommt nämlich der niedrigsten bei Schwelparaffinen gefundenen Jodzahl (3,0) bis auf 1,3 (bzw. 1,1) Einheiten nahe. Außerdem versagt das offenbar nur für gereinigte Paraffine ausgearbeitete Prüfungsverfahren bei der Beurteilung roher oder teilweise gereinigter Paraffine ganz, wie aus der Jodzahl 4,5 für rohes amerikanisches Paraffin hervorgeht (vgl. lfd. Nr. 8 d. Tab. II).

Es erschien möglich, eine Unterscheidung der beiden Paraffinarten auf die Bestimmung des

Brechungsvermögens<sup>7)</sup> zu gründen. Daher wurden von rohen und gereinigten Paraffinen aus Erdöl, sowie Braunkohlen- und Schieferter die Brechungsexponenten bei 100° bestimmt. Die ermittelten Werte führten indessen nicht zu einer Unterscheidung der beiden Paraffinarten. Wo sich überhaupt Unterschiede im Brechungsvermögen finden, sind sie zu geringfügig, um daraus eine Bestimmung der Herkunft herzuleiten. (Siehe die Zusammenstellung in Tab. III.)

Tabelle III.  
Brechungsvermögen der Paraffine.

Lfd. Nr.	Art des Materials	Brechungs-exponent bei 100°
1	Deutsche Weichparaffinschuppen	1,4175
2	Rohe Schwelparaffine Deutsche Hartparaffinschuppen	1,4198
3	Schottisches Matchparaffin	1,4148
4	Zeitzer Hartparaffin	1,4168
5	Zeitzer Weichparaffin	1,4125
6	Gereinigte Schwelparaffine Deutsches Braunkohlenteerparaffin	1,4173
7	Schottisches Schieferterparaffin	1,4176
8	Paraffin, halbweiß, aus deutschem Erdöl	1,4156
9	Rohe Petrolparaffine Rohparaffin aus amerikanischem Erdöl	1,4324
10	Amerikanisches Matchparaffin	1,4192
11	Reine Petrolparaffine Amerikanisches Paraffin	1,4185
12	Niederländisch-indisches Paraffin	1,4202

<sup>3)</sup> Petroleum 1905/06, I, 82.

Tabelle IV.  
Jodzahlen der aus Paraffinen abgeschiedenen öligen Anteile.

Lfd. Nr.	Art des Materials	Bezugsquelle	Äußere Erscheinungen	Aus 100 g Paraffin abgeschiedene ölige Anteile		
				etwag	Aussehen	Jodzahl
1	Rohe Schweißparaffine	deutsche Hartparaffinschuppen	Bruckdorf-Nietebener Bergbauverein	1,6	braun, hartparaffinartig	21,5
2		deutsche Weichparaffinschuppen	desgl.	2,4	dunkelbraun, weichparaffinartig	26,1
3		schottisches Matchparaffin	Eduard Müller, Halle a. S.	1,8	braungelb, weichparaffinartig	27,1
4	Gereinigte Schweißparaffine	deutsches Paraffin	A. Riebeck'sche Montanwerke, Halle a. S.	0,5	weißgelb, hartparaffinartig	20,6
5		Zeitzer Hartparaffin	Zeitzer Paraffin- und Solarölfabrik, Halle a. S.	0,15	weiß, hartparaffinartig	31,4
6		Zeitzer Weichparaffin	desgl.	0,35	weiß, weichparaffinartig	30,0
7		schottisches Paraffin	Eduard Müller, Halle a. S.	0,3	gelblichweiß, hartparaffinartig	18,8
8	Rohe Erdölparaffine	deutsches Erdölparaffin, halbweiß	Pechelbronner Ölbergwerke, Direktion Schültigheim	0,85	weißgelb, weich- bis hartparaffinartig	7,2
9		amerikanisches Matchparaffin	Eduard Müller, Halle a. S.	1,8	hellgelb, weichparaffinartig	9,9
10		amerikanische Paraffinbutter	Petroleumraffinerie vorm. A. Korff, Bremen	9,6	hellgelb, dünnsalbig	9,2
11		galizische Paraffinschuppen	Galizische Naphtha-A.-G. „Galicia“ Drohobycz	2,2	braunschwarz, weichparaffinartig	11,0
12	Gereinigte Erdölparaffine	amerikanisches Paraffin	Eduard Müller, Halle a. S.	0,2	gelblichweiß, hartparaffinartig	11,6
13		Paraffin D. V. O. C.	Deutsche Vacuum Oil Company, Hamburg	1,25	desgl.	10,1
14		niederländisch-indisches Paraffin	Wilhelm Rudeloff, Hamburg	0,45	weiß, hartparaffinartig	3,7

Zur Ausarbeitung des nachfolgend beschriebenen Verfahrens, welches sich in allen bisher geprüften Fällen sowohl bei gereinigten wie bei rohen Paraffinen bewährt hat, führte die Überlegung, daß alle festen Paraffine mehr oder minder geringfügige Mengen von öligen Stoffen enthalten, welche je nach der Herkunft des Paraffins verschiedenartigen Charakter aufweisen müssen. Die aus Schwelparaffinen erhältlichen Öle müssen, wie die handelsüblichen Braunkohlen- und Schieferteröle durch hohen Gehalt an ungesättigten Verbindungen ausgezeichnet sein und daher hohe Jodzahlen aufweisen; die Jodzahl der aus Erdölparaffinen abgetrennten Öle konnte natürlich nicht höher liegen als die Jodzahl normal zusammengesetzter Erdöle. Es kam hiernach darauf an, aus den Paraffinen die öligen Anteile in geeigneter Weise abzuscheiden und auf die Höhe der Jodzahl zu prüfen. Die Arbeitsweise war folgende:

#### Prüfungsvorschrift.

100 g Paraffin werden in 300 ccm Äthyläther unter Erwärmen gelöst und mit dem gleichen Raumteil 96%igem Alkohol versetzt; bei stark ölhaltigen Rohparaffinen genügt es, 50 g Material und die Hälfte der angegebenen Reagenzien zu verwenden. Das beim Abkühlen mit fließendem Wasser ausfallende Paraffin wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt, das Filtrat durch Abdestillieren vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 50 ccm Äther gelöst und mit 50 ccm 96%igem Alkohol von neuem gefällt. Die Fällung wird jetzt aber, um das feste Paraffin möglichst scharf abzutrennen, bei  $-20^{\circ}$  vorgenommen (entsprechend dem Paraffinbestimmungsverfahren nach Holde). Die vom Niederschlag befreite Alkoholätherlösung ergab nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels die öligen Anteile, welche in einigen Fällen noch durch schwarze harzartige Teilchen verunreinigt waren. Zur Entfernung der Harzstoffe wurde mit leicht siedendem Benzin aufgenommen, filtriert und das Filtrat eingedampft. Von dem Rückstande, welcher teils rein ölig war, teils weichparaffinartiges Aussehen zeigte, wurde dann die Jodzahl nach dem bekannten Verfahren von Hübl-Waller bestimmt. Die mit Braunkohlen-, Schieferter- und Erdölparaffinen verschiedener Herkunft erzielten Ergebnisse sind in Tabelle IV (S. 1059) zusammengestellt.

Wie aus der Tab. IV hervorgeht, betragen die Jodzahlen der aus Erdölparaffinen gewonnenen öligen Anteile nur 3–12, die Jodzahl der entsprechenden Öle aus Schwelparaffinen dagegen 18–31, und zwar treten diese Unterschiede bei gereinigten und rohen Paraffinen in gleicher Weise auf. Es ist daher nach dem beschriebenen Verfahren möglich, Paraffine aus Erdöl von den aus Braunkohlen- und Schieferter gewonnenen Paraffinen scharf zu unterscheiden.

[A. 75.]

## Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie im Jahre 1909.

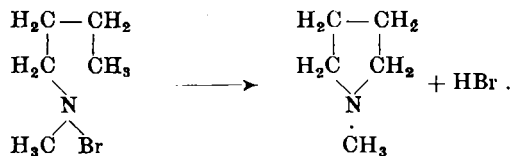
VON FERDINAND FLURY.

(Eingeg. 1./3. 1910.)

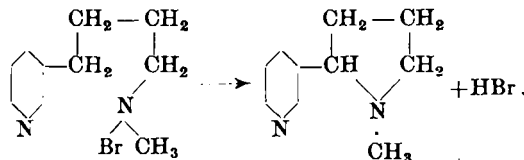
Die fortlaufenden Referate über die wichtigeren Erscheinungen auf dem Gebiete der angewandten Chemie in dieser Zeitschrift und die regelmäßigen Fortschrittsberichte über verwandte Zweige gestatten den Rahmen dieses Berichtes noch enger zu ziehen als bisher. Trotzdem sind die in das Bereich der vorliegenden Übersicht gehörenden Veröffentlichungen, auch wenn sie im Laufe des Jahres in der Zeitschrift bereits besprochen wurden, des Zusammenhanges wegen noch einmal kurz berührt worden. Dies gilt auch von den Patenten, die fast ausnahmslos an dieser Stelle Erwähnung gefunden haben. Bei den neuen Arzneimitteln, die in einem zweiten Abschnitt der vorliegenden Zusammenstellung behandelt werden, konnte das Prinzip, nur über wirkliche Fortschritte zu berichten, nicht immer streng eingehalten werden, da naturgemäß eine sichere Beurteilung vieler neuer Erscheinungen auf diesem Gebiete nach Wert und Unwert unmöglich ist.

#### I. Alkaloide.

Eine Synthese des i-Nicotins wird von Löffler und Kober<sup>1)</sup> beschrieben. Diese schließt sich eng an eine Studie über die Bildungsweisen von N-alkylierten Pyrrolidinen aus Aminen vom Typus des Methyl-n-butylamins durch Bromierung am Stickstoff und darauffolgende Abspaltung des Bromwasserstoffes mit konzentrierter Schwefelsäure an. Die Reaktion scheint von allgemein anwendbarer Natur zu sein und eine einfache Bildung solcher Pyrrolidone zu ermöglichen. Sie verläuft nach folgendem Schema:



Bei weiterer Verfolgung der Reaktion lehrte ein Versuch, daß auch aus dem am Stickstoff bromierten N-Methyl- $\beta$ -pyridylbutylamin Nicotin gebildet wird. Die Reaktion verläuft glatt im Sinne folgender Gleichung:



Bei der hydrolytischen Spaltung von Säurederivaten aus  $\delta$ -Aminoketonen war S. G a b r i e l<sup>2)</sup> zu cyclischen Aminen, wie Methyltetrahydropyridin und Phenyltetrahydropyridin, gelangt. Bei ana-

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 42, 3431 (1909).

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 42, 4059 (1909).