

Über Perhydrochrysen (Oktokaidekahydrochrysen ($C_{18}H_{30}$) und Konstitution der Schmieröle.

Von Dr. Dr.-Ing. e. h. A. SPILKER.

(Eingeg. 31. Mai 1935.)

(Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich).

Bereits auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. in Kiel 1926 wurde über Studien über die Konstitution der Schmieröle und über Hydrierungsprodukte sehr hochsiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe berichtet¹⁾. Trotz Anwendung wirksamster Nickel-Katalysatoren bei höchsterreichbaren Temperaturen und Drucken gelang es nicht, durch Einwirkung molekularen Wasserstoffs auf Chrysen ein Endprodukt zu erhalten, das nach den Analysenergebnissen als Perhydrochrysen ($C_{18}H_{30}$) festgelegt werden konnte; wir mußten uns damit begnügen, es als Chrysenhektakaidekahydryr $C_{18}H_{28}$ anzusprechen. Auch Liebermann und Spiegel²⁾ hatten mit Jod und Phosphor nur dieses sehr dickflüssige Öl erhalten, dem sie die gleiche Zusammensetzung zuwiesen, während ein von ihnen als Perhydrochrysen ($C_{18}H_{30}$) angesprochener fester Körper vom Schmp. 115° sich nach Untersuchungen von J. v. Braun und G. Irmisch³⁾ als „nicht reproduzierbar“ und vermutlich als ein Gemisch von mehreren niederen Hydrierungsstufen des Chrysens mit diesem selbst erwies. Bestimmt war es kein vollkommen hydriertes Chrysen. Aber auch v. Braun und Irmisch konnten nicht zum Endprodukt der Hydrierung des Chrysens, dem Perhydrochrysen $C_{18}H_{30}$, das als Oktokaidekahydrochrysen bezeichnet werden muß, gelangen. Auch sie erhielten bei stärkster Einwirkung molekularen Wasserstoffs nur ein dem von uns beschriebenen sehr dickflüssigen Öle gleiches Endergebnis, dem auch sie die Formel $C_{18}H_{28}$ zuerkannten und für das sie d_4^{20} : 1,0129, $Kp_{0,5}$: 168° und $Kp_{0,3}$: 154° fanden, sowie C = 88,52%, H = 11,40% ($C_{18}H_{28}$ verlangt C = 88,52% und H = 11,48%)⁴⁾ und eine Molekularrefraktion von 76,12 (ber. für $C_{18}H_{28}$ F = 76,15).

Obgleich die von uns gefundenen Ergebnisse der Elementaranalyse ganz gut und die von v. Braun und Irmisch erhaltenen sogar vorzüglich auf die Formel $C_{18}H_{28}$ stimmen, war es unverständlich, warum bei der beschriebenen sonst so durchgreifenden Hydrierung nicht das Endprodukt $C_{18}H_{30}$ zu erhalten war. Die vorstehend geschilderten Ergebnisse wurden deshalb nachgeprüft; insonderheit wurde das Hydrierungsprodukt, jenes so sehr dickflüssige Öl, durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt, ausgehend von der Überzeugung, daß in jenem Öl neben dem Perhydrochrysen noch niedere Hydrierungsstufen des Ausgangsmaterials vorhanden sein könnten oder müßten, die sich zwar der vollständigen Hydrierung entzogen haben, als noch ungesättigte Verbindungen aber gegen konzentrierte Schwefelsäure nicht beständig sein konnten.

Besonders berücksichtigt wurde die bekannte, auch von v. Braun und Irmisch (l. c.) hervorgehobene Tatsache,

daß geringe Mengen Schwefel die Wirkung der Nickelkatalysatoren bei der Hydrierung stark herabsetzen, ja sogar ganz aufheben können. Durch Verwendung ganz schwefelfreier Ausgangsmaterialien und ebensolcher Autoklaven gelang es uns, wie nachfolgend näher beschrieben werden soll, das Perhydrochrysen $C_{18}H_{30}$ in reinem Zustande darzustellen. Es ergab sich dabei die Tatsache, daß das ganz hydrierte Chrysen zwar ein dickflüssiges Öl bildet, aber kaum noch als richtiges oder wirklich brauchbares Schmieröl angesprochen werden kann, da seine Viscosität mit steigender Temperatur so schnell und stark fällt, daß man seine Polhöhe nach Walther-Ubbelohde nicht mehr zu bestimmen vermag.

In diesem Zusammenhange sei bemerkt, daß die früheren Ausführungen¹⁾ über den schmierölartigen Charakter der bei der Hydrierung von Chrysen gewonnenen Körper dahin zu ergänzen sind, daß in bezug auf eine gute Viscositätstemperaturkurve in allen diesen Fällen gute Schmieröle nicht vorgelegen haben. Eine Nachprüfung dieser Produkte ergab, daß in keinem Falle die von Ubbelohde aufgestellte Forderung der Viscositätspolhöhe erfüllt wurde.

Dagegen halte ich nach wie vor an meiner damals geäußerten Auffassung fest, daß zur Entstehung eines Schmieröles die Anwesenheit eines räumlich „sperrigen“ Atomgefüges notwendig ist.

Hoffentlich werden die schönen Schmieröle, die F. Fischer durch Synthese seiner Kogasinprodukte⁵⁾ demnächst auch in großen Mengen zu gewinnen hofft, die Möglichkeit bieten, über die Konstitution dieser Schmieröle eingehende Untersuchungen durchzuführen und an Hand deren dann Klarheit zu gewinnen über die Atomgruppierung, die erforderlich ist, um einer chemischen Verbindung die Eigenschaft zu verleihen, die wir Schmierfähigkeit nennen. Hierbei muß man auch berücksichtigen, daß alle guten Schmieröle einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Wasserstoff (13–14%) aufweisen, eine Tatsache, die zwar das Vorkommen aromatischer oder hydroaromatischer Atomgruppen in den Schmierölen nicht unbedingt ausschließt, es aber immerhin unwahrscheinlich macht, daß aromatische Kerne in erheblicher Menge in den Schmierölen vorhanden sind. Die Sperrigkeit des Atomgefüges in Verbindung mit hohem Wasserstoffgehalt sind meines Erachtens die Grundbedingungen, welche die Körper mit wirklichem Schmierölcharakter erfüllen müßten. Dagegen kann ich mich nicht der Ansicht F. Fischers⁶⁾ anschließen, daß für das Zustandekommen der den Schmierölen eigenen Viscosität und Schmierfilmbildung die Anwesenheit des Kohlenstoffringes unbedingt erforderlich ist. Es können Ringsysteme vorhanden sein; sie vergrößern das Molekulargewicht und erhöhen somit die Viscosität, aber sie sind nicht die für das Zustandekommen der „Schmierfähigkeit“, der „Viscosität“, unbedingt erforderliche Atomgruppierung. Dazu ist der „sperrige“ Aufbau des Moleküls Vorbedingung. Dieser sperrige Bau ist aber bei den von F. Fischer und seinen Mitarbeitern aus Kogasin hergestellten Schmierölen wohl anzunehmen, wogegen die Anwesenheit von Ringsystemen weniger wahrscheinlich sein dürfte.

¹⁾ Spilker u. Zerbe, Brennstoff-Chem. 7, 263 [1926], diese Ztschr. 39, 997 [1926].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 135 [1889].

³⁾ Ebenda 65, 883 [1932].

⁴⁾ v. Braun u. Irmisch schreiben l. c., S. 886: $C_{18}H_{28}$. Das ist offenbar ein Schreibfehler, die berechneten Zahlen C = 88,52% und H = 11,48% stimmen auch für $C_{18}H_{28}$. Weiter nennen sie diesen Hydrokörper: „Hexadekahydrochrysen“, während wir ihn vorher (l. c.) richtig als „Hektakaidekahydrochrysen“ bezeichnet haben. Es liegt kein Grund vor, eine ältere richtige durch eine neue weniger richtige Bezeichnung zu ersetzen. Weiter nennen sie das achtfach hydrierte Chrysen, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 885 [1932] u. f., dauernd Oktahydrochrysen, während es richtig Oktahydrochrysen genannt werden muß, da die Zahl „acht“ sowohl in der griechischen wie lateinischen Sprache unabänderlich „okto“ und nicht „okta“ heißt.

⁵⁾ Brennstoff-Chem. 16, 1 [1935], 14, 463 [1933].

⁶⁾ Ebenda 14, 463 [1933].

Versuche (ausgeführt von Dr. O. Kruber und Dr. A. Schmitt).

Durch Überhitzen von Inden wurde ein völlig schwefelfreies Chrysen dargestellt. Zur Hydrierung diente ein in üblicher Weise durch Reduktion bei 250° frisch hergestellter Nickel-Katalysator, welcher in einem Stahlautoklaven mit dem in der gleichen Menge Dekalin gelösten Chrysen bei einem Wasserstoffdruck von 220 at unter wiederholter Ergänzung des verbrauchten Wasserstoffes geschüttelt wurde. Die Wasserstoffaufnahme begann bei etwa 220°. Bei Steigerung der Temperatur bis auf 270° fiel der Druck anfangs schnell, später langsamer. Es wurde etwa 12 h bei 270° und 170–200 at Druck geschüttelt. Der Katalysator konnte zu mehreren Ansätzen benutzt werden. Das Hydrierungsprodukt wurde durch Vakuumdestillation vom Dekalin befreit und zeigte dann $d_4^{20} = 0,9923$. Die Elementaranalyse ergab einen noch um etwa 0,2% zu niedrigen Wasserstoffgehalt. Daher wurde nach Verdünnung mit Dekalin nochmals unter Wasserstoffdruck bei 230° und 200 at 12 h lang geschüttelt. Es trat wieder ein kleiner, aber immerhin noch merkbarer Druckabfall ein. Das Dekalin wurde dann abdestilliert und das hydrierte Chrysen zweimal mit je 10 Gew.-% konzentrierter Schwefelsäure im Schüttel-

trichter gewaschen. Die Schwefelsäure färbte sich dabei braun, der Raffinationsverlust betrug etwa 5%.

Nach Neutralisation wurde im Vakuum destilliert. Bei 200° (1 mm) ging ein wasserhelles, zähflüssiges Öl über, welches auch nach längerer Abkühlung auf –20° nicht kristallisierte. Es läßt sich auch bei gewöhnlichem Druck ohne wesentliche Zersetzung destillieren $Kp_{771}: 359–360^\circ$, $d_4^{20} = 0,9827$, $n_D^{20} = 1,52412$. Das Öl ist unempfindlich gegen Brom und Permanganat. Bei längerem Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure tritt nur ganz schwache Gelbfärbung auf. Die Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast* ergab 238 ($C_{18}H_{30} = 246$). Leitet man das Öl bei dunkler Rotglut über Bleioxyd, so bildet sich Chrysen zurück. Die Elementaranalyse lieferte genau die der Formel $C_{18}H_{30}$ des Perhydrochrysens entsprechenden Werte.

0,1793 g Subst.: 0,5769 g CO_2 , 0,1948 g H_2O .

$C_{18}H_{30}$. Ber. C 87,80, H 12,20. Gef. C 87,75, H 12,16.

Die Viscosität des Perhydrochrysens wurde im *Ostwald*-schen Viscosimeter bei 20° zu 10,9° E und bei 50° zu 2,2° E bestimmt. [A. 59.]

Die moderne Saftreinigung.

Von Prof. Dr. O. SPENGLER.

Institut für Zucker-Industrie, Berlin.

(Eingeg. 21. Mai 1935.)

Wie in anderen chemischen Industrien, so sind auch in der Zuckerindustrie Erfolge größeren Umfangs nur dann möglich, wenn Chemiker und Ingenieur in enger Fühlungnahme miteinander stehen und auf ein gemeinsames Ziel hinarbeiten. Die Eigenart der Rübenzuckerindustrie hat es mit sich gebracht, daß der Ingenieur in den letzten Jahrzehnten mehr in den Vordergrund trat und der chemischen Seite des Betriebes zeitweilig weniger Bedeutung beigemessen wurde. In den letzten Jahren hat sich in dieser Beziehung eine grundlegende Wandlung vollzogen insofern, als man erkannte, daß auch in chemischer Hinsicht noch viele Punkte der dringenden Klärung bedurften. Die Arbeit des Chemikers hat zunächst an derjenigen Stelle des Fabrikationsverfahrens eingesetzt, an der sich die hauptsächlichsten chemischen Umsetzungen vollziehen, nämlich bei der Saftreinigung. Man sollte annehmen, daß es bei einem Verfahren, welches seit fast 140 Jahren von der gesamten Rübenzuckerindustrie der Welt angewandt wird, keine strittigen Fragen mehr geben kann, besonders bei einem Verfahren, das auf den ersten Blick so einfach in seinen Vorgängen erscheint.

Dieses Verfahren besteht darin, daß man dem gewonnenen Rohsaft Kalk zusetzt und nach einer gewissen Einwirkungszeit des Kalkes auf die Nichtzuckerstoffe der Rübe den überschüssigen Kalk durch Kohlensäure wieder entfernt. Tatsächlich liegen die Verhältnisse aber hier komplizierter, als man früher annahm. Durch den Kalk erfolgt zunächst eine Neutralisation des sauren Rohsaftes und dann eine Ausfällung verschiedener Nichtzuckerstoffe. Als solche sind hauptsächlich Nichtzuckerstoffe anorganischer und organischer Natur anzusehen. Es werden dabei ausgefällt Phosphorsäure, Schwefelsäure und alle übrigen anorganischen Säuren, die in Kalksäften schwer lösliche oder unlösliche Kalksalze bilden. Von den organischen Stoffen werden gleichfalls alle diejenigen Säuren, wie Oxalsäure, ausgefällt, deren Kalksalze unter den gegebenen Umständen unlöslich sind. Weiterhin werden die in den Rübensäften stets vorhandenen Eiweißstoffe und das Hydratpektin sowie ein Teil seiner Abbauprodukte durch Kalk in unlösliche Verbindungen übergeführt.

Neben diesen kurz angedeuteten rein chemischen Vorgängen spielen verschiedene physikalisch-chemische Prozesse eine große Rolle, die ganz besonders das Filtrationsvermögen des Schlammes der I. Saturation mehr oder minder stark

beeinflussen können. Der Zuckertechniker mußte immer wieder die Erfahrung machen, daß in dem einen Jahr die Filtration in den Pressen außerordentlich glatt vonstatten ging, während in anderen Jahren oder gar zeitweilig in derselben Kampagne große Filtrationsschwierigkeiten auftraten. Bei dem langsamen Laufen der Pressen wird aber die Einwirkung der alkalischen Säfte auf den Zucker und gewisse Nichtzuckerstoffe verlängert, wodurch die Säfte eine dunklere Farbe annehmen und damit die erreichbare Zuckerqualität sich vermindert.

Vor einigen Jahren wurde von *Teatini*¹⁾ ein Verfahren angegeben, bei welchem die Filtrationsfähigkeit der Schlämme eine wesentlich bessere sein sollte. Das *Teatini*-sche Verfahren baut sich auf dem *Kowalskischen*²⁾ Verfahren auf. Danach soll man die Kalkzugabe so vornehmen, daß zunächst ein Teil des Kalkes dem Rohsaft zugefügt wird, bis das vorhandene Eiweiß als Eiweißcalcium ausgefällt wird. Den Endpunkt bestimmte *Kowalski* dadurch, daß im Filtrat durch Tannin kein Eiweiß mehr feststellbar ist. Dann wurde die Restmenge des Kalkes zugegeben und wie üblich weitergearbeitet. Dieses Verfahren, das s. Zt. unter dem Namen „Indikatverfahren“ in die Technik eingeführt wurde, versagte in der Praxis vollkommen aus Gründen, die später zu erläutern sind. *Teatini* wandte nun das *Kowalskische* Verfahren an mit der Abänderung, daß er nach Zugabe einer geringen Kalkmenge schweflige Säure in flüssiger Form in das Reaktionsgemisch einführte, dann die Restkalkmenge hinzugab und die Scheidung in üblicher Weise durchführte. Auch diesem Verfahren war ein Erfolg in der Praxis nicht beschieden, da *Teatini* bei weitem nicht alle erforderlichen Bedingungen klar erkannt hatte.

Zur selben Zeit wurden im Institut für Zucker-Industrie eingehende Versuche auf diesem Gebiet vorgenommen, insbesondere um *Kowalskis* Vorschriften eingehend zu prüfen. Es muß ausdrücklich anerkannt werden, daß man nach *Kowalski* durch Tanninfällung zwar den Endpunkt richtig erfaßt, daß es indessen in der damaligen Zeit an geeigneten Apparaturen fehlte, um die nach seinem Verfahren vorgeschiedenen Säfte schnellstens auf die Scheidetemperatur zu erwärmen. *Spengler*³⁾ und seine Mit-

¹⁾ Sucrerie belge 49, 363 [1929/30].

²⁾ D. R. P. 138693; Z. Ver. dtsh. Zuckerind. 58, 372 [1903].

³⁾ Zbl. Zuckerind. 39, 805 [1931]; Z. Ver. dtsh. Zuckerind. 82, 1, 205, 617, 653 [1932]; 88, 107, 191, 331, 541, 661, 1077 [1933].