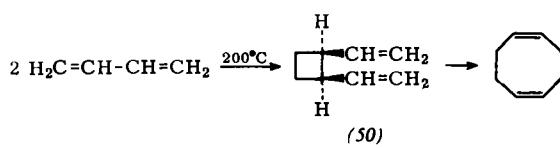


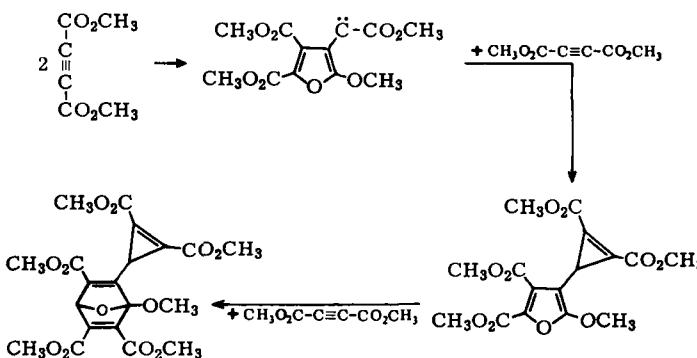
butan als weiteres Nebenprodukt [74] lassen vermuten, daß der achtgliedrige Ring durch Cope-Umlagerung aus dem *cis*-1,2-Divinyl-cyclobutan (50) hervorgeht; dies wurde in der Tat bewiesen [75]. Es handelt sich also nicht um eine 4+4-, sondern um eine 2+2-Cycloaddition.



Es gibt auch Fälle, in denen mehrere Cycloadditionen in schwer überschaubarer Weise hintereinander geschaltet sind. Die thermische Tetramerisation des Acetylendicarbonsäure-dimethylesters (120°C , 15 %)

[74] H. W. B. Reed, J. chem. Soc. (London) 1951, 685.

[75] E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. 615, 1 (1958).



[76] bietet ein Beispiel. Die Folge von 3+2-, 2+1- und 4+2-Cycloaddition ist spekulativ; die ersten beiden Stufen können sogar vertauscht werden.

Eingegangen am 27. November 1967 [A 625]

[76] E. LeGoff u. R. B. LaCount, Tetrahedron Letters 1967, 2333.

„Bicarburet of Hydrogen.“ Nacharbeitung der Benzolentdeckung 1825 mit den analytischen Methoden von 1968

VON R. KAISER ^[*]

Herrn Professor A. Steinhofer zum 60. Geburtstag gewidmet

Es werden der geschichtliche Hintergrund und die bewundernswerte analytische Arbeitsweise behandelt, die Michael Faraday 1825 zur Entdeckung des Benzols führten. Mit Methoden der heutigen instrumentellen Analytik werden Benzolgewinnung und Benzolanalyse nachgearbeitet und gezeigt, daß das Ausgangsprodukt für die Faradayschen Versuche ein sehr komplex zusammengesetztes Kohlenwasserstoffgemisch gewesen sein muß, das mit mehr als 300 Komponenten oberhalb 100 ppm Einzelkonzentration auch an die heutige präparative analytische Technik noch hohe Anforderungen stellt. Der Wandel der Analytik zeigt sich darin, daß die Stufe der Individuenpräparierung umgangen werden kann, und daß dank der heutigen Detektions-, Meß- und Auswertemethoden auch der Material- und Zeitaufwand bei hoher Informationsleistung stark vermindert ist. Die Zielstrebigkeit, das experimentelle Geschick und die meßtechnische Sorgfalt Faradays bleiben unberührt davon auch für die Analytiker der Gegenwart ein Vorbild.

1. Die Anfänge der Gasbeleuchtung

Am 16. Juni 1825 berichtete Michael Faraday (1791 bis 1867) in der „Royal Institution“ in London über neue Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff und über andere Produkte aus der pyrolytischen (Wal-)ölspaltung. Berzelius hat bald darauf die Benzolentdeckung von Faraday als das wichtigste Ergebnis der Chemie des Jahres 1825 bezeichnet, und auf der „Benzolfeier“ in Berlin 1890 konnte A. W. Hofmann seinen

begeisterten Zuhörern eine kleine Glasampulle mit etwa 3 ml Benzol zeigen, welches Faraday 1825 in einer bewundernswert konsequenter analytischer Arbeit aus Ölgaskondensat anreicherte, isolierte, reinigte und exakt beschrieb.

Die Tragweite der Faradayschen Benzolentdeckung ist den Chemikern erst zu dieser Zeit bewußt geworden, als die Industrie bereits 200000 Zentner Benzol im Jahre produzierte ^[1]. Noch eindrucksvoller als die Folgen der Benzolentdeckung für die Industrie erscheint uns jedoch die analytische Leistung Faradays, nachdem wir diese historische Arbeit mit modernen Methoden nacharbeiteten und die enorme Kompliziertheit des

[*] Dr. R. Kaiser
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG.,
Ammoniaklaboratorium
67 Ludwigshafen

[1] R. Sachtleben, Die BASF 14, Nr. 1, S. 22 (1964).

Ausgangsproduktes erkannten, welches *Faraday* einsetzte.

Um die Wende vom 18. zum 19. Jahrhundert hatte die künstliche Beleuchtung durch Gas ihre ersten Fortschritte erzielt. Zwar berichteten schon die ältesten Geschichtsschreiber immer wieder von weithin leuchtenden Flammen, die an manchen Stellen der Erde „entströmten“, aber erst 1664 beobachtete *Clayton*, daß Steinkohlen beim Erhitzen (trockene Destillation) ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas liefern, welches sich sammeln läßt. (Aus einem Brief *Claytons* an *Robert Boyle*^[2].)

1667 hat *Shirley* in den *Philosophical Transactions* über eine brennende Quelle in den Kohlenbergwerken von Wigau in Lancashire berichtet und nachgewiesen, daß nicht das Wasser der Quelle, sondern das beigemengte Gas die Eigenschaft der Brennbarkeit habe. 1726 beschrieb *Hales* in seiner „Pflanzenstatik“ einen Versuch zur Kohlendestillation, bei dem er das dabei gebildete brennbare Gas quantitativ erfaßte. 1767 berichtete *Watson* im zweiten Band seiner „Chemischen Untersuchungen“, daß das Kohlengas beim Hindurchleiten durch Wasser nicht an Leuchtkraft verliere – eine Feststellung, die von besonderem Gewicht für die spätere Entwicklung der Gasreinigung war. Das Problem der Leuchtkraft war es im übrigen auch, welches (später) *Faraday* bei seinen Untersuchungen besonders interessierte.

Erst 1790 wurde durch *William Murdoch* die Gasbeleuchtung für die praktische Anwendung vorbereitet. Zwei Jahre später beleuchtete *Murdoch* sein Haus in Redruth mit Gas. Er destillierte Kohle in eisernen Retorten und leitete das entstehende Gas durch verzinnte Eisen- und Kupferleitungen über 20 m weit an die Brennstellen. 1798 beleuchtete er bereits einen Teil der großen Spinnerei von *Boulton* und *Watt* in Soho, und 1805 zeigte er mit genauen Berechnungen, daß die Beleuchtung mit Gas preiswerter als jene mit Kerzen ist. 1809 wurde die erste größere Gasfabrik, die „Privilegierte Gasbeleuchtungscompagnie“, für die Beleuchtung von London und Westminster gegründet und im Jahre 1813 zum ersten Male die Westminsterbrücke beleuchtet. 1815 erhielt *John Taylor* ein Patent, Leuchtgas durch Pyrolyse von fetten Ölen (bei ca. 600 °C) zu bereiten. Die Städte Liverpool, Bristol und Hull führten diese Beleuchtungsart ein, und schließlich nahm 1819 *David Gordon* ein Patent zur Erzeugung von „portable gas“^[3] – jenem Produkt, das die Quelle für *Faradays* Ausgangsmaterial war, in welchem er „drei neue Kohlenwasserstoffe“ entdeckte.

Die Gedanken, welche *Gordon* dazu brachten, Ölgas zu verwenden und das „Gaslicht tragbar zu machen“, mögen wohl folgende gewesen sein: Ölgas war dem Kohlengas damals in der Helligkeit dreifach überlegen, also benötigte man für die gleiche Leuchtkraft nur ein Drittel des Gasvolumens. Wenn man das Gas komprimiert, wird sein Volumen nochmals kräftig verringert, so daß schließlich eine Gaslichtflamme acht Stunden lang brennen würde, wenn man „in einem Raum von 1/4 Kubikfuß 32-mal komprimiertes Gas unterbräche“^[4]. Tragbares Gas kann nicht nur an einzeln stehende Straßenlaternen angeschlossen werden, deren Anschluß an Rohrleitungsnetze wegen ihrer Lage zu kostspielig wäre, sondern „das Angenehme ist dabei, daß man das Gas nach Belieben kaufen und verwenden kann, ohne besondere bauliche Einrichtungen nötig zu haben“.

2. Die Benzolentdeckung

Gordon gründete also die Portable Gas Company in London und begann mit der Produktion und dem Vertrieb des „portable gas“, nachdem die vielen techni-

[2] *P. Bolley*: Das Beleuchtungswesen. Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig 1862, S. 173.

[3] *Gordons tragbare Gaslampe*. Dinglers polytechnisches Journal 12, 249 (1823); 19, 161 (1826).

schen Schwierigkeiten überwunden waren^[4]. Beim Einpressen und Komprimieren des Ölgases mit einer Verdichtungspumpe in einen größeren kupfernen Behälter, von dem aus die transportablen kupfernen Druckgasbehälter abgefüllt wurden, schieden sich aber aus 1000 englischen Kubikfuß Ölgas im Mittel etwa 230 Kubikzoll einer unbekannten ölartigen Substanz ab, welche möglicherweise dem Gas „viel Leuchtkraft“ entzog. Eine große Schwierigkeit war auch, „das Ausströmen des Gases (aus den Druckgasbehältern) so zu regulieren, daß es Anfangs nicht zu mächtig, gegen das Ende nicht gar zu langsam hervordringt und dadurch eine sehr ungleiche Flamme und Helligkeit giebt“^[4].

Die Flüssigkeitsabscheidung bei der Gaskomprimierung, die Bedeutung dieser Flüssigkeit für die Leuchtkraft des Gases sowie die Flüssigkeitsabscheidungen an Ventilen der Gasflaschen besonders im Winter veranlaßten Mr. *Gordon* 1820, den in seiner Firma beschäftigten *Robert Faraday* zu fragen, ob dessen Bruder *Michael* diese Flüssigkeit nicht untersuchen wolle.

Michael Faraday interessierte sich für die Aufgabe sehr, denn schon nach den ersten Versuchen mit dieser Flüssigkeit glaubte er flüssiges Gas gefunden zu haben, das man nicht komprimieren müsse und das eine hohe Leuchtkraft besitze^[5]. Er hat zwei Jahre später Butten isoliert. In den heutigen nichtelektrischen Campinglampen kann mit einer Flüssiggaskartusche tatsächlich stundenlang ein sehr helles Licht erzeugt werden, und die Gasfeuerzeuge sind mit eben jener Flüssigkeit gefüllt, die *Faraday* suchte und schließlich fand. Erst 1825 hatte er ausreichende Mengen Ölgaskondensat bekommen, so daß seine Arbeiten zur analytischen Aufklärung dieses Produkts systematisch aufgenommen werden konnten.

Es ist übrigens offenbar ein historischer Irrtum, mit welchem die Benzolentdeckung *Faradays* verknüpft wird: *A. W. Hofmann* eröffnete seine Berliner Festrede (Benzolfeier 1890) mit dem Satz „Alles begann mit einem Stück verstopfter Gasleitung“ in dem Sinne, daß sich aus dem Leuchtgas Benzol ausgeschieden habe, das wegen seines Schmelzpunktes von 5,5 °C im Winter leicht erstarrt. Es war das Kondensatwasser, das in den zum Teil mangelhaft verlegten Gasleitungen einfroh, und nicht Benzol. Vielmehr ist es ja gerade die besondere Leistung *Faradays* gewesen, das im Ölgaskondensat befindliche Benzol durch sehr oft wiederholte fraktionierende Destillation und Kristallisation soweit zu reinigen, daß dessen Schmelzpunkt von 5,5 °C richtig gefunden werden konnte. Benzol kann sich in Gasleitungen nicht ausscheiden, denn weit über 300 Begleitstoffe mit schmelzpunktsenkender Eigenschaft sind auch stark angereicherten Benzolausscheidungen beigemengt. Die Methode, wie *Faraday* Benzol aus Ölgas destillativ anreichte, sei im Faksimile (Abb. 1) wiedergegeben.

[4] *E. L. Schubarth*: Elemente der technischen Chemie. In Commission bei August Rücker, Berlin 1835, S. 141.

[5] *Labor-Journal Faradays*, Eintragung vom 17. April 1823: „Now search among combustible gases for one becoming a liquid under 8 or 10 or even 20 atmospheres or at common temperature; examin oilgasproducts etc.“.

for the preparation of this substance only, is to distil a portion of the fluid deposited during the condensation of oil gas, to set aside the product obtained before the temperature rises to 170° , to collect that which comes over by 180° , again separately that which comes over by 190° , and also the portion up to 200° or 210° . That before 170° will upon redistillation yield portions to be added to those of 180° and 190° ; and the part obtained from 190° upwards will also, when redistilled, yield quantities boiling over at 180° , 190° , &c. Having then these three portions obtained at 180° , 190° , and 200° , let them be rectified one after the other, and the products between 175° and 195° received in three or four parts at successive temperatures. Then proceed with these as before described.

It will sometimes happen, when the proportion of bi-carburet of hydrogen is small in the liquid, that the rectifications must be many times repeated before the fluids at 185° and 190° will deposit crystals on cooling; that is to say, before sufficient of the permanently fluid part at low temperatures has been removed, to leave a solution so saturated as to crystallize at 0° .

Bi-carburet of hydrogen appears in common circumstances as a colourless transparent liquid, having an odour resembling that of oil gas, and partaking also of that of almonds. Its specific gravity is nearly 0.85 at 60° . When cooled to about 50° it crystallizes, becoming solid; and the portions which are on the sides of the glass exhibit dendritic forms. By having tubes containing thin solid films of it in ice-cold water, and allowing the temperature to rise slowly, its fusing point was found to be very nearly $45^\circ F.$; but when

[A 634.1]

Abb. 1. Methode zur destillativen Benzolanreicherung aus Ölgas-kondensat (Faksimile von Faradays Veröffentlichung [6]).

Das Endergebnis Faradays bei der Untersuchung des Ölgas-kondensats ist in die deutschsprachige Literatur in der Übersetzung Schubarths^[4] eingegangen:

.... eine ölartige Substanz, welche theils farblos ist, theils grün beim reflektirten und gelb-braun beim durchgehenden Licht, specifisches Gewicht 0,821, wie Oelgas riecht, sehr flüchtig ist und sehr leicht kocht, beim Ausgießen wie Champagner braust, sich in Wasser nicht, aber in Alkohol, Aether, den Oelen auflöst, sich leicht mit Schwefelsäure verbindet. Sie ist ein Gemeng von mehreren flüchtigen Oelen, die einander rücksichtlich der Brennbarkeit und Leuchtkraft sehr ähnlich sind, aber durch verschiedene Flüchtigkeit sich unterscheiden. Faraday hat deren 3 beschrieben.

1. Bicarburet of hydrogen, (HC)

Fp + 5,5 °C spec. Gewicht bei 15° 0,85
bei 0° 0,956

Siedet bei über $85^\circ C$ über.

Sie besteht aus 92,45 Kohlenstoff und
7,55 Wasserstoff oder aus
gleichem Volum Kstdampf und Wstgas.

2. (H_3C_2), die beim Erstarren der vorigen Materie übrig gebliebne Flüssigkeit, wird durch Erkälten nicht fest.

Spec. Gewicht bei $15,6$: 0,86

Siedepunkt $85,5^\circ$, von concentrirter Schwefelsäure stärker angegriffen, als die erstere und besteht aus 89,09 Kohlenstoff und 10,91 Wasserstoff; oder aus 2 Vol. Kstdampf und 3 Vol. Wstgas.

3. (H_4C_2), dritte Flüssigkeit

Siedepunkt unter $0^\circ C$
spec. Gewicht bei 12° 0,627

Die Zusammensetzung ist dieselbe wie die des ölbildenden Gases^[*] nur in einem doppelt verdichteten Zustand^[*].

In der englischen Originalarbeit gibt Faraday keine Formeln an. Auf die ebenfalls abweichende Bewertung der Äquivalentgewichte (HC = Bicarburet of hydrogen) wird noch eingegangen.

Das Bewundernswerte an der Faradayschen Arbeit ist die Konsequenz und Ausdauer, mit welcher er die analytische Aufklärung des Öl-kondensats betrieb. Bei der destillativen Aufarbeitung des Rohprodukts stellte er fest, daß sich der Siedeverlauf mit jeder wiederholten Destillation zunächst ständig änderte.

[*] Heute: Äthylen.

Hatte er eine Fraktion eng geschnitten isoliert und destillierte er sie aufs neue, dann traten wiederum breite Siedebereiche auf. Durch kritisches Beobachten stellte er bei zunehmender Fraktionierung schließlich einen Destillationshaltepunkt fest.

Abbildung 2 zeigt wohl eine der ersten Siedekurven, die in digitaler Form wiedergegeben worden sind. Der historischen Siedekurve ist hier eine theoretische Siedekurve überlagert, wie sie bei der gas-chromatographischen Analyse von Gasöl-kondensat mit einer 100 m langen Dünnfilmkapillare gefunden wurde.

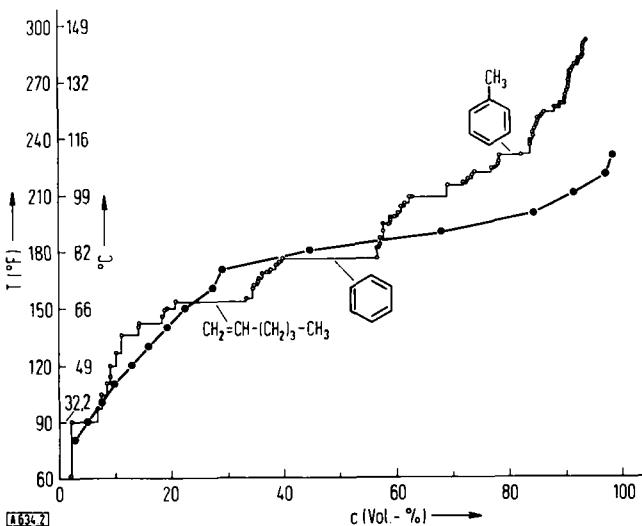


Abb. 2. Siedekurve aus den Daten Faradays (---●---) und aus der gas-chromatographischen Analyse (—○—).

Beim Nacharbeiten im Mikromästab fanden wir, daß in den ersten Destillationsgängen je Tropfen Destillat der Siedepunkt um $1^\circ C$ steigt. Nachdem Faraday einen vielfach fraktionierten Destillatschnitt isoliert hatte, der bei $85^\circ C$ konstant siedete, begann er mit der Bestimmung des Erstarrungspunktes. Auch hierbei lag in einem ihm zu groß erscheinenden Temperaturintervall von $-18^\circ C$ bis $-10^\circ C$ in mehreren Fällen Flüssigkeit neben festem Kristallisat vor. Durch wiederholtes Isolieren der Kristalle in der Kälte (Auspressen unter auf $-18^\circ C$ gekühlter Presse zwischen gekühlten Papierlagen unter Fernhaltung von Wasser-kondensat) hat er schließlich konstant schmelzendes Benzol von einer Reinheit erhalten, um die ihn heutige präparativ arbeitende Chemiker – wenn sie unter gleichen Bedingungen arbeiten würden – beneiden müßten.

Vorbildlich ist auch die Kritik, mit welcher Faraday die Ergebnisse seiner quantitativen Elementaranalyse bewertete. Seine Fehlerdiskussion^[6] sollte von allen jenen gelesen werden, die bisweilen vergessen, daß alle Messungen mit Fehlern behaftet sind.

In Tabelle 1 sind Faradays Meßdaten von 1825 heutigen Meßdaten gegenübergestellt.

Die Bezeichnung „bicarburet of hydrogen“ läßt sich aus der damaligen Basis der „proportionals“ erklären.

[6] M. Faraday, Philos. Trans. Roy. Soc. (London) 1825, I, 440.

Tabelle 1. Faradays Meßdaten von 1825 und Werte aus heute gültigen internationalen Quellen für Benzol.

	1825	1968
Kp (760 Torr)	85,3 °C (= 186 °F) [a]	$80,10 \pm 0,01$ °C
Fp	+ 5,5 °C (= 42 °F) [7] [b]	$5,53 \pm 0,01$ °C [c]
D _{15,6}	0,86	$D_4^{20} 0,8786 \pm 0,0003$
Molekulargewicht	39 (mal 2)	$78,1147 \pm 5 \cdot 10^{-3}$
Elementaranalyse	92,45 C zu 7,55 H	92,256 C zu 7,744 H

[a] Es ist auch heute noch schwierig, ein Thermometer im 100 °C-Bereich zu eichen, weil der barometrische Druck in vollem Umfang ein geht. Über die Differenzen zwischen den Temperaturbezugsskalen und die Größe systematischer Eichfehler gibt es auch heute noch Auseinandersetzungen. Im übrigen ist die Fahrenheit-Skala durch lineare Extrapolation des Fundamental- oder Eichbereiches von 0–32 ° Fahrenheit erweitert worden, was bei weiter Entfernung vom Eichbereich systematische Fehler durchaus verständlich macht.

[b] Die Eichung um den 0 °C-Bereich und der Nullpunkt der Fahrenheit-Skala (Siedesalz/Eispunkt) sind leichter fehlerfrei zu erreichen. Dies erklärt die Differenz zum 1825 gefundenen Siedepunkt.

[c] Der Benzolschmelzpunkt ist schwer exakt zu bestimmen, weil ganz trockenes Benzol stark hygroskopisch ist. Bei kürzlich von der IUPAC veranlaßten internationalen Vergleichsversuchen schnitt die Bestimmung des Benzolschmelzpunktes ausgesprochen schlecht ab [7].

Ein proportional C = 6 und ein proportional H₂ = 1 führte mit dem Ergebnis der Elementaranalyse und ihrer Fehlerdiskussion

$$C : H = 11,44 : 1 \text{ bzw. } C : H = 12 : 1$$

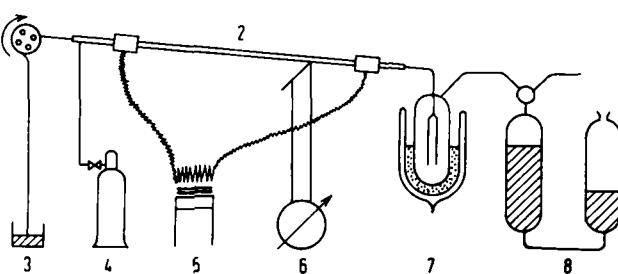
zum Wert von 2 proportional Kohlenstoff zu 1 proportional H₂, also „bicarburet of hydrogen“.

3. Nacharbeitung der Benzolentdeckung

Wir haben versucht, die Faradaysche Arbeit mit den heutigen Methoden der Analytik nachzuarbeiten. Natürlich kann man nicht mehr die damaligen Voraussetzungen simulieren, denn schließlich kennen wir „bicarburet of hydrogen“ oder „Benzin“ (wie *Mitscherlich* die Substanz 1835 nannte) oder „Benzol“ (Liebigs Name für die Muttersubstanz einer späteren großen Chemie-Industrie).

Der Analytiker von heute kann in einem Stoffgemisch ein Individuum im „dynamischen“ Verfahren erkennen und charakterisieren. Er muß nicht mehr der überaus geschickte, vor jeder Analyse präparativ arbeitende Fachmann sein, wie es noch zu Faradays Zeit unumgänglich war. Die Nacharbeitung hat ein weiteres Mal die ganz besondere Hochachtung vor Faradays Leistung gefordert, als wir sahen, wie kompliziert das Stoffgemisch war, aus dem wir erst nach tagelangen Bemühungen im Mikromafstab jenes hochreine Produkt isolieren konnten, das schließlich schon vor rund 140 Jahren so exakt beschrieben wurde. (Allerdings war die präparative Gewinnung für uns nur notwendig, weil wir wissen wollten, was Faraday zur Beschreibung eines weiteren Individuums veranlaßte, das seine meßtechnischen und analytischen Möglichkeiten überfordern mußte. Im Detail wird dazu in Tabelle 2–4 Stellung genommen.)

[7] O. Riedel, persönliche Mitteilung.



[A 634.3]

Abb. 3. Pyrolysevorrichtung. 1: Schlauchpumpe (0,65 g/min); 2: V2A-Stahlrohr (4 × 0,5 mm, 1 m lang, 600 ± 10 °C); 3: Walöl (3,3 g); 4: Stickstoff (8 ml/min); 5: Trafo; 6: Voltmeter; 7: Kondensat (bei 20 °C: 0,76 g); 8: Pyrolysegas (1654 Norm-cm³).

Wir pyrolysierten mit einer in Abbildung 3 dargestellten einfachen Apparatur 3,3 g Walöl in 300 Sekunden und fingen alle Spaltprodukte quantitativ auf. Das rohe, schon einige Jahre gelagerte Walöl wurde kontinuierlich in ein Stahlrohr bei 600 ± 10 °C eingepumpt und das Pyrolysat mit einem sehr schwachen Stickstoff-Strom in eine Kühlfalle geleitet. Das Stahlrohr war mit einem Hochstromtrafo verbunden und wurde direkt elektrisch beheizt. Es entwickelten sich aus 3,3 g Öl insgesamt 1654 Norm-cm³ Gas, dessen Analysenwerte Tabelle 2 wiedergibt.

Tabelle 2. Analysen des gasförmigen Walöl-Pyrolysat.

	1835 [I] (Vol.-%)	1968 (Vol.-%)
Wasserstoff	3–7,7	7,9
Kohlenwasserstoffgas (= gesättigte brennbare Gase) von Chlor absorbierbare Gase (= ungesättigte Gase)	46–50	24
	22,5–38	40
im Detail:		
Sauerstoff		1,9
Kohlenmonoxid		18,5
Kohlendioxid		6,8
C ₁ Methan		18,8
C ₂ Äthan		5,3
Äthylen		30,0
Acetylen		0,3
C ₃ Propan		0,5
Propen		7,1
Propadien		0,03
Propin		0,24
C ₄ n-Butan		0,05
1-Buten		0,8
iso-Buten		0,1
trans-2-Buten		0,13
cis-2-Buten		0,08
1,3-Butadien		1,3
C ₅ 3-Methyl-1-butene		0,02
weitere C ₅		Spuren

Das flüssige Pyrolysat, dessen Menge nach dem Ausgasen bei 20 °C 0,75 g betrug, destillierten wir einstufig in einer Mikrodestillationsapparatur bis 121 °C = 250 °F ab und setzten vom gelblichen Destillat 1 µl zur GC-/MS-Analyse ein.

Unter GC/MS-Analyse versteht man eine gas-chromatographische Analyse mit direkt angeschlossener massenspektrometrischer Auswertung oder massenspektrometrische Aufnahmen mit direkt vorgesetzter gas-chromatographischer Produktzerlegung. Die GC-Signale werden in direkter instrumenteller Kopplung vom MS-Gerät unmittelbar übernommen. Zur Trennung wurde eine Dünnfilmkapillare hoher Trennleistung eingesetzt.

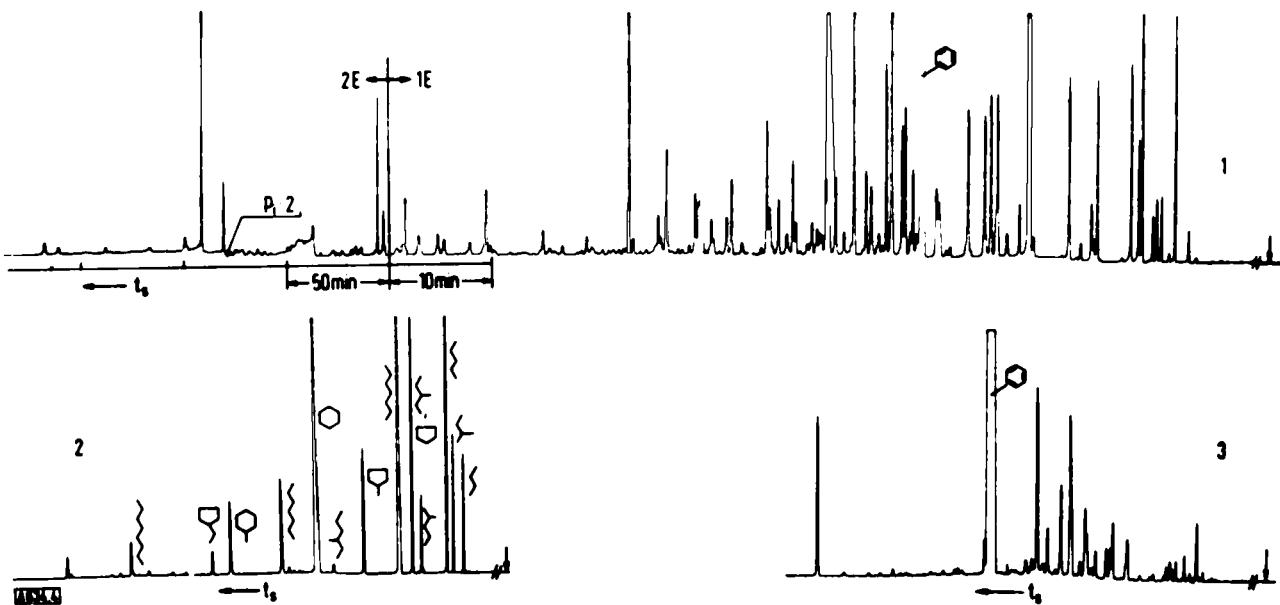


Abb. 4. Chromatogramm 1: Kapillar-Chromatogramm des Pyrolysekondensats vom $K_p = 20-120^\circ\text{C}$, temperatur- und teilweise druckprogrammiert, mit verändertem Papierzuschub wiedergegeben. 100 m lange Stahl-Dünnschichtkapillare, $P_1 = 2.2 \text{ atm N}_2$.

Chromatogramm 2: Kapillar-Chromatogramm des hydrierten Pyrolysekondensats.

Chromatogramm 3: Kapillar-Chromatogramm des „Kohlenwasserstoffes C_2H_2 “, der sich als Mutterlauge des auskristallisierenden Benzols erwies.

Bei einer etwa 20-minütigen Dauer einer solchen Kapillar-GC/MS-Kopplung erhält man so viele analytische Rohdaten, daß ihre Verarbeitung und Auswertung zum analytischen Endergebnis mehrere Fachleute mehrere Wochen lang intensiv beschäftigt, solange nicht die heute einzige sinnvolle Auswertung durch einen Computer, der in direkter Verbindung mit den Instrumenten steht (on line), vorgenommen wird. Wir

haben uns deswegen auf die Strukturerkennung der wichtigsten Inhaltsstoffe des flüssigen und bis 120°C flüchtigen Walöl-Pyrolystsats beschränkt.

Die Ergebnisse der Kopplungsanalyse (siehe Abb. 4, Chromatogramm 1) sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Es war neben der massenspektrometrischen Auswertung eine weitgehende gas-chromatographische Auswertung notwendig, weil die MS-Daten gerade bei Olefinanalysen bemerkenswert wenig aussagen.

Die völlige Auswertung des Analysenmaterials ohne Computer Einsatz hätte etwa drei Monate Arbeitszeit erfordert. Eine grobe Überschlagsrechnung zeigt für den Fall des direkten Computer Einsatzes und einer Programmierung auf Strukturauswertung, die sich allerdings noch in den ersten Anfängen der Entwicklung befindet, daß wenige Minuten Rechenzeit ausreichen müßten, um das gleiche Arbeitspensum zu bewältigen, vorausgesetzt, daß man die gesamte analytische Information auf Magnetband gespeichert hat und die Massenspektren „on line“, d.h. unmittelbar auswertet.

Wir haben das Pyrolysekondensat mit der in Tabelle 3 angegebenen Zusammensetzung (siehe Abb. 4, Chromatogramm 1) total hydriert, wobei aus den Aromaten Naphthene entstehen. Die Zahl der Individuen oberhalb 100 ppm geht dabei von 340 auf 42 zurück, d.h. die 340 erkennbaren Verbindungen gehören zu nur rund 40 Kohlenstoffgerüsten, bei denen die relative Häufigkeit der C_6 -Strukturen bei weitem überwiegt. Dies erkennt man aus Abbildung 4, Chromatogramm 2 und Tabelle 4.

Interessant ist die Kompliziertheit des zwischen 20 und 120°C siedenden Pyrolysekondensats. In diesem Siedebereich können laut Tabellenwerten über schon analytisch erfaßte CH-Verbindungen etwa 700 Komponenten gefunden werden. Oberhalb einer Grenzkonzentration von 100 ppm fanden wir fast die Hälfte aller möglichen Verbindungen. Dieses Ergebnis steht nicht im Widerspruch zu ähnlichen Untersuchungen; die Zahl aller wirklich vorhandenen Kohlenwasserstoffe findet man nämlich erst, wenn man weit in den Spurenbereich hineingeht: etwa oberhalb 1 ppm Minimalkonzentration lassen sich ca. 80 % aller hier möglichen Kohlenwasserstoffe

Tabelle 3. Zusammensetzung des Pyrolysekondensats, bestimmt durch gas-chromatographische Analyse sowie Kopplungsanalyse GC/MS (siehe Abb. 4, Chromatogramm 1). Bedingungen: 100 m Dünnschichtkapillaren, mittelpolar, polar, unpolär, werden direkt mit dem Massenspektrometer CH4/5 von VARIAN-MAT gekoppelt. Für jedes Signal wird ein Massenspektrum im Augenblick des Einstufens in die Ionenquelle aufgenommen. Individuenzahl auf mittelpolarer Kapillare in Konzentrationen oberhalb 100 ppm > 250; mehr als 90 Komponenten mit Retentionsindex < 763 (= Benzol). — Individuenzahl auf polarer Kapillare bei tiefer Temperatur vor Benzol erscheinend: > 130. Individuenzahl auf unpolärer Kapillare \approx 340. — Es wurden nur die Kohlenwasserstoffe in Konzentrationen oberhalb 0,5 % qualitativ identifiziert.

	Konz. (Gew.-%)
Iso-Buten	0,5
1,3-Butadien	1,2
1-Penten	4,5
trans-2-Penten	0,9
cis-2-Penten	0,8
1-Aethyl-1-methylcyclopropan	0,7
1,3-Pentadien	3,2
Cyclopenten	4,3
3-Penten-1-in	1,8
1-Hexen	12,3
1-Hexin; 1,5-Hexadien	1,3
3-Hexen	1,1
n-Heptan	0,7
Cyclohexen	2,1
2,3-Dimethyl-1,3-butadien	0,8
1,3,5-Hexatrien	3,4
2-Hexen-4-in	0,5
Benzol	17,0
Heptadien?	0,6
Toluol	4,4

getrennte Einzeldividuen und partiell oder total überlagerte Signale unterhalb 0,5 % in Summe ≈ 38 vom Ganzen.

nachweisen, und wenn man die Grenzkonzentration einer Vollarayse noch tiefer legt, findet man mehr Strukturen als in den heutigen Tabellenwerken angegeben sind. Somit stimmt es offenbar nicht, daß z.B. im Benzin nicht alle gesättigten Kohlenwasserstoffe vorkommen, die möglich sind. Man muß nur die Grenzkonzentration genügend weit herabsetzen. Der Begriff Vollarayse ist sinnlos ohne Angabe der Konzentrationsgrenze.

Die in Tabelle 4 zusammengestellten Kohlenwasserstoffe fanden wir nach der vollständigen Hydrierung in Konzentrationen oberhalb 1000 ppm (die Tabelle erwähnt nicht, daß auch noch im Bereich Nonan bis Decan Spuren unterhalb 1000 ppm festzustellen waren.)

Tabelle 4. Zusammensetzung des hydrierten Pyrolysekondensats.

C-Skelettstruktur	Häufigkeit (Gew.-%)
iso-Butan	0,6
n-Butan	1,7
iso-Pentan	2,3
n-Pentan	18,7
2,3-Dimethylbutan	0,09
3-Methylpentan + Cyclopentan	7,7
n-Hexan	27,2
Methylcyclopentan	4,3
2-Methylhexan	0,5
2,3-Dimethylpentan	0,1
3-Methylhexan und Cyclohexan	25,1
3-Äthylpentan	0,07
1,3-Dimethylcyclopentan(<i>cis</i> - + <i>trans</i> -)	0,2
<i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclopentan	0,2
n-Heptan	4,4
Methylcyclohexan	3,2
Äthylcyclopentan	0,8
n-Octan	0,6

Faraday beschrieb noch zwei weitere neue Kohlenwasserstoffe, darunter die leichteste aller bis 1825 bekannten Flüssigkeiten: Buten („specific gravity“ 28; entsprechend Molekulargewicht 56, mit der Formel 4 proportionals H₂ und 4 proportionals C, heutige Schreibweise C₄H₈); das allerdings noch mit den isomeren Butenen gemischt war. *Faraday* wußte, daß seine Flüssigkeit mit dem Siedebereich -18 bis 0 °C nicht rein war und erkannte auch, daß es sich beim Hauptbestandteil nicht um C₂H₄ (Äthylen) handelte (damals: „olefiant gas“, ölbildendes Gas). Dies war auch aus den Eigenschaften des chlorierten Olefins zu schließen.

Bei der Erkennung des „dritten Kohlenwasserstoffs“ allerdings mußte *Faraday* mit den damaligen Hilfsmitteln scheitern. 1835 wurde in *Schubarths „Elemente der technischen Chemie“*^[4] dieser dritte Kohlenwasserstoff C₂H₃ beschrieben, Kp = 85,5 °C, spezifisches Gewicht bei 15,6 °C = 0,86. Es handelte sich um eine Lösung von ca. 30 % Kohlenwasserstoffen C₄ bis C₈ in 70 % Benzol, die als Mutterlauge der Benzolkristallisation oberhalb -18 °C stabil blieb. Sie enthält wenigstens 110 Komponenten oberhalb 100 ppm Einzelkonzentration (siehe Chromatogramm 3, Abb. 4). In Mutterlaugen finden wir auch heute noch unbekannte, instabile Verbindungen, die schon beim Einengen zerstört werden. Nicht umsonst ist es daher das Ziel der modernen Analytik, die Strukturen solcher Verbindungen dynamisch ohne ihre Präparierung in Konzentrationen bis zum ppb-Bereich aufzuklären.

Aus unseren analytischen Ergebnissen und einem Vergleich mit historischen Analysenwerten ist zu schließen, daß unser Destillat und das historische Ölgascondensat aus *Gordons „Portable Gas Company“* sehr ähnlich sind. Dies als richtig vorausgesetzt, hatte *Faraday* ein Stoffgemisch vorliegen, das wenigstens 320 Kohlenwasserstoffe in Konzentrationen von oberhalb je 100 ppm pro Komponente enthielt. Einige dem Benzol in seinen Eigenschaften sehr ähnliche Stoffe sind auch mit Hilfe einer Dünnschichtkapillare mit einer Trennzahl^[8] von über 60 vom Benzol nicht völlig abtrennbar. Wir müßten mehr als eine Trennkapillare in Serien- und Parallelschaltung einsetzen, wollten wir das Benzol vollständig von seinen Begleitstoffen trennen. Die Isolierung schmelzpunktreiner Individuen ist also damit nicht gegeben; der klassische präparative Umweg ist aber inzwischen überflüssig geworden, weil für Strukturerkennungen nicht mehr isolierte reine Produkte erforderlich sind.

Die quantitative Auswertung der kapillar-chromatographischen Analyse wurde nach der Speicherung des Chromatogramms auf Magnetband durch Play-back über einen automatischen elektronischen Direktintegrator vorgenommen, welcher Eigenschaften eines einfachen Minicomputers hat. 10 Minuten nach Beginn des ersten Kapillar-Chromatogramms wurde vom direkt gekoppelten Massenspektrometer das unverkennbare Massenspektrum des Benzols über einen UV-Schnellschreiber geschrieben. 20 Minuten nach einer wiederholten GC-Aufnahme wies das Signalmassenspektrum die eindeutige Anwesenheit von Toluol aus. Die übrigen Hauptkomponenten wurden im dritten Kopplungslauf GC mit MS durch kombinierte Auswertung erkannt, und die Kontrolle der Ergebnisse gelang über die quantitative Bestimmung der Kohlenwasserstoffe nach dem katalytischen Durchhydrieren des Pyrolysedestillates in Form einer Strukturbilanzanalyse. Auf apparative und experimentelle Einzelheiten einzugehen, erscheint hier nicht notwendig; sie sind Stand der heutigen Technik^[9].

Auf einen geschichtlichen Zusammenhang soll noch hingewiesen werden: Von *Gordon*, der *Faraday* um analytische Hilfe bat, ging die Produktion von „portable gas“ aus. Später wurde auch komprimiertes Kohlengas in transportablen Behältern verkauft, um jene Verbraucher mit Gas zu versorgen, die noch nicht an eine Gasfabrik angeschlossen waren. Der Mannheimer Goldschmied und Juwelier *Friedrich Engelhorn* (1821–1902) gründete mit 27 Jahren die Firma „Engelhorn und Comp.“ für die Herstellung und den Vertrieb von Portativgas. Drei Jahre später gründete er mit zwei Gasfachleuten die „Badische Gesellschaft für Gasbeleuchtung“, welche die Straßenbeleuchtung der Stadt Mannheim einrichtete. Im Jahre 1861 gründete *Engelhorn* ein weiteres Unternehmen, das schließlich unter dem Namen „Sonntag, Engelhorn und Clemm“ die erste Teerfabrik Deutschlands war, die außer Teerfarben auch deren Vorprodukte wie Anilin

[8] Mit der Trennzahl wird die nach unserer Auffassung praktisch brauchbarste Bewertung der Trennleistung eines chromatographischen Systems angegeben. In einem chromatographischen Bereich, für welchen z.B. die Trennzahl 60 gilt, werden zwischen einem Homologenpaar höchstens noch 60 andere Signale analytisch einwandfrei (in 4,6 σ-Trennung) getrennt (R. Kaiser, Z. analyt. Chem. 189, 1 (1962)).

[9] Beispielsweise E. Brunner u. R. Kaiser, Chemie-Ing.-Techn. 39, 1418 (1967); G. Schomburg u. D. Henneberg, Chromatographia 1, 23 (1968).

über Benzol aus Teer herstellte. Aus dieser Mannheimer Anilinfabrik entstand schließlich die Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG., deren Direktion der Autor für die großzügige Unterstützung bei seinen analytischen Arbeiten zu Dank verpflichtet ist.

Für die Anregung zu dieser Arbeit habe ich Herrn Oberstudienrat Dipl.-Chem. Dr. H. Wolter, Völklingen, zu danken, der sich mit der Geschichte der Faradayschen

Arbeiten besonders intensiv beschäftigte. Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. W. Benz für die Ausführung der massenspektrometrischen Arbeiten und Auswertungen, Herrn Dr. E. Frommer für die Gasanalyse, Fr. L. Arnold, Herrn H. Fiedler, Fr. C. Schneider und Herrn W. Schäfer für die Herstellung, Aufarbeitung und chromatographische Analyse des Walöl-Pyrolysats.

Eingegangen am 15. Februar 1968 [A 634]

Sulfonylhydrazone cyclischer Amide und quartäre Azosulfone von Heterocyclen als Reagenzien der Azochemie^[1]

VON S. HÜNIG^[1]

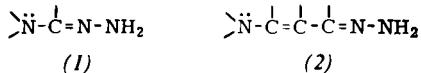
IN ZUSAMMENARBEIT MIT W. BRENNINGER, H. GEIGER, G. KAUPP, W. KNIESE, W. LAMPE, H. QUAST, R. D. RAUSCHENBACH UND A. SCHÜTZ

Herrn Professor A. Steinhofer zum 60. Geburtstag gewidmet

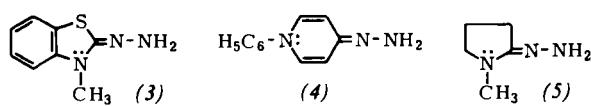
Sulfonylhydrazone cyclischer Amide lassen sich mit Phenolen und reaktiven Methylenkomponenten oxidativ kuppeln. Die Reaktion verläuft über die auch in Substanz einsetzbaren Azosulfone, die als ambidente Kationen vielfältige Reaktionen mit Nucleophilen eingehen und den Anwendungsbereich der oxidativen Kupplung erweitern. Die Umsetzung mit Phenolen ist eine Zweistufenreaktion, bei der durch geringe Variation der Partner die Grenzfälle $k_1 \ll k_2$; $k_1 \approx k_2$ und $k_1 \gg k_2$ verwirklicht werden können.

1. Einführung

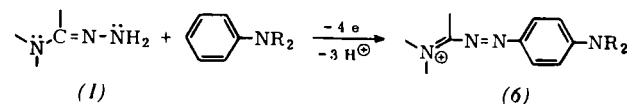
Vor einigen Jahren erschienen zwei Aufsätze^[2] über ein neuartiges Prinzip zur Einführung der Azogrupierung in aromatische Amine, Phenole und reaktive Methylenverbindungen. Diese nucleophilen Reaktionspartner kuppeln ganz allgemein mit Amidrazone-systemen (1) oder deren Vinyllogen (2) bei der Ein-



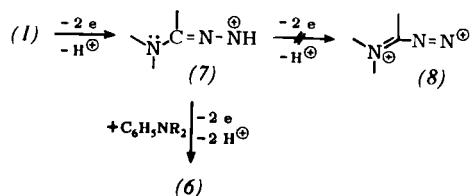
wirkung von Oxidationsmitteln. Typische Beispiele dieser im folgenden „Hydrazone“ genannten Verbindungen geben die Formeln (3) bis (5) wieder.



Gleichung (a) zeigt die Stöchiometrie für die oxidative Kupplung mit einem aromatischen Amin. Aus der Struktur des Kupplungsproduktes (6) könnte man



schließen, daß (1) oxidativ in (6) übergeführt wird, das als ungemein elektrophiles Diazonium-Ion sofort mit dem nucleophilen Partner reagiert. Es ist jedoch sicher, daß die in Substanz unbekannten quartären Diazonium-Ionen (8) auch nicht als instabile Zwischenstufen auftreten. Die Kupplung verläuft vielmehr über die mesomeriestabilisierte Stufe (7), in



völliger Analogie zur oxidativen Kupplung der *p*-Phenyldiamine^[2]. Da aromatische Azosulfone Ar-N=N-SO₂R glatt kuppeln^[3], sollte es jedoch

[1] XXIX. Mitt. der Reihe „Azofarbstoffe durch oxidative Kupplung“. – XXVIII. Mitt. siehe [26].

[2] a) S. Hünig, H. Balli, K. H. Fritsch, H. Herrmann, G. Köbrich, H. Werner, E. Grigat, F. Müller, H. Nöther u. K.-H. Oette, Angew. Chem. 70, 215 (1958); b) S. Hünig, H. Balli, E. Breither, F. Brühne, H. Geiger, E. Grigat, F. Müller u. H. Quast, Angew. Chem. 74, 818 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 640 (1962).

[3] Vgl. R. Pütter in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl. Bd. 10/3, S. 579, Thieme-Verlag, Stuttgart 1965.