

520. G. Kraemer und A. Spilker: Ueber die Styrol-  
verbindungen der Benzolkohlenwasserstoffe und ihr Uebergang  
in Anthracen bezw. methyilirte Anthracene.

(Eingegangen am 30. October.)

I. Theil<sup>1)</sup>.

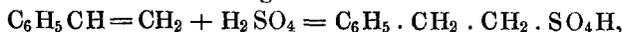
Unterwirft man eine styrolhaltige Rohxylofraction der leichten Steinkohlentheeröle der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, so findet eine starke Erwärmung statt. Es scheidet sich eine schwere Säureschicht ab und in dem aufschwimmenden Oele befindet sich ein eigenthümlicher, flüssiger Körper, von hohem Siedepunkt gelöst, der das gesammte Styrol, welches vorher im Rohxylo durch Bromtitrirung nachgewiesen war, enthält. Es lag nahe, in ihm ein polymeres Styrol zu sehen. Dieses ist jedoch nicht der Fall, wie sich bei der weiteren Untersuchung leicht feststellen liess. Wird das aufschwimmende Oel von der Säureschicht getrennt, durch Schütteln mit Natronlauge neutralisirt und mit Wasserdampf abgeblasen, so geht ein Gemisch homologer Xylole über und als Rückstand verbleibt eine dickliche Flüssigkeit, die am besten im luftverdünnten Raum abdestillirt wird. Mit Weglassung kleiner Mengen Vorlauf und Nachlauf, erhält man als Destillat ein ziemlich constant bei 293—294<sup>o</sup> (uncorr.) siedendes farbloses Oel vom spec. Gewicht 0.987 bei 15<sup>o</sup>, welches bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Zahlen gab:

			Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>
Kohlenstoff . .	91.07	91.57	91.43 pCt.
Wasserstoff . .	9.09	8.73	8.57 »

Die Moleculargewichts-Bestimmung nach Raoult ergab in Eisessiglösung: 216 und 198 im Mittel 207.

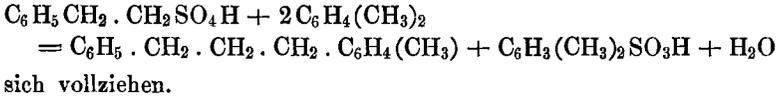
Berechnet: 210.

Hiernach ist die neue Verbindung durch Anlagerung von 1 Mol. Styrol an 1 Mol. Xylole entstanden, und es kann wohl kaum bezweifelt werden, dass die vermittelnde Rolle dabei die Schwefelsäure gespielt hat, indem nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Infolge einer gefälligen brieflichen Mittheilung des Dr. Königs, wonach derselbe über die von ihm aus Styrol und Phenol erhaltenen Condensationsproducte schon in dem gegenwärtigen Heft zu berichten wünscht, sahen wir uns veranlasst, den druckfertigen ersten Theil unserer Arbeit gleichfalls zum Abdruck zu bringen. Wir werden nunmehr den zweiten Theil, sowie eine Mittheilung über Inden im Steinkohlentheer, auf welche in der vorliegenden Abhandlung mehrfach Bezug genommen ist, in dem Heft No. 16 folgen lassen.

zunächst Styrolschwefelsäure entsteht, die sich mit Xylol in Xylolstyrol und Schwefelsäure umsetzt und zwar allem Anschein nach so, dass die letztere dabei mit einem zweiten Xylolmolekül in Xylolschwefelsäure übergeht. Die zweite Phase der Reaction würde also nach der Gleichung:



Wir ziehen in diesem Falle aus noch im Weiteren zu gebenden Gründen vor, das Wasserstoffatom, das zur Regenerirung des Schwefelsäuremoleküls dient, einer der Methylgruppen des Xylols zu entnehmen, obwohl nicht zweifelhaft ist, dass mit gleichem Recht auch eins der Wasserstoffatome des Benzolkerns dazu befähigt sein kann, die Reaction in diesem Sinne zu vollziehen.

Es muss diese Frage umsomehr noch offen bleiben, als die Thatsache zu berücksichtigen ist, dass die von Hrn. von Baeyer<sup>1)</sup> und seinen Schülern schon im Jahre 1874 erhaltenen Kondensationsproducte des Form- und Acetaldehyds mit Benzolkohlenwasserstoffen, das Diphenylmethan, Ditolylmethan und -äthan u. a. m. eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit den Styrolverbindungen zeigen und zum Theil sogar dieselben Spaltungsproducte geben.

Die bindende Wirkung des Styrols erstreckt sich nun keineswegs auf das Xylol allein, sie scheint vielmehr gegenüber den methylylirten Benzolkohlenwasserstoffen eine ganz allgemeine zu sein. Wo immer Schwefelsäure, Methylbenzole und Styrol zusammentreffen, bilden sich moleculare Verbindungen von Styrol mit den Methylbenzolen. Es wird über die dabei im Einzeln beobachteten Vorgänge, bei welchen das aus Zimmtsäure erhaltene Styrol zu Versuchen diente, noch in dem zweiten Theil der Abhandlung zu berichten sein; hier sei nur erwähnt, dass mit Auffindung dieser eigenthümlichen Körper der Process der Schwefelsäurewäsche bei den Rohbenzolen nunmehr wohl als aufgeklärt gelten dürfte.

In den Rohcumolfractionen der leichten Steinkohlentheeröle führt die Schwefelsäure das Cumaron und Inden in die Paraverbindungen über, in der Rohxylolfraction dagegen tritt das Styrol zu der neuen Verbindung zusammen. Beide bleiben in dem Xylol bzw. Cumolgemisch gelöst, während die Schwefelsäure mit kleinen Mengen harzartiger Körper, deren Entstehung ihrer oxydirenden Wirkung zu danken ist, sowie mit einem gewissen Antheil an Sulfonsäuren, in Form der sogenannten Abfallsäure, sich als schwere Schicht unter der Kohlenwasserstofflösung ansammelt. Da die Sulfonsäuren in der Abfallsäure

<sup>1)</sup> Baeyer, diese Berichte VII, 1181.

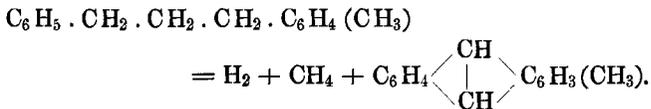
ein nie fehlender Bestandtheil sind, so darf man auch annehmen, dass sie bei dem Process theilhaftig sind, und die Verbindung im Sinne der oben gegebenen Gleichung zu Stande kommt. Uebrigens wird auch diese Frage noch einer weiteren Prüfung unterzogen werden und ebenso die, ob durchaus nur die Schwefelsäure dazu befähigt ist, oder auch andere Mineralsäuren wie die Salzsäure u. a. m. die Reaction vollziehen können.

Die Styrolverbindungen sind ein regelmässiges Abfallproduct der Rohbenzolwäschen, und es wird namentlich das Xylolstyrol in je nach dem Ausgangsmaterial wechselnder Reinheit in ansehnlichen Mengen gewonnen. Dieser Umstand legte es nahe, an die Verwerthung desselben zu denken, und so sind denn auch schon vor Jahren diesbezügliche Versuche von Dr. Klotz unternommen. Es ist festgestellt worden, dass bei dem Ueberhitzen solcher Benzolrückstände ein fester Kohlenwasserstoff erhalten wird, der die grösste Aehnlichkeit mit Methylanthracen zeigte, auch bei der Oxydation in Eisessig und Chromsäurelösung in eine in Kali lösliche Chinoncarbonsäure überging. Analysen wurden damals unterlassen, weil die Natur des Ausgangsmaterials noch zu wenig aufgeklärt war.

Wir griffen nunmehr auf diese Versuche zurück und leiteten die aus einer ziemlich constant siedenden Rohxylofrac-tion erhaltene Styrolverbindung durch das zur dunkelen Rothgluth erhitzte Doppelrohr, wie dies in unserer früheren Abhandlung schon beschrieben ist. Der Erfolg war ein durchschlagender. Neben einem Gasstrome, der mit schwachleuchtender Flamme brannte und der offenbar aus einem Gemisch von Wasserstoff und Methan bestand, erhielten wir einen festen Kohlenwasserstoff, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Pyridin sogleich reines Monomethylantracen vorstellte. Es zeigte einen Schmelzpunkt von  $200^{\circ}$  uncorr. und gab bei seiner Verbrennung:

		Berechnet für $C_{14}H_9(CH_3)$
Kohlenstoff	93.40	93.75 pCt.
Wasserstoff	6.57	6.25 »

Es hatte also bei der Ueberhitzung des Xylolstyrols eine Abspaltung von je einem Molekul Wasserstoff und Methan stattgefunden gemäss der Gleichung:



Gerade diese Thatsache, dass das Xylolstyrol Monomethylantracen liefert und nicht Dimethylantracen, bestimmte uns dazu, seine Bildung nach der oben gegebenen Gleichung zu veranschaulichen. Auch wurde diese Annahme noch gestützt durch die weitere, experimentell

belegte Thatsache, dass reines Benzol unter denselben Operationsbedingungen die Verbindung mit Styrol nicht eingeht. Mit welchen Einschränkungen dies als richtig gelten kann, wird noch zu ermitteln bleiben. Die Spaltung der Styrolverbindung ist, trotz des naturgemäss nie ohne Nebenreactionen verlaufenden Ueberhitzungsprocesses eine äusserst glatte. Als man in der auf der Fabrik befindlichen kleinen Oelgasanstalt 20 Kilo des Materials überhitzte, wurden 12.5 Kgr. warm gepresstes Methylantracen gewonnen, das nach einmaligem Umkrystallisiren sogleich den richtigen Schmelzpunkt zeigte.

In gleicher Weise haben sich die bis jetzt untersuchten Verbindungen des Styrols mit Toluol, Metaxylool und Pseudocumol bei der Ueberhitzung gespalten. In allen Fällen wurden neben Methan und Wasserstoff Anthracene erhalten, aus dem Toluolstyrol das Anthracen, aus den übrigen beiden das Methyl bezw. Dimethylantracen, deren Constitution durch die bekannte Stellung der Methylgruppen ohne Weiteres gegeben ist.

Wir zweifeln nicht, dass sämtliche Methylantracene, wie sie nach dieser Synthese mit den zahlreichen bekanntesten Methylverbindungen des Benzols denkbar sind, mit Leichtigkeit auf diese Weise erhalten werden können.

Auch mit den Kresolen und deren Homologen scheint das Styrol derartige Verbindungen einzugehen, doch ist noch festzustellen, ob bei ihrer Ueberhitzung eine ähnliche Condensation zu Anthracenabkömmlingen beobachtet werden kann.

Mit dieser Synthese scheint uns die langgesuchte Erklärung gegeben zu sein für das Auftreten der Parallelreihen von Kohlenwasserstoffen in dem Steinkohlentheer, wie sie in dem Anthracen und Phenanthren so charakteristisch veranschaulicht sind. Das letztere bildet sich, wie wir nachgewiesen haben, aus dem Cumaron und Naphtalin, das erstere aus dem Styrol und Toluol. Dass dergleichen Isomeren auch in anderen noch unbekanntem Bestandtheilen des Steinkohlentheeres nachzuweisen sind, darf wohl mit Sicherheit angenommen werden. Für jetzt müssen wir uns daran genügen lassen, in der beschriebenen Synthese eine weitere sehr einleuchtende Erklärung zu sehen für die so erstaunliche Mannigfaltigkeit in den schon heute bekannten Bestandtheilen des Steinkohlentheeres.

Woher stammt nun das Styrol und mit ihm das Cumaron und Inden? Sollen wir sie als Abbauproducte gewisser Säuren (Zimmtsäure, Cumarilsäure) auffassen, wie sie in Form von Ammoniakverbindungen in dem Steinkohlentheer, oder gar als noch complicirtere Paarlinge in dem ersten Ausgangsmaterial der Steinkohle vorhanden gedacht werden können, oder sind sie durch Aufbau auf ähnlichem

Wege entstanden, wie das aus dem Styrol erhaltene Anthracen? Es könnte ja beispielsweise das Styrol aus dem Aethylen, dem ersten Styrol der Fettreihe, durch Condensation mit Toluol entstanden sein. Wir halten die erste Alternative für die wahrscheinlichere.

Allerdings ist der Versuch gemacht worden, alle derartigen Kohlenwasserstoffe sich aus den einfachsten Bruchstücken, dem Acetylen und Aethylen zusammensetzen zu lassen. Das Benzol wäre darnach ein Triacetylen, das Styrol ein Tetraacetylen. Eine Stütze dafür bietet die von Berthelot<sup>1)</sup> bewirkte Synthese dieser Körper. Bedenkt man aber, dass die pyrogenen Prozesse bei der Vergasung der Steinkohle in erster Linie den Abbau dieser auf alle Fälle sehr complicirten Verbindung bewirken, so liegt es näher, die Anwesenheit der Mehrzahl der Stoffe und zumal der niedriger siedenden Destillationsproducte durch eine ähnliche Spaltung zu erklären, wie heute die Entstehung der Petrolkohlenwasserstoffe erklärt wird, welche darnach in ihrem durch weitere geologische Prozesse noch unberührten Zustande der Spaltung von Fettsäuren ihr Dasein verdanken. Gewiss laufen daneben, durch die unvermeidliche Ueberhitzung der ersten Spaltungsproducte an den heißen Wänden der Retorten, sekundäre Prozesse, auf welchen die Bildung mancher, namentlich vieler hochsiedenden Bestandtheile des Steinkohlentheers beruhen mag, immer sind dies aber nur Kondensationen wasserstoffreicher Kohlenstoffverbindungen zu wasserstoffarmen, niemals wird umgekehrt Wasserstoff sich in das Molekul einschleichen können.

Es ist schon öfter behauptet, allerdings auch eben so oft wiederlegt worden, dass man durch Vergasung von Steinkohlentheer namhafte Mengen Leuchtgas erzielen könne, und neuerdings gewinnt diese Behauptung wieder einmal scheinbar eine Stütze durch den sogenannten Dinsmoreprozess, wonach durch nachfolgende Ueberhitzung der Vergasungsproducte in einer zu dem Zweck leer gelassenen Retorte mehr Gas und solches von erheblich höherer Leuchtkraft erzielt werden soll. Watson Smith<sup>2)</sup> giebt darüber an, dass nach Versuchen von Mr. Carr per Tonne Kohlen in diesem Falle 9800 Kubikfuss mit 20—21 Kerzenlichtstärke erhalten werden, während in gewöhnlicher Weise vergast dieselbe Kohle nur 9000 Kubikfuss Gas mit 15 Kerzenlichtstärke gab.

Wir müssen bezweifeln, dass hierbei der in dem Rohgas noch enthaltene Steinkohlentheer irgend etwas damit zu thun hat. Es mögen das Methan und die Olefine in dem Gase selbst durch Condensationen in Benzol und damit die geringere Leuchtkraft der ersteren in die höhere des

<sup>1)</sup> Berthelot, *Ann. Chem. Pharm.* 14, 181.

<sup>2)</sup> Watson Smith, *Journal of Gas Lighting* Vol LV S. 882.

Benzols verwandelt werden, die fast ausschliesslich kohlenstoffreichen Verbindungen des Steinkohlentheers, deren Zusammensetzung im Durchschnitt weit unter CH bleibt, können aber zu der höheren Leuchtkraft nichts wesentliches beitragen, da sie mit Ausnahme der Benzole wegen ihres hohen Schmelz- und Siedepunkts nicht in dem Gas verbleiben, sondern als schwerer Theer wieder abgesetzt werden. Danach würde die Zunahme der Leuchtkraft auf Kosten der leichten Kohlenwasserstoffe vor sich gehen. Dies erscheint aber als ein fragwürdiger Gewinn, wenn man bedenkt, dass die wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffe, von der Zusammensetzung  $\text{CH}_2$  und darüber, die werthvolleren sind, da sie als Leuchtstoffe direct dienen können, was bei den wasserstoffärmeren Kohlenstoffverbindungen nicht zutrifft.

Erkner, im October 1890.

**521. Mejer Wildermann: Vorläufige Mittheilung über die Geschwindigkeit der Halogenirung der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.**

(Eingegangen am 30. October.)

Wirkt man mit Brom (Chlor) im Sonnenlichte, sowie in der Wärme auf Amylbromid, Amylenbromid, flüssiges und krystallinisches Tribrompentan, Tetrabrompentan, Amylenchlorid, so ergiebt sich der erste Satz der Halogenirung: je mehr der positive Kohlenwasserstoff durch das weitere Eintreten von negativen Elementen neutralisirt wird, desto langsamer wird seine weitere Substitution durch Brom (Chlor); hierbei ergiebt sich, dass die Constitution und die physikalischen Eigenschaften der Körper von Einfluss sind.

Aus diesem Satze lässt sich a priori der zweite Satz der Halogenirung ableiten: je grösser der positive Theil im Halogenderivat ist, desto rascher wird seine Substitution durch Halogene von statten gehen. Und in der That ergab es sich bei der Einwirkung des Broms auf Aethylenbromid, Propylenbromid, Trimethylenbromid, Isobutylenbromid, Isamylenbromid, dass dieser Satz in der Wärme, sowie im Sonnenlichte seine volle Geltung findet.

Wie man sieht, sind beide Sätze logische Folgen von einander und drücken dasselbe Gesetz der Neutralisation in der Halogenirung aus. Die beiden oben angegebenen Sätze finden ihre Geltung bei den