

verschmieren; gerät etwas von der Mischung in die Pumpe, so schadet das nichts. — Zur Füllung genügen etwa 70 ccm reines getrocknetes Quecksilber (ca. 950 g). — Über Reinigung und Aufstellung von Quecksilberluftpumpen vergleiche man z. B. im neuen Handbuch von Weyl die Abschnitte über Quecksilberpumpen usw., wo die sämtlichen in Betracht kommenden Methoden zusammengestellt sind. —

Die Pumpe evakuierte z. B. einen ungetrockneten Kolben von ca. 0,9 l Inhalt von 15 mm ab bis zur verschwindenden Ablesbarkeit des Quecksilbermanometers in 10 Min.; nach 12 Min. begann in der angefügten Hittorfröhre grünes Fluorescenzlicht aufzutreten, bei 30 Min. war das Licht fast verschwunden und nach 45 Min. ging keine elektrische Entladung mehr durch die Röhre. Daß die letzten Luftspuren nur relativ langsam entfernt werden, liegt daran, daß die an den Wänden adsorbierte Luft eine geraume Zeit braucht, um sich völlig abzulösen; für den praktischen Laboratoriumsgebrauch ist das nicht nötig, sondern in diesem Fall hätte man bei ca. 12—15 Min. Pumpdauer mit der Destillation beginnen können, wobei man aber nicht fortwährend die Pumpe zu beaufsichtigen gehabt hätte, sondern ruhig etwas anderes währenddem hätte vornehmen können. — Die Kosten der von der Firma D e s a g a - Heidelberg gelieferten Pumpe belaufen sich mit allem Zubehör auf nicht über 100 M; die Betriebskosten sind die der einfachen Wasserluftpumpe, die zu ihrem Betrieb ausreicht.

## Über seltene und Reinpräparate aus Steinkohlenteer<sup>1)</sup>.

Von Dr. MAX WEGER.

(Eingeg. den 9.1. 1909.)

Die Anzahl der Körper, die in ihrer Gesamtheit jene unerquickliche, schwarze Schmiere, den Steinkohlenteer ausmachen, mag drei- bis vierhundert betragen. Nachgewiesen oder bestimmt zu vermuten sind ca. 150; mit Sicherheit isoliert sind ca. 90. Aber nur vier von den Reinkörpern — ich abstrahiere von Mischungen — werden in größeren Mengen technisch verwertet, nämlich Benzol, Toluol, Naphthalin und Phenol. Alle anderen Bestandteile des Steinkohlenteers kommen als Gemische der Isomeren — z. B. die Xyrole, meist auch die Kresole — oder als Gemische von homologen Kohlenwasserstoffen — z. B. Solventnaphtha, Ergin usw. — oder in unreinem Zustande — z. B. Anthracen (40- bis 80%ig) in den Handel. Die meisten werden aber überhaupt nicht als solche von der Großindustrie verlangt, sondern finden nur in Mengen von wenigen Kilogrammen in der Präparatenindustrie Verwendung oder dienen in noch geringeren Quantitäten lediglich zu wissenschaftlichen Arbeiten.

Diese Zurückhaltung muß in gewissem Sinne Wunder nehmen, und man möchte geneigt sein, von

einem embarras de richesse zu sprechen, besonders wenn man bedenkt, in welch ausgiebiger Weise sonst oft die Einführung einer bloßen Methylgruppe auszunutzen gesucht wird. Die Beschränkung hat aber verschiedene Gründe.

Es ist nämlich vielfach die Annahme verbreitet, der oder jener Körper aus Steinkohlenteer wäre überhaupt nicht in reinem Zustande oder nicht in genügender Menge, oder aber nicht billig genug zu haben. Diese Ansicht ist in den meisten Fällen eine irrtümliche. Denn was zunächst die Menge anlangt, so würde, wenn ein Körper — sagen wir z. B. Acenaphthen oder Fluoren — nur zu 1% oder sogar nur zu 1/4% im Teer vorhanden wäre, dieses eine Viertelprozent bei einer jährlichen Steinkohlenteerproduktion von weit über 600 000 t in Deutschland doch schon 150 Wagenladungen ausmachen. Was die Preise betrifft, so muß man allerdings zugeben, daß zurzeit viele der Präparate, auf die ich noch etwas ausführlicher einzugehen habe, verhältnismäßig teuer sind, und um so teurer erscheinen, als man geneigt ist, den jetzt beispiellos niedrigen Preis des Naphthalins und Benzols zum Vergleich heranzuziehen. Die Sachlage würde aber sofort eine ganz andere werden, sobald es sich um die Herstellung im Großen und besonders um regelmäßige, laufende Herstellung im Großen handeln würde. Es wäre möglich, eine ganze Reihe von Produkten, die jetzt fast nur als wissenschaftliche Präparate Verwendung finden, der Farbstoff- oder Heilmittelindustrie zu einem diskutabeln Preis zur Verfügung zu stellen, sobald diese Industrien sich ernsthaft dafür interessierten. Was nun schließlich den Reinheitsgrad anlangt, resp. die Methoden zur Isolierung der „seltneren“ Körper, so ist schon seit vielen Jahren eine große Anzahl von mehrfach durch Patente geschützten Verfahren ausgearbeitet und z. T. versuchsweise in Betrieb genommen worden, welche gestatten, auch die zurzeit weniger bekannten Körper der Technik zugängig zu machen und in genügendem resp. gewünschtem Grade der Reinheit an den Markt zu bringen.

Ich verweise hier besonders auf die Arbeiten von Krämer und Spilker (A. G. für Teer- und Erdöl-Industrie), K. E. Schulze (Chemische Fabrik Lindenholz, C. Weyl & Co.), R a s c h i g , W e i ß g e r b e r u. a. m.

Man kann die aus dem Steinkohlenteer gewinnbaren Bestandteile zunächst in drei große Klassen einteilen: neutrale Körper, die sogen. sauren Öle (d. h. Phenole, Naphthole usw.) und die basischen Substanzen. Auch die Aufarbeitung des Teers basiert zum Teil auf diesen chemischen Unterschieden. Denn bekanntlich werden, nachdem der rohe Teer durch Destillation in seine Hauptfraktionen Leichtöl, Mittelöl, Schweröl, Anthracenöl und Pech getrennt ist, die einzelnen Fraktionen je nach Bedürfnis mit Natronlauge gewaschen, um von den sauren Ölen befreit zu werden, und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um die Basen abzugeben. Die neutralen Körper bleiben zurück. Diese letzteren sind aber natürlich nicht nur reine Kohlenwasserstoffe, sondern es ist daneben noch eine ganze Reihe sauerstoff-, schwefel- und sitzkstoffhaltiger Produkte vorhanden, die mit jenen nur das eine gemeinsam haben, daß sie weder zu verdünnter Lauge,

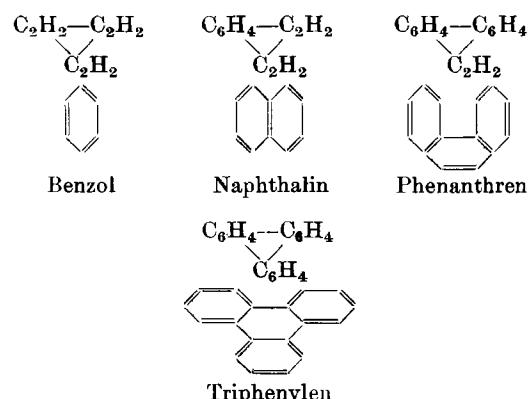
1) Vortrag, gehalten im Märkischen Bezirksverein am 30./9. 1908.

noch zu verdünnter Säure Affinität besitzen. Sie werden teils in dem eigentlichen Kohlenwasserstoffgemisch gelassen, teils noch durch weitere Manipulationen entfernt. Hierzu gehören beispielsweise die Ketone (Aceton, Acetophenon), Cumarone, Oxyde (Biphenoxyd usw.), Thiophen, Thiotolen, Thiocumaron, Nitrile, Pyrole (Carbazol) usw.

Die Methoden, nach denen man im Großbetriebe der Teerindustrie die einzelnen Produkte trennt, sind, wie bekannt, in erster Linie fraktionierte Destillation, ev. unter Anwendung von Vakuum, oder Übertreiben mit Wasserdampf, Krystallisierenlassen, ev. unter Benutzung von Kältemaschinen, Schleudern, Nutschen, Filtern, Pressen in hydraulischen Kalt- und Warmpressen, dann, wie schon oben gesagt, Behandlung mit verdünnten Laugen und verdünnten Säuren, ferner Behandlung mit konz. Schwefelsäure und endlich Kalischmelzen.

Beim Arbeiten in kleinerem Maßstabe schließen sich an diese ev. an: Sulfurieren, Umkristallisieren der Sulfosäuren oder ihrer Salze, Spalten der Sulfosäuren (K e l b e , Berl. Berichte 19, 92) ev. fraktionierte Spalten (R a s c h i g , D. R. P. 114 975), Pikrinsäurefällungen und Spalten der Pikrate (A.-G. f. Teer u. Erdöl-Industrie D. R. P. 53 792), Polymerisationen und Depolymerisationen, und schließlich Umkristallisieren aus Benzol, Pyridin, Alkohol usw.

Wenn nun im folgenden etwas näher auf die einzelnen Teerbestandteile eingegangen werden soll, so geschieht das am zweckmäßigsten unter Berücksichtigung gewisser natürlicher, durch die Konstitution gegebener Klassen, deren einfachste die der Sechsring-Kohlenwasserstoffe ist, welche durch Zusammenschluß von drei  $C_2H_2$ -Gruppen und Ersatz einer oder mehrerer derselben durch die  $C_6H_4$ -Gruppe entstanden gedacht werden muß.



Benzol. Das sogen. Reinbenzol des Handels, auch als 80/81er oder Krystallbenzol bezeichnet, besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,885 bei 15°, einen F. von 5° und einen Kp., der bei 80,5° liegt. Nach den Vorschriften der Deutschen Benzol-Vereinigung sollen 90% innerhalb 0,6°, 95% innerhalb 0,8° überdestillieren, und die Schwefelsäurereaktion soll fast farblos sein. Es enthält noch Thiophen und Schwefelkohlenstoff, sowie Spuren anderer Körper (Toluol, Paraffine).

Die Menge des Thiophens im Benzol soll nach V. Meyer (Berl. Berichte 16, 1465) 0,5% betragen,

„da Benzol 0,2% S enthält“. Dies ist jedoch nicht richtig. V. Meyer hat offenbar den Schwefelkohlenstoffgehalt des Benzols nicht berücksichtigt und infolgedessen den Gehalt an Thiophen viel zu hoch berechnet, denn bei sechstägigem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure — Schwefelbestimmung nach V. Meyer — wird auch Schwefelkohlenstoff angegriffen. Man kann den Gehalt des Benzols an Thiophen auf titrimetrischem Wege nach D e n i g è s (Bll. Soc. chim. 15, 1064 und Compt. r. d. Acad. d. sciences 120, 628, 781) bestimmen, indem man die Eigenschaft des Thiophens, sich an Mercurisulfat zu addieren, zu Hilfe nimmt — vgl. auch D i m r o t h , Berl. Berichte 32, 758, Additionen an Mercuriacetat — und man findet so im Durchschnitt Werte, die bei 0,15% liegen. Nach S c h w a l b e (Chem. Ztg. 29, 895) sollen auch thiophenfreie Benzole bei der Untersuchung nach D e n i g è s Fällungen geben, ebenso sollen beim Arbeiten nach D i m r o t h zu hohe Werte erhalten werden; Schwalbe schlägt daher colorimetrischen Vergleich mit synthetischen Lösungen von reinem Thiophen in reinem Benzol vor. Gewöhnlich prüft man aber nur qualitativ durch die Indopheninreaktion (Isatin und Schwefelsäure) oder mit der L i e b e r m a n n schen Reaktion (salpetrigsäurehaltige konz. Schwefelsäure) (Berl. Berichte 16, 1473 und 20, 3231) auf die An- oder Abwesenheit des Thiophens. Die erstere Reaktion ist wesentlich scharfer (vgl. C. S c h w a l b e , Berl. Berichte 37, 324 und C. L i e b e r m a n n und P l e u s , Berl. Berichte 37, 2461).

Thiophenfreies Benzol ist auch Handelsartikel und wird wagenladungsweise hergestellt. Man gewinnt es aus gewöhnlichem Benzol durch intensive Wäsche mit konz. Schwefelsäure, welche in erster Linie das etwas reaktionsfähigeren Thiophen angreift.

Die Menge des im 80/81er Benzol vorhandenen Schwefelkohlenstoffs habe ich im Durchschnitt von sehr vielen Analysen zu 0,1—0,2% gefunden. Da sich der Schwefelkohlenstoff bekanntlich mit Ammoniak zu Rhodanammonium und Schwefelammonium, und mit alkoholischem Kali zu xanthogensaurem Kalium umsetzt, so kann man eine dieser beiden Reaktionen zu seiner Entfernung aus dem Benzol verwenden. Auf der letzteren beruht auch die — mehrfach modifizierte — Methode seiner Bestimmung (Titration mit Kupfersulfat). Das Vorhandensein von Schwefelkohlenstoff im Benzol ist relativ noch wenig bekannt und für die meisten Verwendungen auch vollkommen belanglos. Bei gewissen, mit Hilfe von Benzol ausgeführten analytischen Bestimmungen kann jedoch ein Schwefelkohlenstoffgehalt arge Täuschungen veranlassen, und deshalb möchte ich besonders darauf hinweisen. Beim Ausführen von Verseifungszahlen von Wachsen usw., für welche Benzol, um eine vollständige Lösung zu erzielen, als Zusatz sehr geeignet ist, muß man natürlich darauf achten, ein vollkommen schwefelkohlenstofffreies Produkt in Anwendung zu bringen. Andernfalls könnten z. B. 25 ccm Benzol mit einem  $CS_2$ -Gehalt von 0,2% einen Verbrauch bis zu  $\frac{2}{3}$  ccm  $1/1\text{-n}$  Kalilauge hervorrufen, was ein Plus in der Verseifungszahl bis zu 40 vor täuschen würde.

Das 80/81er Handelsbenzol findet Verwendung

für Mono- und Dinitrobenzol, die als solche benutzt oder reduziert werden, und für Mono- und Disulfosäure, die zur Darstellung des synthetischen Phenols und Resorcins dienen. Weitaus die größere Menge des Benzols wird aber gar nicht als einheitlicher chemischer Körper gewonnen, sondern in Gemisch mit etwa 15% Toluol und etwas Xylol als sogen. 90er Benzol oder Benzol I in den Handel gebracht. Es dient als Löse- und Extraktionsmittel in der Linoleum- und Lackindustrie, in Gummifabriken und in Knochenentfettungsanlagen, als Betriebsstoff für stehende und Automobilmotoren, als Carburiermittel für Steinkohlen- und Wassergas und als Brennstoff für besonders konstruierte Lampen (Patente von Denayrouze). Das Benzol, wie auch Toluol und Xylol, ist ein vorzügliches Entwässerungsmittel und leistet bei der Bestimmung von Wasser in Teer, Naphthalin, Cellulosematerialien, Butter, Wurst usw. sehr gute Dienste. Auch zur Entwässerung von Alkohol (S. Young D. R. P. 142 502) kann es Anwendung finden. Die Produktion Deutschlands von 90er Benzol beträgt zurzeit über 60 000 t, von denen die knappe Hälfte von den Farbenfabriken konsumiert wird.

**Toluol.** Das Reintoluol des Handels besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,872 bei 15°, siedet bei 111° und erstarrt erst bei —90°. Nach den Normen der Deutschen Benzolvereinigung sollen wie beim Reinbenzol 90% innerhalb 0,6°, 95% innerhalb 0,8° überdestillieren, und die Schwefelsäurereaktion soll fast farblos sein. Es enthält Spuren von Benzol, Xylol, Paraffin und Thiotolen. Auf letzteres prüft man mit der Laubenthal-Reaktion (Phenanthrenchinon, Eisessig und konz. Schwefelsäure — Blaugrünfärbung, ätherischer Auszug violett).

Toluol wird von der Sprengstoffindustrie verbraucht (Trinitrotoluol) und dient zur Darstellung von Tolidin, Benzylchlorid, Benzaldehyd usw. (Indigosynthese).

Auch die thiotolenfreie Ware ist Handelsprodukt.

**Xylol.** Die Teerdestillationen liefern gewöhnlich nur das Gemisch der drei Isomeren, welches ca. 60% m-Xylol und 10—25% o- und p-Xylol neben Äthylbenzol und geringeren Mengen Trimethylbenzolen, Paraffin und Thioxen enthält. Die Deutsche Benzolvereinigung verlangt für Reincxylol ein Siedeintervall von 90% innerhalb 3,6° und 95% innerhalb 4,5°. Die Schwefelsäurereaktion darf schwach gelb gefärbt sein. Das spezifische Gewicht des Handelsxylols liegt bei 0,867, sein Flammpunkt bei ca. +21°.

Xylol wird für die Herstellung der Nitroxyole resp. der Xyldine verbraucht und findet auch in geringeren Mengen zur Beseitigung von Naphthalinverstopfungen in Gasröhren Verwendung.

Die Trennung der drei Isomeren, von denen o- bei 142° (korrig.), m- bei 140° (korrig.) und p-Xylol bei 138,5° (korrig.) siedet, geschieht über die Sulfosäuren, wobei die m-Verbindung am bequemsten zu erhalten und daher am billigsten ist, während das o-Xylol am schwierigsten rein darzustellen ist. Das p-Xylol erstarrt bei +15° und kann daher durch mehrfaches Erstarrenlassen und Entfernen des flüssig bleibenden Anteils unschwer im Zustande großer Reinheit erhalten werden, sobald man über

ein Roh-p-xylol verfügt, welches bei mäßiger Kälte überhaupt erstarrt.

Eine analytische Bestimmung für o-, m- oder p-Xylol ist mir nicht bekannt. Man kann wohl aus der Ausbeute an Xylinen und durch Vergleich mit synthetischen Xylinmischungen einen Rückschluß auf die Zusammensetzung des Xylols selbst machen, indessen ist diese Methode sehr umständlich und nur in gewissen Fällen ausführbar. Auf die Anwesenheit von p-Xylol kann man durch Behandlung mit geringen Mengen Brom prüfen, wobei p-Xylylenbromid sich abscheidet (Raddatz et al. 1928; Berl. Berichte 18, 1280). Die Methode erfordert jedoch genauere Dosierung, als von den Autoren angegeben ist, wenn man zuverlässige Resultate erhalten will. Die Angaben von Levinstein (Berl. Berichte 17, 444), nach denen einerseits m-Xylol von verdünnter Salpetersäure und andererseits p-Xylol von konz. Schwefelsäure nicht angegriffen werden soll, und eine hierauf begründete Bestimmungsmethode sind unbrauchbar, was schon Reuter nachgewiesen hat (Berl. Berichte 17, 2028; 18, 2268, 2274), und was ich vollkommen bestätigen konnte.

**Äthylbenzol.** Das Äthylbenzol, welches bei 137° (korrig.) siedet, ist von Nölting und Palmer (Berl. Berichte 24, 1955) zuerst im Teerxylol nachgewiesen und später in größeren Mengen von Moschner (Berl. Berichte 34, 1261) aus den Mutterlaugen der p-Xylosulfosäure hergestellt worden. Es entsteht neben Cumaron, Phenol und Äthylphenol bei der trockenen Destillation des p-Cumarons durch Sauerstoffabspaltung und Reduktion des Cumaronmoleküls und kann auch aus den Destillationsprodukten des technischen Cumaronharzes gewonnen werden (Krämer und Spilker, Berl. Berichte 33, 2257). p-Inden gibt kein Äthylbenzol. Charakteristisch für diesen Körper ist sein schön krystallisierendes, bei 136° schmelzendes Pentabromid.

In größeren Mengen ist Äthylbenzol nicht im Teer vorhanden, und es ist auch nicht leicht aus demselben darzustellen, so daß das Teeräthylbenzol kaum mit dem synthetischen, aus Brombenzol, Äthylbromid und Natrium erzeugten konkurrieren kann.

**Trimethylbenzole.** Alle drei Trimethylbenzole sind im sogen. „Teercumol“ vorhanden und machen auch einen Teil der „Solvent-naphtha“ aus. Mesitylen und Pseudocumol wurden im Teer zuerst von Ernst und Fittig (Liebigs Ann. 139, 184) nachgewiesen und dann von O. Jacobson (Berl. Berichte 9, 256) direkt abgeschieden. Hemellithol wurde erst zehn Jahre später ebenfalls von Jacobson (Berl. Berichte 19, 2511) isoliert.

**Pseudocumol**, vom Siedepunkt 169,8° (korrig.) und vom spezifischen Gewicht 0,888 bei 15°, ist am reichlichsten vorhanden und infolge der Schwerlöslichkeit seiner Sulfosäure in Schwefelsäure am leichtesten rein zu erhalten.

**Mesitylen** vom Siedepunkt 164,5° (korrig.) und vom spezifischen Gewicht 0,865 bei 15° und besonders Hemellithol vom Siedepunkt 175° und vom spezifischen Gewicht 0,901 bei 15° sind recht schwer darzustellen.

Von den höheren Benzolhomologen sind noch

einige im Teer nachgewiesen, indessen ist die Hauptmenge der zwischen 170 und 220° siedenden gesättigten Kohlenwasserstoffe bisher unbekannt geblieben. Das eigentliche Cumol (Isopropylbenzol) ist im Teer noch nicht aufgefunden worden, dagegen das 1,2,4,5-Durol vom F. 80/81° und vom Kp. 196° (K. E. Schulze, Labor der chem. Fabrik Linden-hof, C. Weyl & Co., Berl. Berichte 18, 3032).

Eine Verwendung in reinem Zustande haben alle diese Kohlenwasserstoffe, abgesehen von kleinen Mengen Pseudocumol, nicht gefunden, wohl aber ist das Gemisch derselben, das auch noch größere oder geringere Mengen der Xyole enthalten kann, als Solventnaphtha I (Kp. 90% bis 160°) und Solventnaphtha II (Kp. 90% bis 175°) ein nicht unbeträchtlicher Handelsartikel, der besonders von chemischen Wäschereien, von Lackfabriken zur Herstellung ordinärer Lacke und von Linoleum-fabriken konsumiert wird. Auch für Leuchtspiritus ist ein Zusatz von 5—30% empfohlen worden (Plehn, D. R. P. 156 988), und neuerdings hat man versucht, es in der Sprengstofftechnik einzuführen (G. Schultz, Engl. Pat. 19 565, vgl. Chem.-Ztg., Repert. 1908, 254.)

Schließlich sind von Homologen des Benzols noch das Phenylbenzol (Diphenyl) vom F. 70—71° und vom Kp. 254° (korrig.) durch E. Büchner (Berl. Berichte 8, 22) und andere, sowie das Vinylbenzol (Styrol) vom Kp. 144 bis 145° (korrig.) und vom spezifischen Gewicht 0,907 bei 15° durch Berthelot (Ann. Chim. 1867, Suppl. 5, 367) und andere nachgewiesen worden. Beide sind aber aus Teeröl ziemlich schwer darzustellen.

Es sei noch bemerkt, daß für Solventnaphtha in Betracht ihres Verwendungszweckes der Geruch eine sehr große Rolle spielt. Dieser ist wichtiger als die Gegenwart von Spuren chemisch abweichend wirkender Substanzen, z. B. ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die vielleicht stören könnten, wenn es sich wie bei Benzol um eine chemische Weiterverarbeitung handeln würde. Es ist irreführend, für die Beurteilung von Solventnaphtha in bezug auf Geruch die sonst maßgebende Schwefelsäurereaktion zu Hilfe zu nehmen. Schwefelsäurereaktion und Geruch gehen nicht parallel.

Ich möchte an dieser Stelle ein paar Worte über das Verhalten der bisher besprochenen leichten Teerkohlenwasserstoffe zum Sauerstoff der Luft einschalten. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe sind nicht etwa unempfindlich gegen diesen. Im Gegenteil lassen sich an denselben sehr deutlich Autoxydationsprozesse studieren, die je nach der chemischen Konstitution z. T. mit außerordentlicher Intensität, z. T. nur sehr langsam von stattengehen. Vorzüglich sind es die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, wie Mono- und Dicyclopentadien, Styrol und Inden, welche zur Autoxydation neigen, und zwar in einem Grade, daß es überhaupt schwer wird, sie in sauerstofffreiem Zustand zur Analyse zu bringen. Mit nicht viel geringerer Begierde nehmen die teilweise hydrierten Kohlenwasserstoffe, Hydrinden, Hydronaphthalin und ähnliche, sozusagen unter den Händen, Sauerstoff aus der Luft auf, so daß man alle diese Produkte nur in verschmolzenen Röhren aufbewahren kann. Schwächer, aber doch deutlich, zeigen auch das vollkommen

gesättigte Pseudocumol, die Xyole, Toluol, ja in gewissem Grade sogar Benzol Autoxydationserscheinungen. Die Veränderungen, welche alle genannten Körper durch den Luftsauerstoff beim Stehen besonders bei Lichtzutritt erleiden, dokumentieren sich am leichtesten durch die Schwefelsäurereaktion, die sich in dem Maße verschlechtert, als die Oxydation fortschreitet. Ich habe dafür an anderer Stelle (Berl. Berichte 36, 309) einige Belege gegeben und gezeigt, wie unter Sauerstoffaufnahme, die gegebenenfalls 10% erreichte, und unter Ansteigen des spezifischen Gewichts neben anderen Körpern auch Säuren gebildet wurden, und ich kann hinzufügen, daß es mir später gelungen ist, die gebildeten Säuren direkt zu fassen. So konnte beispielsweise aus Toluol etwas Benzoesäure isoliert werden, und aus autoxydiertem p-Xylo sehr deutlich p-Toluylsäure abgeschieden und durch den F. 176° und die Elementaranalyse (gefunden 70,60% C 5,81% H, berechnet 70,59% C 5,88% H) identifiziert werden.

Auch Ozon wirkt selbstverständlich auf Teerkohlenwasserstoffe ein. Leitet man Ozon durch Benzole, so reagieren die entweichenden Dämpfe stark sauer. Über das Verhalten des Ozons siehe Houzeau und Renard (Compt. r. d. Acad. d. sciences 76, 572 resp. (Liebig's Ann. 170, 123) und Léeds (Berl. Berichte 16, 975).

Der zweite Grundkörper der Klasse der Sechsringkohlenwasserstoffe, das Naphthalin, ist in mehr als einer Beziehung das Schmerzenskind einer jeden Teerdestillation, und der mehr oder weniger glatte Absatz dieses Produkts beeinflußt die Rentabilität des Betriebes nicht unbeträchtlich. Wenn man ins Auge faßt, daß in Deutschland allein jährlich über 600 000 t Teer destilliert werden, und der Teer durchschnittlich 5% Naphthalin enthält, und wenn man berücksichtigt, daß dieses gesamte Naphthalin gewonnen werden muß, weil sonst die Öle unbrauchbar werden, so erkennt man die Notwendigkeit, jährlich ca. 3000 Wagen Naphthalin unterzubringen. Gewiß keine leichte Aufgabe!

Das gewöhnliche Handelsprodukt, (das Reinnaphthalin) ist fast chemisch rein. Es siedet bei 218° und zeigt einen Erstarrungspunkt von ca. 79,6 bis 79,8°. Die Deutsche Teerprodukten-Vereinigung schreibt für Ia Reinnaphthalin einen Erstarrungspunkt (nach Shukoff) von minimal 79,6° und eine hellrote Schwefelsäurereaktion vor. Für besondere Zwecke wird Naphthalin absolut frei von Phenolspuren hergestellt.

Das Naphthalin findet Verwendung zur Herstellung von Phthalsäure nach dem bekannten Patent der Bad. Anilin- & Soda-Fabrik Nr. 91 202 (Erhitzen von Naphthalin — auch Phenanthren und Anthracen — mit Schwefelsäure auf etwa 200° mit oder ohne Zusatz von Metallverbindungen, insbesondere Quecksilber). Es dient ferner zur Darstellung der Nitronaphthaline, Naphthylamine, Naphthalinsulfosäuren und Naphthole und deren weiterer Derivate, wie Naphthionat usw. Naphthalinsulfonaures Zink (D. R. P. 118 101) und naphthalinsulfonaures Magnesium (D. R. P. 150 100) werden zum Konservieren von Holz verwendet. Auch mit Formaldehyd und Methylal reagiert Naphthalin unter Bildung von Dinaphthylmethan, wie schon Gradowsky (Berl. Berichte

7, 1605) gezeigt hat. Neuerdings ist diese Reaktion zur Darstellung künstlichen Harzes wieder aufgegriffen worden (engl. Patent Nr. 16 245 der Bad. Anilin- & Soda-Fabrik, Chem.-Ztg. Rep. 1908, 325; deutsche Patentanmeldung der gleichen Fabrik B. 46 200 Kl. 120). Leider ermangeln diese Harze der Spritlöslichkeit und können somit keinen vollkommenen Schellackersatz abgeben. — Die Farbenindustrie und überhaupt die chemische Industrie können aber nicht das gesamte Naphthalin absorbieren. Man hat sich daher noch nach anderen Absatzgebieten umsehen müssen. Als solche kommen in Betracht die Verwendung des Naphthalins zum Brikettieren an Stelle von Pech (D. R. P. 186 396 Buß & Fohr), zum Extahicren resp. Aussaigern von Wachsen und Asphaltan an Stelle von Benzol u. dgl. (D. R. P. 204 256 H. Köhler) und besonders die Benutzung als Motortreibstoff. Nach den Ausführungen von Dr. Müller (Deutz) in der Abteilung für Mineralölchemie des Vereins deutscher Chemiker (vgl. diese Z. 1907, 1264) läßt sich der normale Deutzer Otto-Motor durch den Anbau einiger Hilfsapparate direkt zum Betriebe mit Naphthalin herrichten, und dieses arbeitet zu vollen Zufriedenheit.

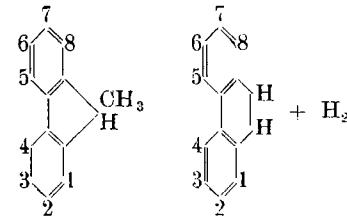
Im Gegensatz zum Naphthalin sind die beiden *Methylnaphthaline*, von denen die  $\alpha$ -Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die  $\beta$ -Verbindung fest ist, recht kostbare Körper. Sie sind in reinem Zustande zuerst von K. E. Schulze, Mannheim, aus Teer isoliert worden (Berl. Berichte 17, 842), und zwar stellte Schulze das  $\beta$ -Methylnaphthalin durch Einfractionieren eines von sauren Ölen und Basen befreiten Teeröls auf 239—242°, Erstarrenlassen und Absaugen bei 0° und Umkristallisieren des festen Anteils aus Alkohol dar, während das  $\alpha$ -Methylnaphthalin durch weiteres Abkühlen des abgesaugten Öles auf —15° und Entfernen der Krystalle der  $\beta$ -Verbindung gewonnen wurde. Das  $\beta$ -Methylnaphthalin siedet bei 241—242° (korrig.) und schmilzt bei 32,5°, die  $\alpha$ -Verbindung hat fast den gleichen Siedepunkt, ist aber bei —18° noch flüssig. Ein von Reingruber schon früher aus Teeröl gewonnenenes, flüssiges Methylnaphthalin (Liebigs Ann. 206, 375) war seinem chemischen Verhalten nach weder  $\beta$ -, noch reines  $\alpha$ -Methylnaphthalin.

Das Vorhandensein von *Dimethylnaphthalinen* im Steinkohlenteer wurde von Emmert und Reingruber (Liebigs Ann. 211, 365) nachgewiesen.

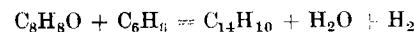
Das *Phenanthren* ist in großen Mengen im Steinkohlenteer vorhanden. Es siedet bei 340° (korrig.) und schmilzt bei 96°. In Benzolkohlenwasserstoffen ist es leicht löslich und kann auf diese Weise von dem bei ähnlicher Temperatur siedenden Anthracen und Carbazol getrennt werden; von letzterem auch durch Schmelzen mit Kali, mit dem das Carbazol, nicht aber das Phenanthren, eine Verbindung eingeht. Die letzten Mengen — unter 3% — Anthracen zu entfernen, gelingt durch bloßes Umlösen nicht, doch läßt sich das Ziel auf anderem Wege erreichen, so daß ein reines Produkt mit weniger als 0,5% Anthracen in den Handel gebracht werden kann. Durch Oxydation erhält man, wie bekannt, das charakteristische Phenanthrenchinon. Das Pikrat des Phenanthrens schmilzt bei

145° und ist gegen Alkohol beständig. Über andere Derivate vgl. A. Kunz, Untersuchungen über Phenanthren.

Es entsteht pyrogen aus 9-Äthyl- oder 9-Methylfluoren (Graebe, Berl. Berichte 37, 4145) gemäß der Formel



und bei zahlreichen anderen pyrogenen Reaktionen. Interessant und typisch ist die von Krämer und Spilker entdeckte Synthese aus Cumaron und Benzol (Berl. Berichte 23, 85)

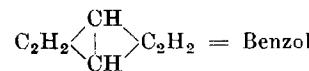
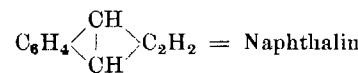
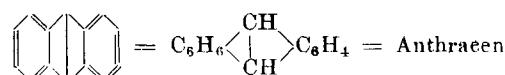


In größerem Maße sind das Phenanthren und seine Derivate in der Farbstofftechnik bisher noch nicht verwendet worden, es ist aber nicht unmöglich, daß denselben auf anderem Gebiete Absatz erwächst, da ja bekanntlich die Opiumalkaloide (Morphin, Codein, Thebain) als Phenanthrenabkömmlinge betrachtet werden müssen. Versuche zur Verwertung des Phenanthrens sind in dem D. R. P. 118 233 von Dreher — Zusatz zu Harzleim — und in dem D. R. P., Anm. L. 24 443 von Lewy — Zusatz zu Paraffin — zu erblicken.

Ein 5-Isopropyl-8-methylphenanthren ist das Reten, welches im Holzteer vorkommt (Ekstrand, Liebigs Ann. 185, 75).

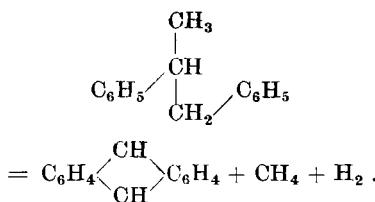
Das letzte Glied der bisher betrachteten Reihe bildet das *Triphenylen*, welches im Steinkohlenteer zwar noch nicht nachgewiesen, aber sicher vorhanden ist. Es entsteht als Nebenprodukt bei der Diphenyldarstellung aus Brombenzol und Natrium, ferner pyrogen aus Benzol bei hohen Temperaturen („Isochrys“ von Schmidt und Schulz, Liebigs Ann. 203, 135) und schließlich durch Zinkstaubdestillation oder durch Destillation über Kupfer (Sabatier) aus Dodekahydrotriphenylen, welches seinerseits durch Kondensation von drei Molekülen Cyclohexanon gewonnen wird (Mannich, Berl. Berichte 40, 153 und 159).

Eine andere Reihe, von der wir nur das höchste Glied kennen, während die niederen jedenfalls solabil sind, daß sie sofort in Naphthalin und Benzol übergehen, ist die des Anthracens



Das *Anthracen* wurde von Fritzsché 1857 im Steinkohlenteer aufgefunden. Es bildet sich pyrogen aus einer großen Anzahl sehr verschiedener Körper, so z. B. aus Toluol, aus Benzol

und Styrol, ferner aus Terpentinöl, Petroleum u. a. m. Interessant ist besonders seine Synthese aus Toluolstyrol (Phenyltoluyläthan) nach Kramér und Spilker (Berl. Berichte 23, 3269).



Das Anthracen siedet bei  $360^\circ$ , schmilzt bei  $213^\circ$  und ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich. Es bildet in reinem Zustande vollkommen weiße Blätter mit blauvioletter Fluorescenz. Sein Pikrat  $\text{C}_{14}\text{H}_{10} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$  schmilzt bei  $170^\circ$  und wird von Alkohol, Wasser und Natron leicht zerlegt. Setzt man eine Lösung von Anthracen dem Sonnenlichte aus, so bildet sich p-Anthracen (Graebe und Liebermann, Liebigs Ann., Suppl. 7 264 [1870]), das noch schwerer löslich ist als Anthracen und bei  $244^\circ$  schmilzt. Nach Lüther und Weigert (Chem. Zentralbl. 1904, II, 117) geht das Anthracen nicht nur in Lösung, sondern auch im festen Zustande im Sonnenlichte in Dianthracen über, welches im Dunkeln wieder Anthracen zurückbildet. Von Chromsäure wird das Anthracen zu dem sehr charakteristischen Anthrachinon oxydiert. Diese Reaktion dient auch zur quantitativen Bestimmung, die eine der genauesten Bestimmungen der organischen Chemie überhaupt ist. Am gebräuchlichsten ist die Methode nach Luck.

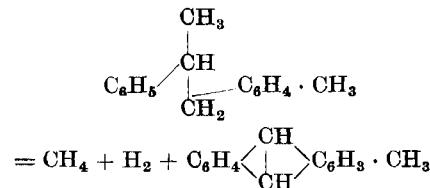
Die Reinigung des Rohanthracens, welches, auf die eine oder andere Weise gewonnen, selten mehr als 30% Reingehalt hat, kann auf sehr mannigfaltigen Wegen geschehen, wobei aber immer die Entfernung des Carbazols der springende Punkt ist. Nach dem D. R. P. 42053 der A.-G. für Teer- und Erdöl-Industrie wäscht man das Rohanthracen mit Pyridin, Chinolin oder Anilinbasen, in denen Carbazol leichter löslich ist als Anthracen; auch Mischungen genannter Basen mit Benzolen können verwendet werden. Man erhält auf diese Weise ein 80%iges Produkt. Ölsäure war für den gleichen Zweck schon früher vorgeschlagen worden, D. R. P. 38 417, Remy und Erhart. Auf die Reinigung mit flüssiger schwefliger Säure erhielten die Farbenfabriken, vormals Fr. Bayer & Co. das D. R. P. 68 474, auf die mit Aceton, Methyläthylketon oder Acetonöl das D. R. P. 78 861. Die Trennung des Anthracens vom Carbazol durch Destillation über Kali ist sehr lange bekannt, aber zu verlustreich. Durch Destillation über Kali im Vakuum und Auffangen des Destillates in Basen verringert man die Verluste (D. R. P. 178 764 der A.-G. für Anilinfabrikation), ebenso beim Arbeiten nach dem D. R. P. 111 359 der A.-G. für Teer- und Erdöl-Industrie. Die Arbeitsweise des letzteren besteht darin, daß man das Rohanthracen schmilzt und partiell krystallisieren läßt, dann eine Kalischmelze bei  $260^\circ$  folgen läßt, bei welcher Temperatur Schichtenbildung zwischen dem Carbazolkali und den übrigen Kohlenwasserstoffen eintritt, und schließlich das Phenanthren mit Benzol entfernt.

Auf diese Weise kann ein 85—90%iges Anthracen gewonnen werden. Nach dem D. R. P. 122 852 von Wirth bewirkt man die Trennung vom Carbazol, indem letzteres mit salpetriger Säure in benzollösliches Nitrosocarbazol übergeführt wird, während das D. R. P. 164 508 von Vesely und Votocék die Behandlung einer Anthracenlösung mit konz. Schwefelsäure, die das Carbazol bindet, zum Gegenstand hat.

Um ganz reines Anthracen zu erhalten, muß man in allen Fällen noch weitere Krystallisationen folgen lassen.

Methylanthracen kommt im Teer direkt vor (Japp und Schultz, Berl. Berichte 10, 1049), wird aber viel bequemer aus einem anderen Teerkörper, dem Xylolstyrol, nach der schönen Synthese von Kramér und Spilker (Berl. Berichte 23, 3270) hergestellt. Es schmilzt bei  $207^\circ$  (korrig.).

Das Xylolstyrol (Phenylxyloläthan oder  $\alpha\beta$ -Tolylphenylpropan) bildet sich in nicht unbedeutlichen Mengen bei der Wäsche des Rohxylols aus Xylol und dem gleichsiedenden, im Steinkohlenteerxylool vorhandenen Styrol unter dem kondensierenden Einfluß der konz. Schwefelsäure. Es ist ein etwas dickflüssiges Öl vom spezifischen Gewicht 0,987, welches bei  $300^\circ$  unter geringer Zersetzung siedet. Aus reinem o-Xylol und Styrol hergestelltes  $\alpha\beta$ -Phenyl-o-tolylpropan siedet bei  $316$ — $317^\circ$  (korrig.), die entsprechende m-Verbindung bei  $311$  bis  $312^\circ$  (korrig.) und die p-Verbindung bei  $302$ — $303^\circ$  (korrig.). Beim Überhitzen der Dämpfe dieser Körper entsteht unter Methan- und Wasserstoffabspaltung Monomethylanthracen, und zwar aus der o-Verbindung das 1-, aus der m- und p-Verbindung das 2-Methylanthracen gemäß der Formel



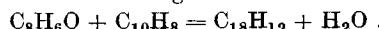
Ein Isomethylanthracen beschreibt Börnstein (Berl. Berichte 39, 1258).

Dimethylanthracene sind noch nicht im Teer nachgewiesen, aber sicher vorhanden. Man kann sie nach ebengenannter Synthese aus Pseudocumolstyrol (Phenylxylolpropan) erhalten.

Anhäufung von mehr als drei Sechsringen haben wir im Chrysen ( $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ ), Pyren ( $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ ) Naphthalacen ( $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ ), Naphthanthracen ( $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ ) und Picen ( $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ ). Diese ihres hohen Siedepunkts wegen nicht mehr aus den gewöhnlichen Teerdestillaten zu gewinnenden Substanzen machen mit einer beträchtlichen Anzahl noch gänzlich unbekannter Körper das Pech aus.

In größeren Mengen, resp. nicht allzuschwer darzustellen ist nur das Chrysen. Pyren mit einem F. von  $148^\circ$  und einen Kp. von weit über  $360^\circ$  wurde von Graebe (Liebigs Ann. 158, 285) neben Chrysen aufgefunden, während Picen bisher nur im Braunkohlen- und Petrolpech nachgewiesen wurde. Naphthalacen und Naphthanthracen sind sicherlich im Steinkohlenpech vorhanden, aber noch nicht isoliert worden.

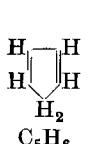
Das Chrysen ( $C_{18}H_{12}$ ) wurde zuerst von Laurent (Annales de chimie 68) im Steinkohlenteer aufgefunden. Es schmilzt bei  $250^\circ$ , siedet über  $430^\circ$  und ist in reinem Zustande vollkommen weiß. Seine Darstellung bewerkstelligt man am besten nicht direkt aus Teer selbst, sondern man bedient sich der Synthese aus einfacheren Teerbestandteilen. Nach Kraemer und Spilker (Berl. Berichte 23, 84) bildet sich nämlich Chrysen, wenn man die Dämpfe eines Gemisches von Cumaron und Naphthalin durch ein glühendes Rohr leitet, gemäß der einfachen Gleichung



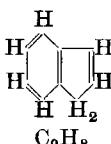
Auch wenn man Indendämpfe überhitzt (Spilker, Berl. Berichte 26, 1544), bildet sich unter Wasserstoffaustritt Chrysen. Am zweckmäßigsten stellt man es durch Überhitzen der Dämpfe gewisser höhersiedender Schwerbenzolfraktionen in schwach rotglühenden Eisenröhren dar (nach Klotz, Berl. Berichte 23, 84).

Die im Steinkohlenteer vorhandenen Kohlenwasserstoffe bauen sich jedoch nicht alle, wie die bisher besprochenen, lediglich aus Sechsringen auf; auch der Fünfring ist vertreten, und die zu dieser Kategorie gehörenden Körper sind noch weit interessanter. Der Vierring, als selbstständiger Grundstock betrachtet und nicht als Produkt der Polymerisation, wie solches z. B. im Dicyclopentadien, Distyrol und Diinden, vorliegt, ist dagegen im Teer noch nicht nachgewiesen worden.

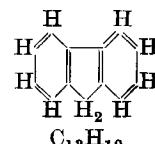
Einen Fünfring enthält die Gruppe des Cyclopentadiens, Indens und Fluorens.



Cyclopentadien



Inden



Fluoren

Die Glieder dieser Klasse sind außerordentlich reaktionsfähig. Einmal, weil sie die Atomgruppierung  $C = C — CH_2 — C = C$ , also eine Methylengruppe von schwach saurem Charakter enthalten (vgl. Thiele, Berl. Berichte 33, 666); dann besitzen aber auch, wenigstens die beiden ersten Glieder, Kohlenstoffdoppelbindungen, die nicht dem Benzolring angehören, und die sie befähigen, mit Leichtigkeit alle möglichen Additionsprodukte und Polymeren zu bilden. Im Cyclopentadien finden wir die Reaktionsfähigkeit im höchsten Maße vertreten, und dieser Körper ist wohl überhaupt der interessanteste aller Steinkohlenteerbestandteile.

**Cyclopentadien.** Das Cyclopentadien ist eine Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, die bei  $41^\circ$  siedet und ein spez. Gew. von 0,815 bei  $15^\circ$  besitzt. Kraemer und Spilker entdeckten es 1896 im Rohbenzolvorlauf und stellten seine Konstitution fest (Berl. Berichte 29, 552). Fast gleichzeitig beschrieben Etard und Lambert (Compt. r. d. Acad. d. sciences 112, 945) einen aus den Kompressionsprodukten des Ölgases gewonnenen Kohlenwasserstoff  $C_5H_6$ , „Pyropentylén“, der Cyclopentadien vorstellt, ohne sich indessen mit der Frage seiner Konstitution zu beschäftigen. Wahrscheinlich hat aber Roscoe schon 1886 (Liebigs Ann. 232, 348) den Körper,

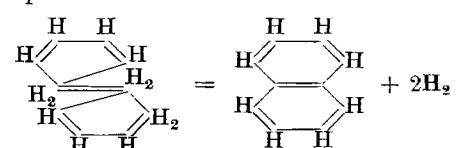
wenigstens in Gestalt seines einfachsten Polymerisationsprodukts  $C_{10}H_{12}$ , unter den Fingern gehabt.

Das Cyclopentadien ist in ziemlich wechselnden Mengen in den Benzolvorläufen resp. den Ölgaskondensaten vorhanden, was bei dem niedrigen Siedepunkt und der chemischen Konstitution nicht besonders wundernehmen kann. Seine Darstellung mag, wenn man an die Polymerisationsfähigkeit des Körpers denkt, sehr einfach erscheinen, in der Praxis ergeben sich aber doch verschiedene Schwierigkeiten. Die Benzolvorläufe enthalten nämlich noch andere, bisher wenig untersuchte Substanzen, die z. T. ganz ähnliche Eigenschaften haben wie das Cyclopentadien und wie dieses zur Polymerisation neigen.

Verdünnte Säuren und Alkalien verharzen den Kohlenwasserstoff, konzentrierte Säuren tun dies mit explosionsartiger Heftigkeit; Chlor, Brom, Salzsäure und Bromwasserstoff werden schrittweise angelagert; mit ammoniakalischer Silberlösung erhält man Silberspiegel. Wegen der Empfindlichkeit des Cyclopentadiens gegenüber Alkalien und Säuren ist es mittels der gewöhnlichen Methoden nicht zu Cyclopentan zu reduzieren, dagegen gelingt dies leicht nach der Methode von Sabatier und Senderens (vgl. J. F. Eijkman, Chem. Weekblad 1903, Nr. 1). Vom Sauerstoff der Luft wird der Kohlenwasserstoff stark angegriffen (vgl. Engler, Autoxydation, Berl. Berichte 34, 2938). Die Methylengruppe des Cyclopentadiens reagiert mit Äthylnitrat, mit Oxalester, mit Aldehyden und Ketonen und mit Kalium, wie durch die sehr beachtenswerten Arbeiten von J ohannes Thiele gezeigt worden ist (Berl. Berichte 33, 666; Liebigs Ann. 348, 1; Berl. Berichte 34, 68).

Auch mit Chinonen gibt der Kohlenwasserstoff Verbindungen (Albrecht, Liebigs Ann. 348, 31). Besonders sei aber auf die schönen, durch intensive Farben ausgezeichneten Kohlenwasserstoffe, die Thiele mit dem Namen der Fulvene bezeichnet hat, hingewiesen. Sie leiten sich vom Cyclopentadien dadurch ab, daß man die beiden labilen Wasserstoffatome durch die Methylengruppe ersetzt (Fulven =  $C_5H_4 : CH_2$ ). Ihr charakteristischster Vertreter ist das dunkelrot gefärbte, durch außerordentliche Krystallisationstendenz hervorragende Diphenylfulven.

Es sei schließlich noch einer bisher unbekannten pyrogenen Synthese Erwähnung getan, die wegen des Übergangs des Fünfrings in den Sechsring interessant ist. Als ich beim Suchen nach einem dem Truxen entsprechenden, niedrigmolekularen Kohlenwasserstoff Cyclopentadien durch schwach glühende Röhren leitete, entstand unter Entwicklung eines mit wenig leuchtender Flamme brennenden Gases, das aus Wasserstoff bestand, ein Körper, der zwar die gewünschte Molekularzusammensetzung  $C_5H_4 : C_5H_4$  besaß, sich aber durch Geruch, Schmelzpunkt ( $79,5^\circ$ ), Schmelzpunkt seines Pikrates ( $149^\circ$ ) und durch sonstiges Verhalten als Naphtalin erwies.



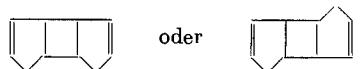
Die Ausbeute war eine gute, als Nebenprodukte konnten etwas Benzol und Anthracen nachgewiesen werden. Dicyclopentadien ergab das gleiche Resultat.

Beim Stehen geht das Monocyclopentadien sehr bald von selbst in das Dicyclopentadien  $C_{10}H_{12}$  über, das eine farblose Krystallmasse vom E. 32,5°, Kp. 170° und von eigenartigem, entfernt an Campher erinnernden Geruch vorstellt und in gut verschlossenen Gefäßen sich beliebig lange hält.

Man kann also Cyclopentadien nur in Gestalt seines Dimeren aufbewahren und muß es jeweils bei Bedarf durch Depolymerisation mittels langsamer Kolonnendestillation aus diesem regenerieren.

Das Dicyclopentadien ist äußerst empfindlich gegen Sauerstoff. Hat die Luft Zutritt zu einem Präparat, so scheiden sich binnen kurzem kleine rotbraune Kugelchen ab, die beim Abblasen in Gestalt eines harten, spröden Harzes von hohem Sauerstoffgehalt zurückbleiben. Auch von Chlor, Brom und Schwefelsäure wird das Dicyclopentadien energetisch angegriffen. Mit Amylinitrit und Salzsäure bildet es ein Nitrosochlorid, das mit organischen Basen, besonders glatt mit Piperidin wie die Nitrosochloride der Terpene reagiert. Beim Einleiten von salpetriger Säure in die Chloroformlösung bildet sich ein Nitrosat (Kraemer und Spilker, Berl. Berichte 29, 559; Wieland, Liebigs Ann. 360, 300).

Man muß dem Dicyclopentadien die Formel



deren jede wieder in einer Cis- und Trans-Form existieren kann, zusprechen; der Körper ist aber bisher nur in einer Modifikation bekannt geworden. Man hat die Formel auch noch anders zu schreiben versucht, ohne indessen irgend welche Beweise bringen zu können. (Wieland, Berl. Berichte 39, 1492).

Mit Natrium läßt sich das Dicyclopentadien nicht reduzieren, dagegen gibt es, in Dampfform zusammen mit Wasserstoff über Nickel geleitet, ein Tetrahydrocyclopentadien  $C_{10}H_{10}$ , welches ein tricyclisches Terpen, das  $\frac{1}{5} \cdot \frac{6}{10} \cdot \frac{1}{10}$  Tricyclodekan darstellt. Dasselbe ist ein ausgesprochen nach Campher riechender und diesem auch sonst sehr ähnelnder Körper vom F. 77° und Kp. 193°, der mit schwach rauchender Schwefelsäure in ein Isomeres vom F. 9° und Kp. 191,5° übergeführt werden kann (Cis- und Trans-Form), (vgl. Eijkman, Chem. Weekblad 1903, Nr. 1).

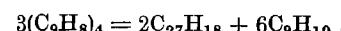
Über die Bildung eines höheren Polymerisationsprodukts des Mono- oder Dicyclopentadiens hat Kronstein (Berl. Berichte 35, 4150) eine kurze Notiz, aber ohne Angabe von Schmelzpunkt oder Molekulargewicht gemacht. Es existiert jedoch eine größere Menge, und es ist im hiesigen Laboratorium noch eine ganze Anzahl verschiedener Polycyclopentadiene von sehr abweichenden Eigenschaften dargestellt worden.

In den, eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 182° (korr.) und vom spez. Gew. 1,008 bei 15°, wurde von Kraemer und Spilker (Berl. Berichte 23, 3276) im Steinkohlenteer entdeckt, ist in ziemlicher Menge in den um 180° siedenden Anteilen desselben

vorhanden, aber nicht leicht in reinem Zustande herzustellen. Man gewinnt es durch Pikrinsäurefällung. Es gelingt aber nur schwer, die letzten Reste von Cumaron zu entfernen, da man hierzu lediglich auf die fraktionierte Destillation angewiesen ist; auch ist die große Neigung zu Oxydation und Polymerisation störend (Weger und Billmann, Berl. Berichte 1903, 640). Das Inden ist wie das Cyclopentadien sehr reaktionsfähig. An seine Doppelbindung addiert es Cl, Br,  $N_2O_3$  usw. Es gibt ein Nitrosit, das beim Erwärmen in Nitroinden übergeht (Dennstedt und Ahrens, Berl. Berichte 28, 1331; Wallach, Liebigs Ann. 336, 2). Die saure Methylengruppe, die es enthält, befähigt es, eine Natriumverbindung zu bilden (D. R. P. 205 465 der Gesellschaft für Teerverwertung), mit Oxalester zu kuppln (Thiele, Liebigs Ann. 347, 1275 und Berl. Berichte 33, 851; Wilsenus, Berl. Berichte 33, 771) und eine Kondensation mit Benzaldehyd einzugehen (Thiele, Liebigs Ann. 347, 249; Berl. Berichte 33, 3395). Mit einem Molekül Benzaldehyd erhält man das Benzylideninden vom F. 88°, mit zwei Molekülen das Oxybenzylbenzyliden vom F. 135°. Beide sind nach der Thiele'schen Nomenklatur Fulvene und als solche tatsächlich intensiv gelb gefärbt. Durch die eben genannte Kondensation mit Benzaldehyd kann man das Inden auch innerhalb gewisser Grenzen quantitativ bestimmen. Leider läßt es sich aber aus keinem der beiden Fulvene regenerieren.

Beim Schütteln mit einigen Prozent konz. Schwefelsäure geht das Inden in benzolischer Lösung in einen harzartigen Körper, das tetramolekulare p-Inden über. Als solches fällt es auch, gemischt mit p-Cumaron, bei der Schwerbenzolwäsche ab. Derselbe Körper entsteht beim Erhitzen des Indens oder indenhaltiger Fraktionen am Rückflußkühler; Cumaron bildet in diesem Falle nur Spuren von Harz. Neben dem festen, vierfach molekularen Inden erhält man bei der Polymerisation, allerdings in untergeordneter Menge, noch ein zähflüssiges Öl, welches mit großer Sicherheit als Diinden anzusprechen ist.

Man kann das Inden direkt aus dem Schwerbenzol gewinnen oder aus dem Harz regenerieren. Im letzteren Falle ist aber die Ausbeute sehr schlecht, weil die Depolymerisation durchaus nicht glatt, sondern unter Wasserstoffabspaltung oder -wanderung verläuft. Ein Molekül p-Inden gibt nämlich nicht 4 Moleküle Inden, sondern Truxen und Hydrinden (Weger und Billmann, Berl. Berichte 1903, 640), gemäß der Gleichung

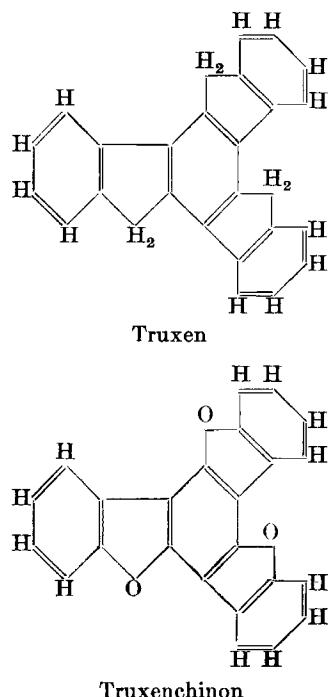


Es seien an dieser Stelle ein paar Worte über die beiden zuletzt genannten Kohlenwasserstoffe eingeschaltet.

Das Truxen schmilzt bei 365° und ist in reinstem Zustande, wenn es eine Destillation durchgemacht hat, farblos. Die Destillation ist jedoch, da das Produkt sehr hoch siedet und stark sublimiert, mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft. Für gewöhnlich erhält man den Kohlenwasserstoff in Gestalt feiner, leichter, verfilzter Nadelchen von goldgelber bis orangefarbener Farbe. Truxen ist in den gebräuchlichen Solventien sehr schwer löslich, am

reichlichsten wird es noch von siedendem Cumol aufgenommen. Es läßt sich aus reinem Indenharz durch trockene Destillation und Auswaschen des Rückstandes unschwer gewinnen und ist sicherlich auch im Steinkohlenpech — vielleicht sogar in größerer Menge — vorhanden, doch wurde es aus letzterem noch nicht isoliert.

Truxen wurde zuerst von Liebermann aus Truxon ( $C_9H_6O_3$ ) durch zweistündiges Erhitzen mit rotem Phosphor und Jodwasserstoff auf  $180^\circ$  dargestellt; das Truxon war mittels rauchender Schwefelsäure aus Tuxillsäure ( $C_8H_7COOH$ ) erhalten worden (Berl. Berichte 22, 784 und 23, 317; vgl. auch Hausemann, Berl. Berichte 22, 2022). Truxen ist sicherlich als  $(C_9H_6)_3$ , Tri-o-benzylbenzol aufzufassen.



Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Truxenichinon,  $(C_9H_4O)_3$ , Tri-o-benzoylenbenzol, ein orangegelb gefärbter Körper von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie das Truxen selbst. Truxen sowohl wie sein Chinon sind also Benzol- und nicht Cyclobutadienderivate (vgl. auch A. Michael, Berl. Berichte 39, 1910).

Das Hydrinden,  $C_9H_{10}$ , entsteht aus Inden durch Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol, wird aber billiger auf andere Weise gewonnen. Es bildet einen Bestandteil des Schwerbenzols und kann hieraus direkt hergestellt werden. Nach Moschner (Berl. Berichte 33, 737) sind in der Cumolfraktion 2,5% enthalten. Man gewinnt es aber wohl vorteilhafter aus dem Schwerbenzolharz, dem Indenharz, oder technischen Cumaronharz (Kraemer und Spilker, Berl. Berichte 33, 2257), aus dem es bei hohen Temperaturen nach der oben angeführten Reaktion entsteht. Es siedet bei  $176-176,5^\circ$  korrig. und besitzt ein spez. Gew. von 0,957 bei  $15^\circ$ . Von konz. Schwefelsäure wird es nicht polymerisiert, wohl aber sulfuriert. Sein gesättigter Fünfring reagiert wie eine offene Kette.

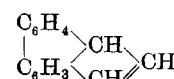
Die sulfonsauren Salze und einige andere Derivate sind etwas ausführlicher von Spilker, Berl. Berichte 26, 1538, untersucht worden. An der Luft oxydiert es sich ziemlich schnell, wie schon eingangs besprochen. Bei der Reduktion mit Nickel und Wasserstoff (Sabatier) geht das Hydrinden in ein dicyclisches Naphthen, das  $\frac{1}{8}-\frac{1}{6}$ -Dicyclonan, Octohydrinden  $C_9H_{14}$  über (Eijkman, Chem. Weekblad 1903, Nr. 1).

**Fluoren.** Fluoren ist ein vollkommen farbloser, in Blättern krystallisierender Körper vom Siedepunkt  $295^\circ$  korrig., der im reinsten Zustande bei  $116^\circ$  schmilzt. Es bildet, da es eine reaktionsfähige Methylengruppe besitzt, Verbindungen mit Oxalester (W. Wislicenus, Berl. Berichte 33, 771) und mit Kalium (R. Weißgerber, Berl. Berichte 34, 1659), ferner mit Natriumamid bei  $150^\circ$ , oder mit Natrium bei  $200^\circ$  eine Natriumverbindung (Weißgerber, Berl. Berichte 41, 2914) und reagiert mit Benzaldehyd unter Bildung von Benzalfluoren (Thiele und Henle, Liebigs Ann. 347, 290). Auch mit Alkylnitriten und -nitraten tritt das Fluoren in Reaktion (Wislicenus und Waldmüller, Berl. Berichte 41, 3334). Bei der Oxydation mit Chromsäure erhält man das Diphenylenketon, Fluorenon.

Man gewinnt das Fluoren aus einer geeigneten Teerfraktion durch Schmelzen mit Kalihydrat bei  $260-300^\circ$  und Zersetzen der gebildeten unteren Fluorenkalischicht mit Wasser (D. R. P. 124 150 der A.-G. für Teer- und Erdöllindustrie) oder aus der entsprechenden Natronverbindung (D. R. P. 203 312 der Ges. für Teerverwertung). Obgleich die Eigenschaft mit Kalihydrat eine Verbindung einzugehen, außer dem Fluoren nur sehr wenig Teerkohlenwasserstoffen zukommt, ist das erstere doch nicht ganz leicht chemisch rein zu erhalten, wie ich früher in Gemeinschaft mit Döring gezeigt habe (Berl. Berichte 36, 878), weil das Fluorenkalium immer etwas Phenanthren zurückhält, welches sich auch durch Ausblasen mit Dampf nicht entfernen läßt, ohne daß bei dieser Operation das Fluorenkalium zu stark zerstört wird. Bei der Kalischmelze des Fluorens könnten wir übrigens die unter Wasserstoffentwicklung von statthaften gehende Bildung von o-Phenylbenzoësäure konstatieren, welche letzterer Körper mit konz. Schwefelsäure unter Regenerierung des Fünfrings glatt in Fluorenon übergeht.

Das Fluoren hat bisher noch keine ausgedehntere Anwendung in der Technik gefunden, würde aber nötigenfalls in größeren Mengen geliefert werden können.

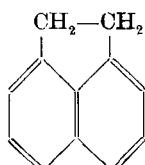
An die eben besprochene Kohlenwasserstoffgruppe reiht sich schließlich noch das Fluoranthen,  $C_{15}H_{10}$ , an. Es krystallisiert in großen glänzenden Tafeln vom F.  $109^\circ$  und hat bei 60 mm Druck einen Kp. von  $250^\circ$ . Der Kohlenwasserstoff wurde von Fitting und Gebhard im Steinkohlenteer entdeckt (Liebigs Ann. 193, 142), seine Konstitution



von Fitting und Liepmann festgestellt (Liebigs Ann. 200, 3).

Ein weiterer, im Teer, und zwar in gar nicht

unbeträchtlicher Menge vorkommender Kohlenwasserstoff, der ebenfalls einen Fünfring, aber einen gesättigten enthält, ist das Acenaphthen,  $C_{10}H_{12}$ , das 1867 von Berthelot



aufgefunden wurde (Zeitschrift f. Chemie 1867, 714). Es siedet bei  $278^{\circ}$  korrig., schmilzt bei  $95^{\circ}$  und kry stallisiert hervorragend schön in langen Nadeln, wodurch es sich von Fluoren und anderen Kohlenwasserstoffen mit ähnlichem Siedepunkt unterscheidet. Bei der Oxydation gibt es Acenaphthenchinon, Naphthsäure und schließlich Hemimellittsäure. Acenaphthen wird neuerdings in Form des Chinons zu einem bromhaltigen, roten Kupenfarbstoff verwandt (D. R. P. 196 349 und 198 510 der Baseler Chem. Fabrik zu Basel). Beim Erhitzen mit Schwefel liefert das Acenaphthen Trinaphthylenbenzol (Rehlaender, Berl. Berichte 36, 1583; Dzwonkuy Bachmann, Berl. Berichte 36, 962 u. 3768), einen Körper, der vermutlich im Steinkohlenpech vorhanden ist, beim Behandeln mit Bleioxyd Acenaphthylen (Behr und Dopp, Liebigs Ann. 172, 276), das ebenfalls im Teer vorhanden sein dürfte.

(Schluß folgt.)

## Technologie für Chemiker und Juristen<sup>1)</sup>.

Von H. WICHELHAUS.

(Eingeg. d. 20./1. 1908.)

Im Jahre 1899 wurde ich aufgefordert, eine Zusammenstellung der Erfindungen chemischer Natur im 19. Jahrhundert zu machen, weil man für die Ausstellung in Paris im Jahre 1900 davon Gebrauch machen wollte.

Da sich eine große Zahl wichtiger Fortschritte ergab, schien es mir zweckmäßig, in dem Vorworte zu der daraus entwickelten „Historischen Ausstellung“<sup>2)</sup> darauf hinzuweisen, daß für die Zukunft nicht weniger bedeutende Aufgaben blieben. Ich sagte daher:

„Beispielsweise nimmt der Bedarf an Nitraten so zu, daß man sich nicht für alle Zukunft auf den Chilesalpeter verlassen kann. Wenn es aber erst gelingt, mit den Elementen, die in der Luft des verbindenden Funkens harren, Nitrate zu machen, wird die Frage der Benutzung des Stickstoffs der Luft gleich bedeutend größer und schließt sich wieder vieles andere an.“

Seitdem ist die Aufgabe, Salpeter aus den Elementen der Luft zu machen, so in den Vordergrund gebracht worden, daß es wohl richtig ist, auch das

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten bei Eröffnung der neuen Räume des technologischen Instituts der Universität Berlin, am 9./1. 1909.

<sup>2)</sup> Historische Ausstellung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Paris 1900, S. 3.

andere, was sich meiner Ansicht nach daran anschließt, etwas näher zu bezeichnen.

Die Salpeterlager in Südamerika sind einzig in ihrer Art. Sie verdanken nicht nur ganz ungewöhnlichen und kaum wieder zu erwartenden Naturereignissen ihre Entstehung, sondern sind auch so leicht abzbauen, wie man es selten bei derartigen Schätzungen findet.

Um das salpeterhaltige Mineral, das „Sal petrae“, zu fördern, ist kein tiefgehender Bergbau erforderlich; man hat nur unbedeutende, aufliegende Schichten zu entfernen, um dann im Tagebau zu arbeiten. Auch ist es leicht, aus diesem in weiten Strecken abgelagerten Rohstoff an Ort und Stelle den Salpeter, der für die meisten Zwecke brauchbar ist, zu machen.

Diese Umstände haben dazu geführt, daß man die Lager rücksichtslos ausbeutet. Während in den ersten Jahren des Betriebs 1825—1830 nicht mehr als 1000 t jährlich gefördert wurden, rechnet man jetzt mit einer Jahresproduktion von 1,8 Mill. t, so daß allerdings eine Erschöpfung dieser Quelle vorauszusehen ist.

Wenn man nun daraus einen Vorwurf für die Südamerikaner abgeleitet und versucht hat, sie in ihrer Produktion einzuschränken, hätte man auch schon lange sich fragen können, ob denn wir, die Konsumenten, nicht unnötig von dem in Massen angebotenen Salpeter Gebrauch machen.

Jedenfalls ist jetzt die Frage geboten, ob wir, wenn der Chilesalpeter versagt, daraus einfach zu folgern haben: „also muß man jährlich 1 Mill. und so und so viel Tausend t mit Hilfe der Luftelemente darstellen“, oder ob wir einen Teil der Arbeit, die wir jetzt dem Salpeter aufbürden, mit anderen Mitteln verrichten können.

Daraus ergibt sich das andere, was meiner Ansicht nach durch die Erschöpfung der Lager angeregt wird. Denn, um die gestellte Frage richtig zu beantworten, muß man sich klar machen, wozu gegenwärtig Salpeter verwendet wird.

Unter diesen Verwendungen verdient wegen ihres Alters, wegen ihres Umfangs und ihres allgemeinen Interesses diejenige für Schießmittel und Sprengstoffe vorangestellt zu werden. Sie wird durch leicht herbeizuführende, daher auch zufällig zustande gekommene Bedingungen nahe gelegt.

Man braucht in den geschmolzenen Salpeter nur ein Stück Holz einzutauchen, um ein kleines Feuerwerk zu bekommen. Da dies ebenso mit Kohle, mit Schwefel usw. gelingt, erklärt sich das Alter der Benutzung dieses Verhaltens. In der Tat hängt die Erfindung des Schießpulvers damit zusammen.

Da ferner Salpeter der einzige natürlich vorkommende Stoff ist, der zu solcher Wirkung führt, ist es nicht wunderbar, daß schon früher Salpeter nicht eingetreten ist. Sie hat sogar in vergangenen Jahrhunderten, als man noch keine regelmäßige Zufuhr von Salpeter aus Indien kannte, geschweige denn die reiche Quelle, die wir jetzt benutzen, zu ganz merkwürdigen Maßnahmen geführt.

Damals sammelte man in Deutschland den sogen. Mauersalpeter; es ist z. B. ein Privilgium vom J. 1419 bekannt, durch welches Erzbischof Günther von Magdeburg das Recht erteilt, innerhalb des Gerichtssprengels von Giebichenstein