

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N_3O \cdot HCl \cdot 5 H_2O$.

Procente: H_2O 27.78, N 12.82.

Gef. » » 27.58, » 12.84.

Das wasserfreie Salz lieferte:

Analyse: Ber. Procente: C 55.58, H 5.06, N 17.68, Cl 14.94.

Gef. » » 55.30, » 5.10, » 17.91, » 15.24.

Das Salz ist leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Das Platindoppelsalz, $C_{11}H_{11}N_3O \cdot H_2PtCl_6 + 2 H_2O$, kristallisirt langsam in grossen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei 100° ein H_2O , das zweite bei $130-140^\circ$ verlieren.

Das lufttrockene Salz gab 30.03 pCt. Pt, berechnet für $C_{11}H_{11}N_3O \cdot H_2PtCl_6 + 2 H_2O = 30.03$ pCt., nach dem Trocknen bei 100° lieferte es 30.84 pCt., berechnet für $C_{11}H_{11}N_3O \cdot H_2PtCl_6 + H_2O : Pt = 30.89$. Das so getrocknete Salz verlor bei 140° noch 2.78 pCt., berechnet für $H_2O = 2.86$ pCt. und lieferte nun 31.80 pCt., entsprechend der für das wasserfreie Salz berechneten Menge

Wie man sieht, kommt die zweisäurige Natur auch des Pyrimidins im Platindoppelsalz zur Geltung.

105. Fr. Heusler: Beiträge zur Chemie des Braunkohlentheers.

(II. Abhandlung.)

[Mittheilung aus den chem. Instituten der Universitäten Göttingen und Bonn.]
(Eingegangen am 5. März; mitgetheilt in d. Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Nachdem ich in einer früheren Abhandlung¹⁾ gezeigt hatte, dass die niedrig siedenden indifferenten Braunkohlentheeröle entgegen der bisher herrschenden Ansicht neben verhältnissmässig geringen Mengen von Paraffinen recht erhebliche Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen²⁾ enthalten, habe ich es als meine nächste Aufgabe betrachtet, die Natur derjenigen Körperklassen vollkommen klar zu stellen, welche neben den Paraffinen und Benzolkohlenwasserstoffen in den unter 180° siedenden Braunkohlentheerölen vorkommen. Dieses Ziel ist im Wesentlichen erreicht worden und ich möchte der Mit-

¹⁾ Diese Berichte 25, 1665.

²⁾ Meine diesbezüglichen Angaben sind in der Zwischenzeit bestätigt worden durch die Herren Rosenthal, Krey und Höland (vergl. den Jahresbericht des Technikervereins der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie für 1892, abgedruckt in Zeitschr. für angew. Chem. 1893, Heft 3). So erfreulich es mir gewesen ist, dass diese Herren meine Versuche bestätigen konnten, so sehe ich mich doch veranlasst zu bemerken, dass, obschon meine Versuche fast ein Jahr früher als der genannte Jahresbericht veröffentlicht wurden, in dem letzteren erst die Versuche der Herren Rosenthal und Krey und dann die meinigen besprochen werden.

theilung der experimentellen Einzelheiten eine kurze Uebersicht der Resultate meiner bisherigen und der Ziele meiner künftigen Forschungen auf dem Gebiete der Theerchemie vorausschicken.

Die unter 180° siedenden Antheile des Braunkohlentheers enthalten:

1. Paraffine, an Menge zunehmend mit steigendem Siedepunkt;
 2. Naphtene, in geringer Menge;
 3. aromatische Kohlenwasserstoffe, an Menge abnehmend mit steigendem Siedepunkt;
 4. Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe;
 5. Thiophene;
 6. Ketone
 7. Nitrile
- } in sehr geringer Menge.

Ausserdem sind vielleicht noch wasserstoffärmere ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden, deren Menge indess unter allen Umständen nur sehr gering sein kann.

Die Consequenzen dieser Resultate liegen zunächst auf dem Gebiet der Braunkohlentheerchemie. Einmal ist erst jetzt, nachdem die Zusammensetzung des Braunkohlentheervorlaufs festgestellt ist, ein aussichtsvolles Studium der höher siedenden Braunkohlentheeröle möglich. Ich beabsichtige ein solches nicht auszuführen, da eine derartige Untersuchung mit den mir zur Verfügung stehenden Mitteln kaum durchgeführt werden könnte. Bedeutungsvoller ist, dass man nunmehr der wichtigen technologischen Frage nach der Natur der bei der Schwefelsäurewäsche des Braunkohlentheers verlaufenden Vorgänge näher treten kann. Die folgende Abhandlung liefert einen ersten Beitrag zu dieser bisher so sehr vernachlässigten Frage. Schliesslich giebt die Erkenntniss, dass die Schwefelverbindungen des Braunkohlentheers der Thiophenreihe angehören, Veranlassung, eine Entschwefelung der Braunkohlentheeröle herbeizuführen. Dahin zielende Versuche werde ich bei einer späteren Gelegenheit besprechen.

Nachdem ich gefunden hatte, dass der Braunkohlentheer so grosse Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe enthält, vermuthete ich solche ebenfalls in den Destillationsproducten der bituminösen Schiefer zu finden. Ich habe daher schottische Schiefertheeröle schon vor einigen Jahren in den Kreis meiner Studien gezogen und konnte feststellen, dass diese Oele nur Spuren von Benzol und Toluol und kein Naphtalin enthielten. Da Braunkohlentheer und Schiefertheer bei ungefähr gleicher Temperatur erzeugt werden, so hätte man auch im Schiefertheer reichliche Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe finden müssen, wenn die herrschende Ansicht richtig wäre, welche den Gehalt eines Theeröls an aromatischen Kohlenwasserstoffen als eine Function der bei der Theerbildung herrschenden Temperatur anzusehen gewohnt ist. Ein Vergleich zwischen Schiefertheer und Braunkohlentheer ist also für die Theorie der Theerbildung von Wichtigkeit und ich werde

daher den Schiefertheer in gleicher Weise wie den Braunkohlentheer einem systematischen Studium unterziehen. Da die Braunkohlen wesentlich pflanzlichen, die bituminösen Schiefer wesentlich thierischen Ursprungs sind, so ist ein derartiger Vergleich auch in Berücksichtigung der Frage nach der Entstehung des Erdöls nicht ohne Interesse.

Experimenteller Theil ¹⁾.

Nachweis der Naphtene.

Wenn man Braunkohlentheeröle mit rauchender Salpetersäure behandelt, so bleiben, wie früher mitgetheilt wurde, die Paraffine ungelöst, welchen Naphtene nicht beigemischt sind. Die weitere Untersuchung hat nun gelehrt, dass Naphtene in den Rohölen in geringer Menge vorhanden sind. Diese Kohlenwasserstoffe werden demnach unter den beim Nitriren der Braunkohlentheeröle obwaltenden Versuchsbedingungen (Entwicklung von Stickoxyden) oxydirt. Es ist dies eine Beobachtung, welche nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Berkenheim auch in Markownikoff's Laboratorium gemacht worden ist.

Der Nachweis der Naphtene gelang bei Gelegenheit des Studiums der Schwefelsäurewäsche der Braunkohlentheeröle. Die sämtlichen von 10 zu 10 Graden abgenommenen Fractionen der von 70—180° siedenden Braunkohlentheeröle wurden zunächst mit »verdünnter« Schwefelsäure in der früher beschriebenen Weise behandelt. Die so erhaltenen Oele haben, wie die folgende Tabelle zeigt, ein geringeres specifisches Gewicht wie die Rohöle.

Spec. Gewicht der Rohöle			Spec. Gewicht der mit »verdünnter« Schwefelsäure behandelten Oele		
Fraction	D	T	Fraction	D	T
			—80	0.754	16.5
			80—90	0.771	17
—100	0.7825	18	90—100	0.781	17
100—110	0.789	17.5	100—110	0.7855	19.5
110—120	0.7955	17	110—120	0.789	19
120—130	0.796	17.5	120—130	0.788	20
130—140	0.799	17.5	130—140	0.790	19.5
140—150	0.802	17.5	140—150	0.7965	18.5
150—160	0.805	17	150—160	0.795	18.5
160—170	0.809	17.5	160—170	0.7985	22.5
170—180	0.8085	18	170—180	0.801	23

¹⁾ Die folgenden Versuche sind zum grösseren Teil unter meiner Leitung von Hrn. Fr. Gärtner im Jahre 1892 angestellt worden. Da diese Versuche durch neuere Beobachtungen von mir vervollständigt und abgerundet wurden, so muss ich bezüglich des Antheils, welcher Hrn. G. an der folgenden Untersuchung zukommt, auf dessen Inauguraldissertation, Göttingen 1894, verweisen. Für die wiederholte Zusendung von Braunkohlentheerölen bin ich Hrn. Dr. Krey zu Dank verpflichtet.

Bei der darauf folgenden Behandlung der Theeröle mit concentrirter Schwefelsäure bei sehr niederen Temperaturen wurden wieder die gleichen Erscheinungen wie früher beobachtet. Die concentrirte Schwefelsäure reagirt auf die Aethylenkohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers unter Bildung von Polymerisationsproducten und neutralen Schwefelsäureestern (vergl. die folgende Abhandlung), welche beide im Rückstand bleiben, wenn man die von der Schwefelsäure nicht gelöste Oelschicht mit Wasserdampf destillirt. Die bei dieser Gelegenheit mit den Wasserdämpfen übergehenden Oele wurden nach vorhergehender fractionirter Destillation mit Norton Otten'schem Dephlegmator behufs Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit concentrirter Schwefelsäure erst in der Kälte und demnächst in der Wärme, schliesslich unter Zusatz von rauchender Schwefelsäure, so lange behandelt, bis die nicht gelösten Oele mit Salpeterschwefelsäure keine Spur von aromatischen Nitroproducten ergaben. Auf diese Weise wurden aus den zwischen 100 und 180° siedenden Fractionen Oele erhalten, welche vollkommen frei von aromatischen Substanzen waren. Diese Kohlenwasserstoffe, welche uns in einer Menge von mehreren Litern zur Verfügung standen, wurden mit Dephlegmator destillirt und zeigten nun ein wesentlich höheres specifisches Gewicht, als die reinen Paraffine von gleichem Siedepunkt.

Fraction der mit rauchender Schwefel- säure beh. Oele			Paraffine			Naphtene		
	D	T		D	T		D	T
100—110	0.697	21°	C ₇ H ₁₆ , Sdp. 98°	0.68856	14.9°	C ₇ H ₁₄ , Sdp. 95—98°	0.742	20°
110—120	0.706	21°						
120—130	0.713	20°	C ₈ H ₁₈ , Sdp. 125.5°	0.7032	17°	C ₈ H ₁₆ , Sdp. 119° C ₉ H ₁₈ , Sdp. 135—136°	0.7582	17°
130—140	0.718	20.5°						
140—150	0.727	20.5°	C ₉ H ₂₀ , Sdp. 149.5°	0.7177	20°	C ₁₀ H ₂₀ , Sdp. 160—162°	0.783	15°
150—160	0.731	21°						
160—170	0.733	21°	C ₁₀ H ₂₂ , Sdp. 173°	0.7304	20°			
170—180	0.748	21°						

Die Vermuthung, dass diese Oele wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe enthalten, wird bestätigt durch die bei der Analyse von Fraction 160—170 erhaltenen Zahlen.

Analyse: Ber. für C₁₀H₂₂ Procente: H 15.53, C 84.47.
 » » C₁₀H₂₀ » » 14.31, » 85.69.
 Gef. » » 15.10, 15.38, » 84.66, 84.46.

Was das Verhalten dieser Gemische gegen Reagentien betrifft, so wurde bereits bei der oben erwähnten Behandlung der Oele mit rauchender Schwefelsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbad die

Entwicklung von schwefliger Säure beobachtet. Brom wirkte schon bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Tageslicht substituierend; es entstanden ölige Naphtenbromide, welche indess nicht in reinem Zustand abgeschieden wurden, weil sie sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren liessen. Gegen gewöhnliche concentrirte Salpetersäure beständig wurden die Oele von rauchender Salpetersäure sehr langsam in der Kälte, etwas schneller in der Wärme unter Entwicklung rother Dämpfe angegriffen. Als Oxydationsproducte entstehen Oxalsäure und andere feste, anscheinend der Bernsteinsäurereihe angehörige Säuren.

Die mitgetheilten Beobachtungen beweisen, dass die in rauchender Schwefelsäure unlöslichen Bestandtheile des Braunkohlentheers neben Paraffinen auch Naphtene in geringer Menge enthalten. Es muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben, die Identität einzelner im Braunkohlentheer vorkommender Naphtene mit den Naphtenen des russischen Erdöls noch specieller nachzuweisen; es wird das erst möglich sein, wenn die einzelnen Glieder der Naphtenreihe durch Darstellung krystallisirter Derivate schärfer als chemische Individuen charakterisirt sein werden.

Uebrigens beweisen die mitgetheilten Thatsachen noch nicht, dass die Naphtene ursprünglich, d. h. vor der Behandlung mit Schwefelsäure in dem Braunkohlentheer enthalten waren. In neuerer Zeit hat nämlich Maquenne¹⁾ die interessante Beobachtung gemacht, dass das in der Harzessenz vorkommende Hepten C_7H_{12} , welches als Tetrahydrotoluol zu betrachten sein dürfte, unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure zum Theil in Hexahydrotoluol übergeht. Diese Beobachtung macht es zweifelhaft, ob die Harzessenz überhaupt Naphtene enthält, denn ein grosser Theil, wenn nicht die Gesamtmenge der von Rénard²⁾ bei der Schwefelsäurewäsche der Harzessenz gewonnenen Naphtene sind offenbar aus dem Hepten und seinen Homologen entstanden. In ähnlicher Weise könnten aber auch bei den Braunkohlentheerölen die Naphtene erst bei der Einwirkung der Schwefelsäure entstanden sein.

Um zu entscheiden, ob die Naphtene ursprünglich im Theeröl vorhanden waren oder nicht, wurden 500 g eines von 120—130° siedenden rohen Theeröls mit 105.5 ccm Brom in der früher beschriebenen Weise fractionirt bromirt und das gewonnene, zunächst sorgfältig fractionirte Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Naphtenen und Paraffinen mit concentrirter und rauchender Schwefelsäure so lange behandelt, bis kein Toluol bezw. Xylol mehr nachweisbar war. Das von der Schwefelsäure nicht gelöste Oel wurde mit Depblegmator

¹⁾ Maquenne, Compt. rend. 114, 918, 1066; Ann. chim. phys. [6] 28, 270.

²⁾ Rénard, Ann. chim. phys. [6] 1, 223.

fractionirt. Der von 120—130° siedende Antheil desselben besass bei 18.5° das spec. Gew. 0.722 und war naphthenhaltig.

Der Braunkohlentheer enthält also Naphtene (d. h. gesättigte Polymethylene) in einer schätzungsweise Menge von wenigen Procenten.

Nachweis des Thiophens.

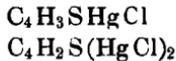
Eine ungemein wichtige Rolle spielen im Braunkohlentheer die Schwefelverbindungen. Nach Krey¹⁾ schwankt der Schwefelgehalt des Braunkohlentheers zwischen 0.4 und 4 pCt.

Zur Bestimmung des Schwefels in den Braunkohlentheerölen hat sich folgende Methode bewährt. 1—2 g des Oels werden mit 5—6 ccm rauchender Salpetersäure 4 Stunden auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit aus Natrium hergestellter Natronlauge übersättigt, die braunrothe Lösung auf dem Wasserbad in einer Silberschale abgedampft und mit Hilfe eines Barthels'schen Spiritusbrenners geschmolzen (eine Leuchtgasflamme ist dabei unbedingt zu vermeiden). In der mit Salzsäure angesäuerten Lösung wird in üblicher Weise die Schwefelsäure bestimmt.

Auf diese Weise ergab z. B.

Fraction 110—120: 1.52 bezw. 1.49 pCt. S., entspr. 4.6 pCt. Thiotolen
 » 130—140: 1.40 » 1.34 » S., » 4.8 » Thioxen.

Der hohe Schwefelgehalt der Braunkohlentheeröle veranlasste den Versuch, die von Volhard²⁾ gemachte Beobachtung, der zu Folge die Thiophene mit Quecksilberchlorid unter Salzsäureaustritt eigenartige Substitutionsproducte, z. B.



bilden, zur Abscheidung der Thiophene zu benutzen. In der That, wenn man eine nach Volhard bereitete Lösung von Quecksilberchlorid und Natriumacetat mit beliebigen Braunkohlentheerfractionen schüttelt, so entstehen Niederschläge, deren Menge im Lauf einiger Wochen bei zeitweiligem Durchschütteln bedeutend zunimmt. So wurden aus einigen Litern der Fractionen 110—120 bezw. 130—140 mehrere hundert Gramm dieser Niederschläge erhalten. Dieselben wurden abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und auf Thon getrocknet. Ihre Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln liess erkennen, dass nur Diquecksilberchloridthiotolen bezw. -thioxen vorliegen konnte. Die Analyse des aus Fraction 110—120 erhaltenen Niederschlags zeigte indess, dass der Niederschlag sauerstoffhaltig war. Ich bemerke, dass die Schwefelbestimmungen theils nach dem oben

¹⁾ Krey, J. f. chem. Technol. 1890, 49.

²⁾ Volhard, Ann. d. Chem. 267, 173.

angegebenen Verfahren, theils nach Volhard, theils durch Verschmelzen mit Salpeter im Rohr ausgeführt wurden.

	Gefunden					Ber. für $C_5H_4S(HgCl)_2$
C	9.58	9.40				10.57 pCt.
H	1.56	—				0.71 »
Hg	71.25	71.88	71.88			70.58 »
Cl	13.13	12.94				12.49 »
S	2.94	2.93	2.33	2.22	2.24	5.65 »

Da die weitere Untersuchung gelehrt hat, dass Thiophen im Braunkohlentheer enthalten ist, so ist anzunehmen, dass die analysirte Substanz ein Gemenge von Diquecksilberchloridthiolen mit einem sauerstoffhaltigen Körper vorstellt. Da nach Kutscheroff die Acetylene mit Quecksilberchlorid Niederschläge von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-2} \cdot 3HgCl_2 \cdot 3HgO$ bilden und nach Volhard¹⁾ viele Ketone sich mit Quecksilberchlorid additionell zu vereinigen vermögen, so hat die vorstehende Beobachtung die Veranlassung gebildet, Versuche zum Nachweis von Acetylenkohlenwasserstoffen und von Ketonen anzustellen, welche unten besprochen werden sollen.

Der Nachweis des Thiophens ist schliesslich auf andere Weise erbracht worden. Zunächst giebt das aus Braunkohlentheer hergestellte Dinitrobenzol die charakteristische von V. Meyer und Stadler²⁾ beschriebene Reaction — Rothfärbung der alkoholischen Lösung auf Zusatz eines Tropfens alkoholischer Kalilösung —, welche das aus thiophenhaltigem Benzol hergestellte Dinitrobenzol giebt.

Auch die Isatinreaction geben die unter 100° siedenden Braunkohlentheeröle, wenn man die ungesättigten Substanzen (und die Ketone) zuvor entfernt. Zu dem Zweck wurde die Methode der fractionirten Bromirung angewandt. Das erhaltene von 80—90° siedende Oel wurde zur Entfernung der letzten Reste von Hexylen und Methyläthylketon einige Secunden mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, das ungelöste Oel abgehoben und mit einer Lösung von Isatin in Schwefelsäure versetzt. Alsbald trat die charakteristische Grün-Blaufärbung in sehr intensiver Weise auf.

Der Braunkohlentheer enthält somit Thiophen und es ist nicht daran zu zweifeln, dass auch die höher siedenden Schwefelverbindungen der Thiophenreihe angehören.

Nachweis von Aceton im Steinkohlentheer und von Homologen des Acetons im Braunkohlentheer.

Schüttelt man Braunkohlentheeröle mit »verdünnter« Schwefelsäure (3 Th. SO_4H_2 , 1 Th. H_2O) und verdünnt die schwefelsaure, von dem überstehenden Oel getrennte Lösung mit Wasser, so

¹⁾ Volhard, Ann. d. Chem. 267, 173.

²⁾ V. Meyer und Stadler. diese Berichte 17, 2778.

scheidet sich ein ketonartig riechendes Oel ab, das durch fractionirte Destillation in ein niedrig siedendes Oel und ein hochsiedendes Polymerisationsproduct zerlegt werden kann. Jenes niedrig siedende Oel verbindet sich mit Natriumdisulfit zu einer festen Masse, enthält also in der That Ketone. Diese Ketone konnten nun entweder als solche in dem ursprünglichen Oel vorhanden oder durch Hydratation von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-2} entstanden sein.

Eine ähnliche Beobachtung hat K. E. Schulze¹⁾ beim Benzolvorlauf des Steinkohlentheers gemacht, das Auftreten von Aceton und Methyläthylketon aber auf die Anwesenheit von Methyl bezw. Aethylacetylen zurückgeführt. Ich habe während meines Aufenthalts in Erkner ebenfalls Gelegenheit gehabt, mich mit dem Benzolvorlauf zu beschäftigen. Schüttelt man dieses Material mit grösseren Mengen Wasser, so geht ein Theil in die wässrige Lösung über; das durch Destillation der letzteren und Aussalzen des Destillats mit Potasche abgeschiedene, angenehm riechende Oel erwies sich als ein Gemenge von Aceton und Acetonitril. Das mittels der Bisulfitverbindung gereinigte Aceton sott bei 58°.

Der von mir untersuchte Benzolvorlauf enthielt also Aceton. Ob diese Substanz ein regelmässiger Bestandtheil des Steinkohlentheers ist, habe ich nicht feststellen können. Erwähnenswerth ist übrigens, dass Aethylalkohol, welcher nach Vincent und Delachanal²⁾ der Begleiter des Acetonitrils im Steinkohlentheer ist, in dem von mir erhaltenen Gemenge von Aceton und Acetonitril nicht nachgewiesen werden konnte, obschon mir mehrere Liter dieses Gemenges zur Verfügung standen. Der von Krämer³⁾ geäusserte Zweifel bezüglich des Vorkommens von Aethylalkohol im Steinkohlentheer erhält dadurch eine weitere Stütze.

Um nun auch im Braunkohlentheervorlauf Ketone nachzuweisen, wurde etwa 1 L dieses Materials (Sdp. unter 100°) — eine grössere Menge stand leider für diesen Versuch nicht zur Verfügung — zweimal mit dem gleichen Volum Wasser durchgeschüttelt. Die erhaltene wässrige Lösung wurde durch ein nasses Filter gegossen und das Filtrat mit Colonne destillirt.

Es ging bei 90—99° ein ketonartig riechendes Product über, das sich in 2 Schichten schied. Auf Zusatz von fester Potasche nahm die ölige Schicht an Grösse zu. Dieselbe wurde von der gesättigten Potaschelösung getrennt und mit fester Potasche entwässert. Das so erhaltene Oel, etwa 20 ccm, wurde durch Destillation in 2 Fractionen zerlegt von 80—90 bezw. 90—100° siedend. Der nicht sehr be-

¹⁾ K. E. Schulze, diese Berichte, 20, 411.

²⁾ Vincent u. Delachanal. Bull. de la Soc. chim. 33, 405.

³⁾ Krämer, Chem. Ind. 1878, 126.

trächtliche Rückstand sott bis 130° herauf. Dass nun diese Oele Ketone enthielten, ging aus der Bildung von festen Verbindungen mit Natriumbisulfit hervor. Die Fraction 80—90° gab mit Phenylhydrazin unter lebhafter Erwärmung Wasser und ein öliges Hydrazon.

Da zur Reindarstellung eines der vorliegenden Ketone die Menge des mir zur Verfügung stehenden Materials zu gering war, so wurde die gesammte verfügbare Menge von Fraction 80—90° (7 cem) mit Aethylmercaptan (10 cem) versetzt. Beim Sättigen des Gemisches mit Salzsäuregas schied sich reichlich Wasser ab. Das gebildete Mercaptol wurde mit Permanganat nach den Angaben von Baumann oxydirt. Die vom gebildeten Braunstein abfiltrirte Lösung wurde concentrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben Krystalldrüsen, deren Menge (ca. 0,2 g) zu weiterer Reinigung zu gering war. Das im rohen Zustande unscharf von 70—85° schmelzende Product gab bei der Analyse 26.3 pCt. S; Diäthylsulfonmethyläthylmethan (Trional), von Baumann und Kast¹⁾ aus Methyläthylketon und Aethylmercaptan dargestellt, schmilzt bei 76° und enthält 26.2 pCt. S.

Der Braunkohlentheer enthält mithin Homologe des Acetons in geringer Menge. Man darf erwarten, dass das Aceton selbst einen Bestandtheil der Schweißgase bezw. des bei der Destillation der Braunkohlen entstehenden essigsäurehaltigen Wassers bildet.

Im Anschluss an diese Versuche soll beiläufig erwähnt werden, dass der Braunkohlentheer in sehr geringer Menge auch Nitrile zu enthalten scheint. Dafür spricht die Beobachtung, dass bei der Schwefelsäurewäsche von Braunkohlentheerölen stets geringe Mengen von Ammoniak gebildet werden, die als Platinsalmiak analysirt wurden.

Nachweis von Aethylenkohlenwasserstoffen.

Zum Nachweis der Aethylenkohlenwasserstoffe wurde die unter 80° siedende Fraction der Theeröle in ätherischer Lösung der früher beschriebenen fractionirten Bromirung unterworfen. Die erhaltenen Bromide wurden im Vacuum destillirt, wobei nach zweimaliger Fractionirung 2 Fractionen erhalten wurden, welche weitaus den grössten Theil des gesammten Products bildeten:

1. Sdp. 65—75° bei 80—90° Badtemperatur und 12 mm, spec. Gew. 1.600 bei 20.5°.
2. Sdp. 75—80° bei 90—95° Badtemperatur und 12 mm, spec. Gew. 1.585 bei 21°.

¹⁾ Baumann u. Kast, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, 63.

Die Analysen der beiden Fractionen führten zu folgenden Mittelwerthen:

Gefunden:		Berechnet für	
Fr. 1	Fr. 2	$C_6H_{12}Br_2$	$C_7H_{14}Br_2$
C 29.77	30.37	29.53	32.56 pCt.
H 5.10	5.14	4.93	5.44 «
Br 64.45	64.25	65.54	62.00 «
S 0.44	nicht bestimmt	—	— «

Es liegen also offenbar in beiden Fractionen Gemische von Hexylen- und Heptylbromid vor, denen als Verunreinigung geringe Mengen einer Schwefelverbindung, vermuthlich Monobromthiophen, beigemischt sind. Insbesondere ist bemerkenswerth, dass für Kohlenstoff und Wasserstoff sich aus den Analysen das Atomzahlenverhältniss 2.5 : 5.1 d. h. 1 : 2 ergibt. Daraus folgt, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der niedrigst siedenden Antheile des Braunkohlentheers in weitaus überwiegender Menge der Aethylenreihe angehören. Man wird annehmen dürfen, dass das Gleiche für die höher siedenden Fractionen gilt, obschon der strikte Beweis dafür insofern missglückt ist, als die aus Fraction 150—160 dargestellten Bromide nicht mehr unzersetzt im Vacuum destillirbar waren und daher nicht analysirt werden konnten. Die Menge der in dem bis 180° siedenden Braunkohlentheervorlauf enthaltenen Aethylenkohlenwasserstoffe dürfte etwa 35—40 pCt. betragen.

Dass Terpene sowie Cumaron und Inden im Braunkohlentheer nicht in nachweisbarer Menge vorhanden sind, wurde bereits früher mitgetheilt. Neuerdings sind noch Versuche angestellt worden, das in der Harzessenz vorkommende Hepten, das nach Maquenne ¹⁾ als Tetrahydrotoluol zu betrachten ist, im Braunkohlentheer nachzuweisen. Zu dem Zweck liess man Sauerstoff und Wasser auf die von 100 bis 110° siedenden Theeröle einwirken, doch konnte dabei das charakteristische, aus Hepten erhaltliche Hydrat $C_7H_{14}O_2$ ²⁾ nicht nachgewiesen werden ³⁾.

Nachdem ich in Folge einer oben mitgetheilten Beobachtung die Vermuthung hegte, dass Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe im Braunkohlentheer vorkämen, habe ich schliesslich noch Versuche an-

¹⁾ Maquenne, l. c. ²⁾ Morris, Journ. Chem. Soc. 41, 167.

³⁾ Bei einer von 120—130° siedenden Fraction, welche in einem nicht fest verkorkten Gefäss lange Zeit gestanden hatte, habe ich im Hals des Kolbens einige lange Krystallnadeln beobachtet. In Folge dessen habe ich auch diese Fraction bei Gegenwart von Wasser lange Zeit mit Sauerstoff in Berührung gelassen. Als ich darauf das Oel im Vacuum destillirte, ging zunächst ein Theil glatt über. Der Rückstand begann sich zu versetzen und kurze Zeit später, nachdem ich in Folge dessen die Operation unterbrochen hatte, erfolgte eine heftige Explosion. Ich theile diese Beobachtung zur Warnung für künftige Experimentatoren mit.

gestellt, diese Körperklasse nachzuweisen. Eine dazu geeignete Methode besteht, wie mir meine Beobachtungen über den Benzolvorlauf gezeigt haben, darin, dass man die eisessigsäure Lösung des Theeröls mit Salzsäuregas sättigt. Es verbindet sich ein Theil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit der Salzsäure zu Mono- bzw. Dichlorhydraten, welche durch fractionirte Destillation im Vacuum getrennt werden können. Ein Versuch, in analoger Weise aus dem zuvor mit Wasser zur Entfernung der Ketone ausgeschüttelten, unter 100° siedenden Braunkohlentheervorlauf Dichlorhydrate der Acetylenkohlenwasserstoffe zu isoliren, führte zu dem Resultat, dass ueben unveränderter Substanz und von 50—60° bei ca. 16 mm siedenden Monochlorhydraten allerdings ein auch bei einer Badtemperatur von 100° noch nicht siedender Rückstand hinterblieb. Leider zersetzte sich indess diese Substanz bei dem Versuche, sie im Vacuum zu destilliren, und da mein Vorrath an Braunkohlentheervorlauf erschöpft ist, so habe ich darauf verzichten müssen, auf andere Weise den Nachweis von Acetylenen zu versuchen. Soviel ist indess auch durch den soeben mitgetheilten Versuch bewiesen, dass die Menge der etwa vorhandenen Acetylene nur sehr gering sein kann.

106. Fr. Heusler: Ueber die Bildung neutraler Schwefelsäureester bei der Schwefelsäurewäsche von Theerölen und über eine Methode zur Trennung alkylschwefelsaurer und sulfonsaurer Salze.

(Eingeg. am 5. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die zuvor mit »verdünnter« Schwefelsäure behandelten Braunkohlentheeröle entstehen, wie ich bereits vor 3 Jahren mitgetheilt habe ¹⁾, eigenartige Schwefel und Sauerstoff enthaltende Substanzen, welche sich bei der Destillation unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzen. Da die Aufklärung der Bildungsweise und der Constitution dieser Substanzen für die Theorie der Schwefelsäurewäsche von Theer- und Erdölen von Bedeutung zu sein schien, so habe ich bereits vor etwa 2 Jahren die folgenden Versuche angestellt, deren Veröffentlichung aus äusseren Gründen erst jetzt erfolgt.

Ich war zunächst geneigt, die in Rede stehenden Substanzen als Sulfone anzusprechen, entstanden durch Condensation von 1 Molekül Schwefelsäure mit 2 Kohlenwasserstoff-Molekülen. Doch machte es mir später der hohe Gehalt des Braunkohlentheers an Aethylenkohlen-

¹⁾ Diese Berichte 25, 1671; vergl. auch die vorstehende Abhandlung.