

## Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie

17. bis 19. Oktober 1960 in Frankfurt/M.

W. HEINEMANN, Hamburg: *Die Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen im Benzinbereich durch Gas-chromatographie.*

Benzinkohlenwasserstoffe lassen sich durch Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie unter Verwendung wenig selektiver stationärer Phasen aufteilen, doch ist eine restlose Trennung nicht möglich. Olefine z. B. können in chemisch aktiven Säulen (z. B. Schwefelsäure auf Silicagel) völlig zurückgehalten werden. Die getrennten Komponenten werden im Ultrarot- oder Massenspektrographen untersucht. Die exakte Ermittlung der einzelnen Komponentenmengen aus den Chromatogrammen durch Umrechnen ist schwierig; für annähernde Genauigkeiten bedient man sich mittlerer Umrechnungsfaktoren, die vom Siedepunkt abhängig sind.

G. HEINZE, Leipzig: *Über die Möglichkeiten der Trennung von n-Alkanen und alkylierten Mono- und Dicyclen.*

Aus Fettsäuren wurden n-alkylierte Naphthaline, Dekaline, Benzole und Cyclohexane als Modellschubstanzen hergestellt und zwar: 1-n-Hexadecyl- und 1-n-Octadecyl-naphthalin, 1-n-Tridecyl- und 1-n-Octadecyldekalin, n-Hexadecyl- und n-Octadecylbenzol sowie n-Pentadecyl- und n-Octadecylcyclohexan. Die Modellschubstanzen wurden durch Brechungsindex, Molekulargewicht, Erstarrungspunkt, Siedepunkt, Dichte, Oberflächenspannung, Molrefraktion, Parachor und IR-Spektren charakterisiert.

Die Trennung der Modellschubstanzen von n-Alkanen gelang durch Säulenchromatographie (Elutionsanalyse; Säule 5,5 m lang, 3 cm Durchmesser, Silicagel 0,1–0,4 mm, aktiviert, Petroläther). Mischkomponenten waren n-Heptadecan und n-Heneikosan (aus der fraktionierten Destillation eines technischen Paraffingemisches). Die Resultate waren bei Mischungsverhältnissen von 9:1 bis 1:9 prinzipiell gleich. Die Adsorptionsgleichgewichte sind ausreichend verschieden, eine gute Trennung ist deshalb möglich. Die Trennbarkeit der Alkane von Alkylnaphthalinen ist umso besser, je größer der Strukturunterschied wird, d. h. bei zunehmender Kettenlänge der Alkylnaphthaline wird der Gleichgewichtsunterschied durch Annäherung an den paraffinischen Charakter der Alkane ebenso kleiner, wie beim Übergang von Alkylnaphthalinen zu Alkylbenzolen. Mischungen Alkane/Alkylnaphthaline sind demnach noch schwerer zu trennen. Die Bestimmung der Gemischzusammensetzung wird aber auf Grund des großen Unterschiedes der Brechungsindizes möglich. So werden bei 1-n-Tridecyldekalin/n-Heneikosan Eluate mit steigendem, bei n-Octadecyldekalin/n-Heptadecan mit fallendem Brechungsindex erhalten. In der ersten Fraktion erscheint immer die Hauptmenge der Verbindung mit der längeren Paraffinkette.

Die Harnstoff-Addition ist eine Gleichgewichtsreaktion, abhängig von Temperatur und Kettenlänge. Diese Einflüsse wurden bisher nur unvollständig untersucht. Es wurde mit einer Halbmikromethode gearbeitet, und zwar sowohl in methanolischer Harnstoff-Lösung, als auch mit festem Harnstoff. Das Verhältnis Harnstoff zu Einsatzprodukt ging von 6:1 bis 2:1, die Additionszeit betrug 1 h, die Temperaturen bei festem Harnstoff 40, 15 und 5 °C, bei methanolischer Lösung 35, 20, 15 oder 5 °C. Adduktbildungen mit Alkyl-naphthalinen und -dekalinen wurden nicht beobachtet, wohl aber noch bei alkylierten Monocyclen.

Die Abtrennung von n-Alkanen aus Gemischen mit n-Alkyl-naphthalinen, bzw. -dekalinen war in allen Fällen möglich, doch tritt ein mehr oder weniger großes Einschleppen der Alkylverbindung in das Addukt auf. Bei Gemischen aus n-Alkanen mit n-Alkylbenzolen, bzw. -cyclohexanen resultiert nur eine Anreicherung, die allerdings durch mehrmalige Adduktbildung weiter getrieben werden kann. In allen Fällen ergibt fester Harnstoff bessere Resultate.

H. LUTHER und H. IHRIG, Clausthal: *Untersuchungen zur Abgasanalyse an Verbrennungskraftmaschinen.*

Es wurde ein Gerät entwickelt, das die Bestimmung von CO<sub>2</sub>, CO Acetylen und Restkohlenwasserstoffen gestattet. Dabei werden nicht-dispersive Ultrarot-Absorptionsschreiber verwendet, ergänzt durch einen magnetischen Sauerstoff-Schreiber. Die Analyse der Restkohlenwasserstoffe geschieht mit einem Flammenionisationsdetektor.

L. WIESNER, Hannover: *Untersuchungen über strahlenchemische Reaktionen halogener Verbindungen mit einer Cobalt-60-Quelle.*

Die strahlenchemische Umsetzung von Aldehyden, hauptsächlich von Propionaldehyd, wurde untersucht. Die Strahlungsquelle arbeitete mit 235 Curie. Zur Bestimmung der absorbierten Strahlendosis wurde ein neues Dosimetersystem entwickelt, welches die Abnahme des Molekulargewichtes von Polyisobutylen als Meßgröße verwendet.

Der reine Aldehyd zeigte bei Bestrahlung keine nennenswerte Umsetzung, kleine Mengen chlorierter Kohlenwasserstoffe führen zu Ausbeutesteigerung, als besonders wirksam erwies sich der Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff.

O. A BEGG, Hamburg: *Anlage zur oxydativen Behandlung von sulfidhaltigen Ablagen und Abwässern mit Luft.*

Auf Grund der neuen Gesetze gegen die Verunreinigung von Wässern und Luft ist es nötig, auch sulfidhaltige Ablagen und Abwässer vor dem Ablassen in die Vorfluter zu reinigen. Die Wilmington Dominguez Raffinerie (Shell-Gruppe) veröffentlichte 1956 ein Verfahren zur Oxydation des Sulfid-Ions mit Luft bei erhöhter Temperatur und Druck. Das Verfahren wurde zwar patentiert, wird aber lizenzfrei zur Verfügung gestellt. Der Prozeß verläuft nach den Gleichungen:



Die Nachprüfung im Laboratorium zeigte die Brauchbarkeit des Verfahrens. Die Resultate einer daraufhin erstellten Großanlage waren ebenfalls gut. Die sulfidhaltige Ablage (0,2–0,6 Gew.-% Na<sub>2</sub>S neben NaOH) tritt je nach Anwendung des Gleich- oder Gegenstromprinzips mit 100–120 °C oben oder unten in eine Oxydationskolonne (20,4 m Höhe und 1,48 m lichter Durchmesser, mit Raschigringen) ein. Im Boden der Kolonne wird Druckluft von 6 atü eingeblasen, die brennbaren Anteile der Abluft werden in einem Destillationsofen verbrannt. Die oxydierte Lauge ist geruchlos und geht mit ca. 35 °C in den Vorfluter. Der Geruch des Abwassers ist nach Gegenstrombehandlung besser. Die Anlage wurde für einen Durchsatz von 8,5 m<sup>3</sup>/h bei einer Verweilzeit von 4 h ausgelegt. Auf Vollständigkeit der Umwandlung wird qualitativ mit Bleiacetat geprüft. Die Korrosion ist gering. 50 % des Sulfidschwefels werden zu Thiosulfat und 50 % zu Sulfat oxydiert. Da die spätere Oxydation des Thiosulfates zu Sulfat den Sauerstoffgehalt des Wassers im Vorfluter verringert, ist man daran interessiert, die Umsetzung zum Sulfat möglichst weit zu treiben. Es wird versucht, das Prozentverhältnis zu verbessern, insbesondere durch Studium der Fremdstoffe, die als Inhibitoren oder Katalysatoren wirken. Bisherige durchschnittliche Betriebsdaten: Einsatz: 10 m<sup>3</sup>/h Abwasser (0,5 Gew.-% Na<sub>2</sub>S, bis 0,1 Gew.-% Mercaptanschwefel und 0,2 Gew.-% NaOH, pH = 11). — Luftmenge 100 Nm<sup>3</sup>/h. — Druck am Kolonnenkopf 4 atü. — Austritt: Na<sub>2</sub>S-frei, 0,33 Gew.-% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,31 Gew.-% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

F. KOLLINSKY, Darmstadt: *Ein neuer Weg zu Synthesen.*

Den scharfen Forderungen hinsichtlich Oxydationsstabilität, Belastbarkeit usw. an die Schmieröle für Flugzeugturbinen, insbesondere für militärische Zwecke, genügen Mineralöle meist nicht mehr. Man ist auf synthetische Schmieröle übergegangen, bisher meist Dicarbonsäure-Ester. Werden Methacrylverbindungen über 180 °C (in flüssiger Phase) erhitzt, so entstehen ungesättigte Oligomere, wie Hexen-(1)-dicarbonsäuremethylester-(2.5) oder Nonen-(1)-tricarbonsäuremethylester-(2.5.8). Während solche Methylester als ungesättigte Verbindungen instabil sind, zeigt das Trimere gute Eigenschaften, die seine Verwendung als Schmiermittel für hochbeanspruchte Turbo-Aggregate ermöglichen.

E. WEINGAERTNER, Hamburg: *Abtrennung von Normalparaffinen an Dieselkraftstoffschnitten durch Harnstoff-Adduktion und deren anschließende Chlorierung und Sulfochlorierung.*

Ausgangsmaterial war ein Gasölschnitt mit Siedebereich 210 bis 310 °C. 100 T. wurden mit der fünffachen Menge Methylenchlorid zur Verdünnung vermischt und mit 120 T. einer bei 70 °C gesättigten Harnstoff-Lösung versetzt. Während halbstündigen intensiven

Rührens bildete sich das Addukt, wobei 20 °C scharf eingehalten werden mußten. Es wurde abgenutscht und mehrfach mit frischem Methylchlorid gewaschen. Das Addukt, ein weißes feinkörniges Pulver, wird bei 80–100 °C mit Wasser in „Paraffingatsch“ und Harnstoff-Lösung zersetzt, und aus ersterem Methylchlorid-Reste abgedampft.

Gaschromatogramme zeigten, daß die n-Paraffine C<sub>10</sub>–C<sub>18</sub> nahezu restlos und C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> zum größten Teile erfaßt wurden. Der Gatsch bestand zu 95 % aus n-Paraffinen, zu ca. 5 % aus Isoparaffinen und (im UV-Bereich) zu ca. 0,1 % aus Aromaten. Die weitere Auswertung der Gaschromatogramme ergab eine Gauss-Verteilung nach Kettenlängen im Ausgangsprodukt, mit einem Maximum an C<sub>12</sub>- bis C<sub>14</sub>-Kohlenwasserstoffen. Es werden bevorzugt die schwereren n-Paraffine (C<sub>15</sub>–C<sub>18</sub>) aus dem Gasölchnitt herausgeholt. Durch Verschiebung der Gleichgewichtsbedingungen können auch die niedriger-kettigen n-Paraffine erfaßt werden.

Die Mengenbilanz zeigte im Ausgangsöl einen Gehalt von ca. 21 % n-Paraffinen, von denen ca. 13 % (d. h. ca. 65 %) erhalten wurden. Die Ausbeute könnte durch Intensivierung auf über 80 % gesteigert werden.

Die abgetrennten n-Paraffine kommen für Chlorierung und Sulfochlorierung, für Alkyl-Aryl-Sulfonate, hochschmelzende Paraffine, Paraffinoxide usw. in Betracht. Chlorierung und Sulfochlorierung bieten keine Schwierigkeiten.

R. Q. Sharpe, New York und E. KNOOP, Hamburg: *Schwer entflammare Flüssigkeiten und ihre Anwendung.*

Schwer entflammare Flüssigkeiten sind erwünscht in hydraulischen Systemen (Bergbau), bei Hochdruck-Verdichtern sowie bei Gas- und Dampfturbinen. In Betracht kommen: Wasser in Öl-Emulsionen (auf Mineralölbasis), Wasser-Glykolemulsionen und Phosphorsäureester.

Glykole und Mineralöle sind für hohe Belastungen nötig, Wasser-Glykolemische und Wasser-Öl-Emulsionen eignen sich für niedrige Drucke. Zu fordern ist guter Rostschutz, geringe Schaumneigung, Verträglichkeit mit Bau- und Werkstoffen und Verträglichkeit mit Dichtungsmaterialien. (Wasser-Öl-Emulsionen greifen Natur- und Butylkautschuk sowie Neopren an. Silikonkautschuk, Teflon, Viton und Buna sind resistent. Im Oxyda-

tionsverhalten sind die Mineralöle den Phosphorsäureestern überlegen. Die wichtigste Eigenschaft, die Schwer-Entflammbarkeit beruht bei Öl/Wasser und Glykol/Wasser-Kombinationen nur auf ihrem Wassergehalt, Glykol/Wassergemische verhalten sich besser.

H. J. JUNKER, Oberhausen: *Neue Möglichkeiten zur Aufarbeitung von Rohbenzol durch kondensative Gewinnung einzelner Fraktionen aus komprimiertem Koksofengas.*

Auf ca. 10 atm komprimiertes benzolhaltiges Koksofengas wird durch einen Glockenwascher, mehrere nachgeschaltete Kühler, einen Trockengasreiniger (für H<sub>2</sub>S-Entfernung), einen Tiefkühler (auf + 3 °C) und einen Benzolwascher geleitet. Mit 20000 Nm<sup>3</sup>/h Koksofengas können pro Stunde ca. 2–3 t Rohbenzol in mehrere Fraktionen zerlegt werden: 1. Fraktion: Hochsiedende, meist ungesättigte Verbindungen, Ausgangsprodukt für Cumaronharz. — 2. Fraktion: mittlerer Siedebereich, Einsatzprodukt für Druckraffination. — 3. Fraktion: Schwefelarmes Gemisch aus Benzol, Toluol und Xylol zur Druckraffination. — 4. Fraktion: besteht zu 90 % aus Benzol.

C. KRÖGER und R. BRÜCKER, Aachen: *Die Hochvakuum-zersetzung von Steinkohle.*

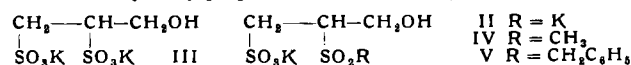
Ein reiner Gasflammkohlenvitrit wurde bei 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-4</sup> Torr zwischen 350 und 475 °C, bzw. 375 und 575 °C abgebaut und die Gaskomponente gemessen. Aus den Zersetzungsreaktionen wurde auf die Strukturelemente in der Kohle rückgeschlossen. Die Ergebnisse stimmten gut überein mit jenen aus analytischen Methoden und oxydativem Abbau. Lediglich der Gehalt an Methylgruppen konnte nicht genau erfaßt werden. — Oxy-methylen-Brücken sind verantwortlich für die Bildung des nicht flüchtigen Thermobitumens und für die Extraktbildung durch polare Lösungsmittel. Es wurden Teermengen von ca. 9,3 g/100 g wasserfreier Substanz gefunden, die nur 1,5 % Phenole enthielten. Die gaschromatographische Untersuchung der Fraktionen ergab bei Fraktion A: Paraffine, Isoparaffine und Alkylaromaten. In der Fraktion B ließen sich mehr als 40 Substanzen nachweisen (z. B. substituierte Benzole und Naphthaline, Inden, Diphenyl, Acenaphthen, Fluoren). [VB 407]

## Hans-Fischer-Gesellschaft

29. bis 30. September 1960 in München

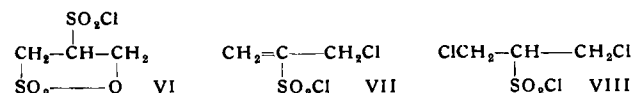
H. HELBERGER, Berlin: *Addition von sauren Sulfiten an ungesättigte Systeme.*

Allylalkohol bildet mit KHSO<sub>3</sub> in Gegenwart von Sauerstoff das Kaliumsalz der 1-Hydroxy-propan-3-sulfonsäure (I)<sup>1,2</sup>. Als Nebenprodukt entsteht ein amorphes, in 90-proz. Alkohol unlösliches Kaliumsalz (II). Vortr. gelang es, durch Einhaltung neutraler Reaktionsbedingungen (Zusatz von 1/2 Mol K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pro Mol KHSO<sub>3</sub> und Allylalkohol) die Umsetzung so zu lenken, daß ausschließlich I entsteht<sup>3</sup>. Umgekehrt entsteht bei Zugabe der zweimolaren Menge KHSO<sub>3</sub> (pH 4) fast ausschließlich II. II läßt sich mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Wasser quantitativ zum gut kristallisierenden Kaliumsalz der 1-Hydroxy-propan-2,3-disulfonsäure (III) oxydieren.

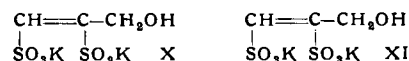


Auf Grund der Bildung von IV und V bei der Umsetzung mit Dimethylsulfat bzw. Benzylchlorid kommt II die Struktur eines Hydroxy-propan-sulfosulfonsäure-kaliumsalzes zu.

Das nunmehr leicht zugängliche Kaliumsalz von III reagiert mit PCl<sub>5</sub> unter Bildung von VI, VII und VIII.



Weitere Untersuchungen ergaben, daß auch bei der Umsetzung von Propargylalkohol mit Bisulfite die Produkte von den Reaktionsbedingungen abhängen. So entsteht unter Sauerstoff-Ausschluß in der Siedehitze durch nucleophilen Angriff III, in der Kälte in Gegenwart von Sauerstoff jedoch die ungesättigte Sulfosulfonsäure X, die mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu XI oxydiert werden kann.



<sup>1</sup>) M. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 1442 [1873].

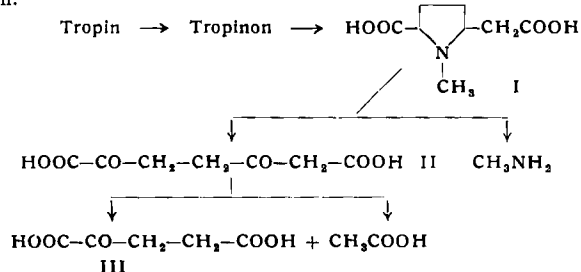
<sup>2</sup>) M. S. Kharasch, E. M. May u. F. R. Mayo, J. org. Chemistry 3, 175 [1938].

<sup>3</sup>) J. H. Helberger, Liebigs Ann. Chem. 588, 71 [1954].

H. NIEMER, München: *Der bakterielle Abbau des Atropins.*

Über den Abbau der Alkaloide in der Natur ist wenig bekannt. Aus Böden, die von *Atropa belladonna* bewachsen wurden, konnte ein Mikroorganismus, *Corynebacterium belladonnae* nov. spec., isoliert werden, der sich in Reinkulturen züchten läßt. *Corynebacterium belladonnae* vermag sowohl den Tropasäure- als auch den Tropin-Anteil des Atropins abzubauen.

Nach Zugabe von Tropin zu einer Kultur des Mikroorganismus konnten nach einiger Zeit Tropinon, Tropinsäure (I) und Methylamin als Abbauprodukte isoliert werden. Der bakterielle Abbau des Tropins verläuft demnach über eine Dehydrierung der Hydroxyl-Gruppe mit anschließender oxydativer Sprengung des Ringsystems. Vortr. nimmt an, daß I über die Diketodicarbonsäure II in α-Keto-glutarsäure (III) und Essigsäure übergehen kann.



A. TREIBS, München: *Neue Pyrrolfarbstoffe.*

Pyrrole sind besonders leicht elektrophiler Substitution zugänglich und haben große Tendenz Methinfarbstoffe zu bilden. Ähnliche Substitutionen und neuerdings auch Farbstoffbildung sind auch bei Azulen bekannt. Pyrrolaldehyde mit Azulen, besser Azulenaldehyd und deren Vinyloge mit Pyrrolen, lassen sich glatt zu den gemischten Azulenyl-pyrrolmethinen und Polymethinfarbstoffen vereinigen, deren rote bis blaue Salze stabil, die freien Basen zersetzlich sind. Analog lassen sich blaue Ferrocenyl-pyrrolmethene erhalten, deren modifiziertes Ferrocenium-System interessante Konstitutionsprobleme bietet.