

132. E. Fromm und H. Eckard: Über Braunkohlen-Urteer¹⁾.

[Aus d. Universitäts-Laborat. für angewandt. medizinische Chemie in Wien.]

(Eingegangen am 21. Februar 1923.)

Zwei Urteere, beide aus miocänen Braunkohlen, nämlich aus den Braunkohlengruben »Louise« und »Grefrath«, erstere aus den Braunkohlengruben von Kendenich, letztere aus den Gruben von Grefrath, beide in der Nähe von Köln, stammend, sind von der Firma Friedrich Krupp A.-G., Essen, in einem Drehrohfen, ähnlich den von Förster²⁾ verwendeten, gewonnen und uns zur Untersuchung zur Verfügung gestellt worden.

Die beiden Braunkohlen-Urteere unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung, sowie in den physikalischen Konstanten. Das Sieden der neutralen wasserdampf-flüchtigen Bestandteile beginnt bei dem Urteer »Louise« erst um 140°, während bei dem Urteer »Grefrath« bis zur gleichen Temperatur schon 18% dieser Bestandteile übergegangen sind; gleichwohl liegt der Endpunkt beider Siedekurven bei etwa 240°. Außerdem sind die Dichten der einzelnen Fraktionen beim Urteer »Louise« bis zur Fraktion 220—225° durchwegs höher als die entsprechenden Werte für den Urteer »Grefrath«, während von hier ab bis zum gemeinsamen Endpunkte das umgekehrte Verhältnis vorliegt. Ferner ist in den Basen des Urteers »Louise« Pyridin gefunden worden, während der in gleicher Weise beim Urteer »Grefrath« versuchte Nachweis nicht gelungen ist. Letzterer enthält Phenole C_7H_8O und höhere, ersterer nur Phenole von $C_8H_{10}O$ an aufwärts. Angesichts der völlig gleichen Gewinnung und Behandlung der beiden Teere und der gleichen geologischen Vergangenheit der Kohlen, muß man vielleicht die Ursachen dieser Verschiedenheiten im pflanzlichen Ursprung suchen.

Durch Behandlung mit Salzsäure und Natronlauge sind die Teere in säure- und alkali-lösliche und neutrale Bestandteile zerlegt worden. Die Menge der säure-löslichen Teile betrug rund 0.005%, die der alkali-löslichen rund 20%. Alle drei Bestandteile wurden einzeln der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Aus den neutralen Bestandteilen geht hierbei ein Gemisch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen über, während der Rückstand Paraffine enthält. Die säure-löslichen Anteile hinterlassen bei der Wasserdampf-Destillation nur ganz geringe Mengen, die nicht untersucht wurden. Auch die alkali-löslichen Bestandteile hinterlassen hierbei einen geringen Rückstand von etwa $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$ ihrer Menge als eine klebrige, fadenziehende, schwarze Masse, deren Untersuchung noch aussteht. Es wurden demgemäß untersucht:

1. Die neutralen wasserdampf-flüchtigen Bestandteile beider Teere,
2. Der neutrale, wasserdampf-nichtflüchtige Teil des Urteers »Louise«,
3. Das Wasserdampf-Destillat der säure-löslichen und
4. Das Wasserdampf-Destillat der alkali-löslichen Bestandteile beider Teere.

¹⁾ Über die Bezeichnung vergl. Ruhemann, B. 54, 2565 [1921], und Franz Fischer, B. 55, 505 [1922].

²⁾ »Brennstoff-Chemie« 2, 35 [1921].

Neutrale wasserdampf-flüchtige Bestandteile.

Diese Bestandteile beider Teere wurden unter Atmosphärendruck fraktioniert destilliert; sämtliche Fraktionen zeigten die Reaktionen doppelter Bindungen. Die Bestandteile des Urteeres »Louise« sieden zwischen 140° und 240°, die Dichten der einzelnen Fraktionen steigen von 0.835—0.895 konstant. Die Bestandteile des Urteers »Grefrath« sieden von 115—240°, ihre Dichten umfassen den Bereich von 0.819—0.897; bei letzterem Teer schwanken die Dichten der Fraktionen von 115—160° von 0.823—0.832, also einem relativ engen Bezirk, so daß man in diesen Fraktionen mindestens die Anreicherung eines bestimmten Stoffes erwarten konnte. Die (hier nicht angeführten) Analysen dieser Fraktionen zeigen einen geringen Sauerstoff-Gehalt, und da Alkohole nur in minimalen Spuren, Aldehyde und Ketone gar nicht nachzuweisen waren, dürfte der Sauerstoff-Gehalt einem geringen Gehalt an Äthern zu danken sein. Mit dieser Auffassung steht es auch im Einklang, daß die Entfernung des geringen Sauerstoff-Gehaltes durch Destillation über Natrium nur nach oftmaliger Wiederholung und schwer gelang. Wurde diese durchgeführt, so erhielt man eine Substanz terpen-artiger Natur vom Sdp. 185° und der Dichte 0.8659, welche nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung der Formel $C_{10}H_{18}$ oder $C_{11}H_{20}$ entsprechen dürfte.

0.1372 g Sbst.: 0.4363 g CO_2 , 0.1640 g H_2O . — 0.2174 g Sbst. in 8.1 g Naphthalin: $d = 1.24^\circ$. — 0.1982 g Sbst. in 9.6 g Naphthalin: $d = 0.91^\circ$.

$C_{11}H_{20}$.	Ber.	C 86.84,	H 13.16,	M 152.
$C_{10}H_{18}$.	»	» 87.00,	» 13.00,	» 138.
	Gef.	» 86.76,	» 13.38,	» 150.2, 157.7.

Dieses Terpen addiert 1 Äquivalent Brom und dürfte demnach eine Doppelbindung enthalten.

Neutraler, wasserdampf-nichtflüchtiger Teil des Urteers »Louise«.

Der nach der Wasserdampf-Destillation der neutralen Bestandteile des Urteeres »Louise« verbliebene Rückstand (vom Urteer »Grefrath« stand derselbe nicht zur Verfügung) wurde im Trockenschrank bei 120° getrocknet und im Vakuum fraktioniert destilliert. Die Temperatur hat sich dabei ohne äußerlich sichtbare Zersetzung bis rund 250° steigern lassen. Nach mehrfacher Wiederholung der Fraktionierung schieden sich aus einigen Fraktionen Krystalle aus, die gesondert gesammelt und durch fraktioniertes Ausfällen und fraktionierte Krystallisation aus Chloroform und Alkohol bis zur Konstanz der Schmelzpunkte gereinigt wurden. Sie verhalten sich gegen konz. Schwefelsäure und Tetranitro-methan, wie Paraffine; die Analysen bestätigen dies. Da die Unterschiede in der Zusammensetzung für die hier in Frage kommenden Kohlenwasserstoffe innerhalb der Fehlergrenzen liegen, mußte zur Festlegung der Konstitution auf die Schmelzpunkte zurückgegriffen werden. Krafft³⁾ hat aus gewöhnlichem Braunkohlenteer Normalparaffine isoliert und darum ist auch für diese Paraffine normale Struktur angenommen worden. Es haben sich auf diese Weise die folgenden 6 Paraffine ergeben:

³⁾ B. 21, 2256 [1888], 40, 4779 [1908].

1. Paraffin: $C_{23}H_{48} = CH_3 \cdot (CH_2)_{21} \cdot CH_3$; Schmp. 46° .
 0.0853 g Sbst.: 0.2658 g CO_2 , 0.1167 g H_2O .
 $C_{23}H_{48}$. Ber. C 85.09, H 14.91.
 Gef. » 85.01, » 15.31.
2. Paraffin: $C_{24}H_{50} = CH_3 \cdot (CH_2)_{22} \cdot CH_3$; Schmp. 52° .
 0.0798 g Sbst.: 0.2483 g CO_2 , 0.1088 g H_2O .
 $C_{24}H_{50}$. Ber. C 85.12, H 14.89.
 Gef. » 84.89, » 15.26.
3. Paraffin: $C_{26}H_{54} = CH_3 \cdot (CH_2)_{24} \cdot CH_3$; Schmp. 57.5° .
 0.1064 g Sbst.: 0.3308 g CO_2 , 0.1445 g H_2O .
 $C_{26}H_{54}$. Ber. C 85.15, H 14.84.
 Gef. » 84.82, » 15.20.
4. Paraffin: $C_{28}H_{58} = CH_3 \cdot (CH_2)_{26} \cdot CH_3$; Schmp. 62° .
 0.1301 g Sbst.: 0.4050 g CO_2 , 0.1752 g H_2O .
 $C_{28}H_{58}$. Ber. C 85.18, H 14.82.
 Gef. » 84.92, » 15.07.
5. Paraffin: $C_{32}H_{66} = CH_3 \cdot (CH_2)_{30} \cdot CH_3$; Schmp. 69.6° .
 0.1411 g Sbst.: 0.4396 g CO_2 , 0.1905 g H_2O .
 $C_{32}H_{66}$. Ber. C 85.24, H 14.76.
 Gef. » 84.99, » 15.11.
6. Paraffin: $C_{34}H_{70} = CH_3 \cdot (CH_2)_{32} \cdot CH_3$; Schmp. 73° .
 0.0992 g Sbst.: 0.3098 g CO_2 , 0.1305 g H_2O .
 $C_{34}H_{70}$. Ber. C 85.27, H 14.74.
 Gef. » 85.20, » 14.72.

Bemerkenswert ist Paraffin $C_{23}H_{48}$, da bisher nur Paraffine mit einer geraden Anzahl von C-Atomen in Teeren beobachtet wurden. Nach Krafft (l. c.) ist der Schmp. für $C_{22}H_{46} = 44.0-44.5^\circ$, für $C_{23}H_{48} = 47.2-47.5^\circ$; daher ist $C_{23}H_{48}$ für den Stoff vom Schmp. 46° angenommen worden.

Aus dem von den Krystallen abgesaugten Teer haben sich bisher keine weiteren Paraffine fassen lassen.

Säure-lösliche Bestandteile.

Die säure-löslichen Bestandteile wurden mit Alkali niedergeschlagen und mit Wasserdampf destilliert. Nach einer Reinigung mit saurem Magnesiumphosphat nach Barthe⁴⁾ erhielt man aus dem Urteer »Louise« etwa 1.5 ccm eines gelbbraunen Öles, welches nach dem Verfahren von Schotten-Baumann sehr geringe Mengen eines Benzoates vom Schmp. 36° ergab.

Das nicht in Reaktion getretene Öl gab, in salzsaure Lösung mit einem Überschuß von Quecksilberchlorid versetzt und neutralisiert, einen Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisieren aus salzsaurem Alkohol bei 194° schmilzt.

0.1180 g Sbst.: 0.0847 g HgS. — 0.3430 g Sbst.: 9.0 ccm N (21° , 746 mm).
 $(C_5H_5N)_2(HgCl_2)_3$. Ber. Hg 61.79, N 2.88.
 Gef. » 61.88, » 2.96.

Der Stoff erwies sich als identisch mit dem von Pesci⁵⁾ beschriebenen Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Pyridins. Somit ist Pyridin im Urteer »Louise« nachgewiesen.

4) Bl. [3] 33, 659 [1905].

5) G. 25, II 429 [1895].

Analog zu reinigende Quecksilbersalze ließen sich aus dem Urteer »Grefrath« nicht gewinnen, wohl aber erhielt man mit wäßriger Oxalsäure ein wasserhaltiges Salz, welches nach dem Trocknen bei 118° bei 177—178° schmilzt. Nach den Analysen könnte die Substanz das Oxalat eines Picolins, $(C_6H_7N)_2 + (C_2H_2O_4)_3$ sein. Ein derartiges oxalsaures Salz eines Picolins ist allerdings bisher noch nicht bekannt.

0.0909 g Sbst.: 0.1566 g CO_2 , 0.0380 g H_2O . — 0.00689 g Sbst.: 0.363 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{18}H_{20}O_{12}N_2$. Ber. C 47.4, H 4.4, N 6.1.
Gef. » 47.00, » 4.68, » 6.19.

Wasserdampf-flüchtige, alkali-lösliche Bestandteile.

Carbonsäuren sind in den Alkalilösungen nur in verschwindender Menge, wenn überhaupt, vorhanden. Versuche, die Phenole durch Bromierung, Nitrierung oder Sulfurierung in kristallisierte Substanzen überzuführen, schlugen fehl, was wohl daran liegen mag, daß in den durch die fraktionierte Vakuum-Destillation erhaltenen Fraktionen auch mehrfach substituierte Phenole zugegen waren, die an den Reaktionen nicht teilnahmen und die Reaktionsprodukte daher notwendig verunreinigen mußten. Reaktionen, die an der Hydroxylgruppe angreifen, boten daher mehr Aussicht auf Erfolg. Tatsächlich ist es denn auch nach einem von Weehuizen⁶⁾ angegebenen Verfahren gelungen, Phenole zur Krystallisation als Phenylurethane zu bringen und, unter geringfügigen Abänderungen von dem Weehuizenschen Verfahren, zu reinigen. Aus den Analysen der Phenylurethane geht hervor, daß bisher aufgefunden worden sind: ein Kresol, $C_7H_7.OH$, dessen Phenylurethan der Formel $C_{14}H_{13}O_2N$ entspricht, mehrere Phenole $C_8H_9.OH$, deren Phenylurethane der Formel $C_{15}H_{15}O_2N$ entsprechen, und ein Phenol $C_9H_{11}.OH$, dessen Phenylurethan der Formel $C_{16}H_{17}O_2N$ entspricht.

Alle diese Urethane wurden gewonnen, indem man die Wasserdampf-Destillate mit Soda wusch, mehrfach in Alkali aufnahm und mit Säure niederschlug und die so gewonnenen Ole im Vakuum destillierte. Je 1—2 g der einzelnen Fraktionen wurden im Phosphorpentoxyd-Vakuum-Exsiccator bei der Temperatur des siedenden Eisessigs 2 Tage getrocknet. Das trockne Phenol wurde in 6—8 g der von 170—200° siedenden Fraktion galizischen Petroleums gelöst und mit 1—2 g Phenylisocyanat $\frac{1}{2}$ Sde. lang gekocht. Hierbei scheidet sich das Urethan aus, welches mit der Petroleumfraktion gewaschen und abweichend von Weehuizen nicht aus Petroleum, sondern aus verd. Alkohol umkrystallisiert wird.

Aus der folgenden Übersicht ergeben sich die Siedepunkte der Phenole, die Schmelzpunkte ihrer Phenylurethane und die Analysen der letzteren.

I. Aus Urteer »Louise«.

Phenyl-urethan 1: Schmp. 125° aus Phenol-Fraktion vom Sdp.₄ 70—75°.
0.0985 g Sbst.: 0.2690 g CO_2 , 0.0595 g H_2O .

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. C 74.66, H 6.27.
Gef. » 74.50, » 6.76.

Phenyl-urethan 2a: Schmp. 127° aus Phenol-Fraktion vom Sdp.₄ 75—80°.
0.0830 g Sbst.: 0.2290 g CO_2 , 0.0513 g H_2O .

$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. C 75.27, H 6.72.
Gef. » 75.27, » 6.92.

⁶⁾ R. 37, 266 [1918].

- Phenyl-urethan 2b: Schmp. 118° aus Phenol-Fraktion vom Sdp.₄ 75—80°.
 0.1204 g Subst.: 0.3293 g CO₂, 0.0679 g H₂O.
 C₁₅H₁₅O₂N. Ber. C 74.66, H 6.27.
 Gef. » 74.61, » 6.32.
- Phenyl-urethan 3: Schmp. 114° aus Phenol-Fraktion vom Sdp.₄ 80—85°.
 0.0802 g Subst.: 0.2191 g CO₂, 0.0465 g H₂O.
 C₁₅H₁₅O₂N. Ber. C 74.66, H 6.27.
 Gef. » 74.53, » 6.50.
- Phenyl-urethan 4: Schmp. 125° aus Phenol-Fraktion vom Sdp.₄ 85—90°.
 0.1196 g Subst.: 0.3276 g CO₂, 0.0706 g H₂O.
 C₁₅H₁₅O₂N. Ber. C 74.66, H 6.27.
 Gef. » 74.73, » 6.61.
- Phenyl-urethan 5: Schmp. 117° aus Phenol-Fraktion vom Sdp.₄ 90—100°.
 0.1078 g Subst.: 0.2953 g CO₂, 0.0622 g H₂O.
 C₁₅H₁₅O₂N. Ber. C 74.66, H 6.27.
 Gef. » 74.80, » 6.46.

II. Aus Urteer »Grcfrath«.

- Phenyl-urethan 7: Schmp. 123° aus Phenol-Fraktion vom Sdp.₄ 110—120°
 0.1069 g Subst.: 0.2899 g CO₂, 0.0557 g H₂O.
 C₁₄H₁₃O₂N. Ber. C 73.97, H 5.77.
 Gef. » 73.98, » 5.83.
- Phenyl-urethan 8a: Schmp. 123° aus Phenol-Fraktion Sdp.₄ 120—125°.
 0.1304 g Subst.: 0.3530 g CO₂, 0.0699 g H₂O.
 C₁₄H₁₃O₂N. Ber. C 73.97, H 5.77.
 Gef. » 73.85, » 6.00.
- Phenyl-urethan 8b: Schmp. 119° aus Phenol-Fraktion vom Sdp.₄ 120—125°
 0.0713 g Subst.: 0.1946 g CO₂, 0.0408 g H₂O.
 C₁₅H₁₅O₂N. Ber. C 74.66, H 6.27.
 Gef. » 74.46, » 6.40.
- Phenyl-urethan 9: Schmp. 119° aus Phenol-Fraktion vom Sdp.₄ 125—130°.
 0.1276 g Subst.: 0.3490 g CO₂, 0.0729 g H₂O.
 C₁₅H₁₅O₂N. Ber. C 74.66, H 6.27.
 Gef. » 74.62, » 6.39.
- Phenyl-urethan 10: Schmp. 114° aus Phenol-Fraktion vom Sdp.₄ 130—140°.
 0.1194 g Subst.: 0.3281 g CO₂, 0.0693 g H₂O.
 C₁₅H₁₅O₂N. Ber. C 74.66, H 6.27.
 Gef. » 74.97, » 6.49.
- Phenyl-urethan 11: Schmp. 115° aus Phenol-Fraktion vom Sdp.₄ 140—150°.
 0.0844 g Subst.: 0.2306 g CO₂, 0.0487 g H₂O.
 C₁₅H₁₅O₂N. Ber. C 74.66, H 6.27.
 Gef. » 74.54, » 6.46.

Einzig die Phenole Nr. 7 und 8a, bzw. ihre Phenyl-urethane sind zu identifizieren als *m*-Kresol und *m*-Kresyl-phenyl-urethan. Hierbei ist jedoch noch ein Irrtum von Weehuizen zu berichtigen. Weehuizen gibt an, daß *p*-Kresyl-phenyl-urethan bei 121—123°, *m*-Kresyl-phenyl-urethan bei 121—122° schmilzt. Diese Angabe ist, soweit sie sich auf die *p*-Verbindung bezieht, unrichtig, wie schon aus den Untersuchungen von Leuckart⁷⁾ hervorgeht. Durch die Güte des Hrn. Dr. Raschig, Ludwigshafen, sind

⁷⁾ J. pr. [2] 41, 319.

wir in den Besitz kleiner Proben der drei ganz reinen Kresole, sowie dreier ebenso reiner Xylenole gekommen, und Frl. L. Brück hat aus diesen Phenolen die entsprechenden Urethane hergestellt und zum Teile analysiert. Sie fand, daß *p*-Kresyl-phenyl-urethan bei 115° schmilzt, was mit den Angaben von Leuckart übereinstimmt, aber den Angaben von Weehuizen widerspricht. Sie fand ferner für *m*-Kresyl-phenyl-urethan in Übereinstimmung mit Weehuizen den Schmp. 125° und für *o*-Kresyl-phenyl-urethan in Übereinstimmung mit beiden Autoren den Schmp. 143°.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß das Phenol Nr. 7 und 8a des Urteers »Grefrath« mit *m*-Kresol identisch ist.

p-Kresyl-phenyl-urethan, Schmp. 115°.

0.0958 g Sbst.: 5.2 ccm N (16°, 757 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. N 6.17. Gef. N 6.38.

p-Xylenyl-phenyl-urethan, $(CH_3)_2^{3,5}C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Dieser Stoff schmilzt nach Auwers⁸⁾ bei 160–161°, nach unseren Beobachtungen bei 162°.

0.0486 g Sbst.: 0.1328 g CO₂, 0.0301 g H₂O. — 0.0764 g Sbst.: 4.1 ccm N (15°, 751 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. C 74.66, H 6.27, N 5.81.

Gef. » 74.55, » 6.93, » 6.28.

symm. Xylenyl-phenyl-urethan, $(CH_3)_2^{3,5}C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Schmp. 151°.

0.0681 g Sbst.: 0.1859 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.0682 g Sbst.: 3.6 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. C 74.66, H 6.27, N 5.81.

Gef. » 74.47, » 6.08, » 6.14.

asymm. *m*-Xylenyl-phenyl-urethan, $(CH_3)_2^{3,4}C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Schmp. nach Stoermer und Boes⁹⁾ 102°, nach unseren Beobachtungen 102°.

0.0628 g Sbst.: 0.1714 g CO₂, 0.0365 g H₂O. — 0.0524 g Sbst.: 2.5 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. C 74.66, H 6.27, N 5.81.

Gef. » 74.46, » 6.50, » 5.60.

Das [2-Äthyl-phenyl]-phenyl-urethan schmilzt nach Baeyer und Seuffert¹⁰⁾, sowie Stoermer und Kahlert¹¹⁾ bei 140–141°.

Keines der Urethane $C_{15}H_{15}O_2N$ aus den Urteeren »Louise« und »Grefrath« hat einen der im vorstehenden für die bisher bekannten Xylenyl-phenyl-urethane und [Äthyl-phenyl]-phenyl-urethane angegebenen Schmelzpunkt, keines derselben ist also mit einem der bekannten Stoffe identisch, und über die Konstitution der Phenole $C_8H_9 \cdot OH$ und des Phenols $C_9H_{11} \cdot OH$ müssen demnach weitere Untersuchungen noch Aufklärung schaffen.

Es ist vielleicht für die weitere Untersuchung von Phenol-Fractionen aus Teeren nützlich, noch einmal zu betonen, daß sich das Weehuizensche Verfahren ganz besonders gut zur Charakterisierung und Isolierung unbekannter Phenole eignet.

⁸⁾ B. 32, 19 [1899].

⁹⁾ B. 33, 3020 [1900].

¹⁰⁾ B. 34, 53 [1901].

¹¹⁾ B. 35, 1631 [1902].