

1. Normale Aminoalkohole, $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$.

	Siedepunkt:	Dichte:
$\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$	171°	1.022 bei 20° (Knorr)
$\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$	187—188°	1.020 » 12°
$\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$	206°	0.967 » 12°

2. Methylderivate des Aethanolamins.

	Siedepunkt:	Dichte:
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	171°	1.022 bei 20°
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$	160—161°	0.973 » 18°
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$	159—160°	0.9423 » 18°

Ich benutze diese Gelegenheit, um auf Folgendes aufmerksam zu machen:

1. Das Nitroäthanol ist von bemerkenswerther Beständigkeit. Die analysirte Probe, die aus dem Jahre 1897 stammte und unter 35 mm Druck bei 119—120° überdestillirt war, ist noch heute ebenso klar und farblos wie am ersten Tage.

2. Das Nitroacetone, $\text{NO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (Sdp. 152°), dagegen, welches im Jahre 1898 von Hrn. de Battice, einem meiner Schüler, durch Oxydation des Nitroisopropanols, $\text{NO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, gewonnen wurde, ist zwar flüssig geblieben, hat sich aber gebräunt.

Louvain, 8. November 1900.

520. D. Holde und J. Marcusson: Quantitative Reactionen zur Unterscheidung der Petroleum- und Braunkohlentheer-Peche von den pechartigen Rückständen der Fettdestillation¹⁾.

(Eingeg. am 2. Nov.: vorgetr. in der Sitzung am 29. Oct. von Hrn. D. Holde.)

Die bei der Destillation der Kerzenfettsäuren (Stearin-, Palmitin- und Oel-Säure), des Wollfetts, des Palmöls u. s. w. im Grossbetriebe verbleibenden Rückstände werden Stearinpech, Wollpech u. s. w. genannt und dienen zur Gewinnung von Heisswalzenschmierem, Kabelisolistoffen u. s. w. Sie haben schwarzbraune bis tiefschwarze Farbe und sind, je nachdem sie mehr oder weniger stark abdestillirt wurden, weich, zähe oder pechartig hart. Die weicheren und zäheren Producte lassen sich durch den in ihnen immer noch enthaltenen Gehalt an Fettsäuren und Estern bequem von den weichen und harten Pechen der Erdöldestillation, die höchstens minimale Mengen Naphtensäuren

¹⁾ Einen ausführlichen amtlichen Bericht über diesen Gegenstand haben wir soeben in den »Mittheilungen aus den Kgl. technischen Versuchsanstalten« publicirt. Auf eine vorläufige Mittheilung von D. Holde über diesen Gegenstand (Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie 1900, 2) sei hier auch verwiesen.

oder anderer organischer Säuren enthalten, unterscheiden. Im Uebrigen enthalten sie die bei der Destillation der Fettstoffe sich immer bildenden, hochsiedenden Kohlenwasserstoffe neben asphaltartigen, sauerstoffhaltigen Körpern in angereicherter Menge. Nach den uns vorliegenden Proben scheinen ausschliesslich diese weicheren Fettpeche aus den deutschen Kerzenfabriken u. s. w. hervorzugehen. Wollpech konnten wir nur von ausländischen Firmen, z. B. J. A. Holden, Croix, erhalten. Seltener und anscheinend nur aus dem Ausland stammend, kommen die im Grossbetrieb stark abdestillirten, pechartig harten Rückstände der Destillation vor, sie resultiren aus solchen Verarbeitungen, bei denen die Beschaffenheit der Destillirgefässe und sonstige fabricatorische Gesichtspunkte die thunlichst vollständige Abtreibung aller Fett- und Fettsäure-Reste aus den Rückständen zweckdienlich erscheinen lassen. Wegen ihres minimalen Gehaltes an Fettsäuren und Estern sind sie nach den bisher bekannten Methoden nicht sicher von den Erdölrückständen zu unterscheiden. Beim Destilliren geben sie, wie der Eine von uns schon früher zeigte, ein Gemisch von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, die Fettsäuren nur in äusserst geringer Menge enthalten¹⁾.

Aus den Destillaten dieser Peche wurden reichliche Mengen schneeweisses Kerzenparaffin (14—17 pCt.) nach dem Alkoholätherverfahren von Engler-Holde abgeschieden. Die von Hrn. M. Stange ausgeführten Elementaranalysen einzelner solcher Destillate zeigt nachstehende Uebersicht, aus welcher der reine Kohlenwasserstoffcharakter der Paraffine und der zum grossen Theil ungesättigte Charakter der flüssigen Kohlenwasserstoffe der Destillate hervorgeht.

Tabelle 1.

Elementaranalysen von Destillatbestandtheilen aus Fettpechen.

	p't. C	pCt. H	pCt. C + H
Paraffin aus dem Destillat eines harten Wollpechs	85.02	14.3	99.32
Paraffin aus dem Destillat eines Gemisches harter Fettpeche	85.37	14.89	100.26
Flüssiges, von Fettsäuren und festem Paraffin befreites Destillat aus hartem Wollpech	84.51	14.93	99.44
	85.89	13.07	98.96

Die specifischen Gewichte der über freier Flamme abgetriebenen Destillate der Fettpeche liegen entsprechend ihrem chemischen Charakter weit unter 1, wie bei den in gleicher Weise erbaltenen Destillaten von Erdöl- und Braunkohlentheer-Pechen, sie bieten demnach auch ein bequemes Unterscheidungsmittel dieser Peche von den Stein-

¹⁾ S. a. Donath's Versuche mit fettreichem Pech, Chemiker-Ztg. 1893, 1788.

kohlenpechen, die nur Destillate von aromatischem Charakter und spezifischem Gewicht über 1.0 geben.

Wie wir im Nachfolgenden zeigen werden, gelang es uns schliesslich auch, eine bis zu einem gewissen Grade brauchbare Unterscheidungsmethode für die harten Fett- und Erdöl- oder Braunkohlentheer-Peche auszuarbeiten.

Es zeigte sich nämlich, dass die in bestimmter Weise bereiteten, alkoholisch-ätherischen Extracte der harten Fettpeche trotz der geringfügigen, in den harten Pechen enthaltenen Fettsäure- und Ester-Mengen diese beiden Körpergruppen derartig angereichert enthalten, dass die in den Extracten bestimmten und auf diese berechneten Säure- und Ester-Zahlen ganz erheblich höher ausfielen, als die entsprechend gewonnenen Zahlen der Extracte von Erdölrückständen¹⁾. In diesen Zahlen ist mithin ein gutes Kriterium für beide Sorten von Fetten gegeben.

Tabelle 2.

Säureester- und Verseifungs-Zahlen von Erdölrückständen und harten Fettpechen, sowie von Extracten dieser Peche.

	Ursprüngliches Pech.		Alkoholäther-Extract.	
	Harte Fettpeche.	Erdölrückstände.	Harte Fettpeche.	Erdölrückstände.
Säurezahl . . .	0.2	0.1	(1.9)	0.6
	1.0	0.3	9.3	0.7
	2.4	0.3	8.6	0.9
	2.9	1.2	11.9	3.0
	4.0	—	23.5	—
Esterzahl . . .	2.0	1.2	16.3	5.9
	1.4	1.5	12.8	5.0
	2.9	1.4	9.4	3.4
	4.3	1.4	16.4	3.5
	—	—	—	—
Verseifungszahl .	2.2	1.3	18.2	6.5
	2.4	1.8	22.1	5.7
	4.3	1.7	18.0	4.3
	8.3	2.6	28.3	6.5
	—	1.1	—	—

Die eingeschlagene Versuchsausführung zur Bestimmung der Säure- und Ester-Zahl gestaltete sich wie folgt:

¹⁾ Säurezahl bezeichnet die auf 1 g Substanz zur Neutralisation der vorhandenen freien Säuren erforderlichen mg Kaliumhydrat, Esterzahl dagegen die zur Verseifung der Ester in 1 g Substanz erforderlichen mg Kaliumhydrat. Verseifungszahl ist die Summe von Säure- und Ester-Zahl. Natürlich ist die erhaltene Esterzahl in denjenigen Fällen, wo beim Kochen mit alkoholischem Kali Nebenreactionen, wie z. B. Oxydationen, stattfinden, keine ganz reine Esterzahl. Für die nachfolgenden praktischen Unterscheidungen ist indessen dieser Umstand ohne Bedeutung.

Etwa 20 g Pech wurden in 80 ccm Aether, event. durch Kochen am Rückflusskühler nach vorherigem Pulvern im Mörser, so weit als möglich gelöst, die Hauptmenge der neutralen, nicht säure- und ester-artigen, schwarzen Bestandtheile wurde dann mit absolutem oder 96-proc. Alkohol gefällt und nach einigem Stehen die Flüssigkeit unter Nachwaschen mit Alkohol-Aether (1:1) filtrirt.

In dem eingedampften und gewogenen Filtrat wurden unter Wiederauflösen in Aether und Hinzufügen von wenig Alkohol die Säure- und Ester-Zahl, Erstere unter Titration mit $\frac{1}{10}$ -alkoholischer Lauge, Letztere nach Eindampfen der Lösung, $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -alkoholischer Lauge und 25 ccm Benzol und Rücktitration des überschüssigen Alkalis mit Salzsäure bestimmt. Als Indicator wurde eine alkoholische, 2-proc. Lösung von Alkaliblau 6b von Meister, Lucius & Brüning benutzt, die auf Zusatz von Säureüberschuss die dunklen Lösungen blau, bei Alkaliüberschuss roth färbte. Diese Farbenübergänge sind aber nur beim Schütteln der Lösungen im Glaskolben und Beobachten der an den Wandungen ablaufenden Flüssigkeit, bezw. beim Umgießen eines Theiles der Lösung in ein Reagensglas und Schütteln scharf zu erkennen.

Zwei weitere Beobachtungen konnten wir mit gutem Erfolg zur Unterscheidung der harten Fettpeche von den Erdöl- und Braunkohlentheer-Pechen verwenden. Von der Thatsache ausgehend, dass die gewöhnlichen weichen Fettpeche beim Destilliren über freier Flamme im Kolben noch grosse Mengen Fettsäuren abgeben, die besonders im ersten Theil der Destillate angereichert sind, hofften wir, auch noch bei den harten Pechen bemerkenswerthe Mengen Fettsäure in den ganz zuerst aufgefangenen Destillaten feststellen zu können. Diese Vermuthung bestätigte sich, wie aus nachstehender Tabelle 3 hervorgeht. Auch mit hoch (gegen 300°) erhitztem Wasserdampf konnten noch stark fettsaure Destillate aus den harten Fettpechen erhalten werden (s. Tabelle 4). Angesichts der bekanntlich minimalen Säuremengen (Säurezahl < 1) der entsprechend gewonnenen Erdöl- und Braunkohlen-Pechdestillate ist auch in dem Säuregehalt des ersten Theils der mit oder ohne Wasserdampf erhaltenen Destillate ein gutes Kriterium der Fettpeche gegenüber den Erdölpechen gegeben.

Tabelle 3.

Säurezahl der Crackdestillate verschiedener Pechе.

	Fraction I (etwa $\frac{1}{3}$ des Gesammtdestillats)	Fraction II (etwa $\frac{1}{3}$ des Gesammtdestillats)	Fraction III (etwa $\frac{1}{3}$ des Gesammtdestillats)
Hartes Wollpech	5.2	1.1	0.08
Gemisch harter Fettpeche	5.3	0.95	0.6
Hartes Erdölpech	0.4	0.4	0.3
Braunkohlentheerpech	0.1	0.2	0.4
Braunkohlentheerpech II	0.2	0.6	0.6

Tabelle 4.

Säurezahl der Wasserdampfdestillate von Fettpechen.

	Fraction I	Fraction II	Fraction III
Hartes Pechgemisch	14.6	13.7	13.4
Weiches Wollpech	34.8	37.8	7.0

Beiläufig sei bemerkt, dass alle von uns geprüften Fettpeche Kupferseifen, wenn auch nur in minimalen Mengen, enthielten. Das Kupfer rührt augenscheinlich von den kupfernen, zur Fettdestillation verwendeten Destillationsblasen her. Die Erdöl-Peche waren sämmtlich kupferfrei; bekanntermaassen wird Erdöl nur in schmiedeeisernen oder gusseisernen Blasen destillirt.

Bei Untersuchung der aus den Pechen abgeschiedenen Fettsäuren fanden wir stets erhebliche Mengen von petrolätherunlöslichen und alkohollöslichen, dunklen Fettsäuren, die — nach diesem Verhalten zu urtheilen — Oxysäuren sein dürften. In den durch Erhitzen über freier Flamme erhaltenen Destillaten der harten Wollpeche liessen sich, wie das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und die Elementaranalysen (s. Tab. 1) zeigten, unseren Erwartungen entsprechend keine höheren Alkohole mehr nachweisen.

Die vorstehenden Untersuchungen dürften auch, angesichts der festgestellten grossen Aehnlichkeit der Fett- und Erdöl-Peche und des Kohlenwasserstoffcharakters der Destillate der Fettpeche, einen weiteren kleinen Beitrag zur Theorie der Erdölbildung aus animalischen Fetten darbieten. Hierbei dürfte besonders der Umstand, dass aus den Rückständen der Fettdestillation 14—17 pCt. Hartparaffin gewonnen werden konnten, von Interesse sein. Dass zur Zeit auch die anderen Theorien der Erdölbildung, insbesondere die Mendelejeff'sche Emanationstheorie, zu welcher Moissan's Versuche neue Gesichtspunkte gegeben haben, eine beachtenswerthe Anhängerschaft besitzen, soll bei dieser Gelegenheit nicht verschwiegen werden.

521. B. Stoermer und F. Bartsch: Synthesen des Cumaranons (Ketocumarans) und seiner Homologen aus Phenoxyessigsäuren.

(Eingegangen am 15. November.)

Unter den den Indigoabkömmlingen entsprechenden, sauerstoffhaltigen, cyclischen Verbindungen nimmt neben dem Cumaron neuerdings, besonders wegen seiner Reactionsfähigkeit, das Cumaranon die Aufmerksamkeit in Anspruch, das zuerst von Friedländer und