

28. G. Schultz: Ueber die Zersetzung des Terpentinöls durch starke Hitze.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Erste Abhandlung.

(Eingegangen am 22. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Der Nadelholztheer ist wesentlich ein Gemenge von Destillationsprodukten der Holzfaser mit Körpern, welche durch Einwirkung starker Hitze auf Terpentin (Terpentinöl und Colophonium) entstehen. Die Zersetzungsprodukte, welche durch Hitze aus Cellulose gebildet werden, sind zwar noch nicht genügend studirt worden, jedoch ist hinlänglich bekannt, dass dieselben der Hauptsache nach aus sauerstoffhaltigen Verbindungen (Methylalkohol, Aceton, Essigsäure, Phenolen u. s. w.) bestehen. Interessant ist die erst in neuer Zeit von Hemilian¹⁾ gemachte Entdeckung, dass auch der gewöhnliche Alkohol zu den Bestandtheilen des rohen Holzgeistes gehört. — Ueber die trockne Destillation des Colophoniums für sich ist wenig bekannt. Schiel²⁾ erhielt hierbei zwei Flüssigkeiten, die er Colophonon und Tereben nannte.

Von dem Gedanken ausgehend, dass die Kohlenwasserstoffe des Nadelholztheers wesentlich durch Zersetzung des Terpentinöls herühren, hatte ich mir die Aufgabe gestellt, das Verhalten dieses Körpers gegen starke Hitze zu studiren und werde in Folgendem die zum Abschluss gekommenen Resultate mittheilen.

Schon vor längerer Zeit hat Berthelot³⁾ die Einwirkung mässiger Hitze auf Terpentinöl zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Er giebt an, dass dieser Kohlenwasserstoff in geschlossenen Röhren über 250°, rascher bei etwa 300° erhitzt in ein Gemenge polymerer Substanzen verwandelt wird, von denen er die beiden Hauptbestandtheile isolirt und als Isoterebenten und Metaterebenten bezeichnet hat. Ueber die Zersetzung des Terpentinöls für sich durch Glühhitze konnte ich keine Angaben finden,⁴⁾ jedoch sind mir einige Beobachtungen über das Verhalten von Gemengen seines Dampfes mit Luftarten beim Durchleiten durch glühende Röhren bekannt geworden.

Richter⁵⁾ theilt in einem Briefe an Liebig mit, dass er beim Durchsaugen von mit Terpentinöldampf gemengter Luft durch ein

¹⁾ Diese Berichte VIII, 661.

²⁾ Annalen 115, 96.

³⁾ Annalen 83, 347.

⁴⁾ Während dieses schon niedergeschrieben, erhalte ich das 19. Heft des vorigen Jahrganges dieser Berichte, in welchem auf Seite 1991 eine Arbeit von Hlasiwetz: „Vorläufige Notiz über Terpentinöl in der Glühhitze, Akad. Anzeiger“ angeführt ist. Leider habe ich mir dieselbe bis jetzt noch nicht verschaffen können.

⁵⁾ Annalen 32, 125.

glühendes mit gewundenen Kupferblech gefülltes eisernes Rohr Wasser. ein nadelförmiges Sublimat und einen gelben, theerartigen Körper erhalten habe.

Nach Deville¹⁾ wirkt Kohlensäure in der Kälte nicht auf Terpentiniöl ein, in einer der dunklen Rothglühhitze nahen Temperatur geht damit eine Zersetzung vor sich; es entatehen brenzliche Produkte, eine dem Aceton ähnliche, aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Flüssigkeit, Kohlenoxyd und Wasser. —

Zur Zersetzung des Terpentiniöls bediente ich mich einer eisernen Röhre, welche in einem Hofmann'schen Gasofen zur dunklen Rothgluth erhitzt war. Im Uebrigen war der Apparat ähnlich demjenigen construirt, den ich bei der Darstellung des Diphenyls aus Benzol zu benutzen pflege, da jedoch das Terpentiniöl viel energischer als das Benzol zersetzt wird, so wurde an dem Tubulus der Vorlage ein weites Glasrohr angebracht, welches die entweichenden Gase direkt in den Kamin führte. Das zur Untersuchung verwendete Terpentiniöl war durch einmalige Destillation gereinigt. Aus 2 Kilo Rohprodukt wurden 1487 Gr. einer bei 158 bis 161° siedenden Flüssigkeit gewonnen, welche ich durch langsames Eintropfenlassen in das glühende Rohr zersetzte. Es trat hierbei unter Abscheidung von Kohle eine starke Entwicklung brennbarer Gase auf, wohl von Wasserstoff und flüchtigen Kohlenwasserstoffen, welche ich nicht weiter untersucht, sowie mitgerissenen Theerdämpfen herrührend, während sich in der gut gekühlten Vorlage ein schwarzer Theer ansammelte. Dieser Theer wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Bei der ersten Operation kam die Flüssigkeit gegen 100° ins Sieden, und stieg der Siedepunkt konstant bis 360. Ueber 360° wurde ohne Thermometer so lange destillirt, bis selbst mit einem Gasofen von 18 Brennern nichts mehr überging. Die Destillate wurde von 10 zu 10 Graden aufgefangen.

1) Untersuchung der bis 200° siedenden Kohlenwasserstoffe.

Durch etwa dreissigmaliges Fractioniren konnten die bis 200° übergehenden Antheile des Theers in mehrere Hauptfractionen gespalten werden, welche bei näherer Untersuchung folgende Resultate gaben.

a) Fraction 80 bis 85°. Der Kohlenwasserstoff, einige Cc. betragend, eine wasserhelle, aromatisch riechende Flüssigkeit, erstarrte in einer Kältemischung vollständig in grossen, blättrigen Krystallen, welche bei 3 bis 4° schmolzen. Nach der Rectification über Natrium

¹⁾ Handwörterbuch VIII, 598.

lieferte er bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung des Benzols entsprechen.

0.1189 Gr. gaben 0.0857 Gr. H_2O und 0.4006 Gr. CO_2 .

| | Berechnet für C_6H_6 . | Versuch. |
|---|--------------------------|----------|
| C | 92.30 | 91.88 |
| H | 7.69 | 7.99 |

Zur näheren Feststellung wurde er in ein Gemenge von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure eingetragen. Die so entstandene Lösung wurde in viel Wasser gegossen und der ausfallende, hellgelbe Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt einen in grossen, flachen Nadeln krystallisirenden, bei 87° schmelzenden Körper. Dinitrobenzol schmilzt bei 86° . —

b) Fraction 85 bis 100° (7 Gr.). Dieselbe wurde nitriert und lieferte fast nur Dinitrobenzol.

c) Fraction 100 bis 109° (wenige Cc.) gab beim Nitriren und nachherigen Reduciren etwas festes Toluidin, bestand also im Wesentlichen schon aus Toluol.

d) Fraction 109 bis 114° (65 Gr.) erwies sich als Toluol.

0.1212 Gr. Substanz lieferten 0.4080 Gr. CO_2 und 0.0940 Gr. H_2O . —

| | Berechnet für C_7H_8 . | Gefunden. |
|---|--------------------------|-----------|
| C | 91.30 | 91.70 |
| H | 8.69 | 8.61 |

Mit Salpeter-Schwefelsäure wurde ein bei 70° schmelzender, in langen, weissen Nadeln krystallisirender Körper erhalten. Dinitrotoluol schmilzt bei 70.5° . —

Ein weiterer Beweis für die Identität des Kohlenwasserstoffes mit Toluol wurde in seinem Verhalten zu Oxydationsmitteln gefunden. 25 Gr. desselben mit 50 Gr. Kaliumbichromat und 75 Gr. conc. H_2SO_4 (verdünnt mit 3 Vol. H_2O) wurden einen Tag am aufsteigenden Kühler erhitzt, dann der unveränderte Kohlenwasserstoff abdestillirt und 2 Tage mit der gleichen Oxydationsmischung behandelt. Der Kohlenwasserstoff war verschwunden und eine Säure entstanden, deren Schmelzpunkt nach der Sublimation bei 119 bis 120° lag. Benzoësäure schmilzt bei 120° . —

e) Die Fraction 114 bis 120° , 120 bis 135° und 135 bis 140° , deren jede nur einige Cc. betrug, wurden bis jetzt nicht untersucht. —

f) Fraction 140 bis 142° (85 Gr.).

Die Analyse des Kohlenwasserstoffes führte zu Zahlen, die scharf auf die Formel des Xylols stimmen.

0.2105 Gr. Substanz gaben 0.6979 Gr. CO_2 und 0.1755 Gr. H_2O . —

| | Berechnet für C_8H_{10} . | Gefunden. |
|---|-----------------------------|-----------|
| C | 90.56 | 90.40 |
| H | 9.44 | 9.26 |

Um die Natur dieses Xylols fest zu stellen, wurde dasselbe der Oxydation unterworfen. Ich hielt dabei dieselben Bedingungen ein, welche ich oben bei dem Toluol angegeben. Nach dreitägiger Einwirkung war auch hier der Kohlenwasserstoff (es wurde dieselbe Menge angewandt) bis auf geringe Spuren verschwunden. Das Oxydationsprodukt erwies sich als ein Gemenge von Terephtalsäure und Isophtalsäure, welche durch die bekannte Methode mittelst der Bariumsalze getrennt wurden. Die Isophtalsäure war in überwiegender Menge gebildet, so dass das aus dem Terpentinöl entstehende Xylol, wie das des Steinkohlentheers, wesentlich aus dem der Metareihe angehörendem Kohlenwasserstoff besteht.

g) Die von 142 bis 200° siedenden Antheile der Terpentinöläthers habe ich noch nicht näher untersucht. Ich habe nur constatirt, dass in der Fraction 160 bis 168°, in der sich auch Pseudocumol und Mesitylen¹⁾ finden könnten, noch etwas Terpen vorhanden war. Wenigstens trat beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure Polymerisation ein.

2) Untersuchung der von 200 bis 300° siedenden Produkte.

Beim mehrmaligen Fractioniren dieser Destillate schied sich aus den zwischen 200 bis 260° siedenden Oelen nach einiger Zeit ein fester, weisser Körper ab. Durch Filtriren, Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol von den anhängenden öligen Beimengungen befreit, zeigte er den Siedepunkt 217°. Er schmolz bei 80°, gab einen bei 213 bis 214° schmelzenden Nitrokörper (Dinitronaphtalin) und eine gelbe Pikrinsäureverbindung, deren Schmelzpunkt bei 149° lag. Seine Identität mit Naphtalin wurde durch eine Analyse bestätigt.

0.2260 Gr. gaben 0.7733 Gr. CO_2 und 0.1324 Gr. H_2O .

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|------------|-----------|
| C | 93.75 | 93.31 |
| H | 6.25. | 6.50 |

Im Ganzen wurden gegen 40 Gr. Naphtalin erhalten.

Die nach dem Abfiltriren vom Naphtalin bleibenden Oele, sowie die bis gegen 300° siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe sind noch nicht weiter untersucht worden.

3) Untersuchung der über 300° liegenden Fractionen.

Diese erstarrten bald zu einer gelben Masse, die höheren Antheile waren bräunlich gefärbt. Die letzten Destillate bestanden in

¹⁾ Vergl. O. Jacobsen; Annalen 184, 205.

einem dunkelbraunen Harz. In dem Fractionskolben blieb ein sprödes, glänzendes, schwarzes Pech zurück, aus dem Alkohol nichts mehr auszog.

Die von 300 bis 320° siedende Fraction wurde durch Abpressen zwischen Fliesspapier von etwas Oel befreit und dann mit Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirte ein schneeweisser Körper in glänzenden, bei 211° schmelzenden Blättchen, welcher mit Pikrinsäure in Benzol eine rothe, nadelförmige Verbindung einging. Dieser Kohlenwasserstoff wurde als Anthracen erkannt. In Eisessig gelöst, lieferte er mit Chromsäure eine bei 275° schmelzende, fast weisse Verbindung (Anthrachinon), welche sich in Natronlauge und Zinkstaub mit rother Farbe löste und aus dieser Lösung mit Salzsäure wieder ausgeschieden werden konnte. Aus Benzol krystallisirte sie in langen, feinen Nadeln. Die alkoholischen Mutterlaugen vom Anthracen wurden eingedampft und mit etwas Wasser versetzt. Beim Erkalten schieden sich glänzende, bei 95° schmelzende Blättchen ab, welche mir Phenanthren zu sein schienen. Um dieses zu entscheiden, behandelte ich etwa eine Messerspitze des Kohlenwasserstoffes in einem Reagenzrohr mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig. Nach Verlauf der stürmischen Reaction wurde die grüne Lösung in Wasser gegossen und nach einigen Stehen abfiltrirt. Der auf dem Filter bleibende, hellgelbe Rückstand wurde einige Male mit Wasser ausgewaschen und dann mit einer conc. Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium erwärmt. Der zurückbleibende, beinahe weisse Körper wurde als Anthrachinon erkannt. Das Filtrat wurde mit einer Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure versetzt, und der dabei ausfallende, gelbe Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt so eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, welche bei 198° schmolz (Phenanthrenchinon). Die Anwesenheit des Phenanthrens war hiermit nachgewiesen.

Die zwischen 320 bis 360° siedenden Destillate krystallisirten aus Alkohol in hellgelben Blättchen deren Schmelzpunkt bei 200° lag. Durch Umkrystallisiren konnten dieselben nicht farblos erhalten werden. Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig lieferte neben Anthrachinon eine bei 283° schmelzende Säure, welche nach den Eigenschaften nur Anthrachinoncarbonsäure sein kann. Aus dem Ammoniaksalz mit Salzsäure in Freiheit gesetzt, fiel sie in gallertartigen Flocken, welche beim Kochen sich mehr vereinigten, aber nicht in Wasser lösten; für sich erhitzt, sublimirte sie in gelben, dem Anthrachinon täuschend ähnlich sehenden Nadeln, die sich jedoch ohne Rückstand mit schwach röthlicher Farbe in Ammoniak lösten.

Diese Angabe stimmen mit den von Weiler, Fischer, Lieber-

mann und G. v. Rath über Anthrachinoncarbonsäure gemachten, überein.

Es folgt also, dass der oben angeführte, in gelben Blättchen krystallisierende Körper ein Gemenge von Anthracen und Methylanthracen ist. Eine Bestätigung fand ich in einer Analyse.

0.1987 Gr. Substanz gaben 0.1068 Gr. H_2O und 0.6862 Gr. CO_2 .

| | Berechnet für $C_{14}H_{10}$. | Gefunden. | Berechnet für $C_{15}H_{12}$. |
|---|--------------------------------|-----------|--------------------------------|
| C | 94.38 | 94.18 | 93.75 |
| H | 5.62 | 5.97 | 6.25 |

In dem Terpentinöltheer habe ich demnach bisher folgende Kohlenwasserstoffe gefunden:

- 1) Benzol,
- 2) Toluol,
- 3) Xylol (wesentlich 1.3),
- 4) Unverändertes Terpentinöl,
- 5) Naphtalin,
- 6) Phenanthren,
- 7) Anthracen,
- 8) Methylanthracen.

Die hier angeführten Körper machen bekanntlich auch einen wesentlichen Bestandtheil des Steinkohlentheers aus. Theilweise sind sie auch schon im Holztheer nachgewiesen. Es knüpft sich daran für mich einestheils die Erwartung, die anderen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers (resp. des Holztheers): die Cumole, Naphtalinbihydrür, Diphenyl, Acenaphten, Fluören, Chrysen, Pyren, Reten etc. in dem Terpentinöltheer aufzufinden, andertheils vermute ich, dass das Methylanthracen im Steinkohlentheer enthalten ist.

Interessant wären ferner die Versuche, das Terpentinöl einer nicht zu starken Hitze auszusetzen, um schrittweise die Theerbildung zu verfolgen, sowie das Verhalten des Cymols, als dessen Hydrür ja heute das Terpentinöl betrachtet wird, bei starker Hitze zu studiren.

9. W. Beetz: Ueber eine Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen.

(Eingegangen am 26. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Unter obigem Titel hat Herr Elsaesser in diesen Berichten IX, 1818 die Resultate einer Untersuchung mitgetheilt, welche er im chemischen Laboratorium zu Tübingen unter Leitung des Herrn Lothar Meyer ausgeführt hat. Sowohl Herrn Elsaesser, als Herrn Lothar Meyer ist dabei gänzlich entgangen, dass ich denselben Gegenstand, nämlich die Wasserstoffentwicklung an einer Magnesiumanode, schon im Jahre 1866 behandelt und in Poggen-