

165. Felix B. Ahrens: Ueber Steinkohlentheerbasen.

[Aus dem landw. technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. April.)

Das Material zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Rau, welcher im Laboratorium der Oberschlesischen Cokswerke und chemischen Fabriken A.-G. zu Zaborze die Leichtöle von ca. 10000 kg Steinkohlentheer mit verdünnter Schwefelsäure (1 + 2) bis zur Erschöpfung ausschüteln liess. Aus dieser wässrigen, schwefelsauren Lösung wurden in gewöhnlicher Weise ca. 5 kg trockene Basen abgeschieden, die mit einem 7kugeligen Lebel mit Platinkörben mehrfach durchfractionirt wurden. Die niederen Fractionen — bis 160° —, welche die bekannten Pyridin, Picoline und Lutidine enthalten, wurden beseitigt, wonach noch eine Fraction 160—220° vom spec. Gewichte 0.990 bei 15° in einer Menge von 400 ccm übrig blieb. Dieselbe war zunächst von Anilin zu befreien. Verschiedene Versuche ergaben als bequemste und zweckmässigste Methode die Ueberführung desselben in Anilinschwarz: Die Basen wurden in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und zu der kalten Lösung, die durch ein Rührwerk bewegt wurde, tropfenweise Kaliumbichromatlösung bis zur Vollendung der Reaction einfliessen gelassen. Das Anilinschwarz wurde an der Pumpe abgesaugt, gut ausgewaschen, das Filtrat alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. So wurden in gewöhnlicher Weise ca. 100 g anilinfreie Basen zurückgewonnen. Durch häufig wiederholtes Fractioniren wurden sieben verschiedene Destillate angesammelt, von denen die bis 165° übergehenden bei einigen orientirenden Versuchen sich als Picoline und Lutidine erwiesen. Genauer untersucht wurden folgende drei Fractionen:

1. 165—170°,
2. 170—180° (hier steigt das Thermometer schnell),
3. 220—230°.

I. Fraction 165—170°.

Die Hauptmenge dieses Destillates bestand aus α - γ -Dimethylpyridin, sodann enthielt sie etwas sym. Trimethylpyridin und schliesslich ein unbekanntes Collidin. Die Trennung der Basen geschah durch fractionirte Krystallisation der Quecksilberdoppelsalze aus sauren, neutralen, aus wässrigen und alkoholischen Lösungen. Aus letzteren wurden schliesslich derbe wasserhelle Krystalle von einheitlichem Habitus, aber leider in sehr geringer Menge erhalten, so dass die Natur der Base und die Nichtidentität mit bekannten nur durch einige Salze festgestellt werden konnte.

Das Quecksilberdoppelsalz wurde mit Kali zerlegt und mit Wasserdampf die Base abgetrieben, die als Oel von angenehmem Geruch und annähernd dem spec. Gewicht des Wassers übergang. Sie bildete ein in schönen Nadeln krystallisirendes, nicht zerfliessliches Chlorhydrat.

Das Chloroplatinat, $(C_8H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus ziemlich verdünnten, wässrigen Lösungen in schön ausgebildeten, glänzenden, platten Tafeln mit abgestumpften Ecken, die beim Erhitzen bei 210° sich schwärzen und bei 255° lebhaft aufschäumen.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$

Procente: Pt	28.28,	H ₂ O	5.25,
Gef. » »	27.92,	»	5.45

Das Golddoppelsalz, $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$, krystallisirt aus Wasser in langen schönen Nadeln; bleiben dieselben einige Zeit in der Lösung stehen, so verwandeln sie sich in dünne, rhombenähnliche Krystalle. Sie schmelzen glatt bei $237-38^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N.HClAuCl_3$

Procente: C	20.8,	H	2.61,	Au	42.60,
Gef. » »	20.3,	»	3.01,	»	42.25.

II. Fraction 170 – 180°.

In diesem Destillate befand sich zum grössten Teile sym. Trimethylpyridin, das durch Analyse und Eigenschaften der Gold- und Platindoppelsalze identificirt wurde.

III. Fraction 220 – 230°.

Bei nochmaliger Destillation wurde eine constant siedende Fraction $227-30^{\circ}$ gewonnen, welche sich als ein Parvolin erwies.

Als Product der trocknen Destillation wurde schon 1854 von Williams¹⁾ im Schieferöle von Dorsetshire eine Base $C_9H_{13}N$ aufgefunden und mit dem Namen »Parvolin« belegt. 1861 isolirte Thenius²⁾ ein Parvolin aus Steinkohlentheerölen und stellte dafür den Siedepunkt 188° fest. Dass beide Basen identisch sind, ist wohl wahrscheinlich, aber nicht erwiesen. Beide Autoren haben augenscheinlich nur winzige, auch wohl kaum reine Basenmengen zur Verfügung gehabt; wenigstens lässt darauf die sehr dürftige Charakterisirung derselben schliessen. Zum Vergleiche mit der gleich zu beschreibenden Base steht nur der Siedepunkt zur Verfügung und in Bezug auf diesen gehen die Beobachtungen weit auseinander. Nichts desto weniger möchte ich eine Identität beider Steinkohlentheerparvoline nicht gänzlich für ausgeschlossen halten; vielleicht ist der Siedepunkt von Thenius' Base durch Verunreinigung oder Feuchtigkeit

¹⁾ Williams, Jahresber. 1854, 494.

²⁾ Thenius, Jahresb. 1861, 502; Inauguraldissertation Göttingen 1861.

heruntergedrückt und die Beobachtung durch zu geringe Materialmengen beeinflusst worden. Es ist mir jedenfalls nicht gelungen, in der Basenfraction 180—95° durch Platin-, Gold- und Quecksilbersalze ein Parvolin zu isoliren.

Ebenso wenig konnten Coridin vom Siedp. 211° und Rubidin vom Siedp. 230°¹⁾ ermittelt werden.

Mein Parvolin destillirte — mit Anschütz'schem Thermometer — von 232—234°; es stellte eine wasserhelle, im Wasser etwas lösliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche dar.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}N$.

Procente: C 80.0, H 9.6.

Gef. » » 80.0, » 9.5.

Zur weiteren Charakterisirung wurde dargestellt das

Chloroplatinat, $(C_9H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, welches aus Wasser, worin es ziemlich leicht löslich ist, in leichten, wolligen Nadeln krystallisirt, welche bei 209—210° schmelzen und dabei aufschäumen.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{13}NHCl)_2PtCl_4$.

Procente: C 31.9, H 4.12, Pt 28.64.

Gef. » » 32.4, » 4.2, » 28.46,

Das Golddoppelsalz, $C_9H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln mit schwach bräunlichem Schimmer; sie sintern bei 212° und schmelzen bei 216—18°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Procente: C 22.8, H 2.96, Au 41.45,

Gef. » » 23.2, » 3.2, » 41.70.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_9H_{13}N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, krystallisirt aus heissem Wasser, wovon es leicht aufgenommen wird, in hübschen Nadeln, die bei 156° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$

Procente: C 15.2, H 1.95, Hg 56.1.

Gef. » » 15.78, » 2.1, » 55.6.

Das Pikrat, $C_9H_{13}N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$, erhält man durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit wässriger Pikrinsäurelösung. Es wird von heissem Wasser leicht aufgenommen und krystallisirt daraus in leichten feinen Nadelchen, die nach vorausgegangenem Sintern bei 170—172° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$.

Procente: C 49.31, H 4.66

Gef. » » 49.68, » 4.50

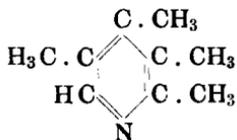
Die bisher im Steinkohlentheer aufgefundenen Pyridinbasen sind sämtlich Methylverbindungen; Homologe mit anderen Seitenketten scheinen darin nicht vorzukommen. Es war danach anzunehmen,

¹⁾ Thenius, Jahresb. 1861, 502; Inauguraldissertation Göttingen 1861.

dass das obige Parvolin ein Tetramethylpyridin darstellte. Zur Oxydation wurde diese Annahme für die Berechnung des Kaliumpermanganats zu Grunde gelegt. Dasselbe kam in 1 procentiger Lösung zur Anwendung; die Reaction wurde einige Tage bei Zimmertemperatur eingeleitet, dann unter allmählich stärkerem Erhitzen zu Ende geführt. Das Reactionsproduct wurde in gewöhnlicher Weise verarbeitet; die Isolirung der Säure geschah durch das Silbersalz, welches sich in Flocken ausschied, nach einiger Zeit aber eine dichte, körnige Beschaffenheit annahm. Nach Zerlegen mit Schwefelwasserstoff wurde aus dem stark concentrirten Filtrate eine Säure in matten Warzen erhalten, welche mit Eisenvitriol eine tief dunkelrothe Farbenreaction gab. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbte sie sich gegen 250° schwarz, sinterte bald darauf zusammen und zersetzte sich dann völlig. Diese Kennzeichen weisen auf die benachbarte Pyridintetracarbonsäure, $C_5HN(COOH)_4$ ($\alpha\beta\gamma\beta'$), hin. Der Identitätsbeweis wurde noch vervollständigt durch längeres Erhitzen der Säure auf 160°, wodurch sie in β -Carbocinchomeronsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$ ($\beta\gamma\beta'$), überging. Die Identität mit dieser war leicht festzustellen, da sie die einzige Pyridintricarbonsäure ist, welche mit Ferrosulfat keine Farbenreaction giebt.

Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen wurde die aus der Tetracarbonsäure erhaltene Säure bei 260° schwarz und schmolz gleich darauf unter vollkommener Zersetzung, was ebenfalls mit dem Verhalten der β -Carbocinchomeronsäure übereinstimmt.

Dadurch ist das Parvolin als benachbartes Tetramethylpyridin



charakterisirt. Dem Tetramethylpyridin, welches aus Propionaldehyd und Propionaldehydammoniak (diese Berichte 23, 685 und 1110) entsteht, muss daher wohl eine andere Constitution zukommen.

Breslau, April 1895.