

592. K. E. Schulze: Ueber die zwischen 170^o—210^o siedenden
Antheile des Steinkohlentheeröles, 1, 2, 4, 5 Durol.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach der von O. Jacobsen aufgestellten Hypothese über die Entstehung der Benzolkohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers ist das Vorhandensein von Tetramethylderivaten des Benzols in demselben völlig ausgeschlossen. Die erwähnte Hypothese, so einfach sie ist, oder gerade weil sie es ist, erschien mir jedoch vom ersten Augenblick meiner Beschäftigung mit der Untersuchung von Theerölen an mangelhaft und äusserte ich mich bereits in diesem Sinne in meiner Abhandlung über die hochsiedenden Phenole (Ann. Chem. Pharm. 227, 151 ff.). Damals schon begann ich, in der Hoffnung, Tetramethylderivate des Benzols aufzufinden, eine Untersuchung der zwischen 170—210^o siedenden Antheile des Steinkohlentheers und isolirte auch Kohlenwasserstoffe, deren hohes spezifisches Gewicht sie mir verschieden von Hydronaphtalinen erscheinen liessen. Die Arbeit blieb jedoch liegen, und hatte ich erst in den letzten Tagen wieder Gelegenheit, von neuem die Untersuchung aufzunehmen.

Als Ausgangsmaterial diente mir eine im Grossbetriebe gewonnene, von Basen und Phenolen befreite Fraction, die zu 90 pCt. zwischen 180—200^o überging; der Rückstand erstarrte durch Ausscheidung von Naphtalin.

Entgegen den Beobachtungen Fittig's (diese Berichte VIII, 22) möchte ich hervorheben, dass diese Fraction durchaus nicht eine untergeordnete Rolle spielt, sie mag bei einem Durchschnittstheer immerhin der Benzolmenge gleich sein. Als am meisten aussichtsvoll für die Untersuchung dieses jedenfalls noch wüsten Gemisches von Kohlenwasserstoffen, Schwefel, Stickstoff etc. haltenden Verbindungen erschien mir die fractionirte Behandlung desselben mit Schwefelsäure und Spaltung der gewonnenen Sulfosäuren durch Wasserdampf¹⁾.

In Arbeit genommen wurden 1500 cbcm des Oels und dieses der Reihe nach wie folgt behandelt:

Zunächst wurde verdünnte Schwefelsäure angewandt und zwar 400 cbcm (enthaltend 66 Volumprocent Schwefelsäure); nach kräftigem Schütteln, das stets 10 Minuten lang fortgesetzt wurde, und etwa $\frac{1}{4}$ stündigem Absitzenlassen wurde die Säure abgezogen und mit Wasserdampf behandelt; gewonnen: 3 cbcm Oel (a).

Angewandt 300 cbcm einer 75 Volumprocent haltenden Säure, gewonnen 4 cbcm (b).

¹⁾ Journal of the chim. soc. 45, 148; diese Berichte XVII, 497.

Angewandt 250 cbcm einer 90 Volumprocent haltenden Säure,
gewonnen 4 cbcm (c).

Angewandt 250 cbcm einer 95 Volumprocent haltenden Säure,
gewonnen 3 cbcm (d).

Bei der Behandlung mit 90 bez. 95 procentiger Säure hatten sich
grosse Mengen harziger Materie gebildet, die für sich der **Einwirkung**
von Wasserdampf unterworfen wurde. Erhalten 28 cbcm Oel (e).

Angewandt 250 cbcm Schwefelsäure, erhalten 38 cbcm Oel (f).

» 250 » » » 48 » » (g).

» 250 » » » 50 » » (h).

» 250 » » » 53 » » (i).

» 250 » » » 62 » » (k).

» 250 » » » 65 » » (l).

Angewandt 150 cbcm rauchender Schwefelsäure von 5 pCt. SO_2 -
gehalt. Oel: 32 cbcm (m).

Angewandt 100 cbcm rauchender Schwefelsäure von 10 pCt. SO_2 -
gehalt. Oel: 27 cbcm (n).

Angewandt 50 cbcm rauchender Schwefelsäure von 50 pCt. SO_2 -
gehalt. Oel: 13 cbcm (o).

Angewandt 20 cbcm rauchender Schwefelsäure von 50 pCt. SO_2 -
gehalt. Oel: 2 cbcm (p).

Nicht durch Dampf abscheidbar: 870 cbm.

Rückstand: Paraffine.

Die Eigenschaften der einzelnen Fractionen waren kurz folgende:
a, b, c und d erinnern in ihrem Geruch an den des Thioxens, das
Verhalten gegen Phenanthrenchinon und Schwefelsäure lässt in ihnen
das Vorhandensein von Trimethylthiophen vermuthen (rother Aether-
auszug). Die Fractionen e bis f hatten einen an Benzonnitril wie an
Petrol erinnernden Geruch und zeigten geringe Abscheidung von
Naphtalin, g bis l wurden vereinigt und durch Abkühlen auf -15° ,
wie durch Abdestilliren bis 200° möglichst vom Naphtalin befreit.
Bei der Destillation gingen über von $177-180^\circ$: 11 pCt., 185° : 61 pCt.,
 190° : 67 pCt., 195° : 82 pCt., 200° : 90 pCt. Das specifische Gewicht
war 0.902 bei 15° .

Die Fractionen m und n zeigten keine Abscheidung von Naphtalin
mehr, o dagegen schied sofort Blättchen aus, die sich durch Abkühlen
noch vermehrten. Durch Absaugen vor der Luftpumpe und scharfes
Pressen zwischen Filtrirpapier wurden sie von der Mutterlauge be-
freit, durch Umkrystallisiren aus Alkohol im Zustand völliger Rein-
heit erhalten.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate: 0.295 g Substanz
gaben 0.270 g Wasser und 0.966 g Kohlensäure = 0.03 g Wasserstoff

und 0.2635 g Kohlenstoff. Daraus berechnet sich die Formel $C_{10}H_{14}$, welche verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	89.55	89.32 pCt.
H	10.44	10.17 »

Die Eigenschaften des neuen Kohlenwasserstoffs sind kurz folgende: rein weisse Blättchen von äusserst schwacher Fluorescenz, im Vergleich mit Naphtalin wenig sublimationsfähig. Geruch mild, schwach an den des Pseudocumols erinnernd, Schmelzp. $80-81^{\circ}$, Siedep. 196° (Zincke'scher Thermometer in Dampf unter gleichen Umständen für Naphtalin 216° zeigend). Diese Eigenschaften lassen den Körper identisch erscheinen mit dem aus Xylol und Pseudocumol nach der Fittig'schen Synthese gewonnenen symmetrischen Durol.

Die hier gegebene Gewinnungsmethode des Durols dürfte für die Darstellung des Körpers im Kleinen mit Vortheil anzuwenden sein; selbstverständlich wird man die Vorreinigung des Oels durch Anwendung grösserer Mengen von vornherein unverdünnter Säure abkürzen.

Das neben den Krystallen gewonnene Oel der Fraction o, wie die Fractionen m und n, wie die flüssigen Antheile der Fractionen f bis l dürften noch die anderen Modificationen des Tetramethylbenzols enthalten, auch erscheint mir nach den vorliegenden Erfahrungen die Möglichkeit des Vorhandenseins von benachbartem Trimethylbenzol keineswegs ausgeschlossen. Die Prüfung dieser Fragen soll den Gegenstand der nächsten Mittheilung bilden.

Mannheim, den 17. November 1885.

Laboratorium der Chemischen Fabrik »Lindenhof«, C. Weyl & Co.

593. K. E. Schulze: Ueber ein neues Reductionsproduct des Anthrachinons, Anthrapinakon.

(Eingegangen am 20. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich der Darstellung von chemisch reinem Anthracen nach der von Perger gegebenen Vorschrift — Reduction des Anthrachinons mit Zinkstaub und Ammoniak zu Dihydroanthranol und Spaltung des letzteren in Wasser und Anthracen — liess die geringe Ausbeute, 40 pCt der Theorie, mich auf die anderen bei dieser Reaction entstehenden Verbindungen fahnden.

Es wurde genau nach der gegebenen Vorschrift gearbeitet und dieser gemäss der Zinkstaub wiederholt mit Petroläther extrahirt. Trotzdem dieser schliesslich nur noch Spuren organischer Substanzen