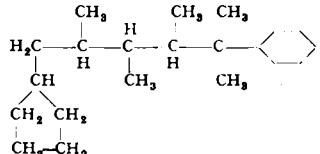
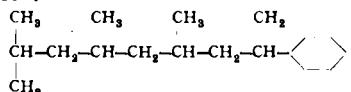


Kerylbenzol soll nach Bramston-Cook<sup>67)</sup> folgende Struktur haben:



Die sog. „Oronite Alkane“, durch Tetramerisierung von Propylen und Alkylierung an Benzol dargestellt, werden nach denselben Verfassern wiedergegeben durch:



Nach amerikanischer Auffassung und auf Grund von Arbeiten Sittenfelds<sup>68)</sup> sind Sulfonierungsanlagen unter 5 t Tageskapazität (100 proz. Endprodukt) unrentabel.

### Die Sulfonierung von Alkylbenzol

Grundanforderungen an die Sulfonierung sind 1) nur Monosulfonate zu erhalten, 2) die Sulfonierung durch einen möglichst geringen Anteil an unsulfonierte Alkylbenzol und durch optimale technische Bedingungen beim Waschen der rohen Sulfosäure möglichst quantitativ zu gestalten, 3) Kondensationsreaktionen zwischen Einzelindividuen zu vermeiden und 4) ein Produkt zu erzielen, dessen Farbe im getrockneten Zustand möglichst nahe an Weiß heranreicht.

<sup>67)</sup> Les détergents synthétiques. Semaine technique de l'A.F.T.P. [1949].

<sup>68)</sup> Chem. Engng. 55, 6, 120—122 [1948].

Praktisch tritt nur p-Sulfonierung ein, da offenbar der relativ großmolekulare Alkyl-Rest eine Art sterischer Hinderung darstellt. Erst bei schärferen Bedingungen und wenn die p-Stellung bereits besetzt ist, kann eine Orthosulfonierung stattfinden, die zu Disulfonaten führt.

Die technische Sulfonierung umfaßt drei Stufen: 1) Sulfonierung, 2) Waschen und Säureabtrennung, 3) Neutralisation.

Zur Sulfonierung verwendet man 20 proz. Oleum. An Stelle des Oleums kann auch Monohydrat bei höherer Temperatur (65° C) verwendet werden. Nach der Sulfonierung kann die Masse direkt neutralisiert oder zunächst mit Wasser gewaschen werden. Durch die Wäsche kann die Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure in 70—80 proz. Form zurückgewonnen werden. Man kann auch kontinuierlich arbeiten, indem der Sulfonator durch gleichmäßigen Einlauf von Alkylbenzol und Oleum kontinuierlich gespeist wird. Das Sulfonat läuft durch eine Art Syphon dauernd am oberen Rand ab und wird in den Waschtanks nachgerührt, um die Reaktion zu vervollkommen.

Aus 1 Gewichtsteil Dodecylbenzol sollten theoret. 1,42 Gewichtsteile Sulfonat erhalten werden. Mit 1,2—1,3 Gewichtsteilen 100 proz. Sulfonates kann in der Praxis gerechnet werden.

Sulfonatpasten geben schlechtere Kennzahlen bei Schaum-, Netz- und Waschtesten als getrocknete Produkte, weil sie Kohlenwasserstoffe enthalten, die bei der Trocknung zusammen mit dem Wasser abziehen.

Eingeg. am 5. März 1951

[A 373]

## Reinigung strömenden Kohlendioxyds von Schwefeldioxyd mit Marmor

Von Dr. R. WEBER, Wiesbaden

Aus dem Versuchsstand der Ges. für Lindes Eismaschinen A.-G. in Wiesbaden-Dotzheim

In Laboratoriumsversuchen über die Entfernung von Schwefeldioxyd aus Kohlensäure wird das Kohlensäure-Gas von unten durch eine mit Marmorsteinen gefüllte Säule geleitet, in der von oben kontinuierlich Wasser herabrieselt. Die Reinigungswirkung wird für eine bestimmte Marmorstein-Körnung in Abhängigkeit von der aufgetropften Wassermenge, der Säulenheight, der Gasgeschwindigkeit und dem SO<sub>2</sub>-Gehalt der Kohlensäure untersucht.

Der Gedanke, Rohgase von SO<sub>2</sub> durch Kalkstein bei Gegenwart von Wasser zu reinigen, ist nicht neu. So wurde z. B. schon vorgeschlagen aus Rötgasen SO<sub>2</sub> dadurch zu entfernen, daß man die Gase durch eine Suspension von Kalkstein in Wasser leitet<sup>1)</sup>. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß es nicht kontinuierlich betrieben werden kann. Ferner wird auch das Calciumcarbonat nicht vollständig umgesetzt, weil sich die suspendierten Kalkstein-Teilchen mit einer Schicht von Calciumsulfit und u. U. auch mit Calciumsulfat überziehen.

Demgegenüber arbeitet das angewandte Reinigungsverfahren kontinuierlich. Die aufgegebene Wassermenge kann in verhältnismäßig weiten Grenzen dem SO<sub>2</sub>-Gehalt der Kohlensäure angepaßt werden, so daß die Abscheidung von Calciumsulfit ganz verhindert und das Calciumcarbonat praktisch restlos ausgenutzt wird.

Die vorliegenden Versuche wurden zur Beseitigung des SO<sub>2</sub> aus Gärungskohlensäure in Gärungskohlensäure-Anlagen<sup>2)</sup> unternommen. Im Auslande enthalten nämlich die zu vergärenden Melassen sowie sonstiges Gärung als Konservierungsmittel häufig SO<sub>2</sub>, das beim Gärprozeß mit entweicht und vor dem Komprimieren aus der Kohlensäure entfernt werden muß.

### 1. Beschreibung der Versuchsmethode (vgl. Abb. 1)

Das CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-Gemisch aus dem Mischgefäß f strömte durch die Marmorsteinsäule j und wurde hinter der Säule, vor Beginn eines jeden Versuches, zunächst mittels des Dreiweghahns m 5 min ins Freie geleitet. Im Verlaufe dieser 5 min wurden die Steine in gleicher Weise berieselst wie während des anschließenden Versuchs.

Durch Umstellen des Dreiweghahns m und durch Nachregulieren des Druckes in der Apparatur mittels der Schlauchklemme d wurde das Gasgemisch in die eingestellte Jod-Lösung n geschickt. Der SO<sub>2</sub>-Gehalt der Kohlensäure hinter der Säule ergab sich aus dem Jod-Verbrauch. Im allgem. wurden 2 1/40 bis 1/200 n Jodlösung vorgelegt. Bei den verhältnismäßig verdünnten Jod-Lösungen konnte die Wegführung von Jod durch die strömende Kohlensäure recht gering gehalten werden. Die weggeführte Jod-Menge wurde durch besondere Versuche erfaßt.

<sup>1)</sup> Vgl. D.R.P. 721024 v. 27.5.1942 der Kohle- und Eisenforschung G.m.b.H. in Düsseldorf (Erfinder: Dr. E. Greiner).

<sup>2)</sup> E. L. Quinn u. C. L. Jones: Carbon Dioxide, S. 183—188, Reinhold Publishing Corporation, New York, USA [1936].

Der genaue SO<sub>2</sub>-Gehalt des jeweils untersuchten Kohlensäure-Stromes wurde durch Versuche unter Weglassung der Marmorsteinsäule ermittelt.

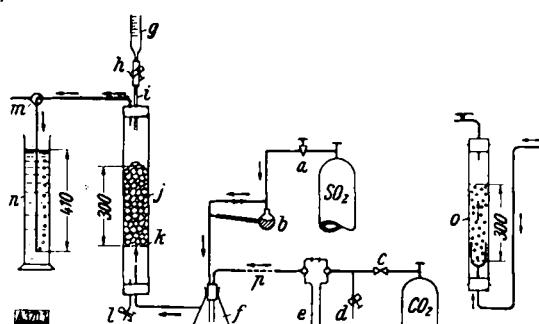


Bild 1  
Versuchsaufbau zur Reinigung der Kohlensäure von SO<sub>2</sub>  
(Längenangaben in mm)

a) Analysenventil; b) Schrägrohrmanometer (Strömungsmesser); c) Reduziverventil; d) T-Stück mit Schlauchklemme zum Einregulieren des CO<sub>2</sub>-Stromes; e) Strömungsmesser; f) Mischgefäß; g) Bürette mit Berieselungswasser; h) Schlauchklemme z. Einregulieren des Berieselungswassers; i) Kapillare z. Auftröpfen des Berieselungswassers; j) Glasrohr mit Marmorstein-Füllung; k) Drahtnetz; l) Rohr mit Quetschhahn; m) Dreiweghahn; n) Jodlösung; o) Vorrichtung z. Feuchtung d. Kohlensäure; p) Stelle der Apparatur, wo die Feuchtigkeitsvorrichtung (vgl. o) eingeschaltet werden kann.

Die Marmorsteine wurden durch Auftröpfen von Wasser mit der Kapillare in benetzt. Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Wassers herbeizuführen, wurde als oberster Stein ein flacher Marmorstein auf die Säule gelegt, von dem die auffallenden Wassertropfen allseitig auf die darunterliegenden Steine abfließen konnten. Trotzdem konnte eine völlig gleichmäßige Benetzung nicht ganz erreicht werden. Dies gab sich häufig dadurch zu erkennen, daß an nur mäßig mit Wasser berieselten Stellen der Steine kleine weiße Tupfen entstanden, welche nicht weggelöste Reaktionsprodukte darstellen (s. später). Das Berieselungswasser scheint von den Steinen bevorzugt in Richtung auf die Glasrohrwand abzuströmen<sup>3)</sup>. Die sich am Boden des Glasrohres anammelnde wässrige Salzlösung wurde durch l von Zeit zu Zeit abgelassen.

<sup>3)</sup> Vgl. E. Kirschbaum: Destillier- und Rektifiziertechnik, 2. Aufl., S. 330, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg [1950].

## 2. Vorversuche an Kohlensäure mit einem Gehalt von ca. 1 Gew.-% SO<sub>2</sub> (Tabelle 1)

Zur Feuchtung des Gasstromes bei Versuch 5 wurde die in Bild 1 unter o) angegebene Vorrichtung benutzt, welche an der in Bild 1 mit p) bezeichneten Stelle der Versuchsaufbauten eingeschaltet werden konnte. Die Kohlensäure wird unter Wasser mittels einer Glasfritte in viele feine Blasen aufgeteilt und diese anschließend durch eine Wassersäule von ca. 300 mm Höhe geschickt.

Die korrigierten Meßwerte in Spalte VI ergeben sich durch Subtraktion der Zahl 0,023 von den Meßwerten in Spalte V. Ursache der Korrektur ist die unter 1) bereits erwähnte Wegführung von Jod durch die strömende Kohlensäure.

Vers. Nr.	Art der untersuchten Säulenfüllung	Höhe der Säulenfüllung	Aufgetropfte Wassermenge	SO <sub>2</sub> -Gehalt des CO <sub>2</sub> -Stromes hinter der Säule	
				— Meßwerte —	— Korrigierte Meßwerte —
—	—	mm	cm <sup>3</sup> /min	Gew.-% SO <sub>2</sub>	Gew.-% SO <sub>2</sub>
1	Blindversuch (ohne Säule)	—	—	a) 1,01 b) 1,07	a) 0,98 (7) b) 1,04 (7)
2	feuchte weiße Marmorsteine	100	0,11	a) 0,47 (1) b) 0,42 (3)	a) 0,44 (8) b) 0,40
3	feuchte weiße Marmorsteine	200	0,15	0,04 (4)	0,02 (1)
4	feuchte weiße Marmorsteine	300	0,11	0,02 (2)	0
5	trockene Marmorsteine	200	0*)	1,10	1,07 (7)
6	feuchte Kieselsteine verschiedener Farbe	300	0,21	a) 0,49 b) 0,52	a) 0,46 (7) b) 0,49 (7)

Tabelle 1

Versuche an Kohlensäure mit einem Anfangsgehalt von ca. 1 Gew.-% SO<sub>2</sub>. Gasströmungsvolumen: 310 cm<sup>3</sup>/min. Körnung der Steine: ~ 20 mm. \*) Das CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-Gemisch wurde vor dem Eintritt in die Säule mit Wasserdampf stark gefeuchtet.

Aus Tab. 1 kann entnommen werden, daß 1) berieselte Marmorsteine zufolge der Reaktion:



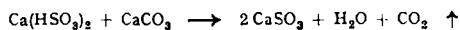
wesentlich größere Mengen SO<sub>2</sub> binden können als berieselte Kieselsteine, und daß 2) die der Gärungskohlensäure von den Gäranks her anhaftende Feuchte nicht ausreicht, damit die Reaktion zwischen dem SO<sub>2</sub> und dem Marmor ablaufen kann. Selbst beim Überleiten eines sehr intensiv gefeuchteten CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-Gemisches über trockene Marmorsteine wird nicht die geringste SO<sub>2</sub>-Bindung festgestellt (vgl. Vers.-Nr. 5).

## 3. Versuche an Kohlensäure mit einem Gehalt von ca. 6,9 Gew.-% SO<sub>2</sub>

In der Praxis kommen maximal SO<sub>2</sub>-Gehalte bis zu ca. 7 Gew.-% vor. Es wurde der Einfluß der Rieselmenge, der Säulenheight und der Gasströmungsgeschwindigkeit auf die SO<sub>2</sub>-Bindung untersucht.

a) Einfluß der aufgegebenen Wassermenge auf die SO<sub>2</sub>-Bindung.

Die Versuchsbedingungen und -ergebnisse sind aus Bild 2 ersichtlich. Jeder Versuch wurde so lange wiederholt, bis sich für die betreffende Rieselmenge der Beharrungszustand eingestellt hatte. Bei einer Rieselmenge von 0,12 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O/min konnte ein solcher Beharrungszustand nicht erreicht werden. So war der Wirkungsgrad der Säule im Verlaufe des zweiten Versuches auf die Hälfte des Wertes zurückgegangen, der für Versuch Nr. 1 ermittelt worden war. Ein anschließend durchgeföhrter dritter Versuch zeigte abermals einen Rückgang des Wirkungsgrades der Säule an. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß sich an der Oberfläche der Marmorsteine milchig weiße Tupfen ausbildeten, die sich immer mehr verdichteten. Im Berieselungswasser tritt noch während des Herabfließens Sättigung mit Calciumsulfat Ca(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ein, wodurch an der Oberfläche der Marmorsteine nach:



schwerlösliches Calciumsulfat (CaSO<sub>3</sub> + 2 H<sub>2</sub>O) entsteht, das sich auf den Marmorsteinen ausscheidet. Durch Erhöhung der Rieselmenge, z. B. auf 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O/min, geht das Calciumsulfat jedoch wieder in Lösung.

Bei den Versuchen, bei welchen die aufgegebene Wassermenge größer als 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O/min war, stellte sich der Beharrungszustand immer sofort ein. Mit zunehmender Rieselmenge nahm auch der Wirkungsgrad der Säule fortlaufend zu, bis schließlich

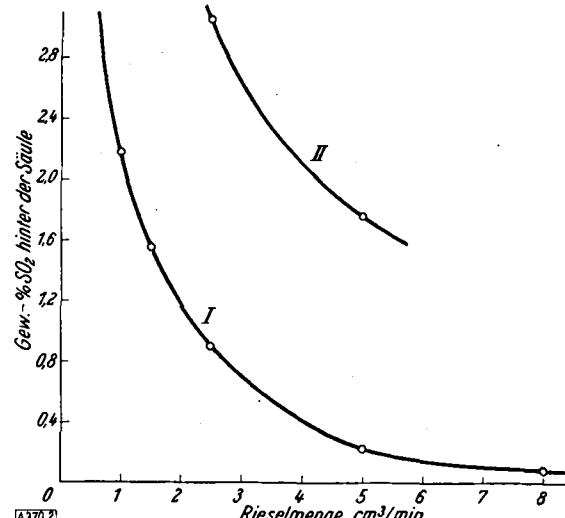


Bild 2  
Einfluß der Rieselmenge auf die SO<sub>2</sub>-Bindung. Säulenheight = 200 mm; SO<sub>2</sub>-Gehalt der Kohlensäure vor der Säule = 6,9 Gew.-% SO<sub>2</sub>. Kurve I entspricht einem Gasströmungsvolumen von 310 cm<sup>3</sup>/min, Kurve II einem Volumen von 620 cm<sup>3</sup>/min.

bei der angewandten, verhältnismäßig großen Rieselmenge von 8 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O/min nur noch 0,07 Gew.-% SO<sub>2</sub> hinter der Säule festgestellt werden konnten. Das SO<sub>2</sub> konnte also durch starkes Berieseln praktisch vollständig abgeschieden werden. Hierzu vergleiche auch Bild 2 (Kurve I). In Kurve II (Bild 2) sind Meßwerte späterer Versuche eingetragen, die bei der doppelten Strömungsgeschwindigkeit erhalten wurden.

Es wurde noch versucht, eine Vorstellung von der Art der Strömung zu erhalten, die im Wasserfilm längs der Säule vorlag. Für die beiden Rieselmengen von 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O/min und 5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O/min wurde die Dicke d des sich auf dem Marmorstein ausbildenden Wasserfilms aus der Oberfläche<sup>4)</sup> der Steine und der auf den Steinen beim Berieseln haftenden Wassermenge errechnet, wobei d = 91 μ und d = 114 μ erhalten wurden. Hieraus ergab sich für 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O/min für die im Rieselwasser vorliegende Strömungsgeschwindigkeit 0,87 mm/s und für 5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O/min ein Wert von 3,48 mm/s. Obgleich sich an Hand dieser Werte keineswegs das gesamte Strömungsverhalten auf den Steinen beurteilen läßt, dürfte infolge der Kleinheit der Werte die Strömung im Wasserfilm vorzugsweise laminar gewesen sein.

### b) Einfluß der Säulenheight auf die SO<sub>2</sub>-Abscheidung

Aus Kurve I, (Bild 3), geht hervor, daß es mit Hilfe einer 300 mm hohen Säule gelingt, von 6,9 Gew.-% SO<sub>2</sub> Anfangsgehalt 6,7 Gew.-% SO<sub>2</sub> abzufangen. Eine praktisch vollständige Abscheidung des SO<sub>2</sub> dürfte sich durch eine verhältnismäßig geringe Erhöhung der Rieselmenge ohne weiteres erreichen lassen (vgl. auch Bild 2). Unter den gegebenen Versuchsbedingungen sind kurze Säulen relativ wirksamer als hohe Säulen.

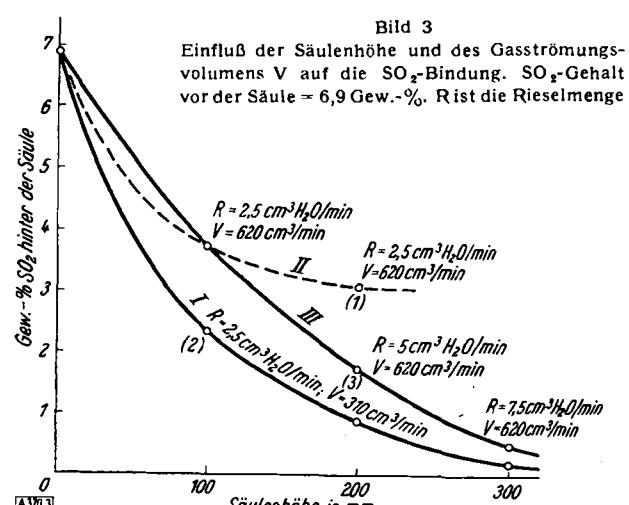


Bild 3  
Einfluß der Säulenheight und des Gasströmungsvolumens V auf die SO<sub>2</sub>-Bindung. SO<sub>2</sub>-Gehalt vor der Säule = 6,9 Gew.-%. R ist die Rieselmenge

<sup>4)</sup> Zur Ermittlung der Oberfläche eines Steines wurde diese auf Papier abgewickelt und anschließend mit einem Planimeter ausgemessen.

Sehr beachtlich ist bei der doppelten Gasströmungsgeschwindigkeit (Kurve II, Bild 3) die relativ geringe Leistung der Säule von 200 mm Höhe (Punkt 1). Durch diese Säule werden nur ca. 0,7 Gew.-% SO<sub>2</sub> mehr ausgeschieden als von der 100 mm hohen Säule, welche ca. 3,2 Gew.-% SO<sub>2</sub> zurückhielt.

Durch Beriesel mit der doppelten Menge Wasser steigt die Leistung der Säule von 200 mm Höhe auf den aus Kurve III, Punkt (3) ersichtlichen Wert an.

Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, daß die Rieselmenge in einem angemessenen Verhältnis zu der zu berieselnden Oberfläche stehen muß, damit Sättigung im Rieselwasser vermieden wird. Bei den Versuchen, welche zu Kurve III, Bild 3 führten, wurde daher die Rieselmenge proportional zur Oberfläche der Marmorsteine, d. h. unter den vorliegenden Verhältnissen proportional zur Säulenheight gewählt. Wie ein Vergleich der Kurven I, II und III lehrt, tritt dann die relativ größere Wirksamkeit kurzer Säulen weniger stark in Erscheinung.

#### c) Einfluß der Gasströmungsgeschwindigkeit auf die SO<sub>2</sub>-Bindung.

Der flache Verlauf von Kurve II (Bild 3) ist darauf zurückzuführen, daß sich bei dem Strömungsvolumen von 620 cm<sup>3</sup>/min im Rieselwasser schon zu viel Calciumbisulfat angesammelt hatte, wodurch die SO<sub>2</sub>-Bindung gehemmt war.

Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die SO<sub>2</sub>-Bindung bei ein und derselben Verweilzeit wurde dadurch ermittelt, daß für zwei Strömungsgeschwindigkeiten durch Anpassung der Säulenheight dieselbe Verweilzeit erreicht wurde. Ein Vergleich der erhaltenen Versuchsergebnisse lehrt folgendes (vgl. Bild 3):

Wird z. B. die 200 mm hohe Säule bei  $V = 620 \text{ cm}^3/\text{min}$  (Punkt 1) ebenso wie die Säule von 100 mm bei  $V = 310 \text{ cm}^3/\text{min}$  (Punkt 2) mit 2,5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O/min beriesel, so wird bei der höheren Strömungsgeschwindigkeit ein Rückgang der SO<sub>2</sub>-Bindung festgestellt. Dies liegt wieder daran, daß sich bei der höheren Strömungsgeschwindigkeit das Rieselwasser schneller sättigt, also letztlich für die vorgegebenen Verhältnisse nicht ausreicht. Wird dagegen die Rieselmenge proportional zur Oberfläche gewählt, die 200 mm hohe Säule also mit 5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O/min beriesel (Punkt 3), so wird bei der höheren Strömungsgeschwindigkeit die bessere Leistung erhalten.

#### 4. Theoretische Schlußbetrachtung

Wenn in dem die Oberfläche der Marmorsteine bedeckendem Wasserfilm (vgl. Bild 4) keine Strömung vorhanden wäre, dann würde zunächst ebenfalls die Reaktion:



ablaufen. Hierbei findet an der Oberfläche ein Austausch von H<sup>+</sup> gegen die äquivalente Menge Ca<sup>2+</sup> statt, so daß in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche festflüssig zunächst eine Verarmung an H<sup>+</sup> bzw. eine Anreicherung von Ca<sup>2+</sup> eintreten würde. Daraus folgt eine Diffusion der H<sup>+</sup> in Richtung auf die Marmoroberfläche bzw. eine Diffusion der gebildeten Ca<sup>2+</sup> in entgegengesetzter Richtung, also in die Lösung<sup>5)</sup>.

<sup>5)</sup> A. Eucken: Lehrb. d. chem. Physik, II. Band, S. 1427, Akadem. Verlagsges. Leipzig [1944].

Die Diffusion der Ca<sup>2+</sup> bzw. H<sup>+</sup> würde aber nur so lange stattfinden, bis die Lösung mit Ca<sup>2+</sup> gesättigt wäre.

Durch die Strömung im Wasserfilm wird nun ein Teil der von links in das betrachtete Volumenelement (vgl. Bild 4) eintretenden Ca<sup>2+</sup> von der Strömung nach unten weggeführt, wodurch in dem Volumenelement, mit Bezug auf die Ca<sup>2+</sup>, dauernd zwei Konzentrationsabfälle aufrecht

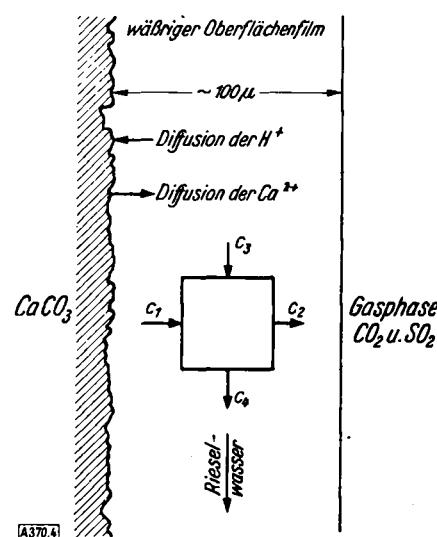


Bild 4  
Zur Erklärung der Konzentrationsabfälle im Wasserfilm auf den Marmorsteinen. c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>, c<sub>3</sub> und c<sub>4</sub> bedeuten Ca<sup>2+</sup>-Konzentrationen

erhalten werden, einer von links nach rechts und einer von unten nach oben. Im Beharrungszustand ist die Menge der in der Zeiteinheit in das Volumenelement eintretenden Ca<sup>2+</sup> konstant und gleich der Menge der in der Zeiteinheit aus dem Volumenelement austretenden Ca<sup>2+</sup>. Im Anschluß an die qualitative Wiedergabe dieser Verhältnisse in Bild 4, wo die Länge der eingezeichneten Pfeile diesen Mengen c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>, c<sub>3</sub> und c<sub>4</sub> proportional gewählt wurde, gilt also

$$c_1 + c_3 = c_2 + c_4 = \text{konstant}$$

Für die H-Ionen liegen ähnliche Verhältnisse vor. Der Transport erfolgt aber in anderer Richtung als der Transport der Ca<sup>2+</sup>.

Die Geschwindigkeit, mit der die Ca-Ionen von der Marmoroberfläche wegtransportiert werden, ist eine Funktion des Sättigungsgrades des Rieselwassers mit Ca<sup>2+</sup>. Wie die Versuche gezeigt haben, kann der Sättigungsgrad bei gegebener SO<sub>2</sub>-Gehalt der Kohlensäure, gegebener Gasgeschwindigkeit und gegebener Oberfläche der Marmorsteine durch eine genügende Berieselung stets so gering gehalten werden, daß die an der Oberfläche der Marmorsteine gebildeten Ca<sup>2+</sup> in die Lösung hineindiffundieren und den H<sup>+</sup> und HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> den Weg zu weiteren Reaktionen freigeben.

Beim Herabfließen über die Marmorsteine sättigt sich das Rieselwasser immer stärker mit Ca<sup>2+</sup>, so daß im Wasserfilm im unteren Teil der Säule größere Ca<sup>2+</sup>-Konzentrationen als im mittleren und oberen Teil der Säule vorhanden sind. Für den Konzentrationsabfall der Ca<sup>2+</sup> im Rieselwasser von unten nach oben längs der Säule dürfte eine logarithmische Funktion am wahrscheinlichsten sein.

Herrn Dr.-Ing. habil. K. Nesselmann und Herrn Dr.-Ing. K. W. Sorg danke ich herzlich für wertvolle Diskussionen und die freundliche Unterstützung der Arbeit.

Eintrag am 16. Juni 1951

[A 370]

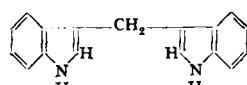
## Zuschriften

### Vorläufige Mitteilung über das $\beta,\beta'$ -Dilindolylmethan

Von Dr. H. Frhr. v. DOBENECK und Dr. G. MARESCH, München

Die vorläufige Mitteilung von Schöpf und Thesing<sup>1)</sup> veranlaßt uns, folgendes Ergebnis vorläufig mitzuteilen, das demnächst in anderem Zusammenhang publiziert werden soll:

Bei der Synthese von Gramin nach Kühn und Stein<sup>2)</sup> bildet sich als Nebenprodukt in sehr geringer Menge das Methan folgender Konstitution vom Fp. 169°:



<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 63, 377 [1951]. <sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 567 [1937].

Es ist dies der bisher unbekannte Grundkörper einer großen Zahl von Verbindungen, die z. B. schon E. Fischer und letzthin Snyder und Elie<sup>3)</sup> dargestellt haben. Seine Konstitution beweisen wir durch Cyclisierung des Diphenylhydrazons der  $\alpha,\alpha'$ -Diketopimelinsäure. Dieses Ergebnis geht über das der genannten Autoren nicht weit hinaus. Wir haben jedoch eine große Anzahl von Bildungsweisen dieses Körpers untersucht, z. B. aus Gramin, aus der quarternären Base, bei Amin-Austauschverfahren oder auch direkt aus Indol und Formaldehyd, die zusammen mit den Umsetzungen der neuen Verbindung eine Anzahl von Rückschlüssen auf den Verlauf der Mannich-Synthese und vor allem den der Kohlenstoff-Alkylierung erlauben. Wir vermuten, daß seine Bildung auch bei den Versuchen von Schöpf und Thesing beobachtet werden kann.

Eintrag am 8. September 1951 [Z 5]

<sup>3)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 71, 663 [1949].