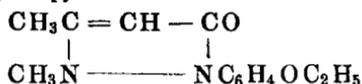


schwefliger Säure entfärbt. Der mit Natronlauge übersättigten Flüssigkeit wurde das gebildete Antipyrin durch Ausschütteln mit Benzol oder besser mit Cbloroform entzogen. Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Aetboxyantipyrin wurde in Wasser gelöst und durch Kochen mit Thierkohle gereinigt; die klare Lösung wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Essigäther oder Toluol umkrystallisirt. Die Krystalle wurden mit Aether, worin sie schwer löslich sind, gewaschen. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O_2$
C	67.0	67.24 pCt.
H	6.9	6.90 »
N	12.3	12.06 »

Das *p*-Aethoxyantipyrin von der Constitution



schmilzt bei 90—91°; es krystallisirt in glänzenden Blättchen und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das gewöhnliche Antipyrin. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt; mit salpetriger Säure entsteht eine sehr schön blaugrüne Lösung, aus der sich bald grüne Krystalle von Nitrosoäthoxyantipyrin abscheiden. Gegen Ferrocyanwasserstoffsäure verhält es sich ebenfalls dem Antipyrin ähnlich.

Höchst a. M. Versuchslaboratorium der Farbwerke  
vorm. Meister, Lucius & Brüning.

## 247. Fr. Heusler: Beiträge zur Chemie des Braunkohlentheers.

[I. Abhandlung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Göttingen.]

(Eingegangen am 21. Mai.)

Die Lehr- und Handbücher geben an, der Braunkohlentheer bestehe, abgesehen von Phenolen und Pyridinbasen<sup>1)</sup>, aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Aethylen- und Sumpfgasreihe. Sieht man indess von den noch neuerdings von Krafft<sup>2)</sup> eingehend studirten festen Paraffinen ab, so sucht man in der Originalliteratur

<sup>1)</sup> Vergl. Krey, J. chem. Techn. 1890, 44.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 57.

vergeblich nach einer wissenschaftlichen Arbeit, welche für die Anwesenheit von Aethylenkohlenwasserstoffen sowie von flüssigen Gliedern der Sumpfgasreihe den Beweis erbringt. Vielleicht hat zur Begründung dieser Annahme die bekannte Arbeit von Young und Thorpe<sup>1)</sup> beigetragen, wonach das feste Paraffin bei wiederholter Destillation unter Druck in ein Gemisch von flüssigen Kohlenwasserstoffen der Aethylen- und Sumpfgasreihe zerfällt.

Die wenigen zerstreuten Versuche, welche auf die chemische Natur der niedrig-siedenden Bestandtheile des Braunkohlentheers einen Rückschluss erlauben, sprechen nicht für die Richtigkeit der erwähnten Ansicht. Hermann Vohl, dem wir eine Reihe von werthvollen Arbeiten über die Technologie des Braunkohlentheers verdanken, erwähnt ein Nitroproduct<sup>2)</sup>, das nach bitterm Mandeln und Moschus roch und bei der Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Photogensorten entstand. Kraemer und Böttcher haben bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über die deutschen Erdöle<sup>3)</sup> auch einige Versuche mit Braunkohlentheerölen angestellt und kommen zu dem Schluss, dass »Unterschiede in dem Charakter der Kohlenwasserstoffcomponenten des Erdöls und der Braun- und Steinkohlentheeröle nicht vorhanden sind.«

Ferner sind in den Destillationsrückständen des Braunkohlentheers 2 aromatische Kohlenwasserstoffe nachgewiesen, das Chrysen  $C_{18}H_{12}$  von Adler<sup>4)</sup> und das Picen  $C_{22}H_{14}$  von Burg<sup>5)</sup>. Aber andererseits haben infolge eines Preisausschreibens des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses Liebermann und Burg<sup>6)</sup>, sowie Salzmann und Wichelhaus<sup>7)</sup> den Nachweis geliefert, dass die Kohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers bei der Destillation durch rothglühende Röhren in aromatische Substanzen übergehen. Da nun Chrysen und Picen in den Rückständen der Destillation sich vorfanden, so lag die Annahme nahe, dass diese Körper nicht in dem ursprünglichen Theeröl vorhanden, sondern erst während der Destillation durch Ueberhitzung der Retortenwände entstanden waren.

Diese Ansicht scheint in der That die herrschende zu sein, wenigstens ist es nach Lunge<sup>8)</sup> »zweifelhaft, ob man aus jüngeren Fossilien, also Torf, eigentlichen Braunkohlen etc. überhaupt durch directe Destillation wirkliches Benzol erhalten kann.«

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 165, 1.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 103, 283; Chem. Centralblatt 1856, 455.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 595.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XII, 1889.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XIII, 1834.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XI, 723.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XI, 802; 1431.

<sup>8)</sup> Lunge, die Industrie der Steinkohlendestillation, Braunschweig 1882, S. 9.

War es nun einerseits von Interesse, die Frage zu entscheiden, ob auch die niedriger siedenden Braunkohlentheeröle aromatische Substanzen enthielten, so schienen Ueberlegungen anderer Art die landläufige Annahme auszuschliessen, dass der Braunkohlentheer nur aus Kohlenwasserstoffen der Fettreihe bestände. Einen wesentlichen Bestandtheil der Braunkohlenlager bilden die fossilen Pflanzenharze, welche bei dem Schweißprocess eine um so wichtigere Rolle spielen dürften, als gerade harzreiche Kohlen mit Vorliebe destillirt werden.

Die chemische Natur der Destillationsproducte von Pflanzenharzen ist aber wenigstens für das gewöhnliche Fichtenharz durch die neueren Arbeiten von Tilden<sup>1)</sup>, Kelbe<sup>2)</sup>, Renard<sup>3)</sup> und Morris<sup>4)</sup> ziemlich gut erkannt. Die »Harzessenz« enthält neben gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe zahlreiche Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Bindung der Kohlenstoffatome: in geringer Menge aromatische Substanzen und Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ , angeblich identisch mit den Naphtenen des russischen Erdöls, als Hauptbestandtheile Terpene und eine Klasse von Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n-2}$ , welche in ihrem chemischen Verhalten den Terpenen ähnlich von Renard als Tetrahydrobenzolderivate angesprochen worden sind. Sollten nicht die fossilen Harze der Braunkohlen ähnliche Producte bei der trockenen Destillation liefern? Die verhältnissmässig niedrige Temperatur, bei welcher die Destillation der Braunkohlen verläuft, schien diese Möglichkeit nicht auszuschliessen. Ist doch sogar im Steinkohlentheer die Anwesenheit von Terpenen von O. Jacobsen<sup>5)</sup> behauptet worden.

Eine chemische Untersuchung des Braunkohlentheers musste mit den niedrigst siedenden Bestandtheilen beginnen. Ich bin daher dem Director der Paraffinfabriken der A. Riebeck'schen Montanwerke Herrn Dr. Krey in Webau für das liebenswürdige Entgegenkommen zu grossem Dank verpflichtet, mit welchem er mir nicht nur die im Handel vorkommenden Theerdestillate sondern auch die niedrigst siedenden Bestandtheile des Braunkohlentheers (dieselben entweichen bei der zur Zeit üblichen Art der Condensation zum grössten Theil gasförmig) zur Verfügung stellte. Die Theeröle wurden vor der weiteren Verarbeitung theils in der Fabrik, theils im Laboratorium durch Schütteln mit verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien von ihrem Gehalt an basischen und phenolhaltigen Bestandtheilen befreit.

1) Diese Berichte XIII, 1604.

2) Ann. Chem. Pharm. 210, 1.

3) Ann. Chem. Phys. [6] 1, 223.

4) Journ. Chem. Soc. 41, 167; vergl. auch Maquenne, Compt. rend. 144, 677; 918.

5) Ann. Chem. Pharm. 184, 200.

demnächst fractionirt mit Wasserdampf destillirt, abgehoben, mit festem Kali getrocknet und aus kupfernen Blasen einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen. Zur Anwendung gelangten anfangs Linnemann'sche, später mit besserem Erfolg Norton-Ottensche Dephlegmatoren. Die Geschwindigkeit der Destillation wurde so geregelt, dass in der Sekunde 2 Tropfen übergingen. Aufgefangen wurden in der Regel Fractionen, welche innerhalb 10 Graden sotten.

Da wie im Folgenden gezeigt werden wird, der Braunkohlentheer aus einer ganzen Reihe von verschiedenen Kohlenwasserstoffklassen besteht, so ist ein Herausfractioniren von irgend welchen chemischen Individuen auch durch noch so oft wiederholte fractionirte Destillation ausgeschlossen. Erwähnt sei ferner, dass die über 200° siedenden Theeröle nicht durch Destillation unter gewöhnlichem Druck getrennt werden können, da schon bei etwa 180° eine mit steigendem Siedepunkt lebhafter werdende Zersetzung eintritt.

Zur Ermittlung der chemischen Natur der Kohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers sind verschiedene Methoden angewandt worden, welche zunächst kurz besprochen werden mögen.

#### I. Methode der fractionirten Oxydation.

Es ist bekannt, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe von Oxydationsmitteln leicht angegriffen werden. Ich beabsichtigte nun anfangs die Kohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers unter Anwendung der Methode von G. Wagner<sup>1)</sup> durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in der Kälte zu trennen. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe musste in Form der Glycole erhalten werden, während die gesättigten Körper unangegriffen aus dem Reductionsproduct isolirt werden konnten. Um einen derartigen Versuch ausführen zu können, musste der Gehalt an ungesättigten Verbindungen ermittelt werden. Da ein Versuch, diesen durch Titration einer Eisessiglösung des Theeröls mit Brom festzustellen, aus unten zu erwähnenden Gründen mislang, so ging ich zunächst über zu einem Versuch der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in saurer Lösung. Die dabei erhaltenen sehr eigenthümlichen Resultate gaben der Untersuchung eine ganz andere Richtung, so dass die Durchführung des oben erwähnten Versuchs nach Wagner's Methode bisher unterblieben ist.

Versetzt man eine beliebige Fraction von Braunkohlentheeröl bei Gegenwart von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat, so verschwindet beim Durchschütteln die Farbe des Permanganats alsbald. Setzt man mehr Permanganat zu, so tritt ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1230, 3343, 3347, 3356; XXIII, 2307.

Moment ein, wo in der Kälte nur noch eine sehr träge Einwirkung statt hat. Unterbricht man nunmehr die Operation, und destillirt mit Wasserdampf, so gehen stark aromatisch riechende farblose Oele über, während im Rückstand eine harzige Masse verbleibt. Nachdem durch Probiren die Menge der anzuwendenden Permanganatlösung ermittelt war, wurde zur Darstellung einer grösseren Menge dieser Oele folgendermaassen verfahren.

450 ccm einer von 148—150° siedenden Theerfraction wurden geschüttelt mit einer Lösung von 58 g Kaliumpermanganat.

750 ccm einer von 150—155° siedenden Theerfraction wurden geschüttelt mit einer Lösung von 60 g Kaliumpermanganat.

750 ccm einer von 156—162° siedenden Theerfraction wurden geschüttelt mit einer Lösung von 49 g Kaliumpermanganat.

Der Zusatz der Permanganatlösung erfolgte in kleineren Portionen und wenn nöthig unter Kühlung mit kaltem Wasser. Die mit Wasserdampf destillirten und zur Entfernung von mit übergegangenen Fettsäuren mit Natronlauge gewaschenen Oele wurden mit Kali getrocknet und mit Linnemann'schem Dephlegmatoraufsatz in der Art fractionirt, dass der bei Fractionirung der niedriger siedenden Fraction verbliebene Rückstand mit der nächst höheren Fraction vereinigt wurde. Ich führe die Gewichte der so erhaltenen Fractionen hier auf, weil sie zeigen wie stark der Siedepunkt durch die Entfernung eines Theiles der ungesättigten Verbindungen gesunken ist.

Es sotten von

130—135° . . . . .	68.5 g
135—140° . . . . .	172 »
140—145° . . . . .	153 »
145—150° . . . . .	328 »
150—155° . . . . .	270 »
155—160° . . . . .	126 «
160—165° . . . . .	90 »

Die gleiche Erscheinung zeigte sich übrigens auch bei der analogen Behandlung von Theerölen, welche bei der ersten Destillation von etwa 100 bis 130° gesotten hatten. Nach der Behandlung mit Kaliumpermanganat wurden beträchtliche Mengen von Oelen erhalten, die von 80—90° bezw. von 90—100° sotten.

Die auf diese Weise erhaltenen Oele haben, wie schon erwähnt, den eigenthümlich unangenehmen Geruch der rohen Braunkohlentheerkohlenwasserstoffe vollständig verloren. Von diesen unterscheiden sie sich ferner durch ihr Verhalten gegen rauchende Salpetersäure.

Lässt man die niedrig siedenden Destillate der rohen Theeröle auf rauchende Salpetersäure einwirken, so findet eine Reaction von explosionsartiger Heftigkeit statt. Dagegen kann man die mit Ueber-

mangansäure behandelten Theeröle ohne jede Gefahr auch im Grossen nitriren, wenn man nur diejenigen Vorsichtsmassregeln anwendet, die beim Nitriren von reinem Benzol z. B. üblich sind. Während des Nitirungsprocesses wird der grösste Theil der Theeröle von der Salpetersäure aufgelöst, ein kleiner Theil bleibt ungelöst. Es entweichen Gase, ein Zeichen, dass Oxydationsprocesse stattfinden. Hebt man nach Beendigung des Nitirungsprocesses das ungelöste Oel ab und giesst die nitrirte Lauge in Wasser, so scheidet sich ein schweres Oel ab; dieses Oel ist zum Theil in Natronlauge mit intensiv braunrother Farbe löslich; aber ein beträchtlicher Theil bleibt ungelöst und diese in Natronlauge unlöslichen Oele sind nichts Anderes als Nitroderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Ich werde weiter unten die Versuche mittheilen, welche angestellt worden sind, um den analytischen Nachweis der einzelnen aromatischen Kohlenwasserstoffe zu führen. Hier seien zunächst noch einige weitere Methoden erwähnt, welche zum Theil in noch bequemerer Weise zum gleichen Ziele geführt haben.

## II. Methode der fractionirten Bromirung.

Behandelt man ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten Körpern mit Brom, so verbindet sich das Brom zuerst mit den ungesättigten Körpern, bei fortgesetzter Einwirkung werden Substitutionsprocesse eintreten. Unterbricht man aber die Operation im richtigen Moment, so wird man die gesättigten Verbindungen von den Bromadditionsproducten der ungesättigten trennen können.

Als in dieser Absicht die Lösung von Braunkohlentheeröl in Eisessig mit Brom versetzt wurde, färbten schon die ersten Tropfen die Flüssigkeit intensiv violett, während gleichzeitig Bromwasserstoffsäure sich entwickelte. Da unter diesen Umständen von der Beobachtung eines Farbumschlags nicht die Rede sein konnte, wurde in der Folge in absolut ätherischer Lösung und unter starker Kühlung bromirt. In diesem Fall trat erst nach längerer Zeit Bromwasserstoffabspaltung ein und konnte das Ende der Reaction wenigstens annähernd genau bestimmt werden. Lässt man nunmehr den Aether verdunsten und destillirt mit Wasserdampf, so geht erst ein leichtes, dann ein schweres Oel über.

Die so erhaltenen schweren Oele sind die Bromadditionsproducte der ungesättigten Kohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers; dieselben sind im Vacuum unzersetzt destillirbar, spalten dagegen bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Bromwasserstoffsäure ab. Ihre nähere Untersuchung, welche Hr. stud. Gärtner auf meine Veranlassung auszuführen im Begriffe ist, wird die Frage nach der Natur

der ungesättigten Verbindungen des Braunkohlentheers zur Entscheidung bringen.

Die leichten Oele sind wesentlich Gemische von aromatischen und gesättigten Fettkohlenwasserstoffen.

Erwähnt sei noch, dass beim Einleiten von Chlor in Braunkohlentheeröl ganz analoge Erscheinungen beobachtet wurden<sup>1)</sup>.

### III. Einwirkung von Schwefelsäure von verschiedener Concentration.

Schüttelt man Braunkohlentheeröle mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Schwefelsäure intensiv braun, erwärmt sich stark und spaltet in beträchtlicher Menge schweflige Säure ab. Dagegen entzieht Schwefelsäure von geringerer Concentration den Theerölen ebenfalls unter Braunfärbung gewisse Bestandtheile, ohne schweflige Säure zu entwickeln. Man verfährt zweckmässig in folgender Weise.

5 Theile Theeröl werden mit 1 Theil eines Gemisches von 1 Theil Wasser und 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure anhaltend geschüttelt; dann lässt man absitzen, hebt die braungefärbte Säureschicht ab und schüttelt das Theeröl mit 1½ Theilen eines Gemisches von 1 Theil Wasser mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure. Man hebt wieder ab und destillirt das Theeröl mit Wasserdampf, trocknet mit Kali und fraktionirt mit Dephlegmator. Man erhält so Oele, welche wie die mit Kaliumpermanganat behandelten Theeröle niedriger wie das angewandte Oel sieden. Ich werde die so gewonnenen Producte im Folgenden als »mit verdünnter Schwefelsäure behandelte Theeröle« bezeichnen. Ihr Geruch ist ebenfalls ein stark aromatischer. Wie die Entfärbung von Brom in ätherischer Lösung zeigt, enthalten diese wie die mit Permanganat gereinigten Theeröle noch beträchtliche Mengen von ungesättigten Körpern. Doch entzieht die Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure grössere Mengen dieser Substanzen, wie diejenige mit Kaliumpermanganat.

Die mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Theeröle zeigen beim Nitriren genau das gleiche Verhalten wie die mit Permanganat behandelten Oele, worauf unten zurückzukommen sein wird.

Schüttelt man die mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Oele mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt, wenn nicht gekühlt wird, alsbald der Geruch nach schwefliger Säure auf. Kühlt man aber durch eine gute Kältemischung und setzt man nun in kleinen Mengen

<sup>1)</sup> Trocknes Salzsäuregas wurde von einer bei 110—120° siedenden Theerfraction in der Kälte lebhaft absorbirt. Doch scheint eine Addition von Salzsäure unter diesen Umständen nicht stattzufinden, denn die Destillation mit Wasserdampf lieferte das Ausgangsmaterial quantitativ zurück.

concentrirte Schwefelsäure zu, so gelingt es, die Schwefligsäure-  
 absplaltung zu vermeiden. Hebt man nunmehr ab und destillirt das  
 nicht gelöste Oel mit Wasserdampf, so gehen zuerst leicht flüchtige  
 Oele über, welche im Wesentlichen aus einem Gemisch von aro-  
 matischen und Paraffinkohlenwasserstoffen bestehen. In dem Rück-  
 stand der Dampfdestillation wurden die Polymerisationsproducte der  
 ungesättigten Kohlenwasserstoffe erwartet. Es hat sich aber heraus-  
 gestellt, dass diese Oele, namentlich wenn man gewisse Fractionen  
 der Theeröle angewandt hatte, bei der trocknen Destillation grosse  
 Mengen von schwefeliger Säure entwickeln.

Das Studium der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Braun-  
 kohlentheeröle beansprucht daher ein grösseres Interesse. Es wird  
 sich nicht nur darum handeln, die sehr überraschende und zunächst  
 ganz unerklärliche Reaction näher zu studiren, welche soeben erwähnt  
 wurde, sondern es ist auch festzustellen, welche Substanzen bei der  
 Behandlung mit verdünnter bezw. concentrirter Schwefelsäure in die  
 schwefelsaure Lösung gehen. Von besonderem Interesse wird es  
 sein, diese Lösungen auf einen etwaigen Thiophengehalt zu unter-  
 suchen. Der Braunkohlentheer enthält bekanntlich nicht unbedeutende  
 Mengen von Schwefelverbindungen, und nachdem Benzol nachgewiesen  
 ist, erscheint es als nicht unwahrscheinlich, dass die Schwefelverbin-  
 dungen der Thiophenreihe angehören. Ein Nachweis des Thiophens  
 mit Hilfe der Isatinprobe oder des Thiotolens nach Laubenheimer  
 ist aber im Braunkohlentheer unmöglich, weil derselbe mit Schwefel-  
 säure so intensiv braunrothe Färbungen giebt, dass dadurch alle an-  
 deren Farbenreactionen verdeckt werden.

Versuche in den hier angedeuteten Richtungen habe ich in Ge-  
 meinschaft mit Herrn Gärtner angestellt und wir hoffen darüber in  
 Bälde berichten zu können.

#### Analytischer Nachweis der Benzolkohlenwasserstoffe.

In durch Eiswasser gekühlte rauchende Salpetersäure (4 Theile)  
 wurde 1 Theil einer bei 80—93° siedenden Fraction des mit ver-  
 dünnter Schwefelsäure behandelten Theeröls unter stetem Umschütteln  
 in kleinen Portionen langsam eingetragen. Nach Beendigung der wie  
 schon oben erwähnt von einer Gasentwicklung begleiteten Nitrirung  
 wurde die salpetersaure Lösung von dem nicht angegriffenen Paraffin  
 abgehoben und in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene schwere Oel  
 wurde abgehoben und mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene  
 Nitrobenzol wurde zur Entfernung anhaftender Säuren mit Ammoniak  
 digerirt, sodann ein Theil in rauchender Salpetersäure gelöst, behufs  
 Ueberführung in Dinitrobenzol mit concentrirter Schwefelsäure ver-  
 setzt, zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen.

Das ausgeschiedene Dinitrobenzol schmolz, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 89—90°.

0.2748 g gaben 39.2 ccm Stickstoff bei 12° und 753 mm.

Berechnet für $C_6H_4(NO_2)_2$	Gefunden
16.71	16.78 pCt.

Bei einem quantitativen Versuch wurde der Gehalt des angewandten Theeröls an Benzol zu etwa 34 pCt. ermittelt, doch dürfte diese Zahl in Folge der durch Verdunstung während des Nitrirens eingetretenen Verluste erheblich zu niedrig sein (vergl. unten).

Die wässrige Lösung, aus welcher das Nitrobenzol ausgefällt war, wurde zur Trockne gedampft. Es hinterblieb ein Gemenge von grösstentheils festen Säuren. Dieselben sind noch nicht weiter untersucht, doch ist festgestellt, dass einen Hauptbestandtheil die Oxalsäure bildet.

Der hohe Gehalt an Benzol machte es wahrscheinlich, dass man diesen Kohlenwasserstoff auch durch Ausfrieren aus dem Theeröl würde isoliren können; unter Anwendung gewöhnlicher Kältemischungen gelingt dies nicht; kühlt man aber mit einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether, so scheiden sich reichliche Mengen von farblosen Krystallen aus, welche wohl zweifellos aus Benzol bestehen.

Zum Nachweis des Toluols wurden 50 g einer bei 100—110° siedenden Fraction des mit Kaliumpermanganat behandelten Theeröls langsam in 200 g Salpetersäure unter guter Kühlung eingetragen. Sodann wurden langsam 200 g concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. Dabei trat heftiges Aufkochen, begleitet von einer lebhaften Entwicklung rother Dämpfe ein, bei welcher Gelegenheit das ungelöste Paraffin sich ebenfalls vollständig verflüchtigte. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, das abgeschiedene schwere Oel mit Alkali gewaschen (wobei anhaftende Säuren mit braunrother Farbe in Lösung gingen) und nunmehr mit Eis gekühlt. Dabei erstarrte das Oel zum Theil; es wurde abgesaugt und so 22.5 g eines festen Nitroproducts erhalten, das aus Alkohol umkrystallisirt Schmelzpunkt (70—71°) und Zusammensetzung des gewöhnlichen Dinitrotoluols zeigte.

0.2218 g gaben 28.8 ccm Stickstoff bei 6° und 749 mm.

Ber. für $C_7H_6(NO_2)_2$	Gefunden
15.43	15.59 pCt.

Das Gewicht des abgesaugten Oels betrug ebenfalls 22.5 pCt., dasselbe erstarrte bei längerem Stehen fast vollständig und kann somit auch als Dinitrotoluol in Rechnung gestellt werden. Es berechnet sich aus diesen Daten der Toluolgehalt des angewandten Theeröls zu 45 pCt.

Es würde zu weit führen, die einzelnen Versuche hier anzuführen, welche zum Nachweis der weiteren Homologen Benzolkohlenwasser-

stoffe geführt haben. Es genügt darauf hinzuweisen, dass das *m*-Xylol in Form seines bei 179—180° schmelzenden Trinitroderivats, das Mesitylen als Trinitromesitylen vom Schmp. 233—234° nachgewiesen werden konnte. Die Analyse des Trinitro-*m*-xylols ergab:

0.1761 g gaben 0.2554 g Kohlensäure und 0.0515 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_7(NO_2)_3$	Gefunden
C	39.88	39.55 pCt.
H	2.91	3.25 »

Der Gehalt einer bei 135—140° siedenden Fraction des mit Kaliumpermanganat behandelten Theeröls an aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde zu etwa 30 pCt. ermittelt.

Der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen nimmt also mit steigendem Siedepunkt ab.

Erwähnt sei noch, dass bei der Destillation von mit Salpeterschwefelsäure behandelten Theerölen mit Wasserdämpfen zuweilen das Auftreten geringer Mengen von ketonartig riechenden, leicht flüchtigen Verbindungen beobachtet wurde, deren Natur bisher nicht aufgeklärt ist.

Es wäre vermuthlich ein Leichtes, im Braunkohlentheer noch weitere Benzolkohlenwasserstoffe, die isomeren Xylole, Cumole, Cymole etc. nachzuweisen. Im Augenblick haben interessantere Fragen meine Aufmerksamkeit erregt, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde. Hier sei zunächst noch ein Wort über die Paraffinkohlenwasserstoffe gestattet.

#### Analytischer Nachweis der Paraffinkohlenwasserstoffe.

Es ist im Vorstehenden wiederholt darauf aufmerksam gemacht worden, dass beim Nitriren von Braunkohlentheerölen gewisse Bestandtheile ungelöst bleiben. Da es nicht ausgeschlossen war, dass diese Oele neben Paraffinen auch noch Naphtene enthielten, welche nach den Untersuchungen von Markownikoff und Oglobin<sup>1)</sup> eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen rauchende Salpetersäure bezw. Salpeterschwefelsäure zeigen, so sind diese Oele wiederholt analysirt worden. Dabei sind stets Zahlen erhalten worden, welche einen Naphtengehalt vollkommen ausschliessen. Als Beleg seien nur die folgenden bei der Analyse eines von 146—151° siedenden Nonans erhaltenen Zahlen aufgeführt.

0.1390 g gaben 0.4285 g Kohlensäure und 0.2002 g Wasser.

0.1249 g gaben 0.3842 g Kohlensäure und 0.1769 g Wasser.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_9H_{18}C_9H_{20}$		I.	II.
C	85.68	84.34	84.07	83.89 pCt.
H	14.32	15.66	16.04	15.77 »

<sup>1)</sup> Ann. chim. Phys. [6] 2, 372.

Was den procentischem Gehalt der Theeröle an Paraffinkohlenwasserstoffen betrifft, so habe ich denselben unter Anwendung von mit Kaliumpermanganat behandelten Oelen ermittelt

in einer bei	90—100 <sup>0</sup>	siedenden Fraction zu	14 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	pCt.
» » »	135—140 <sup>0</sup>	» » »	17 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	»
» » »	140—145 <sup>0</sup>	» » »	18	»
» » »	145—150 <sup>0</sup>	» » »	19 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	»
» » »	150—155 <sup>0</sup>	» » »	20 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	»
» » »	155—160 <sup>0</sup>	» » »	21 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	»

Die Menge der gesättigten Fettkohlenwasserstoffe nimmt also mit steigendem Siedepunkt zu<sup>1)</sup>.

#### Versuche zum Nachweis von Terpenen im Braunkohlentheer.

Die unter Anwendung der Wallach'schen Methoden angestellten Versuche zum Nachweis von Terpenen haben trotz aller Sorgfalt stets zu negativen Resultaten geführt. Indem ich die wichtigsten der angestellten Versuche hier aufführe, bemerke ich, dass ich die Versuche nicht als unbedingt beweisend für die gänzliche Abwesenheit von Terpenen ansehen kann. Aber soviel geht doch aus meinen Beobachtungen hervor, dass irgendwie nennenswerthe Mengen von Terpenen, wie sie z. B. in der Harzessenz vorkommen, dem Braunkohlentheer fehlen.

Zum Nachweis von Pinen bezw. Dipenten wurden um 160 bezw. 175<sup>0</sup> siedende Fractionen der rohen Braunkohlentheeröle in Eisessiglösung mit Amylnitrit und dann tropfenweise mit roher Salzsäure versetzt. Trotz sorgsamer Kühlung und mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen wurden in keinem Fall Niederschläge der zu erwartenden Nitrosylchlorid-Additionsproducte erhalten.

Zum Nachweis von Pinen wurde in eine um 160<sup>0</sup> siedende Theerfraction in Eisessiglösung Salzsäuregas eingeleitet. Die in der Kälte gesättigte Lösung wurde einige Tage sich selbst überlassen, sodann im Vacuum der Eisessig und die unveränderten Kohlenwasserstoffe abdestillirt. Das Paraffinbad wurde nunmehr längere Zeit auf eine Temperatur von 140—150<sup>0</sup> erhitzt, ohne dass auch nur eine Spur des erwarteten Dipentendichlorhydrats (Siedepunkt 118—120<sup>0</sup> bei 10 mm) überdestillirt wäre. Im Rückstand befand sich eine braune harzige Materie, welche nicht weiter untersucht wurde.

<sup>1)</sup> Die Untersuchung von zwei höher siedenden Theerölen bestätigte diese Regel. Ein um 200<sup>0</sup> siedendes Oel enthielt 24<sup>1</sup>/<sub>2</sub> pCt., ein um 300<sup>0</sup> siedendes Oel 33<sup>1</sup>/<sub>3</sub> pCt. Paraffinkohlenwasserstoffe. Diese Oele lassen sich nitriren, ohne dass eine vorherige Behandlung mit Permanganat erforderlich ist.

Zum Nachweis von Dipenten (bezw. Limonen) wurden 50 g einer bei 165—175° siedenden Theerfraction in 100 g Eisessig gelöst und unter starker Kühlung tropfenweise mit 9 ccm Brom versetzt. Es entwich dabei Bromwasserstoffsäure und die Flüssigkeit färbte sich dunkel. Dieselbe wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei erst unveränderte Kohlenwasserstoffe, dann ein schweres Oel überging. Es hinterblieb nur eine kleine Menge eines theerigen Rückstands. Dipententetrbromid war somit nicht entstanden.

Die gleiche Fraction wurde mit einer Natriumnitritlösung versetzt, sodann tropfenweise Eisessig zugesetzt. Beim Umschütteln nahm die Flüssigkeit zwar eine grüne Färbung an, ein Zeichen dass  $N_2O_3$  addirt wurde, aber eine Abscheidung von festem Phellandren bezw. Terpinennitrit trat auch bei längerem Stehen nicht ein. Das gleiche Resultat wurde erhalten, als ein mit verdünnter Schwefelsäure behandeltes Theeröl mit salpetriger Säure behandelt wurde.

Während somit alle diese Versuche gegen die Anwesenheit von Terpenen sprechen, muss es als auffallend bezeichnet werden, dass die von 160—180° siedenden Theerfractionen bei der Behandlung mit »verdünnter« Schwefelsäure viel stärker zu verharzen schienen als andere Fractionen des gleichen Theeres.

#### Versuche zum Nachweis von Inden und Cumaron.

Gelegentlich ihrer für die Chemie des Steinkohlentheers so werthvollen Arbeiten haben in den letzten Jahren G. Kraemer und A. Spilker aus dem Steinkohlentheer zwei Körper isolirt, welche beide bisher vollkommen übersehenen Typen angehörig das lebhafteste Interesse der Chemiker erweckt haben: das Inden<sup>1)</sup> und das Cumaron<sup>2)</sup>. Um die Anwesenheit dieser Verbindungen im Braunkohlentheer festzustellen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Nachdem durch Titration einer ätherischen Lösung mit Brom der mögliche Indengehalt zu 43 pCt. ermittelt war, wurden 20 g einer bei 176—185° siedenden (rohen) Theerfraction mit 13.5 g Pikrinsäure versetzt und durch Erwärmen die Pikrinsäure in Lösung gebracht. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden abgepresst und mit Wasserdampf destillirt. Dabei gingen Spuren eines festen Körpers über, der sich als Naphtalin erwies; Inden ist somit im Braunkohlentheer nicht enthalten [auch ein Versuch das Inden als Indenoxymbromid nachzuweisen ergab ein negatives Resultat.]

Zum Nachweis von Cumaron wurden 50 g einer bei 165—175° siedenden rohen Theerfraction unter guter Kühlung langsam mit 11 ccm Brom versetzt; dabei spaltete sich zum Schluss ziemlich viel Brom-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3276.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 78; vergl. D. R.-P. 53792.

wasserstoffsäure ab. Die Flüssigkeit nahm eine violettbraune Farbe an, ohne Krystalle von Cumarondibromid auszuscheiden. Da aber solche doch in Lösung sein konnten, so wurde die Flüssigkeit mit einer Lösung von 10 g Natrium in Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Nachdem sodann mit Wasserdampf erst ein leichtes, dann ein schweres Oel überdestillirt war, blieben im Rückstand statt des erwarteten gut krystallisirenden Monobromcumarons nur geringe Mengen einer harzigen Materie. Ein Versuch, Cumaron mittels Pikrinsäure zu isoliren gab ebenfalls ein negatives Resultat. Cumaron ist somit im Braunkohlentheer nicht enthalten <sup>1)</sup>.

#### Nachweis des Naphtalins.

Bei einem soeben mitgetheilten Versuch zur Isolirung von Inden war die Beobachtung gemacht worden, dass der Braunkohlentheer Naphtalin enthält. Diese Beobachtung war insofern sehr auffallend, als man annehmen durfte, dass bei einem nur einigermaassen beträchtlichen Naphtalingehalt dieser Kohlenwasserstoff sich entweder durch seinen Geruch bemerklich machen oder mit dem festen Paraffin aus dem Theer auskrystallisiren würde; beides ist aber nicht der Fall.

Zur Isolirung einer grösseren Menge Naphtalin diente ein nicht weiter fractionirtes Theeröl, das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und über Kali getrocknet war. Es sott etwa von 180 bis 240°. Zur Abscheidung von Naphtalinpikrat wurde in 12 Theilen dieser Fraction 1 Theil Pikrinsäure in der Wärme gelöst; nach dem Erkalten wurde abgesaugt und das Filtrat wieder mit 1 Theil Pikrinsäure in gleicher Weise verarbeitet. Die erhaltenen Pikrate wurden von anhaftendem Oel durch sorgfältiges Abpressen auf Thon befreit und aus schwach alkalischer Lösung mit Wasserdampf destillirt. Dabei lieferte das erste Pikrat lediglich ein festes Destillat, während das zweite Pikrat daneben noch ölige Producte ergab. Diese wurden durch Absaugen entfernt, die festen Producte nochmals auf Thon abgepresst. Der Siedepunkt des so erhaltenen Naphtalins lag bei 219 bis 221°, der Schmelzpunkt bei 78°. Zur Entfernung einer in geringer Menge anhaftenden Schwefelverbindung (welche den Siedepunkt etwas erhöht haben dürfte) wurde das Rohnaphtalin in Benzollösung so lange mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, bis die Schwefelsäure nicht mehr roth gefärbt wurde. Das so gereinigte Naphtalin schmolz bei 78—79° und sott bei 218—219°.

0.2446 g gaben 0.8382 g Kohlensäure und 0.1520 g Wasser.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Gefunden
C	93.75	93.46 pCt.
H	6.25	6.90 »

<sup>1)</sup> Vergl. Scheithauer, Chem. Ztg. 1889, 793.

Die Menge des in der angewandten Fraction enthaltenen Naphthalins dürfte mindestens 4—5 pCt. betragen.

Die im Vorstehenden angewandte Fritzsche'sche Methode zum Nachweis hochmolecularer aromatischer Kohlenwasserstoffe ist schon vor längeren Jahren von Burg <sup>1)</sup> auf Braunkohlentheeröle angewandt worden. Derselbe gab aber seine diesbezüglichen Versuche »vorläufig auf, weil sich das Eindringen in die Natur des Braunkohlentheers auf diesem Wege als zu schwer erwies«.

Ich gedenke in einer späteren Abhandlung den Nachweis zu liefern, dass gerade auf diesem Wege wichtige Aufschlüsse über die Natur der höher siedenden Kohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers erhalten werden können.

**248. Helen Abbott Michaël und John Jeanprêtre:  
Zur Kenntniss der Mandelsäure und ihres Nitrils.**

(Eingegangen am 5. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

• Nachdem V. Meyer <sup>2)</sup> gezeigt hat, dass Phenylacetonitril ein Natriumderivat lieferte, welches zur Darstellung von homologen Nitrilen benutzt werden kann, war es wahrscheinlich, dass Phenyläthoxyacetonitril gegen Natrium in ähnlicher Weise sich verhalten würde. Die Ausbildung einer solchen Methode wäre insofern von Interesse, da man durch Einwirkung von Alkyljodiden und Erhitzen der alkylirten Verbindungen mit Salzsäure zur Synthese von der Atropasäure und Homologen derselben gelangen könnte.

Leider sind wir bei der Darstellung von Phenyläthoxyacetonitril auf unerwartete Schwierigkeiten gestossen, und es ist uns bis jetzt nicht gelungen, dessen habhaft zu werden, aber die dahin zielenden Versuche haben einige interessante Thatsachen kennen gelehrt, die wir hier mittheilen möchten, sowie auch einige Versuche über das Amid und den Aethyläther der Mandelsäure. In Betreff der letztgenannten Verbindungen existiren Angaben in der Literatur, wonach beide Verbindungen in zweifachen Formen existiren sollen und es schien von Wichtigkeit, diesen Gegenstand näher zu untersuchen.

Wir haben zuerst das Natriumderivat des Mandelsäurenitrils darzustellen versucht, um darauf durch Einwirkung von Aethyljodid das gesuchte Phenyläthoxyacetonitril darzustellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1207.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 250, 123.