

528. G. Schultz: Über einige Bestandteile des Steinkohlenteers.

(Dritte Mitteilung: Normaldecan.)

[Aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

III. Normaldecan

(von G. Schultz und E. Hartogh.)

Bereits O. Jacobsen¹⁾ fand, daß bei der Sulfurierung des Teer-cumols (vergl. voranstehende Mitteilung) neben den Sulfo-säuren des Pseudocumols und Mesitylens ein durch Schwefelsäure unangreifbarer Teil erhalten wird, welcher sich durch Destillation in zwei Fraktionen zerlegen ließ, von welchen die eine bei 170—180°, die zweite von 200—330° destilliert.

Beim Behandeln von ersterer mit rauchender Schwefelsäure und darauf mit kalter rauchender Salpetersäure und schließlich durch mehrfache Destillation über Natrium erhielt er schließlich einen konstant bei 170—171° (bei 770 mm) siedenden Kohlenwasserstoff C₁₀H₂₂; Jacobsen hielt dieses Decan nicht für den normalen Körper, weil er durch Umwandlung in das Chlorderivat und Überführung des letzteren in den Alkohol und die Säure eine ölige Caprinsäure gewann.

Nachdem nun durch spätere Untersuchungen, besonders von Krafft²⁾ und Mabery³⁾, die Annahme Jacobsens zweifelhaft erschien, hielten wir die Wiederholung seiner Versuche für angezeigt.

Als Ausgangsmaterial dienten 11 l eines im wesentlichen von 150—180° siedenden, schon vorher mit Schwefelsäure behandelten Teeröls, welche zunächst mit 11 l roher gewöhnlicher Schwefelsäure 8 Stunden gerührt wurden, während die Temperatur langsam bis auf 80—90° gesteigert wurde. Dabei entwich ziemlich viel Schwefeldioxyd. Nach dem Erkalten hatten sich zwei Schichten gebildet, von welchen die obere (5 1/2 l) aus dem unangegriffenen Kohlenwasserstoff bestand. Bei nochmaliger gleicher Behandlung mit Schwefelsäure wurde von letzterer 1/2 l aufgenommen. Die übrig bleibenden 3 l Kohlenwasserstoff wurden hierauf zuerst unter Kühlung, dann unter allmählicher Erwärmung mit 1 kg Schwefelsäuremonohydrat behandelt. Dabei blieben 2.4 l Kohlenwasserstoff zurück, welche nach Waschen mit Natronlauge der Fraktionierung unterworfen

¹⁾ Ann. d. Chem. **184**, 200.

²⁾ Diese Berichte **15**, 1695 [1882]; **16**, 1716 [1883]; **19**, 2221 [1886].

³⁾ Chem. Zentralbl. **1897**, II, 258.

wurden. Dabei gingen von den verwendeten 2320 g neutraler Öle, welche sich als frei von Stickstoff und Schwefel erwiesen, 2100 g unter 200°, 210 g erst über 300° über. Jacobsen, welcher ebenfalls diesen hochsiedenden Körper beobachtet hatte, nimmt an, daß es ein Polyterpen ist, welches sich unter dem Einfluß der Schwefelsäure aus einem im Teeröl vorkommenden Terpen gebildet haben soll.

Der niedriger siedende Anteil wurde hierauf wiederholt in Portionen von 300 ccm mit einer aus 500 g Salpetersäure (1.509 spez. Gewicht) und 750 g roher Schwefelsäure (1.828 spez. Gewicht) zusammengesetzten Nitriersäure behandelt.

Das nicht Angegriffene wurde mit Wasserdampf abgetrieben. Das Nitrieren wurde so lange fortgesetzt, bis kein Nitrokörper mehr entstand. Schließlich wurde das rückständige Öl mit Natronlauge und Wasser gewaschen und endlich über Natrium destilliert.

Es siedete im wesentlichen bei 172°.

0.2478 g Sbst.: 0.7678 g CO₂, 0.3434 g H₂O. — 0.3328 g Sbst.: 1.0280 g CO₂, 0.4656 g H₂O. — 0.3023 g Sbst.: 0.9361 g CO₂, 0.4237 g H₂O.

C₁₀H₂₂. Ber. C 84.51, H 15.50.
Gef. » 84.05, 84.45, 84.41, » 15.65, 15.58, 15.59.

Ferner wurde die Dampfdichte nach der Methode von V. Meyer im Anilindampf bestimmt. 0.1289 g gaben 23 ccm bei 722 mm Quecksilberdruck und einer Wassersäule von 375 mm und einer Temperatur von 17° entsprechend einer Dampfdichte von 4.89. Ebenso nahmen die Dämpfe von 0.1287 g bei 20° und einem Atmosphärendruck von 718 mm, minus 361 mm Wassersäule den Raum von 23.5 ccm ein. Es ergibt sich hieraus eine Dampfdichte von 4.86. Für C₁₀H₂₂ wurde berechnet 4.908.

Das spezifische Gewicht betrug bei 15° 0.7387, bei 21.8° 0.7305.

Die Siedepunkte waren:

bei 45 mm Druck	110°	bei 70 mm Druck	127.5°
bei 50 mm	» 116°	bei 760 mm	» 172°.
bei 60 mm	» 122°		

Mabery fand den Siedepunkt des Normaldecans 173—174° bei 760 mm und das spez. Gewicht D₂₀ = 0.7469. Krafft hatte das Decan sowohl aus Nonyl-, wie aus Caprinsäure synthetisch gewonnen. Er gab folgende Daten: D₀ = 0.7454, D₁₅ = 0.7342, D₂₀ = 0.7304.

Monochlorderivat.

Es wurden 30 g Decan der Einwirkung eines Chlorstromes unterworfen. Die Heftigkeit der Reaktion ließ es ratsam erscheinen, das Chlor anfangs mit Kohlensäure zu verdünnen. Unter merkbarer Temperatursteigerung wurden große Mengen von Chlorwasserstoff frei. Als der Gefäßinhalt um 7.2 g zugenommen hatte, wurde die Einwirkung

unterbrochen und das Produkt einer Vakuumdestillation unterzogen. Dabei wurde eine farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und einem spez. Gewicht 0.8868 bei 20° erhalten.

Der Siedepunkt war bei 50 mm Druck 122°, bei 720 mm 180—190°.

Mabery fand $Sdp_{.80} = 130-140^\circ$; $Sdp_{.760} = 200^\circ$; $D_{20} = 0.8874$.

0.1425 g Sbst.: 0.3543 g CO₂, 0.1533 g H₂O. — 0.2689 g Sbst.: 0.2169 g AgCl. — 0.5234 g Sbst.: 0.4269 g AgCl.

C₁₀H₂₁Cl. Ber. C 67.95, H 11.98, Cl 20.08.

Gef. » 67.85, » 12.03, » 19.94, 20.17.

Bei der Bestimmung der Dampfdichte wurden folgende Daten gefunden:

0.1374 g Sbst. gaben 25 ccm bei 700 mm minus 215 mm Wassersäule und 27.5°, entsprechend einer Dampfdichte von 5.87. 0.1371 g verdrängten 37 ccm bei 703 mm minus 225 mm Wasserdruck und 23° Luft, entsprechend $d = 6.05$. Berechnet wurde $d = 6.10$.

Dichloridderivat.

Eine andere Portion des Decans wurde in gleicher Weise mit Chlor behandelt, bis die Gewichtszunahme den doppelten Betrag erreicht hatte. Bei der Fraktionierung ergab sich ein schwerer, zäher Körper von ausgeprägtem Geruch und schwacher Färbung, neben einigen Grammen des einfach gechlorten Paraffins. Er hatte ein spez. Gewicht von 1.0098 bei 19° und zeigte die Siedepunkte:

$Sdp_{.50} 157-159^\circ$, $Sdp_{.60} 178^\circ$, $Sdp_{.80} 190^\circ$, $Sdp_{.760} 245-250^\circ$.

0.1435 g Sbst.: 0.1944 g AgCl. — 0.0998 g Sbst.: 0.1351 g AgCl.

C₁₀H₂₀Cl₂. Ber. Cl 33.59. Gef. Cl 33.50, 33.57.

Mabery fand $D_{20} = 1.0126$; $Sdp_{.80} = 170-171^\circ$; $Sdp_{.747} = 235-240^\circ$.

Caprinalkohol.

Es wurde nun versucht, über den Essigester zu dem Caprinalkohol zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurden 23 g Monochloridderivat mit 10 g Eisessig und 20 g frisch geschmolzenem und gepulvertem Kaliumacetat am Rückflußkühler gekocht. Es wurden 24 g Ester erhalten. Er war zunächst übelriechend und gelb. Durch Destillation unter vermindertem Druck wurde er farblos und angenehm riechend. Seine Menge betrug 20 g gleich 82.5 % der Theorie. Er war löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, nicht löslich in Wasser und Alkalien. Bei 720 mm Druck lag der Siedepunkt bei 187—190°.

Es wurde auf dem von Jacobsen beschrittenen Wege fortgefahren und versucht, den Ester durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zu verseifen. Es zeigte sich jedoch, daß er relativ sehr beständig war und diesem Einfluß kräftigen Widerstand entgegengesetzte. Es wurde nach tagelanger Behandlung nur eine minimale Spur des Alkohols durch Ausäthern erhalten.

Zu besseren Ausbeuten führte die direkte Behandlung des Monochlorderivats mit einer wäßrigen Barytlösung im Wasserbade. Durch Ausschütteln mit Äther und Destillation wurde der Alkohol rein erhalten. Er siedete unter

15 mm Druck bei 120°, 88 mm bei 145°, 720 mm bei 229°.

Krafft gibt für 760 mm Druck 231° und für 15 mm 119° an. Bei starker Abkühlung erstarrte die Masse und schmolz dann wieder bei 6.5°. Das spez. Gewicht betrug bei 17.5° 0.8321.

Krafft gab an:

$D_7 = 0.8389$. $D_{20} = 0.8297$. Schmp. 7°.

0.1832 g Sbst.: 0.5084 g CO₂, 0.2212 g H₂O. — 0.2034 g Sbst.: 0.5649 g CO₂, 0.2529 g H₂O.

$C_{10}H_{22}O$. Ber. C 75.85, H 14.01.
Gef. » 75.96, 75.74, » 14.12, 13.91.

Caprinsäure.

Der Alkohol wurde mit schwach schwefelsaurer Permanganatlösung geschüttelt, bis er vollkommen in Lösung gegangen war. Dann wurde durch Ausäthern die Säure in schönen weißen Schuppen gewonnen. Ihr Schmelzpunkt war 30°. Rowney¹⁾ fand den Schmp. 27.2°, Grimm und Görgey²⁾ geben jedoch übereinstimmend 30° und Krafft³⁾ 31.3° an.

0.1300 g Sbst.: 0.3309 g CO₂, 0.1371 g H₂O. — 0.1126 g Sbst.: 0.2867 g CO₂, 0.1148 g H₂O.

$C_{10}H_{20}O_2$. Ber. C 69.71, H 11.71.
Gef. » 69.63, 69.67, » 11.80, 11.76.

Die alkoholische Lösung der Säure wurde mit Bariumchlorid versetzt, wobei das Bariumsalz in weißen Kryställchen ausfiel. Es war in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in warmem Alkohol, aus dem es durch Krystallisation rein erhalten wurde.

0.3479 g Sbst.: 0.1687 g BaSO₄. — 0.2194 g Sbst.: 0.1063 g BaSO₄.

$(C_{10}H_{19}O_2)_2Ba$. Ber. Ba 28.65. Gef. Ba 28.55, 28.52.

Durch diese Untersuchungen ist bewiesen, daß im Steinkohlenteer das normale Decan vorkommt.

München, im August 1909.

¹⁾ Ann. d. Chem. **79**, 230.

²⁾ Ann. d. Chem. **66**, 290 [1858]; **157**, 264 [1870].

³⁾ Diese Berichte **15**, 1696 [1882]; **16**, 1716 [1883].