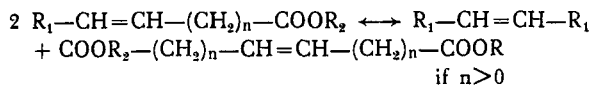
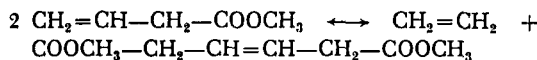


In order to screen the possibilities of metathesis reactions in the field of fatty esters we extended our research to lower molecular esters. Our experiments up till now showed, that esters whereby the double bond conjugates with the carboxyl group, can not or hardly not be metathesized. However one CH₂-group is a sufficient buffer⁷. Thus:



So the metathesis of vinylacetic esters will result into ethene and hydromuconic esters:

⁷ E. Verkuijlen, R. J. Dirks, and C. Boelhouwer, in press.



But acrylic and crotonic esters did not react, and also cometathesis with maleic and fumaric esters were hardly possible.

Though so far the catalyst system allows no technical applications we may summarize to conclude that metathesis reactions starting from unsaturated fatty esters is a promising and versatile method for the preparation of a large number of compounds. So further scientific and applied research will certainly enlarge the possibilities of metathesis reactions in fat chemistry.

Received 15th October 1976.

Gelchromatographische Abtrennung und Nachweis hochpolymerer Zusätze in Vaselinen

11. Mitteilung: Über den Einfluß chemischer und physikalischer Meßdaten auf die Gebrauchseigenschaften von Vaseline

Von H.-J. Langmaack und H. Sucker*

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie, Abteilung für Pharmazeutische Technologie der Universität Hamburg

Hochpolymere Substanzen aus Vaselinen oder ähnlichen Kohlenwasserstoffgemischen, wie z. B. Schmieröle, können durch Gelfiltration abgetrennt und infrarotspektroskopisch und gelchromatographisch identifiziert werden.

Einleitung

Ein besonderes Qualitätsmerkmal für Vaselinen ist die Zügigkeit. Ein zügiges Verhalten wurde bisher mangels geeigneter Meßmethoden mit dem Fädenziehen bei der Spatel- oder Fingerprobe gleichgesetzt. Da ursprünglich nur Naturvaselinen, nicht aber billigere Kunstvaselinen solch zügiges Verhalten zeigten, erschien es Herstellern und Verarbeitern wünschenswert, Kunstvaselinen durch Polymerzusätze ein zügiges Aussehen zu verleihen. Solche Hochpolymerzusätze sind in England und Amerika erlaubt, im DAB 7 der BRD jedoch verboten.

Der Nachweis von Hochpolymeren kann mit Hilfe des Klatschtestes nach B. Schmitz¹ vorgenommen werden, sofern genügend Mengen Hochpolymere vorhanden sind. K. E. Schulte und Mitarbeiter² beschrieben eine Methode der IR-spektroskopischen Bestimmung von Polyisobutylenen in Vaselinen bei 1225 cm⁻¹ (quartäre C-Atome).

Zur Bestimmung kleinerer Mengen (< 1 %) ist jedoch eine Kompensation der störenden Vaseline-KW-Banden durch den polymerfreien Vaselinegrundstock notwendig, der normalerweise der Analytik nicht zur Verfügung steht. Im folgenden wird ein Weg beschrieben, Hochpolymere aus Kohlenwasserstoff-Gemischen zu isolieren

* Anschrift der Verfasser: Dr. H.-J. Langmaack, Apotheke Allg. Krankenhaus St. Georg, 2000 Hamburg 1. Prof. Dr. H. Sucker, Fa. Sandoz AG, Pharm. Forschung und Entwicklung, CH 4002 Basel.

¹ B. Schmitz, Dtsch. Apotheker-Ztg. **98**, 357 [1958].

² K. E. Schulte, M. A. Kassem u. R. Hohl, Z. analyt. Chem. **195**, 196 [1973].

Gel Chromatographic Separation and Detection of High Molecular Additives in Vaselines 11: Influence of Chemical and Physical Data on the Practical Properties of Vaseline

High polymeric substances in vaselines or similar hydrocarbon mixtures, such as lubricating oils, can be separated by gel filtration and identified by infrared spectroscopy and gel chromatography.

und zu identifizieren. Dabei können die Gemische nicht nur Vaselinen, sondern auch niedermolekulare Verteilungen wie z. B. Schmieröle sein.

1. Durchführung der Versuche

Bei der präparativ gelchromatographischen Fraktionierung der Vaselinen mit Bio-Beads S-X 1 in Toluol³ fallen die eventuell vorhandenen Hochpolymeren im Ausschlußvolumen V₀ des Gels an, da sie wegen ihrer Größe nicht mehr in die Poren des Gels eindringen können. Das Ausschlußvolumen V₀ von Bio-Beads S-X 1 und die Form des Peaks der Substanzen, die im V₀ eluiert werden, wird mit Oppanol® B 10 bestimmt. Das Ausschlußvolumen des Gels liegt nach eigenen Untersuchungen bei 27 000 Molekulargewichtseinheiten, lt. Firmenangabe jedoch bei 35 000 Mg-Einheiten. Alle natürlich vorkommenden Vaseline-Kohlenwasserstoffe können somit in die Poren des Gels eindringen und werden später eluiert als die künstlich zugesetzten Hochpolymeren. Damit ist eine präparative Abtrennung der Hochpolymeren vom Grundstock möglich. Wegen der guten Reproduzierbarkeit³ kann die Gelfiltration beliebig oft mit neuer Substanz durchgeführt werden, so daß genügend Polymere in der V₀-Fraktion angereichert werden, auch wenn der Vaseline nur geringe Mengen zugesetzt worden waren. Nach Abzug des Elutionsmittels werden die erhaltenen Hochpolymeren untersucht.

³ H.-J. Langmaack u. H. Sucker, 10. Mitteilung, Fette · Seifen · Anstrichmittel **78**, 263 [1976].

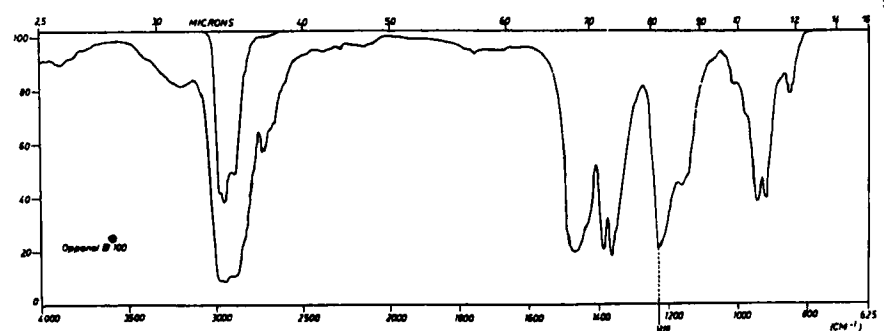
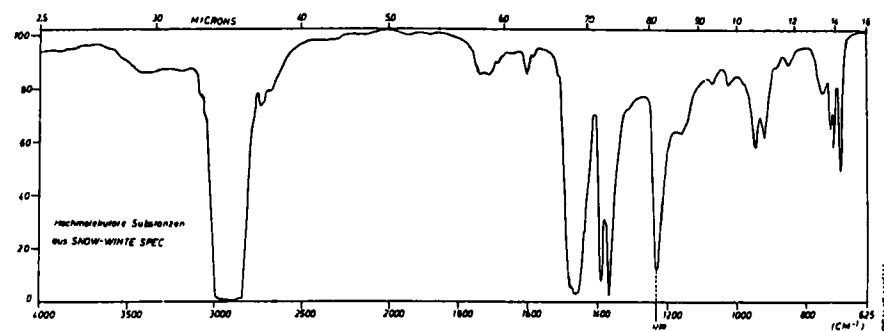
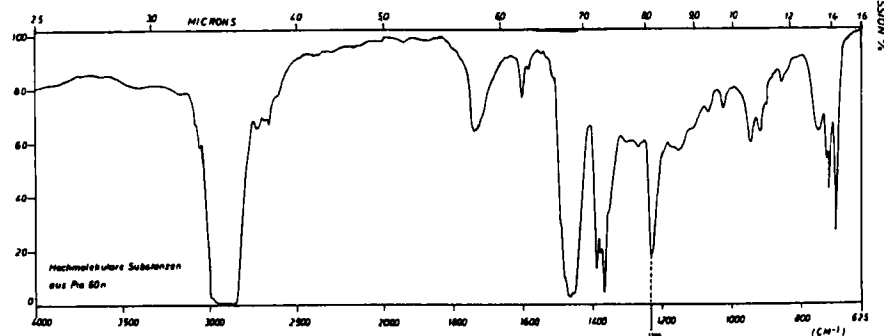
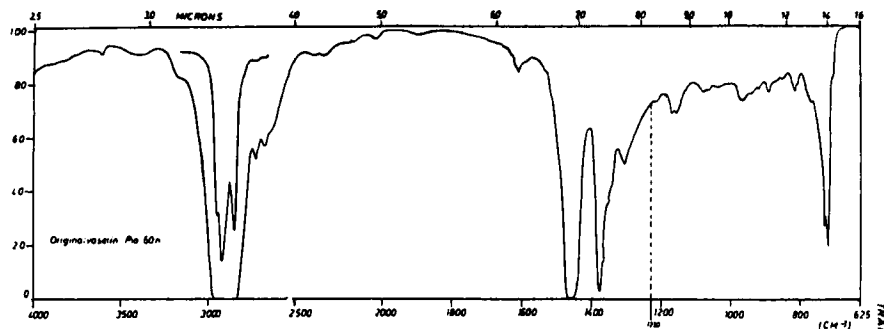


Abb. 1. IR-Spektrum der Originalvaseline Pionier 60 n (oben) und der entsprechenden V_0 -Fraktion (unten) nach GPC

Abb. 2. IR-Spektrum der V_0 -Fraktion aus Vaseline Snow-White spec. (oben) und Vergleich mit Polyisobutylen Oppanol® B 100 (unten)

Die aus den Vaseline-Mustern Pionier 60 n und Snow-White spec. gewonnenen Hochpolymeren liegen nach Abzug des Toluols als elastischer, durchscheinender Film an der Glaswand des Kolbens vor. Auch andere Vaselinen scheinen geringe Mengen polymerer Substanzen im V_0 zu enthalten, denn der Rückstand nach Abzug des Toluols ist klebrig und zum Teil fadenziehend wie beim Klatschtest. Diese Fraktionen wurden im folgenden ebenfalls untersucht, obwohl vermutet wird, daß es sich um Substanzen handelt, die durch Polymerisation aus Vaseline-Kohlenwasserstoffen entstanden sind. Aus der ebenfalls untersuchten Kohlenwasserstoff-Salbengrundlage

Plastibase® läßt sich das Polyäthylen quantitativ abtrennen. Es liegt als undurchsichtige, spröde Masse in der Ausschlußfraktion der präparativen GPC vor. Das verbleibende farblose, klare Öl entspricht in Strukturgruppen und Viskosität einem Paraffinum subliquidum.

2. Identifizierung der Hochpolymeren durch IR-Spektroskopie

Zum Nachweis der Polymersubstanzen in den entsprechenden GPC-Fractionen wurde die IR-Spektroskopie herangezogen.

Abb. 3. IR-Spektrum der Originalvaseline Muster VI (oben) und der entsprechenden V_0 -Fraktion (unten) nach GPC

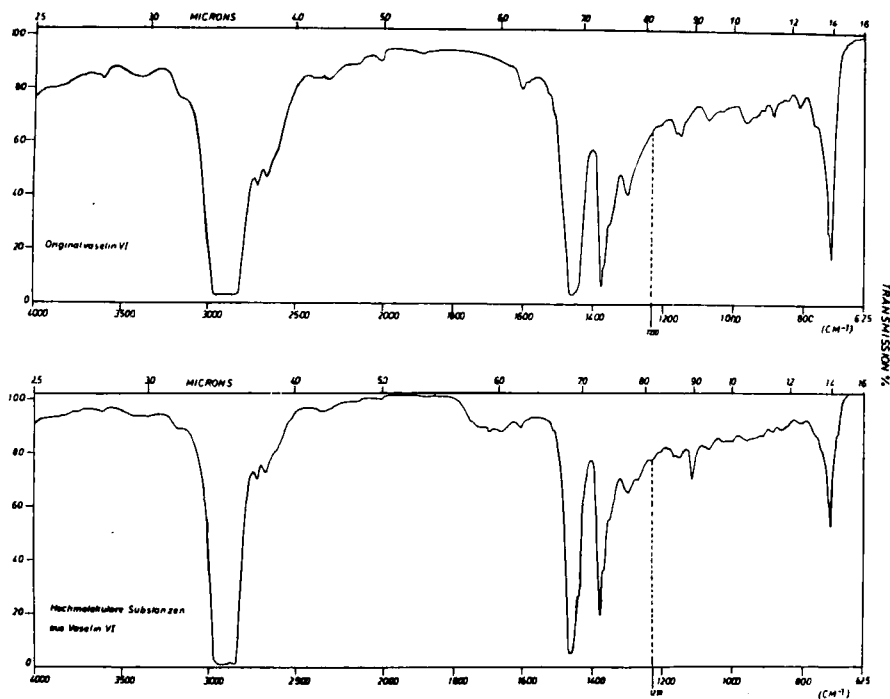
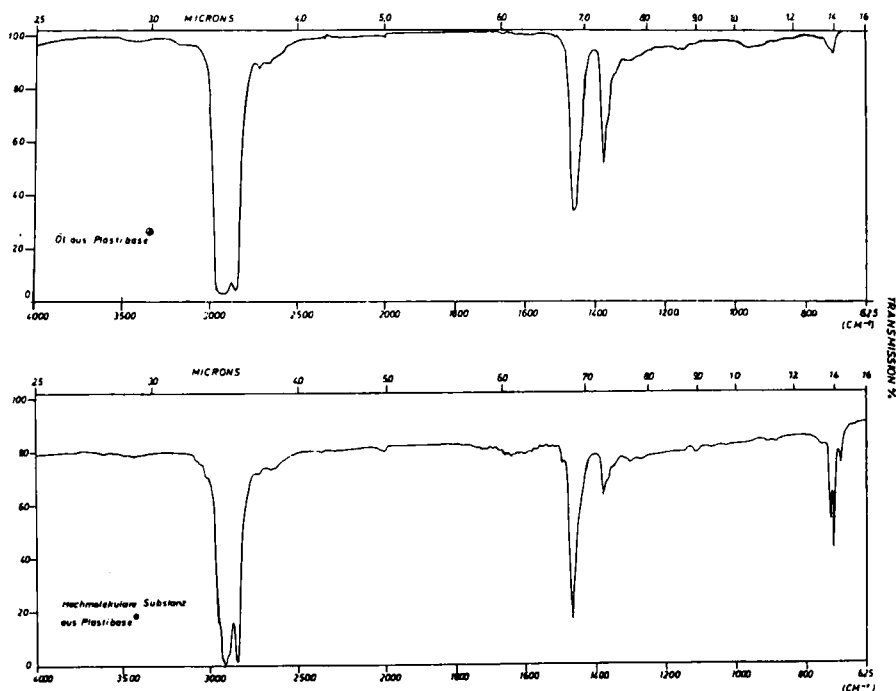


Abb. 4. IR-Spektrum des Öls (oben) und des hochmolekularen Anteils, Polyäthylene (unten) aus Plastibase



Zum Vergleich der erhaltenen Spektren liegen in der Literatur die Spektren der Reinsubstanzen vor. Die IR-Spektren (Abb. 1—4) wurden aus dünnen Filmen aufgenommen, die durch Auftropfen und Eindampfen einer Lösung der Substanz in Petroläther auf einem KBr-Preßling hergestellt worden waren.

In allen untersuchten Fraktionen lassen sich noch Vaseline-Kohlenwasserstoffe nachweisen, die durch die verwendeten Detektoren in der GPC nicht mehr erfaßt werden konnten. Neben diesen Vaseline-Kohlenwasserstoffen lassen sich künstliche Polyäthylene, wie sie z. B.

als polymere Strukturbildner in Plastibase® verwendet werden, schlecht erkennen (Abb. 4).

Die Substanzen im V_0 der Vaselinen Pionier 60 n und Snow-White spec. zeigen dagegen bei 1230 cm^{-1} eine starke Absorption, die auf die Anwesenheit größerer Mengen quartärer C-Atome schließen läßt. Ein Vergleich der Spektren vom V_0 der Pionier 60 n mit den Spektren von Oppanol® B 100 und einem Spektrum der Originalvaseline Pionier 60 n läßt sicher auf die Anwesenheit von Polyisobutylenen neben Vaselinebestandteilen schließen (Abb. 1, 2). Das gleiche gilt auch

für Snow-White spec. Alle anderen untersuchten Fraktionen enthalten keine nachweisbaren Mengen an quarternen C-Atomen.

Die Nachweisgrenze für Polyisobutylene liegt bei 1% im Gemisch der durch das Gel Bio-Beads S-X1 ausgeschlossenen Kohlenwasserstoffe, d.h. bei ca. 0.005% Polyisobutylene in der gesamten Vaseline. Dies wurde durch schrittweises Verdünnen eines Gemisches aus Vaseline P mit 1% Oppanol® B 100 und reiner Vaseline P ermittelt. Unterhalb dieser Grenze kann auch durch genügend langes Anreichern kein Oppanol® mehr nachgewiesen werden. Die Zunahme von Verunreinigungen macht eine spektroskopische Aussage unmöglich. Das Vaselinemuster VI zeigt im IR-Spektrum bei 1230 cm⁻¹ im Ausschlußvolumen eine kleine Schulter (Abb. 3). Diese Fraktion zieht lange Fäden, während die Originalvaseline keinerlei Anhaltspunkte für einen positiven Klatschtest gibt. Bei einer vorsichtigen Schätzung dürfte das Vaselinemuster VI 0.005% Oppanol® enthalten. Die geschätzten Gehalte für Pionier 60 n und Snow-White spec. liegen bei 0.2 bis 0.5% Polyisobutylene.

Andere mögliche Zusätze von Hochpolymeren wie Polyacrylate, Polystyrole oder Butadiencondensate konnten in den untersuchten Vaselinen nicht nachgewiesen werden.

3. Identifizierung der Hochpolymeren durch Gelchromatographie

Im Abschnitt 2 wurden die in den Vaselinen Pionier 60 n und Snow-White spec. vorhandenen Hochpolymeren als Isobutylpolymerisate identifiziert. Weiterhin interessiert anwendungstechnisch der Polymerisationsgrad.

Von der Firma BASF sind verschiedene Polyisobutylene unter dem Namen Oppanol® B im Handel. Die niedermolekularen Typen sind ölige Flüssigkeiten, die mittelmolekularen sind zähe, klebrige Massen, die hochmolekularen ähneln in ihrer Konsistenz vernetztem Naturkautschuk. Beim Vergleich des Rückstandes im Ausschlußvolumen von Bio-Beads S-X1 der präparativen GPC mit den Oppanol® B Vergleichsmustern läßt sich das niedermolekulare Oppanol® B 3 sofort ausschließen. Es wäre auch wegen seines niedrigen Molekulargewichtes (820) erst später eluiert worden. Die übrigen Oppanole® B 10, 15, 50, 100 und 200 könnten jedoch in den GPC-Fractionen vorliegen. Die Zahlen 3 bis 200 geben mal 1000 das Staudinger-Molekulargewicht⁴ des betreffenden Polymeren an.

Zur Bestimmung des Polymerisationsgrades wird in den eigenen Versuchen die Gelchromatographie herangezogen.

Als Eichsubstanzen dienen die oben aufgezeigten Oppanol® B-Typen, als Gele Copolymere des Vinylacetats, Merckogel® OR-PVA 300 000 und 1 000 000. Die Zahlen sind die jeweils angegebenen Ausschlußgrenzen für Oligophenylene und lineare Polystyrole gelöst in Tetrahydrofuran.

Als Elutionsflüssigkeit und Quellmedium diente in unseren Versuchen Toluol. Da nur geringe Probenmengen zur Verfügung standen, wurden dünne Säulen (0.4 cm Innendurchmesser) verwendet. Zur Trennung der hochmolekularen Polyisobutylene wurde Merckogel® OR-

PVA 1 000 000 verwendet, das in einer Bettlänge von 176 cm einen genügenden Trenneffekt für diese hochmolekularen Substanzen bringt (Tab. 1). Zur weiteren Auftrennung der mittel- und niedermolekularen Oppanole® diente Merckogel® OR-PVA 300 000, das in einer 65 cm langen Säule den anderen Säulen nachgeschaltet ist. Die Elutionsgeschwindigkeit bei 3 kp/cm² Pumpendruck beträgt 9.2 ml/h. Eine Umstellung auf HPLC erscheint möglich, wurde aber nicht untersucht.

An das Differentialrefraktometer war ein Kompensationsschreiber angeschlossen, der die Brechungskurve gegen die Fraktionszahl (Randmarkierung) aufzeichnete. Eine Fraktion entsprach dabei 1.8 ml.

Die Elutionsvolumina betragen für Oppanol® B

200:	14.4 ml =	8.0 Fraktionen,
100:	14.9 ml =	8.3 Fraktionen,
50:	15.8 ml =	8.8 Fraktionen,
15:	17.7 ml =	9.8 Fraktionen,
10:	18.5 ml =	10.3 Fraktionen,
3:	23.4 ml =	13.4 Fraktionen.

Tabelle 1

Einstelldaten für die Gelchromatographie von Hochpolymeren

Gerät	Einstellung
Kolbenmembranpumpe (Orlita DMP 1515)	0.5 mm Förderhub
Manometeranzeige	2—4 kp/cm ²
Durchflußgeschwindigkeit	ca. 9 ml/Std.
Differentialrefraktometer (Waters Modell R 4)	Verstärkung: 1 bis 1/4 Temp. der Küvetten: 20° ± 0.1° C
Kompensationsschreiber (Servogor Re 411)	100 mV, Dämpfung durch 5000 F Papiervorschub: 30 cm/Std.
Säulen (W. G. Pye & Co. Ltd.)	1. 0.4 cm × 90 cm Merckogel® OR PVA 1 000 000 2. 0.4 cm × 90 cm Merckogel® OR PVA 1 000 000 3. 0.4 cm × 65 cm Merckogel® OR PVA 300 000
Syphon	1.8 ml
Fraktionssammler (LKB Radi Rac®)	„Volumendosierung“

Die Standardabweichung wurde aus je acht Bestimmungen von Oppanol® B 100 und Oppanol® B 10 ermittelt und beträgt 0.10 bzw. 0.09 ml entsprechend 0.66 bzw. 0.49%. Oppanol® B 3 wird zusammen mit allen noch kleineren Kohlenwasserstoffen in einer Fraktion eluiert. Es wurde aber als Polymerzusatz zu Vaselinen durch seine Konsistenz bereits ausgeschlossen. Oppanol® B 200 kann nur allein, nicht jedoch neben B 100 erkannt werden. Die Gelchromatogramme der zu untersuchenden Fraktionen der Vaselinen Pionier 60 n, Snow-White spec. und VI ergeben, daß Pionier 60 n und Snow-White spec. Polyisobutylene analog Oppanol® B 100 als hochpolymere Substanz enthalten, bei Vaselinemuster VI jedoch kein Oppanolpeak erkennbar ist. Auf den Oppan-

⁴ BASF-Technisches Merkblatt Kunststoffe, M 235 d / 82 806, 1971.

no^l B 100-Peak folgt ein größerer positiver und negativer Ausschlag des Differentialrefraktometers, der auf die Anwesenheit höhermolekularer, natürlicher Vaseline-

Kohlenwasserstoffe zurückgeführt wird. Dieser Peak kann kleine Mengen von Polymeren wie Oppanol[®] B 15 und 10 überdecken (Abb. 5, 6).

Gelchromatographie zum Nachweis
von Oppanol[®] in Vaseline P10 60n

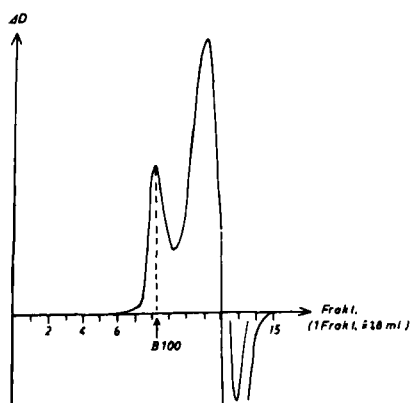


Abb. 5. Elutionsdiagramm der V₀-Fraktion aus Vaseline Pionier 60 n

Gelchromatographie zum Nachweis
von Oppanol[®] in Vaseline-Muster VI

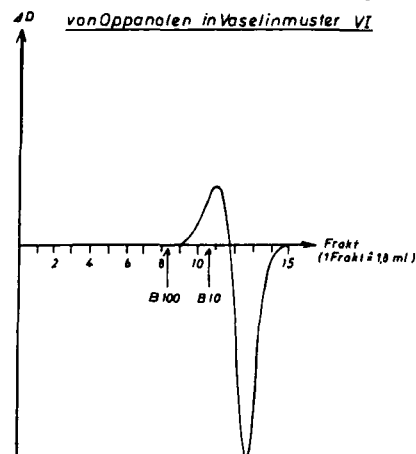


Abb. 6. Elutionsdiagramm der V₀-Fraktion aus Vaseline-Muster VI

Eingegangen am 22. Januar 1976.

Phosphatfreie Wasch- und Reinigungsmittel*

Von A. Niederstebruch**

Die in neuester Zeit aus der Patentliteratur bekannt gewordenen phosphatfreien Wasch- und Reinigungsmittel lassen sich in zwei Gruppen einordnen. Die erste umfaßt solche, die weder Phosphate noch deren Ersatzstoffe betreffen. Die vergleichsweise gute Reinigungswirkung dieser Mittel wird durch den Einsatz solcher Tenside erzielt, die im Vergleich zu bisher üblichen eine größere Anzahl von polaren Gruppen enthalten. Beispiele hierfür werden genannt. Die zweite Gruppe betrifft Phosphatersatzstoffe, insbesondere niedermolekulare anorganische bzw. organische Verbindungen, höhermolekulare wasserlösliche organische Verbindungen und anorganische sowie organische Ionenaustauscher. Auch hierfür werden Beispiele genannt. Die Reinigungskraft insbesondere tripolyphosphathaltiger Waschmittel wird solchen ohne Phosphatanteile gegenübergestellt.

Im Hinblick auf den Umweltschutz besteht heute eines der dringlichsten Probleme darin, den Phosphatgehalt von Gewässern, insbesondere Seen, deutlich zu verringern. Da der Anteil der Phosphate, die aus Wasch- und Reinigungsmitteln stammen, beträchtlich sein kann, kommen Lösungsvorschläge für das in Frage stehende Problem selbstverständlich auch von der Waschmittelindustrie.

Dabei zielt ein Lösungsweg, der im übrigen von der gesamten Phosphat-verarbeitenden Industrie ins Auge gefaßt wird, darauf, die Phosphate gar nicht erst in Flüsse und Seen gelangen zu lassen, sondern sie in Klär-

Phosphate-Free Washing and Cleansing Agents

Phosphate-free washing and cleansing agents, described in the recent patent literature, can be classified into two groups. The first group is comprised of those, which are neither concerned with phosphates nor their substitutes. A comparatively good cleansing action of these agents is achieved through the use of detergents, which have a larger number of polar groups compared to the conventional detergents. Examples of these detergents are given. The second group concerns phosphate substitutes, especially, low molecular weight inorganic and organic compounds, high molecular weight water soluble organic compounds, and, inorganic as well as organic ion exchangers. Examples of these are also given. Cleansing power of tripolyphosphate-containing washing agents is compared with that of the phosphate-free ones.

anlagen abzufangen. Pläne dieser Art sind aus Schweden, aber auch aus der Schweiz und Deutschland bereits bekannt geworden.

Die Waschmittelindustrie bietet darüber hinaus seit einigen Jahren einige Lösungsvorschläge in Form von sogenannten phosphatfreien Ersatzstoffen an. Nachstehend werden die Möglichkeiten des Phosphatersatzes in Wasch- und Reinigungsmitteln behandelt.

Der allereinfachste Lösungsweg, nämlich die phosphorhaltigen Stoffe ersatzlos aus den Waschmitteln zu entfernen, ist aus den daraus sich ergebenden nachteiligen Folgen für das zu reinigende Gut und für die Reinigungsanlagen ohne weiteres nicht zu beschreiten. Dieser Weg ergab sich erst durch den Ersatz der bisher verwendeten in der Regel monofunktionellen Tenside gegen solche mit zwei oder mehr polyfunktionellen Gruppen.

* Vortrag anlässlich der DGF-Vortragstagung in Hamburg am 8. Oktober 1975.

** Anschrift des Verfassers: Dr. A. Niederstebruch, Fauststr. 50, 8000 München 82.