

Lipase erheblich gegen B zurück, während sie dieser Sorte gleichwertig ist im Verhalten gegen Invertin.

Die Versuche wurden mit 20 ccm Glycerin-Auszug ausgeführt, den wir mit 10 ccm Wasser, enthaltend 1.2 ccm *n*-Essigsäure, verdünnten.

Tabelle 5.

			Adsorptionsgrad	Adsorptionswert
März 1922	Tonerde A	0.1338 g	76	277
» 1922	• B	0.0580 »	48	400
» 1922	» D	0.5922 »	33	27
Juli 1922	» B	0.0580 »	46	293
» 1922	» C	0.0580 »	27	172

## 20. Franz Schütz: Zur Kenntnis des Urteers. (I. Abhandlung.)

(Eingegangen am 21. November 1922.)

Bei der Abteilung Schalke (Hochöfen) der Gelsenkirchener Bergwerks A.-G. befindet sich seit Anfang Juni dieses Jahres eine Drehofenanlage zur Gewinnung von Urteer aus Steinkohlen (Bauart der Maschinenfabrik von Fellner & Ziegler, Frankfurt a. M. West) in dauerndem Betriebe. Diese Anlage ist als Versuchsanlage größeren Stils errichtet worden, um die Schwelung der Steinkohle nach dem Vorgang von Fischer und Gluud, jedoch im kontinuierlichen Drehrohröfen zu studieren. Die bis jetzt verarbeitete Kohle entstammt der Zeche Fürst Hardenberg bei Dortmund und ist eine jüngere Steinkohle, welche bei dem Schwelprozeß 23% flüchtige Produkte und 77% Halbkoks ergibt. Die Schweltemperatur beträgt 500—600°; die täglich durchgesetzte Kohlenmenge bis 54 t. Die Ausbeute an Teer beläuft sich auf etwa 7%, an Schwelwasser auf etwa 6%, der Rest, etwa 10%, ist das Schwelgas, welches in einer Menge von 110 cbm je Tonne gebildet wird.

Die Untersuchung der Bestandteile des Urteers befindet sich heute noch immer im Anfangsstadium. Auf Grund der bis jetzt vorliegenden Arbeiten besteht der Urteer aus 40—50% Phe

<sup>1)</sup> vergl. F. Fischer, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. 1—5, Berlin 1917—1922. — W. Gluud, Die Tieftemperatur-Verkokung, 2. Aufl., Halle 1921, sowie zahlreiche Abhandlungen der letzten Jahre in der einschlägigen Literatur, z. B. d. Z. f. Brennstoffchemie, den Abhandlungen der Gesellschaft für Kohletechnik u. a. m.

nolen (bzw. alkali-löslichen Produkten) und etwa 1% Basen, während der Rest, welcher als Neutralöl bezeichnet wird, sich aus Kohlenwasserstoffen zusammensetzt. Die Urteer-Phenole enthalten nach früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> Kresole, Xylenole, sowie höhere Homologe noch unbekannter Konstitution. Die Basen gehören wohl vorwiegend der Pyridin-Reihe an; sie enthalten indessen, wie ich fand, auch Spuren von aromatischen primären Basen. Die Urteer-Basen sind bis jetzt noch nicht eingehend untersucht worden.

Die in Alkalien und Säuren unlöslichen Anteile, die Neutralöle, besitzen nach dem bisherigen Stande der Forschung Ähnlichkeit mit dem Roh-Petroleum<sup>2)</sup>, und zwar weniger mit den pennsylvanischen, als den Baku-Ölen. Die niedrigsiedenden Anteile enthalten, wie Glud zeigen konnte, vorwiegend Kohlenwasserstoffe der Paraffin-Reihe, daneben vermutet er ungesättigte Verbindungen. Auch Fischer<sup>3)</sup> vertritt die Ansicht, daß die Neutralöle des Urteers im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen der Paraffin-Reihe bestehen.

Nachdem die eingangs erwähnte Schwelanlage sich in dauerndem Betriebe befindet und die Beschaffung genügender Mengen von Ausgangsmaterial sicher gestellt war, stellte ich mir die Aufgabe, den Urteer auf seine einzelnen Bestandteile in qualitativer und quantitativer Hinsicht genauer zu untersuchen.

Die Untersuchungen, deren Ergebnisse im Folgenden dargelegt werden sollen, beziehen sich zunächst auf die niedrigsiedenden Anteile der Neutralöle. Die eingehende Untersuchung der anschließenden mittleren und höher siedenden Fraktionen sowie der Phenole habe ich bereits in Angriff genommen, und hoffe darüber später berichten zu können.

Die von 28—75° übergehenden Anteile des Urteer-Leichtöles sind bis jetzt noch nicht abschließend untersucht. Sie enthalten große Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, daneben Aceton in einer Menge von 14%<sup>4)</sup> und in verhältnismäßig geringer

<sup>1)</sup> vergl. u. a. Weindel, Brennstoffchemie, Bd. 3 [1922], S. 245 ff.

<sup>2)</sup> vergl. Glud, Die Tieftemperatur-Verkokung, 2. Aufl., Halle 1921, S. 70 ff.; ferner Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik 1921, 6.

<sup>3)</sup> vergl. F. Fischer, Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle, Bd. 2, S. 14 ff. und Bd. 3, S. 42—43 u. a.

<sup>4)</sup> Das Aceton findet sich außerdem in einer Menge von 1.6% im Schwelwasser, welches ferner geringe Mengen von Acetaldehyd und Acetonitril sowie Phenole, Pyridin-Basen, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Blausäure enthält.

Menge organische Schwefelverbindungen, Mercaptane und Sulfide. Es gelang, einige Fraktionen von konstantem Siedepunkt zu erhalten, z. B. bei 28–30°, 40° und 63°. Die bei 40° siedende Fraktion lieferte bei der Bromierung ein hochsiedendes flüssiges Reaktionsprodukt, welches noch nicht näher untersucht wurde, sowie in geringer Menge einen bei 39° siedenden, gegen Brom und konz. Schwefelsäure indifferenten Kohlenwasserstoff, welcher höchstwahrscheinlich *n*-Pentan ist<sup>1)</sup>. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf diese niedrigsiedenden Fraktionen liefert unter heftiger Reaktion höhermolekulare Verbindungen, die Oxydation führte bis jetzt noch zu keinen charakteristischen Körpern.

Der Nachweis des Acetons, welches durch Extraktion mit Bisulfid-Lösung abgeschieden werden kann, erfolgt durch seinen Siedepunkt und durch Überführung in das bei 190–191° schmelzende Semicarbazon, sowie in das hochexplosive trimolekulare Acetonperoxyd. Methyläthylketon befindet sich in den Nachläufen des Acetons.

Die Mercaptane werden in bekannter Weise mit Alkalien abgeschieden; sie wurden in die charakteristischen gelben Bleisalze verwandelt.

Die Sulfide, welche nach Entfernung des Acetons und der Mercaptane noch in den Kohlenwasserstoffen enthalten sind, können mit Hilfe ihrer schwerlöslichen Quecksilberchlorid-Komplexverbindungen leicht und vollständig abgeschieden werden.

Die nächste Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche sich an die soeben erwähnten, stark ungesättigten Körper im Siedepunkt anschließen, konnte dagegen mit Sicherheit erkannt werden. Die von 75–200° siedenden Öle gehören zum großen Teil der Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe an<sup>2)</sup>. Sie enthalten zugleich hydrierte aromatische Verbindungen, welche man als Naphthene bezeichnet, sowie in wechselnden, meist untergeordneten Mengen andere Kohlenwasserstoffe, welche vermutlich eine offene Kohlenstoffkette besitzen und teilweise zu den Paraffinen gehören.

Die Destillation der über 75° siedenden Neutralöle ergab in relativ großer Menge einige konstante Fraktionen, welche bei 80°, 111° und 138–143° siedeten.

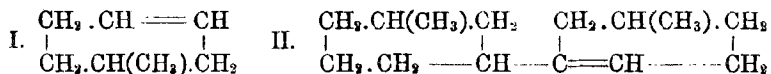
1) Die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von V. Meyer ergab die Werte 77.1 u. 77.8 (0.0452 g Sbst.: 14.4 ccm Luft (22°, 768.5 mm). — 0.1704 g Sbst.: 53.8 ccm Luft (22°, 768.5 mm). Die Theorie verlangt 72.

2) Das Fehlen der aromatischen Kohlenwasserstoffe galt bisher als ein charakteristisches Merkmal des Urteeres. Nur in einem einzelnen Falle (vergl. Gluud, Die Tieftemperatur-Verkokung, 2. Aufl., Halle 1921, S. 73) wurde Benzol in der von 60–100° siedenden Fraktion des Urteeres aus Mindener Fettkohle nachgewiesen, allerdings nur in einer Menge von 3% dieser Fraktion.

Die bei 80° siedende Fraktion, sowie ihre Vorläufe und Nachläufe, erstarrt zum größten Teil beim Abkühlen; sie besteht hauptsächlich aus Benzol, welches durch seinen Schmp. 5.4° sowie die  $d_4^{20} = 0.8799$  und den Brechungsindex  $n_D^{20} = 1.50148$  mit aller Sicherheit identifiziert wurde. Die geringe Dichte der Rohfraktionen (gef. 0.830—0.840 bei 20°) deutet indessen im Zusammenhang mit dem unten geschilderten Verhalten auf die Anwesenheit von hydrierten Derivaten des Benzols hin. Diese hydro-aromatischen Begleiter werden durch Cracken bei 600—700° in Benzol verwandelt, sie können durch Ausschütteln des Roh-Benzols mit konz. Schwefelsäure entfernt werden. Das Cracken bei 900—1000° lieferte in guter Ausbeute Diphenyl, welches durch seinen Schmp. 70° identifiziert wurde. Durch Sulfurierung der gereinigten Fraktion erhält man in einer Ausbeute von 82% d. Th. reine Benzol-monosulfonsäure, welche durch Analyse ihres Natriumsalzes und durch Überführung in das bei 111° schmelzende Anilid identifiziert wurde. Die Nitrierung liefert Mononitro-benzol (Sdp. 206—207°) und *m*-Dinitrobenzol (Schmp. 90°).

Die bei 111° siedende Fraktion lieferte bei der Behandlung mit Schwefelsäure in 90% Ausbeute Toluol-*p*-sulfonsäure, welche durch ihr bei 69° schmelzendes Chlorid, sowie durch Oxydation zu *p*-Sulfo-benzoesäure identifiziert wurde. Man könnte vermuten, daß diese Fraktion aus reinem Toluol besteht. Daß dies nicht der Fall ist, folgt aus der Dichte, die statt 0.8708 (13.1°) nur 0.837 (20°) betrug. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse wie bei der Benzol-Fraktion vor. Auch hier konnte die Dichte durch Cracken bei 600—700° auf 0.872 (20°) gebracht werden, ohne daß sich die Ausbeute oder der Siedebereich wesentlich änderte. Man muß daher annehmen, daß das Toluol von seinen hydrierten Derivaten begleitet ist. Für diese Annahme sprechen eine Reihe von Versuchen, welche im Folgenden kurz erwähnt seien. Die Nitrierung der bei 110—112° siedenden Fraktion ergab in nur 47% Ausbeute 2,4-Dinitro-toluol, während die einmal gecrackte Fraktion, ohne daß ein merklicher Verlust bei dem Crackingprozeß beobachtet werden konnte, die Dinitroverbindung in 80% Ausbeute ergab. Die Oxydation der rohen Fraktion mit Kaliumpermanganat in der Siedehitze lieferte Benzoesäure in einer Ausbeute von 17% d. Th., die gecrackte Fraktion dagegen 40% Benzoesäure. Zum Vergleich wurde reines Toluol mit Kaliumpermanganat unter gleichen Bedingungen oxydiert und 23% Ausbeute an Benzoesäure erhalten, während Tetrahydrotoluol, erhalten

durch Wasserabspaltung von 2-Methyl-cyclohexanol mit sirupöser Phosphorsäure, bei gleicher Behandlung keine Spur Benzoesäure ergab. Man kann daher annehmen, daß in der bei 110° siedenden Fraktion etwa 74% Toluol enthalten sind. Es leuchtet ein, daß die oben erwähnte Behandlung mit Schwefelsäure, bei welcher in 90% Ausbeute reine Toluol-*p*-sulfonsäure entstand, nicht nur ein Sulfurierungsvorgang, sondern zugleich eine Oxydation ist. In der Tat wurde das reichliche Auftreten von Schwefeldioxyd bemerkt. Bis jetzt ist eine Entscheidung, welche Hydrierungsstufe vorliegt, noch nicht getroffen. Es scheint ausgeschlossen, daß die völlig hydrierte Verbindung, das Methyl-cyclohexan, leicht in Toluol-Derivate übergeht. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den partiell hydrierten Körpern, z. B. den drei isomeren Methyl-cyclohexenen, und den drei isomeren Methyl-cyclohexadienen. Diese stark ungesättigten Körper zeigen große Neigung, in aromatische Verbindungen überzugehen<sup>1)</sup>.



Es wurde indessen die interessante Beobachtung gemacht, daß nicht alle hydro-aromatischen Begleiter des Toluols bei der Behandlung mit Schwefelsäure in Toluol-sulfonsäure übergehen; ein Teil derselben, vermutlich das 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydrobenzol (I) unterliegt der Polymerisation und geht in das bei 250—260° siedende 3-Methyl-5-[3'-methyl-hexahydrophenyl]-1.2.3.4-tetrahydrobenzol<sup>2)</sup> (II) über, welches durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid, wie gefunden wurde, zum Teil in Toluol verwandelt wird<sup>3)</sup>4).

Die anschließende Fraktion (Sdp. 138—143°) besteht zu 85% aus den isomeren Xylole, sowie ihren hydro-aromatischen Begleitern. Durch Behandlung mit Schwefelsäure erhielt man die isomeren Xylol-sulfonsäuren, und durch Abspaltung der Sulfogruppe mit Wasserdampf in Schwefelsäure von 60° Bé. bei 180° reines *m*-Xylol (Sdp. 138.9°) in einer Aus-

1) vergl. Wallach, Terpene und Campher 1914, S. 98 u. 105.

2) vergl. C. 1904, I. 1346.

3) Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Benzol-Fraktion, sowie der folgenden Xylol-Fraktion vor, sie sind jedoch noch nicht restlos aufgeklärt. Die Benzol-Fraktion lieferte ein Polymeres vom Sdp. 212°, die Xylol-Fraktion ein Derivat vom Sdp. 300—310°.

4) Toluol findet sich in den Zwischenfraktionen von 105° an, es konnte bis 118° verfolgt werden.

beute von 40% der betreffenden Fraktion. Die Nitrierung ergab das bei 182° schmelzende 2.4.6-Trinitro-xylol. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Hitze ergab das *m*-Xylol Isophthalsäure; aus der rohen Fraktion erhielt man neben Isophthalsäure auch Terephthalsäure, wodurch das Vorkommen von *p*-Xylol bewiesen wird. Die beiden Phthalsäuren wurden durch Überführung in ihre Dimethylester identifiziert (Schmp. 64° und 140°). Das Vorkommen der Xylole wurde auch in der von 130—134° siedenden Zwischenfraktion mit Sicherheit festgestellt. Äthyl-benzol, welches ich hier vermutete, liegt nicht vor. Die über 143° siedenden anschließenden Fraktionen enthalten gleichfalls noch reichliche Mengen von Xylole, ihre Anwesenheit konnte bis gegen 150° Sdp. festgestellt werden.

Das Vorkommen von aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde ferner in den über 150° siedenden Neutralölen festgestellt. Hier kommen das Mesitylen, Cumol, Pseudocumol, Durol und Prehnitol, sowie eine Reihe von Isomeren in Frage. Das Studium dieser wesentlich komplizierteren Verhältnisse konnte in dem kurzen Zeitraum von einem Vierteljahr noch nicht zum Abschluß gebracht werden.

Das Naphthalin konnte dagegen in unserem Leichtöl sowohl wie in den um 200° siedenden Fraktionen des Teeröles bis jetzt nicht aufgefunden werden, wodurch sich unser Urteer wesentlich von dem Hochtemperatur-Teer unterscheidet. Es bestätigt sich somit die von F. Fischer zuerst aufgestellte Regel, wonach das Fehlen des Naphthalins als ein charakteristisches Merkmal des Urteeres gelten kann.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß mir der Nachweis der Carbonsäure sowohl im rohen Leichtöl als auch in der von 170—205° siedenden Fraktion des Urteeres gelungen ist. Nach der Untersuchung von Glud und Breuer<sup>1)</sup> findet sich im Urteer, welcher in der Drehtrommel gewonnen wird, keine Carbonsäure; sie konnten nur Kresole feststellen. F. Fischer und Breuer<sup>2)</sup> haben die Carbonsäure sowohl im Tieftemperatur-Teer aus der Drehtrommel als auch in einem im Generator erzeugten Tieftemperatur Teer, allerdings erst unter Verwendung einer verfeinerten Methode, in geringen Mengen nachgewiesen.

Die Menge der Carbonsäure im rohen Leichtöl beträgt 3.95%, hier finden sich auch bereits Kresole in größeren Mengen vor. In dem bis 150° siedenden Leichtöl kommt dagegen reine Carbonsäure in einer Menge von 3.6% vor, welche frei von Kresolen

<sup>1)</sup> Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. 2, S. 236 ff. [1917]

<sup>2)</sup> Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. 3, S. 89 ff. [1918]

ist. Die Hauptmenge der Carbonsäure findet sich indessen im Teeröl. Die Gesamtmenge an Carbonsäure beträgt in unserem Tief-temperatur-Teer 1.35%; sie ist weit größer als die von Fischer<sup>1)</sup> in den verschiedenen Teeren aufgefundene Menge; sie ist ferner vielfach größer, als die im Kokerei-Teer enthaltene Menge.

Das Phenol wurde durch seinen Siedepunkt und durch Umwandlung in Tribrom-phenol (Schmp. 93°) und das Phenylbenzoat (Schmp. 68—69°) identifiziert. Es sei erwähnt, daß man das Vorkommen von Carbonsäure im Rohkresol besonders im Gemisch mit *o*-Kresol, leicht durch Überführung in die Benzoylverbindungen ermitteln kann. Während das Phenylbenzoat ein gut krystallisierender, in kaltem Alkohol wenig löslicher Körper ist, stellt das *o*-Kresylbenzoat eine Flüssigkeit dar, welche sich mit Alkohol mischt. Diese Methode erscheint mir wesentlich einfacher, als die von H. Müller<sup>2)</sup> geschilderte<sup>3)</sup>.

In den niedrig siedenden Urteer-Phenolen wurden in sehr geringer Menge Tolymercaptane festgestellt, welche vermittelt ihrer Disulfide leicht abgeschieden werden können. Die Vorläufe enthalten ein bei 150—160° siedendes Sulfid, welches der aliphatischen Reihe angehört.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung kann man wie folgt zusammenfassen:

1. Die niedrigsiedenden Urteer-Neutralöle enthalten nur sehr geringe Mengen von Paraffin-Kohlenwasserstoffen.

2. Es wurden größere Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe beobachtet.

3. Den Hauptanteil bilden dagegen aromatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe. Es wurden Benzol, Toluol und die Xylole nachgewiesen und das Vorhandensein der höheren Homologen wahrscheinlich gemacht. Das Vorkommen beträchtlicher Mengen von hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen kann mit ziemlicher Sicherheit als erwiesen gelten. Das Fehlen des Naphthalins wurde bestätigt.

4. Neben den Kohlenwasserstoffen wurden Ketone nachgewiesen, vorzugsweise Aceton.

5. Das Vorkommen größerer Mengen von Carbonsäure wurde nachgewiesen; ihre Menge ist sehr viel größer als im Kokerei-Teer.

7. Es wurden Spuren von Acetaldehyd und Acetonitril aufgefunden.

Die Veröffentlichung der weiteren Einzelheiten, die mehr technisches Interesse bieten, ist demnächst in einer Fachzeitschrift

<sup>1)</sup> Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. 3, S. 97 [1918].

<sup>2)</sup> Lunge-Köhler 1902, S. 162.

<sup>3)</sup> vergl. hierzu auch F. Fischer, Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle, Bd. 3, S. 82ff., welcher diese Methode verfeinert hat.

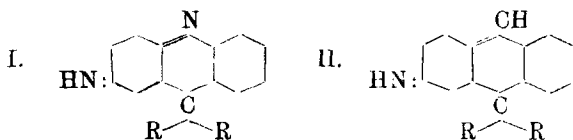
beabsichtigt. Bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchungen, die in Anbetracht der Kürze der Zeit fraglos noch manche Lücke aufweisen, bin ich von den HHrn. Dr. H. Lange, Dr. W. Buschmann, sowie Hrn. cand. chem. E. Koch in dankenswerter Weise unterstützt worden.

Gelsenkirchen i. W., den 15. November 1922. Organ. Laborat. d. Gelsenkirchener Bergwerks A.-G. Abtlg. Schalke (Hochöfen).

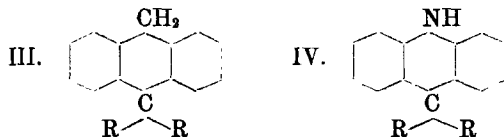
21. **F. Kehrmann, Raoul Monnier und Marie Ramm:**  
**Über einige Anthracen-Derivate.**

(Eingegangen am 17. November 1922.)

Die Darstellung der Carbazin-Farbstoffe, deren einfachstem Chromogen die Formel I zukommt, erlaubt es, die Existenz einer



neuen Klasse von Parachinon-imid-Farbstoffen vorauszusehen, die sich vom Chromogen II ableiten sollten, demnach zum unsymmetrischen *ms*-Diaryl- resp. Dialkyl-dihydro-anthracen (III) in derselben Beziehung stehen sollten, wie das Chromogen der Carbazin-Farbstoffe zum *ms*-Dialkyl-dihydro-acridin (IV). Obwohl die



Versuche, die wir bisher zur Darstellung der neuen Farbstoffe angestellt haben, noch nicht zu einem entscheidenden Resultat geführt haben, erlauben wir uns, die bisherigen Beobachtungen mitzuteilen, indem wir uns weiteres einstweilen vorbehalten.

Wir haben zuerst versucht, ausgehend von dem von Haller und Guyot<sup>1)</sup> beschriebenen 9.10.10-Triphenyl-dihydro-anthranol-(9) (V) durch Nitrierung, Reduktion und Wasserabspaltung zu dem Farbstoff VI zu gelangen, jedoch bisher ohne Erfolg.

<sup>1)</sup> Bl. [3] 31, 979 [1904].