

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, stimmt auch hier die Menge des im Sublimat gefundenen Zirkons mit der Gewichtsabnahme im Schiffchen überein, und ebenso steht die Sauerstoff-Aufnahme bei der Oxydation in Einklang mit der Menge des aus dem ersten Versuch berechneten Zirkons. Das Sublimat wurde auch in diesem Falle als Zirkontetrachlorid erkannt.

Somit erscheint erwiesen, daß ein Zirkonmonoxyd von der Zusammensetzung ZrO nicht existiert oder doch wenigstens bei der Reduktion von ZrO_2 mit Magnesium nicht gebildet zu werden vermag. Hierbei entsteht, wie die vorliegende Untersuchung zeigt, ein Gemisch von ZrO_2 mit elementarem Zirkon, dessen Zusammensetzung je nach den Versuchsbedingungen wechselt und bis zu 80 % Zr aufweisen kann.

Für diese Arbeiten standen uns Geldmittel der »Wissenschaftlichen Gesellschaft« zu Freiburg i. B. zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle unsern Dank aussprechen.

212. Helmuth Scheibler: Über die chemischen Bestandteile der schwefelreichen, bituminösen Teeröle (Ichthyolöle) (III¹).

[Aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 18. September 1919.)

In meinen früheren Veröffentlichungen war die genaue Beschreibung des von mir ausgearbeiteten Reinigungsverfahrens der rohen Ichthyolöle in Aussicht gestellt worden, was bisher aus äußeren Gründen unterblieben war²).

Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, das Rohöl nacheinander drei verschiedenen Reinigungsmethoden zu unterwerfen. Das erste Verfahren besteht in der Einwirkung von Natronkalk bei 170—180°. Während wäßrige Alkalilösungen dem Öl nur geringe Mengen organischer Säuren und Phenole entziehen, scheiden bei höherer Temperatur zur Einwirkung gebrachte Alkalihydroxyde dunkel gefärbte teerige Massen ab. Das Öl nimmt hierbei eine hellere Farbe an, verliert den übelen Geruch und wird leichtflüssiger. Die Reinigungsmasse enthält Alkalisalze höhermolekularer Säuren (Seifen), die in dem Öl suspendiert bleiben. Beim Auswaschen mit Wasser bewirkt die entstehende Seifenlösung eine Emulsion des Öles. Dieser Übelstand wird vermieden, wenn man das Rohöl mit Natronkalk be-

¹) Frühere Mitteilungen: B. 48, 1815 [1915]; 49, 2595 [1916].

²) D. R.-P. angemeldet; Schweizer Patent Nr. 81694 Kl. 116h.

handelt, denn dann werden die in Wasser unlöslichen und daher leicht zu entfernenden Calciumsalze gebildet. Die Anwendung von Natronkalk hat ferner den Vorteil, daß er sich leicht pulverisieren läßt und in dieser Form dem Öl eine große Angriffsfläche bietet. Wirksam ist aber immer nur das im Natronkalk enthaltene Natriumhydroxyd, denn die Verwendung von gebranntem Kalk allein hat nicht den gewünschten Erfolg.

Die weitere Reinigung des Öles wird nach dem Auswaschen mit verdünnter Mineralsäure, dann mit Wasser und dem Trocknen über Chlorcalcium durch Erhitzen mit Natrium unter Durchleiten von Ammoniak bewirkt. Behandelt man das Rohöl sofort mit Natrium oder mit Natriumamid, so treten beim Erwärmen über 100° häufig tiefgreifende Zersetzungen fast der ganzen Ölmenge ein. Läßt man dagegen auf eine Vorbehandlung mit Natronkalk die Einwirkung von Natrium folgen, so kann man das Öl ohne Gefahr sogar über Natrium destillieren. Gegenüber Natrium bietet Natriumamid den Vorteil, daß es scheller reagiert. Das Gleiche wird erreicht, wenn man Natrium in Gegenwart von Ammoniak auf das Öl einwirken läßt. Durch gleichzeitig bei derselben Temperatur von 90° ausgeführte Versuche mit Natrium allein und mit Natrium in Anwesenheit von Ammoniak wurde festgestellt, daß nach 15 Minuten im ersten Falle immer noch die blanke Metalloberfläche zu erkennen war, während sich das Natrium im zweiten Falle vollständig mit einer dunkel gefärbten Schicht überzogen hatte. Wahrscheinlich wird die Reaktion durch Natriumamid katalytisch beschleunigt, das sich zwischendurch bildet.

Durch die Behandlung des Rohöls mit Natriumhydroxyd bezw. Natronkalk bei 170—180° werden im wesentlichen dieselben Substanzen entfernt wie durch Natrium und Ammoniak bei 100—110°, immerhin wirkt Natrium intensiver. Es empfiehlt sich daher, das letztere Verfahren nur als Ergänzung des ersteren in Anwendung zu bringen. Je gründlicher die Behandlung mit Natronkalk war, um so geringere Mengen von Natrium sind nachher erforderlich. Eine Untersuchung der mit Natronkalk oder mit Natrium in Reaktion getretenen Substanzen zeigte, wie schon in der früheren Mitteilung erwähnt wurde¹⁾, daß nicht nur Körper mit ausgesprochen sauren Eigenschaften wie organische Säuren, Phenole und Mercaptane hier vorlagen, sondern hauptsächlich in wäßrigen Alkalien unlösliche Substanzen, die wahrscheinlich sauren Methylengruppen die Fähigkeit verdanken, Natriumverbindungen einzugehen. Diese übelriechenden Körper, die sich leicht in dunkel gefärbte Kondensationsprodukte umwandeln, verursachen im wesentlichen Geruch und Farbe des Rohöls.

¹⁾ B. 48, 1817, 1825 [1915].

Wird das mit Natronkalk und hierauf mit Natrium und Ammoniak behandelte Öl destilliert, so ist es für die meisten Zwecke rein genug. Wie bereits mitgeteilt¹⁾, gelingt die Entfernung der noch in geringer Menge vorhandenen sauerstoff-haltigen Körper von Keton-Charakter durch Behandlung mit Magnesium-halogenalkylen. Die Alkylmagnesiumjodide sind weniger geeignet als die Chloride und Bromide, da das leicht frei werdende Jod mit den Thiophen-Körpern sofort reagiert. Eine Destillation über Natrium beschließt das Reinigungsverfahren. Hierbei verbindet sich das Natrium mit den sauerstoff-haltigen Substanzen (wahrscheinlich aus den Ketonen entstandenen tertiären Alkoholen).

Versuche.

Die Behandlung des Rohöles mit Natronkalk wurde in einem Rundkolben von 1½ l Inhalt vorgenommen, der luftdicht mit einem mechanisch betriebenen Rührer aus Eisen, sowie mit einem Rückflußkühler verbunden war. Letzterer konnte durch einfache Drehung in einen absteigenden Kühler umgewandelt werden. Im Kolben, der in ein Ölbad eintauchte, befanden sich 500 g Rohöl und 100 g pulverisierter Natronkalk. Unter beständigem Rühren wurde bis zum Sieden erwärmt und nach 2 Stunden der Kühler in eine solche Lage gebracht, daß die siedenden Produkte abdestillieren konnten. Das Bad wurde dann auf 170—180° erwärmt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wurde das nicht angegriffene Öl von den dunkel gefärbten, festen Reaktionsprodukten abgegossen, dann mit Wasser gewaschen und nach Vereinigung mit den destillierten Anteilen mit verdünnter Mineralsäure mehrmals durchgeschüttelt, bis eine Probe beim Alkalischemachen keine stark riechenden Basen mehr abschied. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde mit Chlorcalcium getrocknet. — Nimmt man die Behandlung mit Natronkalk in einem Metallkolben vor, so kann man nachher sofort von der Reinigungsmasse abdestillieren. Dann entfernt man die basischen Bestandteile in der gleichen Weise.

Nach 12-stündigem Stehen wurde das Öl in einen mit einem Rückflußkühler verbundenen Rundkolben gegossen und 10 g Natrium in Drahtform zugegeben. Die Flüssigkeit wurde mittels eines Ölbades auf 100—110° erwärmt und etwa 8 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, während ein langsamer Strom von trockenem Ammoniak durchgeleitet wurde. Zum Schluß stieg die Temperatur während 1 Stunde auf 120°. Das Natrium überzog sich hierbei mit einer dunkelbraunen Masse. Nach dem Abkühlen wurde das Öl aus einem mit niedrig angesetzttem Abflußrohr versehenen Kolben unter vermindertem Druck (15 mm) destilliert. Um ein gleichmäßiges Sieden zu gewährleisten, wurde durch eine in die Flüssigkeit eintauchende Capillare trockener Wasserstoff oder Stickstoff geleitet. Der Kolben wurde im Luftbade langsam erwärmt, bis die Temperatur des übergelenden Dampfes auf 240°

¹⁾ B. 48, 1817 [1915].

gestiegen war. Die Destillation wurde nun unterbrochen, da sich der im Kolben befindliche Rückstand zu zersetzen begann. — Das Öl wurde alsdann mit einer ätherischen Lösung von Methylmagnesiumchlorid gemischt, die aus 10 g Magnesium bereitet worden war. (Vielleicht genügt auch schon eine geringere Menge.) Der Äther wurde abdestilliert und die Flüssigkeit unter Abschluß von Feuchtigkeit 4 Stunden auf 100° erwärmt. Das durch Zersetzung mit Eis, dann mit verdünnter Mineralsäure erhaltene Öl wurde mit Wasser und mit verdünnter Natronlauge gewaschen und nach dem Trocknen in einem Fraktionierkolben mit 2 g Natrium unter zeitweisem Schütteln allmählich bis zum Sieden erhitzt. Die bis 180° unter 15 mm Druck siedenden Anteile wurden über Natrium abdestilliert. Dann wurde vom Natrium in einen anderen Kolben abgegossen und die Destillation zu Ende geführt.

500 g eines aus Südfrankreich stammenden Rohöls lieferten 225 g gereinigtes Öl. Die Hauptmenge destillierte farblos über, doch erhielt das Öl durch die hochsiedenden, dunkel gefärbten Anteile eine hellgelbe Farbe. Es hat einen angenehmen Geruch und enthält nur noch Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel. Über seine sonstigen Eigenschaften und seine Weiterverarbeitung, die zur Isolierung des Semicarbazons eines Propyl-acetyl-thiophens führte, ist bereits berichtet worden¹⁾.

Ferner wurde die Veröffentlichung von Versuchen, mit Hilfe von Quecksilbersalzen und Halogenen die Thiophen-Körper aus den Ölfractionen zu isolieren, in Aussicht gestellt²⁾. Da ich das gleiche Rohmaterial nicht mehr erhalten kann, bin ich nicht in der Lage, die ursprünglich beabsichtigte Wiederholung und gründlichere Durchführung der Versuche in Angriff zu nehmen. Ich teile deshalb die bisher erhaltenen Resultate mit. Eine Untersuchung des aus Seefeld in Tirol stammenden »Ichthyol-Rohöls« werde ich an anderer Stelle veröffentlichen³⁾. Zur Fortführung meiner Arbeiten »Über die chemischen Bestandteile der schwefelreichen, bituminösen Teeröle« ist mir nun ein Schieferteeröl zur Verfügung gestellt worden, dessen Ausgangsmaterial aus dem Karwendelgebirge stammt und das einen annähernd gleich hohen Schwefelgehalt wie das »französische Steinöl« und das »Ichthyol-Rohöl« besitzt. Ferner beginnt es bereits bei 80° zu sieden und bei der Destillation unter normalem Druck geht die Hälfte unter 200° über. Es eignet sich also in hervorragendem Maße für die Untersuchung der einfachen Thiophen-Homologen. Dieses Schieferteeröl wurde nach dem Francke-Teru-Verfahren gewonnen. »Dasselbe strebt die Gewinnung eines primären Produktes an, indem die fossilen Brennstoffe in einer besonders dazu konstruierten

¹⁾ B. 48, 1819 [1915].

²⁾ B. 48, 1824 [1915].

³⁾ Erscheint im Archiv der Pharmazie.

rotierenden Destillationstrommel in Gegenwart von überhitztem Wasserdampf Temperaturen ausgesetzt werden, welche unter 550° liegen. Dadurch wird die Zersetzung des primären Produktes in das sekundäre vermieden, so daß die Gewinnung von sogenanntem Kokerei-Teer ausgeschaltet wird. Letzterer entsteht bekanntlich als sekundäres Produkt aus dem primären durch Berührung mit hellglühenden Wänden¹⁾.

Einwirkung von Quecksilbersalzen auf die Fraktion vom Sdp.₃₆₀ $170-180^{\circ}$ 2).

5 g Öl (als aus 2.5 g Propyl-thiophen bestehend angenommen) wurden mit einer Lösung von 5.4 g Quecksilberchlorid (1 Mol) in 54 ccm Alkohol versetzt und eine Lösung von 5.4 g Natriumacetat, ($C_2H_3O_2Na + 3H_2O$) (2 Mol), in 16 ccm Wasser zugegeben. Nach 24 Stdn. hatte sich nur eine ganz geringe Menge eines festen Produktes abgeschieden. Dann wurde nochmals die gleiche Menge alkoholischer Quecksilberchlorid- und wäßriger Natriumacetat-Lösung zugefügt. Als sich die Abscheidung nur ganz unbedeutend vermehrte, wurden nach 3 Tagen 50 ccm 33-proz. Natriumacetat-Lösung zugegeben. Es fiel ein Öl aus, das zum Teil durch 100 ccm Alkohol in Lösung gebracht wurde. Nach 8 Tagen wurde filtriert und mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Es wurden 2 g des festen Produktes erhalten. Dieses wurde mit Alkohol mehrmals ausgekocht; ungelöst blieben 0.8 g, während ein anderer Körper sich beim Einengen der alkoholischen Lösung wieder abschied.

Die Entstehung eines in Alkohol löslichen und eines unlöslichen Körpers ist beim Thiophen und bei verschiedenen seiner Derivate beobachtet worden³⁾. Doch lassen sich verschiedene Thiophen-Derivate fast vollständig durch Quecksilberchlorid unter Zugabe von Natriumacetat abscheiden⁴⁾, was hier augenscheinlich nicht der Fall ist. Vielleicht lassen sich durch das verschiedene Verhalten gegenüber Quecksilbersalzen einzelne Isomere aus den Ölrefractionen abtrennen. Die Verwendung von Quecksilberacetat in methylalkoholischer Lösung

¹⁾ R. Tern, Petroleum 14, 96 [1918]; B. 52, 1836 [1919]; vergl. auch die von F. Fischer und W. Glud beschriebene Gewinnung von »Tief-temperatur-Teer« durch Tieftemperatur-Verkokung von Steinkohle, B. 52, 1035 [1919].

²⁾ Über die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf eine Fraktion vom Sdp. $130-140^{\circ}$ (aus einem Tiroler Rohöl stammend) ist schon berichtet worden (B. 48, 1824 [1915]; s. a. B. 49, 2596 [1916].

³⁾ Volhard, A. 267, 176 [1892].

⁴⁾ W. Steinkopf und Bauermeister, A. 403, 50 [1914].

bot keine Vorteile; die Abscheidung an Quecksilberverbindungen aus den Ölfractionen war eher noch geringer.

Einwirkung von Brom auf die Fraktion
vom Sdp.₃₆₀ 150—160°.

Um die Reaktion mit Brom zu mäßigen, wurde Bromwasser in der Kälte auf das mit Petroläther (Sdp. 30—50°) verdünnte Öl einwirken gelassen. Auf 10 g Öl (als zur Hälfte aus Propyl-thiophen bestehend angenommen) wurden 6.3 g Brom (2 Atome) in Anwendung gebracht. Nach Entfärbung des Bromwassers wurde die petrolätherische Lösung abgetrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Petroläther abgedampft. Das zurückbleibende Öl wurde zur Zersetzung von Bromadditionsprodukten mit leicht abspaltbarem Brom (entstanden durch Addition von Brom an Körper mit äthylenartigen Doppelbindungen) mit starker alkoholischer Kalilauge 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht; dann wurde der Alkohol verdampft und der Rückstand solange mit Wasserdampf destilliert, als noch merkliche Mengen des Öles übergingen. Diese wurden mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdampft, und der Rückstand zunächst unter normalem Druck destilliert. Bis zum Sdp. 160° giengen die nicht bromierten Produkte über; dann wurde unter vermindertem Druck weiter destilliert, damit nicht durch unnötige Temperaturerhöhung Zersetzungen eintraten. Es blieb ein ziemlich beträchtlicher, dunkelgefärbter Rückstand. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

I. Fraktion Sdp.₃₆₀ 140—160°: 4.4 g.

II. Fraktion Sdp.₁₃ 60—80°: 2.7 g.

Die zweite Fraktion wurde nochmals unter normalem Druck destilliert:

I. Fraktion Sdp.₃₆₀ 160—180°: 1.1 g.

II. Fraktion Sdp.₃₆₀ 180—220°: 1.0 g.

Die zweite Fraktion ist eine angenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit. Von dieser wurde eine Schwefelbestimmung (nach Carius) ausgeführt:

0.1962 g Sbst.: 0.1747 g BaSO₄.

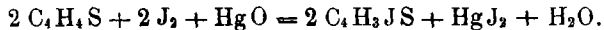
Ber. für Monobrom-propyl-thiophen: S 15.6. Gef. S 12.23.

Das Produkt besteht also in erheblicher Menge aus dem Thiophen-Derivat. Auf einfache Weise wird eine Trennung von dem beigemengten Benzol-Abkömmling wohl nicht zu erreichen sein. Durch Anwendung geringerer Brommengen auf eine Ölfraction wird man wohl zu schwefelreicheren Präparaten gelangen können; und unter Umständen kann diese Methode neben der früher geschilderten mit-

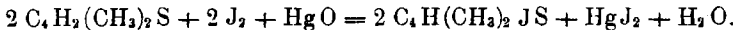
tels Acetylchlorids und Aluminiumchlorids zur Abscheidung von Thiophen-Derivaten dienen ¹⁾.

Jodierung der Fraktion vom Sdp.₃₆₀ 140—150°.

Da Jod mit den Ölfractionen unter Entwicklung von Jodwasserstoff reagiert, so wurde die Jodierung, um schädliche Nebenreaktionen auszuschließen, in Gegenwart eines Oxydationsmittels ausgeführt. Analog der von V. Meyer studierten Einwirkung von Jod auf Thiophen ²⁾ wurde Quecksilberoxyd in Anwendung gebracht. Es entsteht Monojod-thiophen, entsprechend der Gleichung:



Unter der Annahme, daß in der von 140—150° siedenden Fraktion ein Dimethylderivat des Thiophens vorhanden ist, wurden die Jod- und Quecksilberoxydmengen entsprechend folgender Gleichung gewählt:



10 g dieser Fraktion (als zur Hälfte aus Dimethyl-thiophen bestehend angenommen) wurden mit Petroläther (Sdp. 30—50°) verdünnt und dann abwechselnd kleine Portionen einer Lösung von 11.3 g Jod in 10 ccm Petroläther und 10 g gelbes Quecksilberoxyd unter Schütteln zugegeben. Die Jodfärbung verschwand bald, und rotes Quecksilberjodid schied sich ab. Dann wurde filtriert, die petrolätherische Lösung im Scheidetrichter zunächst mit einer verdünnten, wäßrigen Lösung von Schwefeldioxyd, dann mit Sodalösung und schließlich mit Wasser ausgewaschen. Die Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Petroläther unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand fraktioniert. Nachdem ein anfangs farbloser Vorlauf übergegangen war, der aus den nicht jodierten Ölteilen bestand, setzte zwischen 100° und 120° eine starke Zersetzung unter Jodabscheidung ein. Die jodierten Produkte sind also so empfindlich gegen Erwärmung, daß sie sich von dem nicht angegriffenen Öl durch Abdestillieren desselben unter vermindertem Druck (etwa 15 mm) nicht trennen lassen. Bei Anwendung eines Hochvakuums mag dies gelingen. — Auch beim Stehenlassen der trockenen Lösung des jodierten Öles in Petroläther tritt schon nach 12 Stdn. merkliche Jodabscheidung ein. — Die jodierten Öle haben einen eigenartigen, stark anhaftenden Geruch. Mit Wasserdampf sind sie leicht flüchtig, daher ist eine Trennung von jodiertem und nicht-

¹⁾ H. Scheibler, B. 48, 1822 [1915]; vergl. auch V. Meyer, Thiophen-Gruppe [1888], S. 87.

²⁾ V. Meyer, Thiophen-Gruppe [1888], S. 92.

jodiertem Anteil auf diese Weise auch schwer durchführbar. Immerhin tritt bei Gegenwart von Wasser die Zersetzung nicht so leicht ein wie in trockenem Zustande¹⁾.

Jodierung der Acetylverbindung²⁾.

Um weitere Aufschlüsse über die Konstitution der früher beschriebenen Acetylverbindung zu erlangen, oder auch um eine Trennung der verschiedenen isomeren Verbindungen durchzuführen, wurde in der gleichen Weise wie bei der Ölfraction selbst (siehe oben) Jod und Quecksilberoxyd einwirken gelassen. Es läßt sich bei längerem Schütteln auf der Maschine die einem Atome entsprechende Jodmenge einführen. Der vom Lösungsmittel befreite Jodkörper ist sehr leicht zersetzlich, schon bei Zimmertemperatur. Er liefert, mit freiem Semicarbazid in alkoholischer Lösung gekocht, ein festes Semicarbazon, jedoch mit geringer Ausbeute. Da dieses jodhaltig war, so war im Thiophenkern noch ein nicht durch eine Alkylgruppe besetztes Wasserstoffatom vorhanden; das schließt für die diesem Anteile des Öles zugrunde liegende Thiophenverbindung ein Trisubstitutionsprodukt aus. — Die jodierte Acetylverbindung wurde ferner mit verdünnter, wäßrig-alkalischer Permanganatlösung oxydiert, was bis zur völligen Entfärbung des Permanganats (3 Mol. KMnO_4 , 24 Mol. NaOH) 3 Tage dauerte. Durch Extraktion mit Äther wurde eine sirupöse Säure erhalten (0.9 g aus 1 g Acetylverbindung). Diese lieferte 0.15 g eines in Methylalkohol schwerlöslichen, jodhaltigen Ammoniumsalzes.

213. Hans Heinrich Schlubach: Über metallorganische Verbindungen. 2. Mitteilung³⁾: Die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natriumalkyle.

[Aus dem Chem. Labor. der Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 8. September 1919.)

Die Reaktionsträgheit des Kohlenoxyds unter den gewöhnlichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur ist mehrfach hervor gehoben worden. J. U. Nef⁴⁾ z. B. betont sie beim Vergleich mit anderen Verbindungen, die ein zweiwertiges Kohlenstoffatom enthalten. Noch mehr tritt sie hervor, wenn man die Eigenschaften des Kohlenoxyds mit denen der Ketene vergleicht, denen es als das monomolekulare Anhydrid der Ameisensäure zugerechnet werden darf. Von der hervorragenden und mannigfaltigen Reaktionsfähigkeit dieser Ver-

¹⁾ Vergl. V. Meyer, Thiophen-Gruppe [1888], S. 50.

²⁾ B. 48, 1822 [1915]. ³⁾ 1. Mitteilung: B. 48, 12 [1915]. ⁴⁾ A. 270, 267.