

## Mittheilungen.

### 479. Fr. Heusler: Ueber die Zusammensetzung der schottischen Schiefertheeröle, ein Beitrag zur Theorie der Theerbildung.

(Eingegangen am 10. November.)

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

Die bei dem Studium des Braunkohlentheervorlaufs von mir erhaltenen Resultate <sup>1)</sup> hatten mich schon vor einer Reihe von Jahren veranlasst, die Destillationsproducte der bituminösen Schiefer Schottlands zu untersuchen. Da vorläufige Versuche <sup>2)</sup> charakteristische Unterschiede in der Zusammensetzung der Destillate der Braunkohlen und der bituminösen Schiefer feststellten, so habe ich Hrn. Aug. Nefgen veranlasst eine systematische Untersuchung der unter 180° siedenden Bestandtheile des schottischen Schiefertheers auszuführen. Die von ihm erhaltenen Resultate scheinen gewisse Anschauungen zu stützen, die ich mir schon vor längerer Zeit gebildet hatte, und ich möchte daher diese zunächst kurz entwickeln.

Bekanntlich ist die von Berthelot <sup>3)</sup> beobachtete Polymerisation des Acetylens zu Benzol unter dem Einfluss erhöhter Temperatur die Veranlassung zu der Annahme gewesen, dass auch bei der Verkokung der Steinkohlen zunächst Acetylen gebildet und demnächst zu Benzol, Naphtalin und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen polymerisirt wird. Derartige Anschauungen sind noch neuerdings mehrfach, z. B. von Krämer und Spilker, ausgesprochen worden und finden sich in zahlreichen Lehrbüchern <sup>4)</sup>.

Stellt man sich auf den Boden dieser Hypothese, so kommt man zu der Annahme, dass der Gehalt eines Theers an aromatischen Substanzen eine Function der bei der Theerbildung herrschenden Temperatur sei. Mit dieser Ansicht im Einklang steht die früher herrschende Annahme, dass die bei niederer Temperatur gebildeten Braun-

<sup>1)</sup> Diese Ber. 25, 1665; 28, 488.

<sup>2)</sup> a. a. O. 28, 489.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 141, 173.

<sup>4)</sup> In dem Lehrbuch der organischen Chemie von Victor Meyer und Jacobson (II. 95) heisst es z. B.: »Ihre Bildung bei der trockenen Destillation der Steinkohle verdanken die Benzolkohlenwasserstoffe wohl zum grössten Theil synthetischen Processen, durch welche einfachere Kohlenwasserstoffe der Fettreihe unter dem Einfluss der hohen Temperatur sich zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen condensiren. Auf dieselbe Ursache ist wohl auch ihr Vorkommen im Braunkohlentheer, in gewissen Petroleumsorten und ihre Bildung beim Ueberhitzen von Braunkohlentheerölen etc. zurückzuführen«.

kohlen- und Schiefer-Theeröle fast ausschliesslich Kohlenwasserstoffe der Fettreihe enthielten, und die Beobachtung, dass durch Ueberhitzung dieser Theeröle, sowie des Erdöls, aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Ich halte diese Anschauungen für einseitig und muss nach meinen Erfahrungen annehmen, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der Destillation bituminöser Substanzen nicht allein durch Synthese aus pyrogenen Zwischenproducten, wie Acetylen u. a., entstehen, sondern zum Theil auch als primäre Destillationsproducte von in den Kohlen vorhandenen, der aromatischen Reihe angehörigen Stoffen anzusprechen sind.

Es hat sich nämlich herausgestellt, dass der Vorlauf des Braunkohlentheers viel Benzol und Homologe und sogar reichlich Naphtalin enthält, dass dagegen der Vorlauf des Schiefertheers wenig Benzol und Homologe und anscheinend gar kein Naphtalin enthält. Quantitative Versuche ergaben, dass die um 110° siedenden Antheile bestehen

beim Braunkohlentheer:	beim Schiefertheer:
aus rund 16 pCt.	42 pCt. Paraffinen
4 »	10 » Naphtenen
45 »	7.3 » aromatischen Kohlenwasserstoffen
31 »	39 » Aethylenen

Will man annehmen, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers aus Acetylen entstanden sind, welches bei der Ueberhitzung der Paraffine und anderer primärer Destillate der Braunkohlen gebildet wurde, so kann man den sehr viel geringeren Gehalt des Schiefertheers an aromatischen Substanzen nur durch die Annahme einer niedrigeren Bildungstemperatur des Schiefertheers erklären. Diese Annahme dürfte indess kaum zutreffend sein, denn bei dem Schweißprocess der Braunkohlen wie der bituminösen Schiefer wird eine möglichst niedere Temperatur im Interesse der Paraffinausbeute eingehalten, welche letztere die Vermeidung jeder Ueberhitzung der Theerdämpfe dem Fabricanten zur Pflicht macht. Die interessanten Versuche von Haber<sup>1)</sup> haben aber gezeigt, dass Hexan und Trimethyläthylen erst bei Temperaturen über 900° nennenswerthe Mengen von Benzol und Acetylen liefern, während bei niederen Temperaturen nur wenig Benzol gebildet wird. Wenngleich genauere Messungen der in den Schweißretorten der sächsischen Braunkohlentheer- und der schottischen Schiefertheer-Schweißereien obwaltenden Temperaturen nicht ausgeführt zu sein scheinen, so kann doch jedenfalls angenommen werden, dass die Temperatur von 900° in diesen Retorten nicht oder nur in Ausnahmefällen erreicht wird. Unter diesen Bedingungen können aus den Fettkohlenwasserstoffen die relativ geringen Mengen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2691; Habilitationsschrift, München 1896.

von Benzol und Homologen, wie sie der Schiefertheer enthält, auf pyrochemischem Weg entstanden sein, wie dies die Versuche von Haber für Hexan und Trimethyläthylen bei Temperaturen von 600° bis 800° festgestellt haben. Die sehr viel grösseren Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe dagegen, welche der Braunkohlentheervorlauf enthält, dürften meines Erachtens nicht auf diesem Wege gebildet sein. Deren Entstehung erklärt sich aber ungezwungen, wenn man den fundamentalen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der Rohmaterialien berücksichtigt<sup>1)</sup>.

Die Braunkohlen sind wesentlich pflanzlichen Ursprungs. Nach v. Fritsch<sup>2)</sup> hat man sich die Braunkohlenlager der Provinz Sachsen durch Zusammenschwemmung pflanzlicher Reste entstanden zu denken; die letzteren sonderten sich zum Theil nach dem spec. Gewicht und gaben so zu einer Anreicherung der pflanzlichen Harze in bestimmten Schichten Anlass, welche, durch eine hellere Farbe von der gewöhnlichen Braunkohle unterschieden, in erster Linie als Rohmaterial für die Theerschweelerei dienen. Ich habe bereits früher hervorgehoben<sup>3)</sup>, dass diese fossilen Pflanzenharze auf die Zusammensetzung des Braunkohlentheers von Einfluss sein müssen. Man weiss, dass diese Harze — ich erinnere an den Retinit, den Siegburgit — theils der aromatischen Reihe angehören, theils als polymerisirte Terpene ihr nahe stehen. Ein derartiges Rohmaterial kann bei der Destillation aromatische Kohlenwasserstoffe geben, ohne dass Acetylen oder ähnliche Zwischenproducte entstehen müssten.

Im Gegensatz zu den Braunkohlen dürfen die bituminösen Schiefer Schottlands im Wesentlichen als die Reste einer marinen Thierwelt angesprochen werden. Hr. F. R. Japp in Aberdeen, welchen ich gebeten hatte, mir die Ansicht der schottischen Geologen über diesen Punkt mitzutheilen, hatte die Güte, mir die folgende Aeusserung des Palaeontologen Prof. H. Alleyne Nicholson zu übermitteln:

»The paraffin Shales of East Scotland belong of the Lower carboniferous Series. They rest upon, or form part of, the Burdie-

<sup>1)</sup> Um die Richtigkeit der von mir geäusserten Anschauungen prüfen zu können, wäre die exacte Messung der Temperaturen, welche in den Schweelcylindern herrschen, sehr wünschenswerth. Derartige Messungen, welche auch behufs Controlle des Schweelereibetriebs werthvoll sind, bitte ich daher die in der Braunkohlen- und Schiefer-Theerindustrie thätigen Fachgenossen der Oeffentlichkeit nicht vorenthalten zu wollen.

<sup>2)</sup> Verhandlungen des Bergmannstages in Halle a. S. (1889).

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 1667.

house Limestone, an estuarine formation, with many remains of fishes and they are succeeded by the higher beds of the Calciferous Series, which are of marine origin. It is probable, that the paraffin shales were formed under water and that the carbon which they contain is of animal origin.«

Der animalische Ursprung der bituminösen Schiefer ist die Ursache, dass bei deren Destillation aromatische Kohlenwasserstoffe nur in geringer Menge entstehen; derselbe erklärt auch die Bildung reichlicher Mengen Ammoniak, und es ist von Interesse, dass neben Pyridinen und Pyrrolen, deren Anwesenheit im schottischen Schiefertheeröl bereits bekannt war, auch nicht unbedeutliche Mengen von Fettsäurenitrilen nachgewiesen werden konnten. Die Analogie des Schiefertheers mit dem Knochenöl tritt dadurch klar zu Tage.

Von grösserem Interesse ist der Nachweis von Naphtenen (Polymethylenen) im Schiefertheer. Ich habe schon in anderem Zusammenhang<sup>1)</sup> auf die Bedeutung hingewiesen, welche die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe bei der Destillation der Braunkohlen und bituminösen Schiefer für die Theorie der Erdölbildung besitzt. Auch ist es angebracht, daran zu erinnern, dass die bituminösen Schiefer nahe verwandt sind dem Rohmaterial, aus welchem nach Ansicht vieler Geologen und Chemiker durch Druckdestillation (Engler) und nachfolgende Polymerisationsvorgänge (Heusler) das Erdöl sich bildete. Dieses Rohmaterial unterscheidet sich von den bituminösen Schiefen im Wesentlichen nur dadurch, dass bei ihm durch einen Verwitterungs- und Auslaugungs-Process die stickstoffhaltigen Stoffe entfernt wurden. Es war daher zu erwarten, dass der Schiefertheer und das Druckdestillat von Fetten eine verwandte Zusammensetzung besitzen würden. Das ist in der That der Fall bezüglich der ungesättigten Kohlenwasserstoffe<sup>2)</sup> und der aromatischen Substanzen<sup>3)</sup>. Auch meine Erwartung, dass die Druckdestillate von Fetten Naphtene enthalten würden, scheint Bestätigung zu finden<sup>3)</sup>.

### Experimenteller Theil.

(Von Fr. Heusler und Aug. Nefgen<sup>4)</sup>).

Der zur Untersuchung benutzte Vorlauf von schottischem Schiefertheer wurde im December 1891 von »Youngs Paraffin Light and Mineral Oil Company« in Glasgow bezogen. Das Material

<sup>1)</sup> Z. angew. Chem 1896, 321.

<sup>2)</sup> Heusler, Z. angew. Chem. 1896, 320.

<sup>3)</sup> Engler und Lehmann, diese Berichte 30, 2365.

<sup>4)</sup> Inaugural-Dissertation. Bonn 1897. Dasselbst findet sich auch eine Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur.

war lediglich durch fractionirte Destillation aus dem rohen Schiefertheer erhalten worden, eine Behandlung mit Chemicalien hatte dagegen in der Fabrik noch nicht stattgehabt. Ein Theil die-es Vorlaufs wurde, behufs Nachweisung der Pyrrole und Säurenitrile, durch fractionirte Destillation in einige Fractionen zerlegt. Der Rest dagegen wurde behufs Entfernung der Phenole mit verdünnter Natronlauge, darauf zur Entfernung der Basen, welche in einer gewinnbaren Menge von 0.6 pCt. des Vorlaufs vorhanden waren, mit stark verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Das letztere Reagens veranlasste die Ausscheidung von Pyrrolharz an den Gefässwandungen. Das nunmehr mit Wasserdampf destillirte, von Phenolen und Basen befreite Rohöl wurde mit Norton-Otten'schem Dephlegmator fractionirt. Die Fractionen zeigten bei 15° folgendes specifische Gewicht, welches erheblich niedriger ist, als das der entsprechenden Braunkohlentheerfractionen:

Fraction:	specifisches Gewicht bei 15°	Paraffingehalt:
105—120°	0.7290	40 pCt.
120—130	0.7405	40 »
130—140	0.7470	40.8 »
140—150	0.7555	42 »
150—160	0.7605	42.8 »
160—170	0.7650	44 »

Die weiteren Untersuchungsmethoden waren im allgemeinen identisch mit den bei der Untersuchung der Braunkohlentheeröle benutzten, sodass nur die wenigen, als zweckmässig bewährten Neuerungen im Folgenden Erwähnung finden sollen.

#### Nachweis der Paraffine.

Bei sehr guter Kühlung gelingt es, kleinere Mengen (25 g) Schiefertheeröl in rauchende Salpetersäure (100 g) zu tropfen und die Menge der ungelösten Kohlenwasserstoffe zu ermitteln. Die Menge derselben beträgt, wie die obige Tabelle zeigt, 40—44 pCt. Dass diese Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe angehören, zeigt die Analyse des bei 149—154° siedenden Anteils derselben (spec. Gew. 0.730 bei 15°):

im Mittel gefunden:	pCt. C 84.38,	pCt. H 15.79,
berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> :	» » 84.34,	» » 15.66.

#### Nachweis der Naphtene.

Ebenso wie bei den Braunkohlenölen findet auch beim Schiefertheer eine vollkommene Zerstörung der Polymethylene statt, wenn man unter den soeben genannten Bedingungen nitriert. Entfernt man aber die ungesättigten und die aromatischen Kohlenwasserstoffe aus

den Schiefertheerölen durch successive Behandlung mit mässig verdünnter, mit concentrirter und mit rauchender Schwefelsäure, so bleiben neben den Paraffinen auch die Naphtene im Rückstand. Wir halten es für angemessen, unsere Arbeitsweise etwas eingehender zu besprechen.

5 Gewichtstheile der zu untersuchenden Theerölfraktionen werden mit einem Theil eines erkalteten Gemisches von 2 Theilen Schwefelsäure mit 1 Theil Wasser eine halbe Stunde unter Benutzung des für diese Zwecke sehr nützlichen Witt'schen Rührers gerührt. Nach dem Absetzen entfernt man die braun gefärbte Säure und ersetzt sie durch  $1\frac{1}{2}$  Theile eines Gemisches von 3 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Wasser. Nach nochmaligem Rühren hebt man ab und destillirt das aufschwimmende Oel mit Wasserdampf, welcher geringe Mengen schwefelreicher, hochsiedender Condensationsproducte zurücklässt.

Die erhaltenen, nochmals fractionirten, »mit verdünnter Schwefelsäure« behandelten Oele werden nunmehr unter Kühlung durch ein Kältegemisch mit der halben Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure derart verrührt, dass die Schwefelsäure innerhalb 1—4 Stunden langsam zutropft und die Temperatur des Oels nicht über  $0^{\circ}$  steigt. Die Schwefelsäure nimmt erhebliche Mengen des Theeröls auf, doch ist die Zusammensetzung der erhaltenen schwefelsauren Lösung noch nicht ermittelt worden.

Die in Schwefelsäure nicht gelösten Oele werden mit Wasserdampf destillirt; derselbe hinterlässt ein Gemenge von polymerisirten Aethylenen mit neutralen Schwefelsäureestern  $\text{SO}_2(\text{O C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ , deren Vorhandensein in gleicher Weise wie bei den Braunkohlenölen<sup>1)</sup> mittels Anilin bewiesen wurde. Mit den Wasserdämpfen geht ein Gemenge von Paraffinen, Naphtenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen über, welches von Aethylenen vollkommen frei sein muss.

In diese Gemenge wird behufs Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe concentrirte Schwefelsäure (15 Volumprocent) ohne Kühlung eingerührt und darauf rauchende Schwefelsäure so lange hinzugefügt, bis eine Probe des aufschwimmenden Oels keine aromatischen Kohlenwasserstoffe mehr enthält (Salpeterschwefelsäureprobe). Auch beim Einrühren der rauchenden Schwefelsäure wird nicht gekühlt, sodass die Temperatur Blutwärme erreicht

<sup>1)</sup> Heusler, diese Berichte 28, 498. Auch im vorliegenden Fall wurde durch Einwirkung von Anilin auf den aus Fraction 150—160<sup>o</sup> erhaltenen Schwefelsäuredidekylester dekylschwefelsaures Anilin erhalten, dessen Analyse ergab:

Ber. Proc.: S 9.66, Anilin 28.09.  
G.f. » » 9.43, » 27.77.

Die von der rauchenden Schwefelsäure nicht gelösten Kohlenwasserstoffe, welche mit Wasserdampf übergetrieben und mit Colonne destillirt werden, sind Naphtenparaffingemische von etwa 20 pCt. Naphtengehalt. Das wird bewiesen durch das spec. Gewicht, die Elementaranalyse und das chemische Verhalten dieser Oele.

Naphtenparaffin- gemisch aus Schiefer- theer		Paraffin	Naphtene
Fraction	spec. Gew. bei 15°		
120—125°	0.7163	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> , Sdp. 125.5°, spec. Gew. 0.7032 bei 17°	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> , Sdp. 119°, spec. Gew. 0.7582 bei 17°
125—130	0.7193	—	—
130—135	0.7235	—	—
135—140	0.7265	—	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> , Sdp. 135—136°, spec. Gew. 0.7652 bei 20°
150—155	0.7335	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> , Sdp. 149.5°, spec. Gew. 0.7177 bei 20°	—
160—165	0.7400	—	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> , Sdp. 160—162°, spec. Gew. 0.783 bei 15°
170—175	0.7435	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> , Sdp. 173°, spec. Gew. 0.7304 bei 20°	—

Analyse: Fraction 120—125°: Gef. im Mittel 84.62 pCt. C, 15.52 pCt. H  
 Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> 84.21 » » 15.79 » »  
 » » C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> 85.68 » » 14.32 » »

Fraction 150—155°: Gef. im Mittel 84.60 » » 15.37 » »  
 Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> 84.34 » » 15.66 » »

Die Naphtenparaffingemische werden schon in der Kälte von rauchender Salpetersäure angegriffen und zwar beim Durchrühren unter Temperatursteigerung. Es entstehen dabei, neben viel Oxalsäure, weitere feste Säuren, die nicht untersucht wurden. Ebenso spricht das Verhalten der genannten Gemische gegen Brom, welches im diffusen Tageslicht substituierend einwirkt, für die Anwesenheit von Polymethylen. Da uns nur die von 105—170° siedenden Fractionen zur Verfügung standen, so konnten wir die interessante Frage, ob Penta- oder Hexamethylene vorliegen, nicht entscheiden.

Engler und Lehmann<sup>1)</sup>, welche kürzlich die Naphtene in den Druckdestillaten von Thran nachzuweisen suchten, haben ein zweifelloses Resultat nicht erhalten. Die Anwendung von Salpeterschwefelsäure, welche diese Chemiker zur Entfernung der aromatischen Substanzen benutzten, hat den Nachtheil, dass gegen dieses Reagens die Naphtene nicht indifferent sind. Bei dem hohen wissenschaftlichen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2365.

Interesse, welches der Nachweis der Naphtene in den Druckdestillaten haben würde, wäre daher eine erneute Untersuchung, unter Benutzung der oben geschilderten Methode, dankenswerth.

#### Nachweis der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Nach bekannten Methoden wurde Benzol, Toluol und Metaxylol nachgewiesen, auch die Anwesenheit von Cumolen festgestellt. Die Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe beträgt nur wenige Procente des Schiefertheervorlaufs (cf. u.). Ein Versuch, aus den um 200° siedenden Antheilen Naphtalin als Pikrat abzuscheiden, ergab ein negatives Resultat. Naphtalin ist demnach nicht, oder höchstens in Spuren, vorhanden.

#### Nachweis der Aethylenkohlenwasserstoffe.

Die niedrigst siedenden Antheile des Schiefertheervorlaufs wurden, nach vorherigem Ausschütteln mit Wasser (s. u.), mit einer 6-gliedrigen Le Bel-Henninger'schen Colonne fractionirt. Zum Nachweis der Aethylene wurde Fraction 60—70° der fractionirten Bromirung unterworfen. Da bei dieser Operation sich anfangs geringe Mengen einer rothbraunen harzigen Substanz an dem in einem Kältegemisch stehenden Gefäss niederschlagen und den bei Beendigung der Bromirung auftretenden Farbenumschlag nicht erkennen lassen, so fügt man zunächst nur einen Theil des Broms zu, giesst dann in ein zweites Gefäss ab und kann nunmehr scharf zu Ende titiren. Auf 100 ccm der genannten Fraction wurden 30 ccm Brom verbraucht. Das gebildete Bromid wurde im Vacuum fractionirt. Die bei 16—15 min von 87—95° siedende Hauptfraction desselben hatte das spec. Gew. 1.623 bei 15° und bestand zufolge zahlreicher Analysen aus einem Gemenge von Hexylen- und Amylen-Dibromid:

Gef. im Durchschnitt: Procente: C 29.12, H 4.83, Br 66.17.

Ber. für  $C_6H_{12}Br_2$ : » » 29.53, » 4.93, » 65.54.

» »  $C_5H_{10}Br_2$ : » » 26.10, » 4.36, » 69.54.

Da man erwartet hatte, neben Olefindibromiden auch Tetrabromide der Acetylenkohlenwasserstoffe zu finden, wurde auch der bei der fractionirten Destillation der Bromide hinterbliebene Kolbenrückstand untersucht. Er enthielt 69.24 pCt. Brom. Nachdem noch eine weitere Partie Bromid abdestillirt war, fand man in dem jetzt noch verbliebenen Rückstand, dessen Menge 6 pCt. der gesammten Bromidmenge betrug, 73.14 pCt. Brom. Sofern nicht bei der fractionirten Bromirung durch Substitution bromreichere Producte entstanden waren, könnte man auf Grund dieses Ergebnisses annehmen, dass Kohlenwasserstoffe der Acetylen- oder Allylen-Reihe im Schiefertheer vorhanden sind; ihre Menge kann aber nur sehr klein sein. Ein leider nur mit wenig Substanz an-



gestellter Versuch, diese Kohlenwasserstoffe als Dichlorhydrate zu isoliren, war erfolglos.

#### Nachweis von Fettsäurenitrilen.

Wenn man die von etwa 120—170<sup>o</sup> siedenden Antheile des noch nicht mit Chemicalien behandelten Schiefertheeröls mit festem Aetzkali längere Zeit kocht, so entweichen nicht unerhebliche Mengen Ammoniak, welches als Chlorammonium analysirt wurde. Nach dem Erkalten war das Aetzkali zum Theil in eine braune Masse umgewandelt, welche aus einem Gemenge der Kaliumsalze von Pyrrolen, Phenolen und Fettsäuren bestand. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, behufs Entfernung der Pyrrole und anhaftenden Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf destillirt, darauf mit Kohlensäure gesättigt und nach Entfernung der Phenole mit Schwefelsäure angesäuert. Die dadurch gefällten öligen Fettsäuren wurden mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert und fractionirt. Sie sotten von 193—236<sup>o</sup>.

Analyse von Fraction 205—212<sup>o</sup>:

Gefunden im Mittel	61.27 pCt. C.	10.09 pCt. H.
Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	58.82 » »	9.82 » »
» » C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	62.05 » »	10.36 » »

Es liegt somit ein Gemenge gesättigter Fettsäuren vor.

Auch die unter 100<sup>o</sup> siedenden Antheile des Schiefertheers enthalten Nitrile, welche durch Ausschütteln mit viel Wasser und Abdestilliren der filtrirten wässrigen Lösung in geringer Menge gewonnen werden können. Charakteristisch ist, dass die so erhaltenen, acetonitril- (bezw. propionitril-)reichen Producte mit Phenylhydrazin nicht reagiren, während die auf analoge Weise aus Braunkohlentheer erhaltenen Producte Ketone enthalten.

#### Ueber die Schwefelverbindungen des Schiefertheers.

Zur Ermittlung des Schwefelgehalts hat der eine von uns den Braunkohlentheervorlauf mit rauchender Salpetersäure im Rohr erhitzt und das mit reiner Natronlauge übersättigte Reactionsproduct eingedampft und geschmolzen. Wendet man dies Verfahren auf Schiefertheeröl an, so verpufft beim Schmelzen mit Aetznatron der Inhalt der Silberschale. Dagegen kann man den Schwefelgehalt der Schiefertheeröle ermitteln bei den um 170<sup>o</sup> siedenden Fractionen:

- 1) durch Verbrennung in der Lampe nach dem Verfahren von Heusler<sup>1)</sup>,
- 2) bei allen unter 180<sup>o</sup> siedenden Fractionen durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssiger Permanganatlösung in einem mit angeschmolzenem Kühler versehenen Kolben.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 285.

Es wurde der Schwefelgehalt ermittelt

in Fraction 130--140° zu 0.25 bezw. 0.32 pCt.,  
 » » 170--180° » 0.24, 0.21, 0.23 »

Der Schwefelgehalt des von uns untersuchten Schiefertheers ist also kleiner, als derjenige des von Heusler untersuchten Braunkohlen-theeröls, welches über 1 pCt. Schwefel enthielt. Es ist uns daher nicht gelungen, die Natur der Schwefelverbindungen mit Sicherheit zu erkennen. Immerhin spricht die Ueberführung dieser Körper in Schwefelsäure durch Permanganat, sowie die Rothfärbung einer alkoholischen Lösung des aus Schieferöl dargestellten Dinitrobenzols durch einen Tropfen alkoholischen Kalis dafür, dass auch die Schwefelverbindungen des Schiefertheers der Thiophenreihe angehören. Dagegen ist es nicht gelungen, durch fractionirte Bromirung ein Gemenge von Thiophen und Benzol mit Paraffinen und Naphtenen zu erhalten, welches die Isatinreaction gezeigt hätte. Auch bei fractionirter Einwirkung von Aluminiumchlorid wurden Producte gewonnen, welche entweder noch Aethylene enthielten, die den Eintritt der Isatinreaction verhindern, oder Producte, welche von Aethylenen, aber auch von Schwefelverbindungen frei waren.

Quantitative Zusammensetzung der um 110° siedenden indifferenten Antheile des Schiefertheers.

In der von 100--110° siedenden Fraction des Schiefertheers wurde durch Nitriren der Paraffingehalt zu 42 pCt. ermittelt. Daraus berechnet sich, unter Berücksichtigung der oben mitgetheilten Analysen, der Naphtengehalt zu ca. 10.5 pCt. Der Gehalt an Toluol wurde durch Ueberführung in Dinitrotoluol zu 7.3 pCt. festgestellt. Die Menge der gesättigten Kohlenwasserstoffe beträgt also nach diesem Verfahren rund 60 pCt. Um diese Zahl zu controlliren, war die von dem Einen von uns angegebene Methode der fractionirten Behandlung mit Aluminiumchlorid<sup>1)</sup> geeignet.

Es wurden daher 100 ccm der genannten Fraction mit 5.8 g Aluminiumchlorid eine Stunde am aufsteigenden Kühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Oel von dem gebildeten Bodensatz abgegossen und mit Wasserdampf destillirt. Es gingen 61 ccm eines Oels über, welches frei von ungesättigten und geschwefelten Kohlenwasserstoffen war. Die beiden Verfahren geben also fast das gleiche Resultat.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 288; 318.