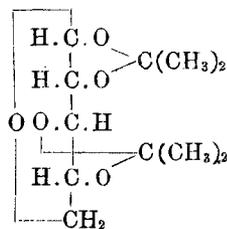
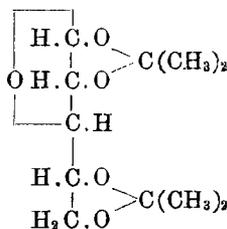


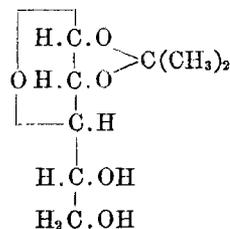
ähnliche Di-aceton-Verbindungen besitzen, aber mit Rücksicht auf die große Bereitwilligkeit, mit welcher sich die Xylose in eine Di-aceton-Verbindung überführen läßt — sie übertrifft in dieser Hinsicht die meisten bis jetzt untersuchten Zucker — verdient die Formel V mit den Aceton-Gruppen ausschließlich an benachbarten Kohlenstoffatomen in *cis*-Stellung einen gewissen Vorzug. Die Erklärungsgründe Irvines und Pattersons, welche sie zum Verteidigen der erwähnten Formel für Di-aceton-glucose veranlassen, enthalten indessen nach unserer Ansicht eine noch unbestätigte Erweiterung der ursprünglich von Hudson aufgestellten Regelmäßigkeiten und stoßen, wenn man ähnliche Betrachtungen auf die Aceton-xylosen anzuwenden versucht, auf direkte Widersprüche. In Übereinstimmung mit der Formel V



IV.



V.



VII.

für Di-aceton-xylose würde dann der Mono-aceton-Verbindung die Formel VII zukommen, und zwar mit Rücksicht darauf, daß sie Kupferlösung nicht reduziert und nach den oben mitgeteilten Messungen wahrscheinlich bei der partiellen Hydrolyse aus der Di-Verbindung ohne Zwischenkörper direkt gebildet wird.

Hrn. Prof. Dr. K. Freudenberg, der uns die Anregung zu dieser Fortsetzung der ersten Arbeit gegeben hat, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

## 122. Franz Schütz, Wilhelm Buschmann, Heinrich Wissebach: Zur Kenntnis des Urteers. (II. Abhandlung.)

(Eingegangen am 20. Januar 1923.)

Die vorliegenden Untersuchungen bilden eine Ergänzung zu der I. Abhandlung über Leichtöle des Urteers<sup>1)</sup>, welche der eine von uns kürzlich in diesen Berichten veröffentlicht hat. Während die frühere Arbeit sich vorwiegend mit den einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffen des Urteer-Leichtöles befaßt, welche den Hauptanteil der von 75—150° siedenden Gemische bilden, beschäftigt sich die gegenwärtige Untersuchung in erster Linie mit den unter 75° siedenden Bestandteilen des sog. Benzins der Steinkohle. Außer den Kohlenwasserstoffen wurden hierbei noch einige andere Körperklassen berücksichtigt. Es sei bemerkt, daß die Ergebnisse dieser Arbeiten bis jetzt die einzigen sind, die über den im technischen Betrieb gewonnenen »Urteer« vorliegen, der bei der Verschwelung der Steinkohle im Drehofen erhalten wird.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Vorläufe des Urteer-Leichtöles große Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthal-

<sup>1)</sup> vergl. B. 56, 162 [1923].

ten, neben relativ geringen Mengen gesättigter Kohlenwasserstoffe<sup>3)</sup>. Dieses Ergebnis, welches nun mit aller Sicherheit festliegt, weicht von den früheren Untersuchungen ab. So glauben F. Fischer und W. Glud<sup>3)</sup>, daß die von 20—60° siedenden Benzine offenbar gesättigte Kohlenwasserstoffe der Paraffin-Reihe sind, nämlich Pentane oder Hexane. Die Untersuchungen erstrecken sich jedoch nicht auf die ursprünglichen Produkte der Destillation, sondern auf die mittels Aluminiumchlorids gereinigten Präparate. Durch diese Behandlung wird zwar die Licht- und Luftbeständigkeit der Produkte wesentlich verbessert, zugleich finden aber auch weitgehende Veränderungen der empfindlichen Körper statt, worauf die Abweichungen sicherlich bis zu einem gewissen Grade zurückgeführt werden können. Für eine Untersuchung wie die unsrige, bei der es darauf ankam, die Individuen in ihrer ursprünglichen Form zu erfassen, konnte eine solche Reinigung nicht in Betracht kommen. Zur Erklärung der Unterschiede kann man weiterhin die Verwendung verschiedenartiger Kohle, sowie das etwas abweichende Verfahren der Gewinnung im großen herangezogen werden.

Die Ansicht der genannten Autoren, daß die von 60—100° siedenden Leichtöle im wesentlichen aus Naphthenen oder Gemischen derselben mit Paraffinen bestehen, können wir gleichfalls nicht teilen. Wir haben demgegenüber gefunden, daß diese Fraktionen den typischen Vertreter der aromatischen Kohlenwasserstoffe, das Benzol, in relativ beträchtlicher Menge enthalten, und zwar nicht nur die aus dem Teer gewonnenen sog. Benzine, sondern auch die bei der Gaswäsche erhaltenen Benzine und ferner die durch Kompression des Schwelgases erhaltenen flüssigen Produkte.

Nach unseren Untersuchungen bestehen die von 75—150° siedenden Leichtöle des Urteers der Hauptmenge nach aus aromatischen Kohlenwasserstoffen; es wurden nicht nur das Benzol, sondern auch das Toluol und die Xylole nachgewiesen. In zweiter Linie kommen die Olefine, sowie möglicherweise die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe und die Naphthene in Betracht, während die Paraffine besonders stark zurücktreten. In den unterhalb 75° siedenden Leichtölen bilden die Olefine die Hauptmenge. Sie werden von Diolefinen, cyclischen Diolefinen und Paraffinen in wechselnden Mengen begleitet.

Ehe an die Beschreibung der einzelnen Vertreter der verschiedenen homologen Reihen herangetreten wird, sollen zunächst in kurzen Zügen die Untersuchungsmethoden geschildert werden. Dieselben sind relativ einfach: Sie bestehen in der Einwirkung einerseits von Brom und andererseits von konz. Schwefelsäure auf möglichst eng gewählte Fraktionen der zu untersuchenden Gemische. Eine Ausnahme bildet nur der Nachweis des Cyclopentadiens, welcher durch Umwandlung dieses reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffs in das Dimethylfulven geführt wurde. Es sei noch besonders darauf hingewiesen, daß jeglicher Untersuchung mit chemischen Mitteln zuvor eine mehrmals wiederholte, sorgfältige Destillation voranzugehen hat. Ferner müssen die Ketone und Schwefelverbindungen zuvor mit gelinde wirkenden Mitteln nach Möglichkeit abgeschieden werden. Ohne diese vorbereitenden Maßnahmen ist

<sup>2)</sup> vergl. B. 56, 163 [1923]. <sup>3)</sup> Ges. Abh. zur Kenntn. d. Kohle 2, 327 [1917].

es nicht leicht, eindeutige Resultate zu erhalten. Wir sind der Ansicht, daß es in der Tat sehr schwierig ist, eine Untersuchung eines Siede-Intervalls von z. B. 20—60° oder 60—100° in einem Arbeitsgang vorzunehmen; ebenso halten wir eine analytische Untersuchung oder die Bestimmung von physikalischen Konstanten derartiger Mischungen für unzweckmäßig.

Die Einwirkung von Brom in der Kälte auf die verschiedenen, innerhalb möglichst enger Grenzen siedenden Fraktionen ist in erster Linie eine Additionsreaktion des Halogens an ungesättigte Verbindungen. Wenn gelegentlich einmal eine Substitution, kenntlich an der Bildung von Bromwasserstoff, beobachtet wurde, so handelte es sich zumeist um die Bromierung der Begleiter der Kohlenwasserstoffe, welche nicht leicht und restlos entfernt werden können, beispielsweise des Acetons und des Methyl-äthyl-ketons. Die nicht in Reaktion getretenen Paraffine lassen sich durch Destillation von den Bromiden trennen.

Die Einwirkung von konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur auf die in gleicher Weise vorbereiteten engen Fraktionen ist je nach der Natur der betreffenden Fraktionen entweder ein Polymerisationsvorgang ungesättigter Kohlenwasserstoffe oder eine Sulfurierung aromatischer Kohlenwasserstoffe oder eine Addition, hervorgerufen durch die Anlagerung von Schwefelsäure an ungesättigte Verbindungen, oder ein Oxydationsvorgang. Häufig spielen sich mehrere dieser Vorgänge nebeneinander ab, wobei bemerkt sei, daß die Oxydation durch starke Kühlung oft ganz vermieden werden kann. Unberührt von diesen Reaktionen bleiben wiederum die Paraffin-Kohlenwasserstoffe und die Naphthene. Für das Vorliegen von Naphthenen konnten wir bis jetzt noch keinen Anhaltspunkt gewinnen. Es wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß gewisse Fraktionen der Urteer-Leichtöle, z. B. die Fraktionen 63°, 68—72° und 98—102° nach längerer Behandlung mit konz. Schwefelsäure in der Kälte beträchtliche Mengen von hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen vorläufig unbekannter Konstitution enthalten, die vorher nicht nachweisbar waren. Eine Erklärung kann zurzeit noch nicht gegeben werden.

Während nun bekanntlich die Brom-Addition eine für fast alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe charakteristische Reaktion ist, kann dies für die Einwirkung der Schwefelsäure nicht in gleichem Maße gelten, jedenfalls tritt sie erst bei den Kohlenwasserstoffen mit vier Kohlenstoffatomen deutlich in die Erscheinung. Beide Untersuchungsmethoden lieferten gut übereinstimmende Ergebnisse bezüglich des Verhältnisses der ungesättigten zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen, wodurch ihre Brauchbarkeit für den vorliegenden Zweck wohl bewiesen erscheint.

Im Folgenden soll die Zusammensetzung einiger Fraktionen der Vorläufe des Urteer-Leichtöles dargelegt werden, wie sie sich nach den oben erwähnten Methoden ergibt.

### I. Isolierung der Paraffin-Kohlenwasserstoffe.

Leitet man die Dämpfe der bis etwa +10° siedenden Vorläufe des Urteer-Leichtöles bei 0—10° durch konz. Schwefelsäure, so löst sich ein beträchtlicher Teil auf; eine weitere erhebliche Menge sammelt sich auf der Schwefelsäure als größtenteils polymeres Öl an. Daneben entweicht ein Gas, das durch Kühlung mittels Kohlensäure vollständig kondensiert werden konnte. Aus 1000 g Vorläufen enthielt man etwa 40 g kondensiertes Gas

und 945 g polymere Verbindungen. Während die polymeren Öle nicht näher untersucht wurden, erwies sich das Kondensat des Gases als das bei 0° siedende *n*-Butan. Seine Menge betrug mithin etwa 4% der Vorläufe. Auf diesem Wege wurden einschließlich des bereits erwähnten *n*-Butans folgende Kohlenwasserstoffe isoliert:

I.	Aus der Fraktion bis +10°:	<i>n</i> -Butan
II.	» » »	15 — 35°: <i>n</i> -Pentan und Methylbutan
III.	» » »	63°: Methylpentan
IV.	» » »	68— 73°: <i>n</i> -Hexan
V.	» » »	98—102°: <i>n</i> -Heptan
VI.	» » »	120—130°: <i>n</i> -Octan

Zwecks Raumersparnis sehen wir von einer eingehenden Beschreibung der Versuche ab und geben die erhaltenen Resultate in einer Tabelle wieder:

Frakt.	Name	Sdp.	Ausbeute	Dampfdr. nach V. M.		Anal. bez. opt. Unters. 4)		Verhältnis C:H	
				gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
bis 10°	<i>n</i> -Butan	0°	4%	60.0	58.1	C = 81.6%	C = 82.6%	4.66	4.76
						H = 17.5%	H = 17.4%		
15—35°	Methylbutan	17—18°	2.4%	71.5	72.1	C = 81.5%	C = 83.2%	5.00	4.96
						H = 16.3%	H = 16.8%		
15—35°	<i>n</i> -Pentan	34—35°	5.1%	72.9	72.1	C = 81.4%	C = 83.2%	4.96	4.96
						H = 16.4%	H = 16.8%		
63°	Methylpentan	62—63°	18%	84.6	86.1	$d_4^{11.1} = 0.6934$	$M_D = 29.91$		
						$n_D^{11.1} = 1.38783$			
						$M_D = 29.29$			
68—72°	<i>n</i> -Hexan	68—69°	24%	88.5	86.1	$d_4^{9.6} = 0.7117$	$M_D = 29.91$		
						$n_D^{9.6} = 1.40272$			
						$M_D = 29.51$			
98—102°	<i>n</i> -Heptan	97—97.5°	21%	100.4	100.1	$d_4^{10.1} = 0.7061$	$M_D = 34.52$		
						$n_D^{10.1} = 1.4030$			
						$M_D = 34.60$			
120—130°	<i>n</i> -Octan	124—125°	1%	112.5	114.1	$d_4^{10.2} = 0.7376$	$M_D = 39.14$		
						$n_D^{10.2} = 1.41408$			
						$M_D = 38.68$			

Die Gewinnung der Paraffine aus den über 75° siedenden Fraktionen gestaltet sich schwierig, weil hier die aromatischen Kohlenwasserstoffe stark überwiegen. So mußte zum Nachweis des Octans 1.3 kg eines Toluol-Nachlaufes vom Sdp. 115—130° mehrfach rektifiziert werden, um 80 g eines von 110—130° siedenden Ausgangsmaterials für seine Gewinnung zu erhalten.

Dieselben Schwierigkeiten zeigten sich bei der Untersuchung der Benzolfraktion, auf deren Klarlegung wir besonderen Wert legen.

4) Die Verbrennung der tiefsiedenden Kohlenwasserstoffe bot einige Schwierigkeiten, die erst durch Ersatz der Gummitheile durch Glas und Korkverbindungen und durch Abänderung der Verbrennungsapparatur behoben wurden. Die gefundenen Analysenzahlen sind meist etwas zu niedrig; in allen Fällen aber stimmt das Verhältnis C:H mit dem berechneten gut überein.

### Untersuchung der Benzol-Fraktion auf nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe.

Aus 325 g einer von 77–78.5° siedenden Fraktion wurde durch starke Abkühlung die Hauptmenge des Benzols (63.4% der Gesamtmenge) in fester Form abgeschieden. Man erhielt 57 g reines Benzol (Schmp. 5–5½°), 60 g Benzol (Schmp. –1°) und 89 g nicht völlig reines Benzol (Schmp. –20° bis –6°). Die Menge des nicht mehr erstarrenden Filtrats betrug 98 g (spez. Gew. 0.788, 22°). Zur Entfernung des darin enthaltenen Methyl-äthyl-ketons (etwa 8.6% der Gesamtmenge) wurde mehrmals mit Wasser und schließlich mit Bisulfit-Lösung behandelt. Das nunmehr verbleibende Produkt (70 g) wurde der Behandlung mit Schwefelsäure unterworfen, wobei 13.3 g eines Gemisches von Benzol und Paraffin-Kohlenwasserstoffen (spez. Gew. 0.756, 22°) hinterblieben und 19 g höher siedende polymere Öle. Aus der Schwefelsäure wurden beim Verdünnen noch 38 g Produkte erhalten, insgesamt 17.7% ungesättigte Verbindungen. Zur Entfernung der letzten Reste von Benzol (2%) wurde mit der doppelten Menge Schwefelsäure-monohydrat sulfuriert, wobei ein Rest von 6.8 g Paraffinen vom Sdp. 82–86°, entspr. 2.1% der Gesamtmenge, übrig blieb, deren Dichte 0.725 (9°) betrug. Eine Zerlegung in konstant siedende Fraktionen ließ sich nicht mehr durchführen. Die optische Untersuchung gab in Verbindung mit der Dichte-Bestimmung keinen sicheren Anhaltspunkt; die gefundenen Werte deuten jedoch auf Heptane hin, dagegen weichen sie ganz erheblich von der Konstanten des Cyclohexans ab.

### II. Nachweis der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Die Untersuchung auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die in dem Gebiet bis 75° Siedepunkt besonders stark hervortreten, wurde auch auf die unter 0° siedenden ungesättigten Bestandteile ausgedehnt. Der Nachweis derselben erfolgte zumeist durch Umwandlung in Bromverbindungen; auf die Isolierung der Kohlenwasserstoffe selbst wurde einstweilen verzichtet.

Es wurden folgende Olefine durch ihre Bromide identifiziert: Äthylen, Propylen, 1.2-Butylen, 2.3-Butylen und 1.2-Penten. Über die Konstanten der Dibromide gibt nachfolgende Tabelle Auskunft:

Name	Formel	Sdp.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$M_D$	
					ber.	gef.
Äthylen-bromid	$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	132°	—	—	—	—
Propylen-bromid	$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$	142°	1.997	1.5263	31.34	31.05
Butylen-1.2-dibromid	$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	165/66°	1.785	1.5137	35.96	36.40
Butylen-2.3-dibromid	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$	157/59°	1.795	1.5131	35.96	36.16
Monobrom-penten <sup>5)</sup>	$\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{Br}$	115°	1.247	1.4589	32.46	32.66

Aus der Reihe der Dolefine wurde das 1.2.3.4-Butadien erkannt. Sein Tetrabromid, welches den leicht erstarrenden Destillationsrückstand der niederen Dibromide bildet, schmolz nach der Reinigung bei 118–119°. Es wurden auch flüssige Tetrabromide von Homologen erhalten, ohne daß es jedoch bis jetzt gelang, bestimmte Individuen zu charakterisieren.

Als Vertreter der cyclischen Diolefine haben wir das Cyclopentadien in der bei 40° siedenden Fraktion aufgefunden, und zwar in einer Menge von 5–7%. Der Nachweis erfolgte durch Umwandlung in das Dimethyl-fulven vom Sdp. 154–155°. Die bei 40° siedende Fraktion enthielt nach mehrmonatigem Stehen höhersiedende Anteile, die bei erneuter Destillation zurückblieben, teilweise erstarrten und wohl das Di-

<sup>5)</sup> erhalten aus den Penten-dibromiden durch Abspaltung von Bromwasserstoff mit alkoholischem Kali.

cyclopentadien darstellten. Beim Stehen an der Luft bildeten sich Peroxyde, die beim Erhitzen explosionsartig verpufften. Das gleiche Verhalten zeigte auch das Dimethyl-fulven, wobei gleichzeitig Entfärbung eintritt.

### III. Sauerstoff-, schwefel- und stickstoff-haltige Bestandteile des Urteer-Leichtöles.

Die Vorläufe des Leichtöles enthalten Acetaldehyd, der gleichzeitig mit dem Aceton abgeschieden wird. Die bei der Rektifizierung des Acetons erhaltenen Vorläufe bestehen aus etwa 20% Acetaldehyd und 80% Aceton. Die Identifizierung erfolgte durch die Bestimmung des Siedepunktes und die Überführung in Aldehyd-ammoniak. Aus den Nachläufen des Acetons, sowie aus der Benzol-Fraktion (Sdp. 77—78<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>o</sup> vergl. oben) erhielten wir das Methyl-äthyl-keton, dessen Semicarbazon bei 143—144<sup>o</sup> schmolz. In diesen Nachläufen findet sich ferner das Acetonitril, wie bereits früher mitgeteilt wurde. Zur Charakterisierung haben wir das Rohprodukt durch Behandlung mit Schwefelsäure von 60 Bé. in der Wärme in Essigsäure und Ammoniak gespalten.

Die ersten Vorläufe des Leichtöles enthalten Methylmercaptan, das durch Alkali extrahiert werden kann. Mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung lieferte es das bei 37<sup>o</sup> siedende Dimethylsulfid. Letzteres findet sich, begleitet von höheren Mercaptanen in der von 30—40<sup>o</sup> siedenden Fraktion, aus welcher es mittels der Quecksilberchlorid-Additionsverbindung abgeschieden werden kann. Zur Charakterisierung führte man es in das bei 109<sup>o</sup> schmelzende Dimethylsulfon über.

Die von 20—40<sup>o</sup> siedenden Leichtöle enthalten in sehr geringer Menge Schwefelkohlenstoff. Sein Nachweis gelang erst nach Entfernung der ungesättigten Verbindungen nach der Polymerisationsmethode. Die erhaltenen Pentane schieden auf Zusatz von Phenyl-hydrazin die bei 97<sup>o</sup> schmelzende schwer lösliche Additionsverbindung in geringer Menge aus. Die Mischprobe mit einem reinen Vergleichspräparat zeigte keine Depression.

Auf die Bemerkungen F. Fischers<sup>6)</sup> betreffs meiner ersten Abhandlung behalte ich mir vor, nach Anstellung neuer Schwelversuche in dem von ihm konstruierten Drehofen einzugehen.

Gelsenkirchen i. W., Organ. Labor. d. Gelsenkirchener Bergw.-A.-G. Abtlg. Schalke Hochöfen, Abtlg. Verfahren<sup>†</sup>.

<sup>6)</sup> B. 56, 601 [1923].