

Bis jetzt wurden folgende Producte untersucht:

	Condensationsproduct aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Ketol	Condensationsproduct aus 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Ketol
<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd	schwach gelbliche Nadelchen. Schmp. 244 ⁰	hellbraune, goldschimmernde Blättchen. (Chlorhydrat).
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd	hellgelbe Säulen oder Schuppen. Schmp. 238 ⁰	krystallinischer, gelbbrauner Körper.
<i>o</i> -Chlorbenzaldehyd	weisse Nadelchen. Schmp. 240 ⁰	schwach hellbräunlich gefärbte, goldglänzende Schuppen. Schmp. 194-195 ⁰ (Chlorhydrat).
<i>m</i> -Oxybenzaldehyd	schwach gelblich gefärbter, krystallinischer Körper. Schmp. 222 ⁰	gelblich-braune, goldglänzende Schuppen. Schmp. 222 ⁰ (Chlorhydrat).
<i>o</i> -Chlor- <i>p</i> -dimethylamido-Benzaldehyd	schneeweisse Nadelchen. Schmp. 236 ⁰	Schwach gelbbraun gefärbter, krystallinischer Körper. Schmp. 282 ⁰ (Base).
<i>p</i> -Dimethylamido-benzaldehyd	schneeweisse Säulen oder Nadeln. Schmp. 226 ⁰	gelbbraun gefärbter, amorpher Körper (Base).

Die Versuche sind durch Erkrankung des Hrn. Lebach seit einem halben Jahre unterbrochen worden, sollen aber demnächst nach verschiedenen Richtungen hin wieder aufgenommen werden.

64. Max Weger: Ueber die Autoxydation einiger Theerkohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 13. Januar 1903.)

Bereits Kraemer und Spilker¹⁾ hatten gefunden, dass das Hydrinden beim Aufbewahren insofern eine Aenderung erfährt, als die Schwefelsäurereaction²⁾, dieses in der Theerindustrie für eine gewisse Reinheit der Kohlenwasserstoffe maassgebende Kriterium, sich beim Aufbewahren eines Präparates wesentlich verschlechtert. Da die ursprüngliche Annahme einer Selbstpolymerisation bei dem ge-

¹⁾ Kraemer und Spilker, diese Berichte 33, 2263 [1900].

²⁾ 5 ccm Kohlenwasserstoff werden mit 5 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure 5 Minuten lang geschüttelt. Nachdem man die Flüssigkeiten 2 Minuten der Ruhe überlassen hat, beobachtet man die Färbung.

sättigten Charakter des Kohlenwasserstoffes nicht recht befriedigen konnte, studirte ich auf Anregung des Hrn. Prof. G. Kraemer den Vorgang etwas näher.

Es wurden ausser Hydrinden zunächst noch Theer-Cumol, also das Gemisch der drei Trimethylbenzole, und Tetrahydronaphtalin, aus Naphtalin und Natrium dargestellt, in den Kreis der Beobachtungen gezogen.

Diese Präparate wurden mit je 2 pCt. Schwefelsäure von 66° Bé. so oft gewaschen, bis die Schwefelsäurereaction des abgeblasenen Kohlenwasserstoffes farblos oder wenigstens fast farblos ausfiel. Um Spuren von schwefliger Säure, welche eine Polymerisation begünstigen könnten, zu entfernen, wurde mit verdünnter Permanganatlösung geschüttelt; dann wurde mit Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destillirt. Das Cumol war nach zwölfmaligem Waschen mit Schwefelsäure, auf diese Weise behandelt, absolut beständig gegen Schwefelsäure. Es war bei der Natriumdestillation in zwei Fractionen aufgefangen worden. Das Hydrinden war zwanzig Mal gewaschen worden und gab danach einen schwachen Gelbstich bei der Schwefelsäurereaction, das Tetrahydronaphtalin gab nach fünfzehnmaligem Waschen eine schwach weingelbe Farbe.

Das specifische Gewicht der auf diese Weise gereinigten, neutral reagirenden Kohlenwasserstoffe betrug:

bei Cumol, 1. Fraction 166—168.5° . . .	0.884	15°
» Cumol, 2. » 168.5—171° . . .	0.890	15°
» Hydrinden	0.907	15°
» Tetrahydronaphtalin	0.974	15°

Die Verbrennungen zeigten, dass die Präparate als sauerstofffrei gelten durften.

Es wurden nun je drei Proben a) im Sonnenlicht, b) im Dunkeln, 1. mit Wattebausch verschlossen, 2. im Gefäss mit eingeschlifnem Stopfen und 3. im zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt. Das Volumen der verschmolzenen Producte war bei 15° durch Marken an den Rohrverengungen genau festgestellt worden, das der in Präparatengläsern aufbewahrten so gut wie möglich angezeichnet worden.

Nach 15 Monaten wurden die Proben einer abermaligen Untersuchung unterworfen, deren Resultate sich am besten an der Hand der beifolgenden Tabelle vergleichen lassen.

Eine Verringerung des Volumens (— durch Polymerisation —) war bei keinem der in mit Glasstopfen verschlossenen oder zugeschmolzenen Gefässen aufbewahrten Präparate zu sehen, weder bei den dunkel gehaltenen, noch bei den belichteten. Dagegen hatten die mit Watte verschlossenen Produkte — durch Verdunstung — stark abgenommen, und zwar die am Licht gestandenen mehr als die im Dunkeln aufbewahrten.

	Cumol 1. Fraction		Cumol 2. Fraction		Hydrinden		Tetrahydro- naphthalin		
	Eigen- farbe	Schwefel- säure- reaction	Spec. Gew.	Eigen- farbe	Schwefel- säure- reaction	Spec. Gew.	Eigen- farbe	Schwefel- säure- reaction	Spec. Gew.
Im frischen Zustande .	farblos	farblos	0.884	farblos	farblos	0.907	farblos	weingelb	0.974
	gelb	sofort schwarz mit Harz	0.937	gelb	sofort schwarz mit Harz	1.002	roth- gelb	sofort schwarz mit Harz	1.058
Während 15 Monaten am Licht aufbe- wahrt	(sauer! 18 pCt. Volumen- verminderung)	(sauer! 19 pCt. Volumen- verminderung)		(sauer! 26 pCt. Volumen- verminderung)	(sauer! 26 pCt. Volumen- verminderung)		(sauer! 16 pCt. Volumen- verminderung)		
	farblos	braun- schwarz ohne Harz	0.890	farblos	hell- braun ohne Harz	0.908	gelb- stüchig	hell- braun ohne Harz	0.975
offen, mit Watte	farblos	gelb	0.886	farblos	hell- orange	0.891	farblos	gelb	0.974
	farblos	hell- braun ohne Harz	0.889	farblos	dunkel- orange ohne Harz	0.892	farblos	sofort schwarz mit Harz	1.008
Während 15 Monaten im Dunkeln aufbe- wahrt	(neutral, 9 pCt. Volumen- verminderung)	(neutral, 8 pCt. Volumen- verminderung)		(neutral, 8 pCt. Volumen- verminderung)	(neutral, 8 pCt. Volumen- verminderung)		(neutral, 6 pCt. Volumen- verminderung)		
	farblos	hell- orange	0.886	farblos	dunkel- orange gelb	0.892	farblos	hell- braun	0.907
	farblos	hellgelb	0.885	farblos	farblos	0.890	farblos	orange	0.974

Schon das blosse Aussehen lehrte, dass der Luftzutritt — aber nur bei gleichzeitiger Belichtung — eine Reaction hervorgerufen hatte: sämtliche am Licht offen gestandene Präparate hatten eine starke gelbe Färbung angenommen, was kein anderes Präparat zeigte, weder die am Licht verschlossenen, noch die im Dunkeln offen gelassenen, mit Ausnahme des Tetrahydronaphtalins im letzteren Falle. Dieses erwies sich überhaupt in allen Fällen als das reactionsfähigste der Producte.

Sämmtliche am Licht offen gestandene Proben zeigten stark saure Reaction auf Lakmus; keine andere Reihe that dies, wieder mit Ausnahme des im Dunkeln offen gestandenen Tetrahydronaphtalins. Das specifische Gewicht der am Licht offen aufbewahrten Präparate war ausserordentlich gestiegen, um 6—10 pCt., und die Schwefelsäurereaction war bei allen diesen »momentan schwarz mit Harzabscheidung«.

Die Schwefelsäurereaction ist der empfindlichste Maassstab, noch schärfer als das specifische Gewicht.

Ohne Ausnahme zeigt die Tabelle, wie die im Dunkeln aufbewahrten, eingeschmolzenen Präparate bei gleich gebliebenem Volumen und specifischem Gewicht eine Schwefelsäurereaction geben, die nur um eine Nuance schlechter war als die des Ausgangsmaterials. Diese Verschlechterung ist hervorgerufen durch den Luftzutritt während des Umfüllens resp. durch den halben Cubikcentimeter Sauerstoff, der in den Röhren geblieben war. Die am Licht gestandenen, eingeschmolzenen Proben waren wieder eine Spur weniger gut als die im Dunkeln aufbewahrten. Dann rangirten die in Glasstopfenflaschen hell oder dunkel aufbewahrten Präparate, dicht nach diesen die im Dunkeln offen gestandenen (— mit Ausnahme des Tetrahydronaphtalins, welches schon sehr stark differirt —), und schliesslich folgen in weitem Abstände die am Licht offen aufgehobenen Proben.

Wo keine Luft zutreten konnte, war keine Veränderung der Constanten zu bemerken. Besonders aber lehren die Verbrennungen und die saure Reaction der am Licht offen aufbewahrten Präparate, dass wir es nicht mit einer Polymerisation, sondern mit einer Autoxydation zu thun haben.

Die Verbrennungen ergaben bei den am Licht offen aufbewahrten Präparaten folgenden Sauerstoffgehalt:

Cumul, 1. Fraction	7.14 pCt. O	Hydrinden . . .	9.68 pCt. O
Cumul, 2. »	7.17 » »	Tetrahydronaphtalin	9.37 » O,

bei den offen im Dunkeln aufbewahrten:

Cumul, 1. Fraction	0.9 pCt. O	Hydrinden . . .	0.25 pCt. O.
Cumul, 2. »	0.54 » »		

Bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist die Autoxydation leicht zu erklären und in vielen Fällen bekannt; vergl. Engler, diese Berichte 33, 1090 [1900]: Amylen, Hexylen, Styrol, Cyclopentadien, Terpen; Thiele, diese Berichte 33, 666 [1900]: Fulven; Roser, Ann. d. Chem. 247, 160: Methylinen. Beim Inden habe ich sie ebenfalls beobachtet und als ziemlich intensiv befunden, und ich hoffe, in Kürze speciell über dieses Präparat etwas Näheres berichten zu können.

Bei den gesättigten Theerkohlenwasserstoffen war jedoch eine spontane Sauerstoffaufnahme bisher anscheinend unbekannt. Nur am Tetrahydronaphtalin beobachteten Graebe und Guye¹⁾ dieselbe, ohne jedoch näher auf die Eigenschaften des oxydirten Productes einzugehen.

Wie man sieht, scheint aber die Autoxydation eine allgemeine Eigenschaft zu sein. Ich bin z. Z. damit beschäftigt, auch die niederen Homologen, Xylol, Toluol und Benzol, nach dieser Richtung zu untersuchen und, wenn möglich, die Oxydationsproducte zu fassen.

In den vorliegenden Präparaten konnten vorläufig nur Säuren mit Sicherheit nachgewiesen werden; Phenol- und Aldehyd-Reaction trat nicht ein, auch die Superoxydreaction (nach Engler) wurde nicht erhalten. Beim Titriren mit zehntelnormal-Lauge in alkoholischer Lösung (Phenolphtalein), wobei der Farbumschlag nicht sehr gut zu erkennen war, verbrauchten

1 g Cumol, 1. Fraction, offen am Licht gestanden	2.88 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge
1 g Cumol, 2. » » » » »	2.65 » »
1 g Hydrinden » » » » »	3.19 » »
1 g Tetrahydronaphtalin » » » » »	1.96 » »

Dies würde einem Gehalt an 3—5 pCt. der zugehörigen Carbonsäuren entsprechen, da jedoch der Sauerstoffgehalt unverhältnissmässig höher ist, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass noch andere Oxydationsproducte als Säuren vorhanden sind.

Erkner, Laborium der Theerproductenfabrik.

¹⁾ C. Graebe und A. Guye, diese Berichte 16, 3028 [1883].