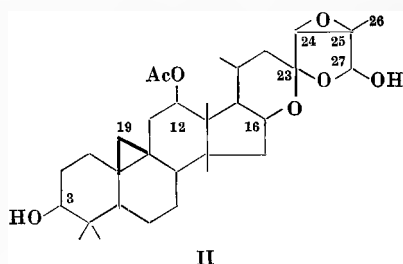
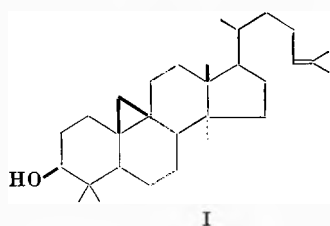


## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

## The Structure of Actein\*

Data previously reported<sup>1</sup> indicated that Actein, a xyloside extracted from *Actea racemosa*,<sup>2</sup> is a cyclopropane triterpene with the same ring A and with the same position of the cyclopropane ring as in cycloartenol (I). Further investigations, here reported, led to structure (II) for acetyl acteol the genin obtained by hydrolysis of Actein

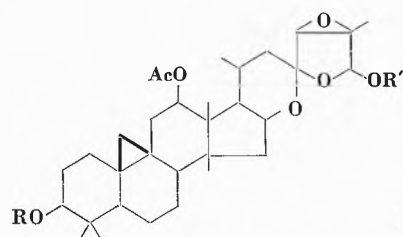


(5 Me); 1,63 (1 Me); 2,02 (Me acetate); 2,66 quartet (1 H at C-11); 3,25 broad quartet (1 H at C-3); 3,45 singlet (1 H at C-24); 4,40 multiplet (1 H at C-16); 4,88 quartet (1 H at C-12); 5,08 doublet (1 H at C-27). This last signal is simplified into a singlet after equilibration with D<sub>2</sub>O.

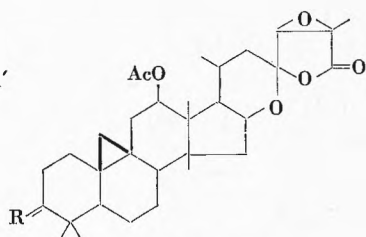
Acetylation of (II) affords the triacetate (III), C<sub>36</sub>H<sub>59</sub>O<sub>9</sub>, and treatment of (II) with ethyl alcohol in acidic medium yields the ethyl acetal (IV), C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>O<sub>7</sub>. This last reaction is indicative of an hemiacetal function, which must be present in a 5-membered cyclic structure since (II) gives by chromic oxidation a keto- $\gamma$ -lactone (V), C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>O<sub>7</sub>; IR spectrum  $\nu_{max}$  1783 ( $\gamma$ -lactone) 1736 (acetate) 1706 (ketone) cm<sup>-1</sup>.

Acetyl acteol (II), C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>7</sub>, \*\* mol.wt. 544 (mass spectrometry), m.p. 247-249° [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> - 80°, shows in the IR spectrum bands at 3530 (OH), 1736 and 1240 (O-Ac) cm<sup>-1</sup>. In the NMR spectrum (60 Mc/sec) bands are found at  $\delta$  0,3 and 0,68 two doublets (2 H at C-19); 1,26-0,75

One O atom of acetyl acteol (II) is present as an epoxy-group, conjugated in (V) with the lactone group. Acetyl acteol (II) shows a singlet at  $\delta$  3,45 probably due to a proton on a epoxy-ring, this signal is downfield shifted to  $\delta$  3,8 for  $\gamma$ -lactone (V). Reduction of (V) with CrCl<sub>2</sub> in acetone<sup>3</sup> yields the unsaturated lactone (VI), C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>; UV spectrum  $\lambda_{max}$  205 m $\mu$  ( $\epsilon$  12500); IR spectrum 1770  $\nu_{max}$  cm<sup>-1</sup> ( $\alpha$  -  $\beta$  unsaturated  $\gamma$ -lactone).

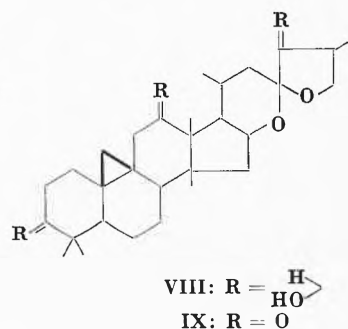
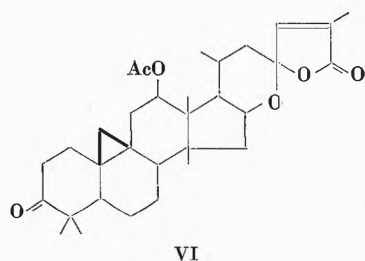


IV: R = H; R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
XI: R = Ac; R' = H



The NMR spectrum shows, compared with that of  $\gamma$ -lactone (V), the expected loss of the epoxidic proton and appearance of a vinyl proton (quartet J 1,5 c/s) at  $\delta$  6,85.

Lactone (VI) by ozonolysis followed by heating with water yields pyruvic acid (VII) isolated as 2,4-dinitrophenylhydrazone. Furthermore ALLiH<sub>4</sub> reduction of  $\gamma$ -lactone (V) yields (VIII), C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub>, which by chromic



\* Received December 28, 1966.

\*\* Satisfactory analysis have been obtained for all compounds reported. Unless otherwise stated IR spectra were determined in KBr and NMR spectra were registered in CDCl<sub>3</sub> solution.

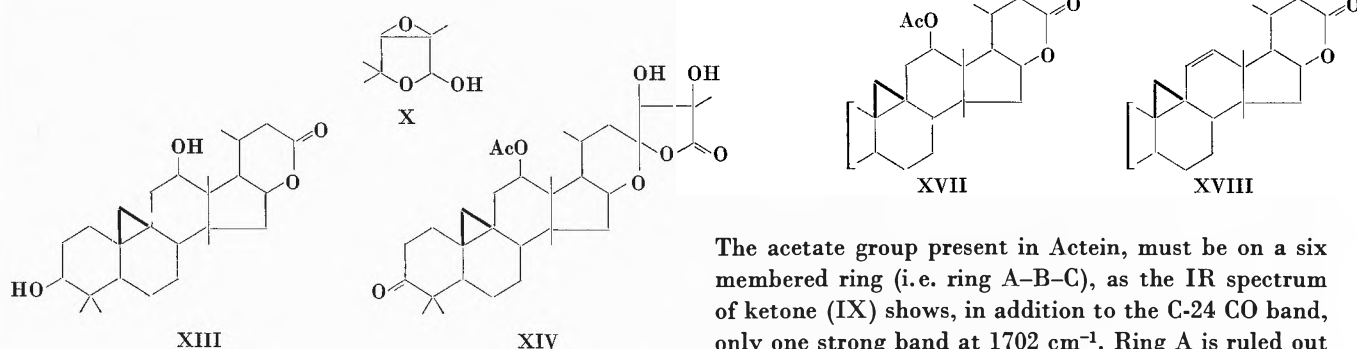
<sup>1</sup> S. CORSANO and L. PANIZZI, *Atti Acc. Naz. Lincei* 38 [8] (1965) 600.

<sup>2</sup> L. PANIZZI and S. CORSANO, *Atti Acc. Naz. Lincei* 32 [8] (1962) 601; H. LINDE, *Arzneimittel-Forsch.* 14 (1964) 1037.

<sup>3</sup> W. COLE and P. L. JULIAN, *J. Org. Chem.* 19 (1954) 131.

oxidation is converted into (IX),  $C_{30}H_{42}O_5$ ; IR spectrum  $\nu_{max}$  1768 (ketone at C-24), 1702 (ketones at C-3 and at C-12)  $cm^{-1}$ . The CO band at 1768  $cm^{-1}$  is in agreement with the carbonyl frequency presented by tetrahydrofuranones.<sup>4</sup>

All these data clearly demonstrate the presence in the lateral chain of the group (X)



The absence of coupling in the NMR signal of the epoxy-proton at C-24 suggests that the seventh O atom could be at C-23.

The presence at C-23 of a ketal group was confirmed as follows. Mild acid hydrolysis of triacetate (III) affords (XI),  $C_{34}H_{50}O_8$ , which was oxidized by chromic acid to the  $\gamma$ -lactone (XII),  $C_{34}H_{48}O_8$ . (XII), by reflux in a diluted alkaline solution, gives a mixture of two compounds converted by oxidation with  $NaIO_4$ , to  $\delta$ -lactone (XIII),  $C_{26}H_{40}O_4$ ; IR spectrum  $\nu_{max}$  1735  $cm^{-1}$  ( $\delta$ -lactone). Thus 4 C atoms of the lateral chain are removed and C-23 is oxidized by  $NaIO_4$  to the CO group of a lactone function. This last reaction is possible only if C-23 is at the oxidation stage of a keto or ketal group before the action of  $NaIO_4$ . The ketal group at C-23 is bound from one side to C-27, from the other side to C-16 on ring D, since the multiplet shown at  $\delta$  4,4 in the NMR spectrum of (II) is resolved in the 100 Mc spectrum of (IV) in a 1:3:3:1 quartet. The same chemical shift and the same splitting has been observed for the 16  $\alpha$  proton of hecogenin-acetate.<sup>5</sup>

The cleavage of the lateral chain has been also achieved by oxidation of the unsaturated  $\gamma$ -lactone (VI) with  $KMnO_4$  to compound (XIV),  $C_{32}H_{46}O_8$ . (XIV), by oxidation with  $KMnO_4$  affords, probably through the intermediates (XV) and (XVI), the  $\delta$ -lactone (XVII),  $C_{28}H_{40}O_5$ ; IR spectrum ( $CS_2$ )  $\nu_{max}$  1750  $cm^{-1}$  ( $\delta$ -lactone).

The acetate group present in Actein, must be on a six membered ring (i.e. ring A-B-C), as the IR spectrum of ketone (IX) shows, in addition to the C-24 CO band, only one strong band at 1702  $cm^{-1}$ . Ring A is ruled out on the basis of previous investigations.<sup>1</sup> The proton  $\alpha$  to the acetate group appears in the NMR spectrum of (II) as a quartet at  $\delta$  4,88 ( $J_1$  4 c/s,  $J_2$  9 c/s). As the X part of an ABX system this proton must have only two neighbouring protons. Thus remain positions 11 and 12 on ring C. Position 11 is excluded as (IX) shows in the UV and IR spectra no conjugation between CO group and the cyclopropane ring.<sup>6</sup> Position 12 for the acetate group was demonstrated by a spin decoupling experiment on the acetate (III). Irradiation of the quartet at  $\delta$  4,91 (due to the proton  $\alpha$  the acetate group in unknown position) caused collapse of the quartet at  $\delta$  2,66 ( $J_1$  9 c/s,  $J_2$  16 c/s), which was attributed to one of the protons at C-11 on the basis of the chemical shift and of the coupling constants.<sup>7</sup>

The location of the acetate group is confirmed by the pyrolysis of lactone (XVII), which yields by heating at 280° in vacuum the unsaturated compound (XVIII);  $C_{26}H_{36}O_3$ ; UV spectrum  $\lambda_{max}$  210 m $\mu$  ( $\epsilon$  14000) (vinyl-cyclopropane chromophore).<sup>8</sup> NMR spectrum: two doublets at  $\delta$  5,31 and  $\delta$  5,86 (2 H, J 10 c/s), olefinic protons at C-11 and C-12.

S. CORSANO\*, H. LINDE\*\*, G. PIANCATELLI\* and L. PANIZZI\*

\* Istituto di Chimica Organica dell'Università, Roma

\*\* Pharmazeutisches Institut der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main

<sup>6</sup> a) A.I. SCOTT, *Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products*, p. 28, Pergamon Press, Oxford 1964. b) L.J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, p. 138, Methuen, London 1958.

<sup>7</sup> J.L. PIERRE and P. ARNAUD, *Bull. Soc. Chim. France* 1966, 1690; L.H. KNOX, E. VELARDE and A.D. CROSS, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2533.

<sup>8</sup> Y. SHIMIZU and S.W. PELLETIER, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 1544.

<sup>4</sup> J.H. SPERNA WEILAND, H. DIJKSTRA and A.B. PICK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 82 (1963) 651.

<sup>5</sup> D.H. WILLIAMS and N.S. BRACCA, *Tetrahedron* 21 (1965) 1641.

# Neues Sprühreagens zum selektiven dünn-schichtchromatographischen Nachweis Nitrogruppen tragender Pflanzenschutzmittelwirkstoffe\*

## Summary

Spray solution I: benzylcyanide-acetone (1:1) plus Spray solution II: 40% benzyltrimethylammonium hydroxide in methanol are suitable for the detection of 5 pesticides containing nitro groups among 45 other active compounds. 10 of these 45 ones interfere in certain cases.

Die Janovsky-Reaktion<sup>1</sup> ist schon in mancherlei Abwandlung<sup>2, 3, 4, 5</sup> zum Farbnachweis Nitrogruppen tragender Verbindungen angewendet worden. Erst kürzlich, als unsere eigenen Untersuchungen ebenfalls liefen, berichteten wieder AMAS und YALLOP<sup>6</sup> über einige Variationen der Reagentien. Für den Nachweis von Dinitro- und Trinitroverbindungen in Explosivstoffen erhielten sie bei der Verwendung von Tetraäthylpentamin, Diäthylentriamin und Tetramethylammoniumhydroxid mit dem letzten dieser Reagentien in 25-prozentiger wäßriger Lösung die besten Ergebnisse.

Tabelle 1

Nr. 1. Sprühmittel	2. Sprühmittel
1 Methyläthylketon + 40-prozentige KOH (10 + 1)	—
2 Methyläthylketon	10% Na-Äthylat in abs. Äthanol Triton B*
3 Methyläthylketon	Aceton-Äthanol (1:1)
4 20% Tetraäthylammoniumhydroxid in Wasser	Aceton-Äthanol (1:1)
5 20% Benzyltrimethylammoniumhydroxid in Methanol-Wasser (1:1)	Triton B*
6 Aceton-Äthanol (1:1)	10% Na-Äthylat in abs. Äthanol
7 Benzylcyanid-Aceton (1:1)	Triton B*
8 Benzylcyanid	Triton B*
9 Benzylcyanid-Aceton (1:1)	Triton B*
10 Benzylcyanid-Methyläthylketon (1:1)	Triton B*
11 Benzylcyanid-Aceton-Methyläthylketon (1:1:1)	Triton B*

\* Triton B = 40% Benzyltrimethylammoniumhydroxid in Methanol

Wir prüften die in Tabelle 1 aufgeführten Sprüh-systeme für den selektiven Nachweis Nitrogruppen tragender Pflanzenschutzmittelwirkstoffe. Die besten Resultate wurden mit dem System Nr. 9 erzielt: Das luftgetrocknete Dünnschichtchromatogramm wurde zuerst mit Benzylcyanid-Aceton (1:1) bis zur beginnenden Transparenz, anschließend mäßig mit 40% Benzyl-

trimethylammoniumhydroxid in Methanol besprüht. Das letztgenannte Reagens ist unter der Bezeichnung «Triton B» bekannt. Die Flecken erscheinen sofort grau bis blau-grün auf schwach bräunlichem Untergrund, verblassen nach kurzer Zeit, erscheinen aber bald wieder, und dann meist sogar etwas farb-stärker.

Tabelle 2. Getestete Wirkstoffe

<b>I Chlorkohlenwasserstoffe</b>	
Aldrin	Shell, umkrist., F. 94–97°
Dieldrin	Marktredwitz, umkrist., F. 170–172°
Isodrin	Biolog. Bundesanstalt, reinst, Zers. > 216°
Endrin	Schering, umkrist., Zers. > 235°
Heptachlor	Cela, umkrist., F. 85–89°
Heptachlorepoxyd	Velsicol, 96,2%
Endosulfan	Shell, F. 86–96°
Telodrin	Shell, umkrist., F. 122–124°
Lindan	Marktredwitz, 99%
Hexachlorbenzol	Biologische Bundesanstalt, F. 226–227°
DDT	Schering, umkrist., F. 105–107°
DDD	Geigy, «p,p'-DDD > 99,8%»
DDE	Geigy, «p,p'-DDE > 99,3%»
Perthane	Rohm & Haas, gereinigt, F. 55–58°
Methoxychlor	Geigy, > 99,8%
<b>II Phosphorsäureester</b>	
Dibrom	Deutsche Ortho, 99%
Dichlorphos	Shell, «Vapona 100%»
Mevinphos	Shell, «cis-isomer-content 58,8%»
Phosphamidon	Riedel, «90% Wirkstoffgehalt»
Paraoxon	Bayer, 99%
Schradan	Koch-Light-Labors., 99%
<b>III Monothiophosphorsäureester</b>	
PO-Demeton	Bayer, 98%
PS-Demeton	Bayer, «Systox 90,8%»
PO-Methyldemeton	Bayer, 54,9% (Xylol-Verdünnung)
PS-Methyldemeton	Bayer, 95%
PO-Methyldemeton-sulfoxid	Bayer, «Metasystox R, 95%»
Parathion	Bayer, 94,5%
Methylparathion	Bayer, 95,8%
Fenitrothion	Bayer, «Folthion 99,6%»
Chlorthion	Bayer, 99%
Fenchlorphos	Dow, «Ronnel techn. > 90%», F. 38–41°
Fenthion	Bayer, «Lebaycid 99%»
Zinophos	American Cyanamid, 99,8%
Diazinon	Geigy, > 99,9%
Endothion	Rhône-Poulenc, 99,3%
Co-Ral	Bayer, 99%
E 838	«Potasan», F. 38–41°
<b>IV Dithiophosphorsäureester</b>	
Disyston	Bayer, 97,9%
Disystonsulfon	Bayer, 95%
Disystonsulfoxid	Bayer, 98%
Phorat	American Cyanamid, 98,8%
Trithion	Stauffer, 94,6%
Methyltrithion	Stauffer, 91,9%
Phencapton	Geigy, 99%
Ethion	Rhône-Poulenc, 98,1%
Dimethoat	Bayer, 95%
Formothion	Sandoz AG, 98%
Malathion	American Cyanamid, 99,5% Anal. Standard
Azinphos	Bayer, «Gusathion 99%»
Delnav	Hercules, techn.

\* Eingegangen am 27. Januar 1967.

<sup>1</sup> J. V. JANOVSKY, *Chem. Ber.* 19 (1886) 2155, 24 (1891) 971.

<sup>2</sup> T. CANBÄCK, *Svensk Kem. Tidskr.* 58 (1946) 103.

<sup>3</sup> F. L. ENGLISH, *Anal. Chem.* 20 (1948) 745.

<sup>4</sup> C. C. PORTER, *Anal. Chem.* 27 (1955) 805.

<sup>5</sup> W. FBING, Dissertation D 83, TU Berlin 1960.

<sup>6</sup> S. A. H. AMAS und H. J. YALLOP, *Analyst* 91 (1966) 336.

Auf diese Weise lassen sich *Parathion*, *Methylparathion*, *Fenitrothion*, *Chlorthion* und *Paraoxon* noch in Mengen bis zu 1  $\mu\text{g}$  nachweisen.

Die Phosphorsäureester Dibrom und Dichlorphos stören; sie verursachen gleiche Flecken bis hinab zu 3- $\mu\text{g}$ -Mengen. Mevinphos erscheint bis zu 3  $\mu\text{g}$  als gelber Fleck. Phosphamidon gibt sich nur ab 100  $\mu\text{g}$  mit roter Farbe zu erkennen.

Interessanterweise reagieren auch einige Wirkstoffe, deren Strukturen ein heterozyklisches System enthalten, welches seinerseits mit einer Sauerstoff-Funktion in enger Wechselbeziehung steht: Noch 1  $\mu\text{g}$  Endothion und 3  $\mu\text{g}$  Telodrin werden orange, 3  $\mu\text{g}$  Endosulfan rot gefärbt. 50  $\mu\text{g}$  Delnav erscheinen grau und 50  $\mu\text{g}$  Gusathion hellgelb.

Hexachlorbenzol benimmt sich auch hier – wie bei den meisten Gruppenreagentien – als Außenseiter. 100  $\mu\text{g}$  und mehr stören durch orangerote Färbung.

Sämtliche übrigen getesteten Wirkstoffe (vgl. Tabelle 2) geben auch in Mengengrößenordnung von 100  $\mu\text{g}$  zu keiner Färbung Anlaß. Das Sprühreagens kann somit zum weitgehend selektiven Nachweis bei dünnschichtchromatographischen Untersuchungen von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen empfohlen werden.

Den in Tabelle 2 genannten Firmen danken wir für die freundliche Überlassung von Wirkstoffen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Fräulein M. FISCHL sei für ihre sorgfältige technische Mitarbeit besonders gedankt.

W. EBING

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft  
Institut für Pflanzenschutzmittelforschung  
(wissenschaftlicher Leiter: Dr. W. FISCHER)  
Königin-Luise-Straße 19, 1 Berlin 33

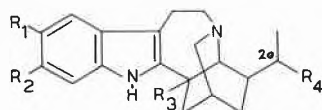
## Indole Alkaloids

### XIV. Structural Correlation of 20-Hydroxyconopharyngine with Ibogaline\*

In a previous communication,<sup>1</sup> we reported the isolation of a minor indolic base  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$  from *Conopharyngia jollyana* to which the 20-hydroxyconopharyngine [I] structure was assigned. The same compound was also obtained from *Conopharyngia durissima*. The amorphous base of both origin was characterized as its crystalline O-acetyl derivative [II]:  $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$ ; m.p. 124–126°;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-28^\circ$  (chloroform,  $c = 0.25$ ).

Structure I was established on the basis of the physical properties of the alkaloid and by comparison (mass spectrometry)<sup>1</sup> of II with III and IV.

We now wish to report chemical evidence to confirm structure I.

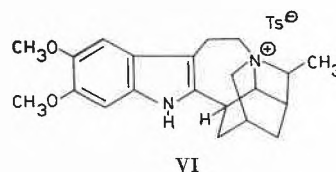


- [I]  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{OCH}_3$ ;  $\text{R}_3 = \text{COOCH}_3$ ;  $\text{R}_4 = \text{OH}$   
 [II]  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{OCH}_3$ ;  $\text{R}_3 = \text{COOCH}_3$ ;  $\text{R}_4 = \text{CH}_3\text{COO}$   
 [III]  $\text{R}_1 = \text{OCH}_3$ ;  $\text{R}_2 = \text{H}$ ;  $\text{R}_3 = \text{COOCH}_3$ ;  $\text{R}_4 = \text{CH}_3\text{COO}$   
 [IV]  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ ;  $\text{R}_3 = \text{COOCH}_3$ ;  $\text{R}_4 = \text{CH}_3\text{COO}$   
 [V]  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{OCH}_3$ ;  $\text{R}_3 = \text{H}$ ;  $\text{R}_4 = \text{OH}$   
 [VII]  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{OCH}_3$ ;  $\text{R}_3 = \text{H}$ ;  $\text{R}_4 = \text{H}$ . [VIIa] *idem*:  $\text{R}_1 = \text{D}$   
 [VIII]  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{OCH}_3$ ;  $\text{R}_3 = \text{COOCH}_3$ ;  $\text{R}_4 = \text{H}$

Decarbomethoxylation of I by hydrazine hydrate<sup>2</sup> (or saponification of II followed by decarboxylation in

aqueous hydrochloric acid) afforded 20-hydroxyibogaline [V]  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$  ( $M = 356$  by mass spectrometry); (crystalline hydrochloride: m.p. 265–270° (dec.);  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-26^\circ$  (methanol,  $c = 0.4$ ); I.R. spectrum ( $\text{CHCl}_3$ ): 3470  $\text{cm}^{-1}$  (sharp; NH), 3150  $\text{cm}^{-1}$  (very broad; assoc. OH), 1420–1500  $\text{cm}^{-1}$  (conopharyngine type  $\text{CH}_2$  bands), no carbonyl absorption. Dilution experiments clearly indicate the occurrence of an intramolecular hydrogen bonding of the OH with  $\text{N}_\beta$ . The same hydrogen bonding is observed in the case of 20-hydroxyconopharyngine and 20-hydroxyvoacangine. V is rapidly oxidised in dilute chloroform solution (disappearance of the NH absorption<sup>3</sup>).

Tosylation of V with tosyl chloride in pyridine yielded the crystalline quaternary tosylate VI, m.p. 217–220°, which on lithium aluminium hydride reduction afforded ibogaline [VII], characterized as its hydrochloride, identical (m.p., mixed m.p.,  $[\alpha]_D^{25}$  and  $R_f$ ) with an authentic sample obtained by decarbomethoxylation of conopharyngine<sup>2</sup> [VIII].



Furthermore, reduction of VI with lithium aluminium deuteride yielded ibogaline-20-d [VII a]. Mass

\* Received February 13, 1967.

<sup>1</sup> C. HOOTELE, A. MCCORMICK, J. PECHER and R. H. MARTIN, *Communication at the "Symposium über Chemie und Stereochemie der Steroide und Indolalkaloide"*, Smolenice (Czechoslovakia), September 14–18, 1965.

<sup>2</sup> U. RENNER, D. A. PRINS and W. G. STOLL, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1572.

<sup>3</sup> C. HOOTELE, R. LEVY, M. KAISIN, J. PECHER and R. H. MARTIN *Bull. Soc. Chim. Belges*, in press.

spectrometry comparison of VII and VIIa clearly shows that the deuterium atom must be located on  $C_{20}$ <sup>4</sup> for it is observed that V gives ions at  $M$  (340),  $M - 15$  ( $M - CH_3$ ) and  $M - 29$  ( $M - C_2H_5$ ), while VIIa gives ions at  $M'$  (341),  $M' - 15$  ( $M' - CH_3$ ) and  $M' - 30$  ( $M' - C_2H_4D$ ). The OH group of our hydroxyconopharyngine is therefore also linked to  $C_{20}$ .

<sup>4</sup> K. BIEMAN and M. FRIEDMANN-SPITTELER, *Tetrahedron Letters* n° 2 (1961) 68.

#### Acknowledgment

The authors wish to thank the "Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective" for financial support and the "Fonds National de la Recherche Scientifique" for the award of a fellowship to one of them (C. H.).

C. HOOTELE<sup>°\*</sup>, J. PECHER<sup>\*</sup>, U. RENNER<sup>\*\*</sup>  
and R. H. MARTIN<sup>\*</sup>

<sup>°\*</sup> Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.

<sup>\*</sup> Organic Chemistry Department, Université Libre de Bruxelles (Belgique).

<sup>\*\*</sup> Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. Geigy AG, Basel (Schweiz).

## Über eine neue Katalysator-Prüfapparatur\*

### Summary

A new apparatus for testing single catalyst grains in continuous or pulse streams, combined with grain temperature measurement and gaschromatographic analysis, is described.

Das Bedürfnis, Katalysatoren für die heterogene Gas-katalyse auf ihr Verhalten in bezug auf Wirksamkeit, Selektivität, Adsorptions- und Desorptionseigenschaften im Dauerbetrieb zu untersuchen und mit den physikalischen Charakterisierungsgrößen, wie Porosität, spezifische Oberfläche, Röntgenstruktur usw., in eine Relation setzen zu können, führte vor einiger Zeit zur Entwicklung einer automatischen Kleinapparatur. Diese gestattet, die Untersuchungen an einem einzelnen Katalysatorkorn vorzunehmen und dabei gleichzeitig die Temperaturverhältnisse in diesem Korn laufend zu registrieren.

Neben dem üblichen Prinzip des Anströmens des Katalysators mit einem konstanten, wohldefinierten Gasgemisch bei verschiedenen Geschwindigkeiten, Temperaturen und Konzentrationen wurde die Anlage so ausgelegt, daß es auch möglich ist, einem konstanten Trägergasstrom nur stoßweise in festlegbaren Zeitabständen Eduktgemisch beizufügen. Dem aus dem Reaktor austretenden Produktenstrom können sodann periodisch mit einer automatischen Einrichtung Proben entnommen und einem Gaschromatographen zur Analyse zugeführt werden. Der ganze zeitliche Ablauf der einzelnen Operationen wird von einem Steuergerät geregelt.

Die Funktionsweise der Anlage sei anhand von Abb. 1 erklärt: Für den kontinuierlichen Dauerbetrieb wird aus einer der drei verschiedenen Gaszuführungsleitungen Gas entnommen, über ein Regelventil und ein Rotameter einem Sättiger (S) zugeführt, der sich in einem exakt geregelten thermostatierten Bad befindet. Über das kurzgeschlossene Ventil ( $V_1$ ) gelangt der Eduktenstrom über einen Vorwärmer (W) in den Reaktor (R) und von dort zum geheizten Ventil ( $V_2$ ), mit welchem periodisch in regelbaren Zeitabständen Gasproben in den

Gaschromatographen eingeschleust werden. Der Produktenstrom kann anschließend z. B. noch einem Absorber zugeführt werden, in welchem die kleinen Produktenmengen aufgefangen werden und so für weitere Untersuchungen zur Verfügung stehen.

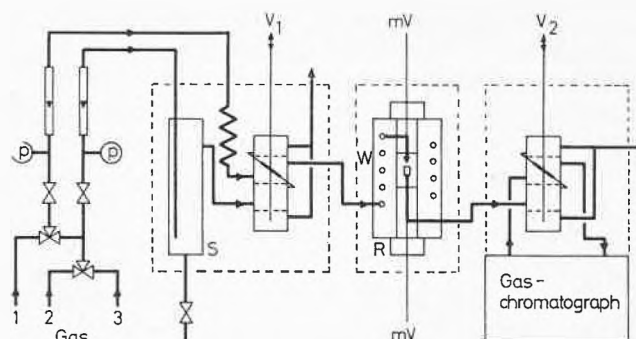


Abb. 1. Prinzipschema der Apparatur

Mit dieser Fahrweise kann das Verhalten des Katalysators, insbesondere auch seine Lebensdauer, fortlaufend und über große Zeitperioden untersucht werden, nicht zuletzt auch dadurch, daß die Anlage ohne besondere Aufsicht im Dauerbetrieb gehalten werden kann.

Für besondere Untersuchungen, wie Adsorptions- und Desorptionsvorgänge, Formierungsvorgänge des Katalysators usw., eignet sich speziell die periodische Beladung des Katalysators mit Eduktgemisch. Zu diesem Zweck wird ein Trägergasstrom getrennt vom Eduktgemischstrom der Anlage zugeführt. Mit Hilfe von Ventil ( $V_1$ ) wird nun in bestimmten Zeitabständen eine wohldefinierte Menge Eduktgemisch in den Hauptgasstrom eingeschleust und gelangt über den Vorwärmer in den Reaktionsraum. Mittels Ventil ( $V_2$ ) können nun in vorausbestimmten, mit der Einschleuszeit synchronisierten Zeitspannen Proben dem Produktenstrom entnommen und der Analyse zugeführt werden. Da beim Auslegen der gesamten Apparatur darauf geachtet wurde, eine möglichst gute Pfropfströmung in allen Apparate-

\* Eingegangen am 20. Februar 1967.

teilen zu erzielen, wird es möglich, aus den Analysenergebnissen die zeitlichen Veränderungen in der Zusammensetzung des Produktstromes zu bestimmen.

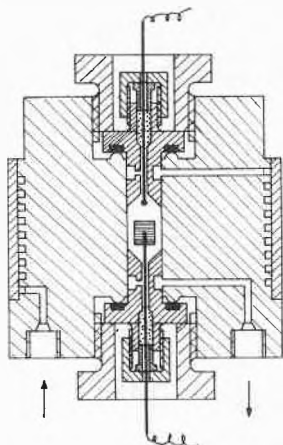


Abb. 2. Reaktor mit Vorwärmer

Der Reaktor (*R*) (Abb. 2) ist in seinen Dimensionen mit einem Durchmesser von etwa 10 mm und einer Länge von 15 mm sehr klein gehalten. Die Gaseinführungs- und -ausführungsstellen sind strömungstechnisch so ausgebildet, daß möglichst wenig totes Volumen vorhanden ist. Das zu untersuchende Katalysatorkorn ist auf einem von unten eingeführten, 0,3 bis 0,5 mm dicken Spezialthermoelement aufgesteckt und besitzt demzufolge keinen direkten Kontakt mit der Reaktorwand. Ein zweites Thermoelement gleicher Ausführung befindet sich an der Eintrittsstelle des Gases in den Reaktor. Aus der Temperaturdifferenz dieser beiden Thermoelemente (Differenzschaltung) kann die Erwärmung bzw. der Temperaturverlauf im Katalysatorkorn gemessen und registriert werden.

Die Steuergeräte für Thermostat, Sättiger, Reaktorofen und Heizung von Ventil ( $V_2$ ) sowie die umfangreichen elektrischen Schaltungen für die verschiedenen

Zeitgeber sind in einem besonderen Steuerblock untergebracht. Eine Gesamtansicht der Anlage zeigt Abb. 3.

Über detaillierte Untersuchungen und Ergebnisse mit dem Gerät soll später berichtet werden. Hier sei ledig-



Abb. 3. Gesamtansicht der Anlage

lich festgehalten, daß Veränderungen in der Wirkungsweise einer katalytischen Masse im Verlaufe der Anfahr- und Formierungszeit wie im Falle von Aktivitätsabnahmen durch Vergiftungen oder Rekrystallisationserscheinungen deutlich feststellbar sind. Ebenso können in gewissen Fällen, wie z. B. bei selektiven Oxydationsvorgängen, aus den sich zeitlich folgenden Temperaturspitzen und den korrespondierenden gaschromatographischen Analysen Anhaltspunkte über die sich am Katalysatorkorn vollziehenden Einzelvorgänge gewonnen werden.

Herrn H. MÜLLER, Chef der Werkstätte des Technisch-Chemischen Laboratoriums der ETH, und seinen Mitarbeitern sei für die sorgfältige Ausführung der Apparatur bestens gedankt.

A. GUYER jr.

Technisch-Chemisches Laboratorium  
der ETH, Zürich