

79. F. Schütz, W. Buschmann und H. Wissebach:
Zur Kenntnis des Urteers (IV).

(Eingegangen am 12. Januar 1924.)

[Aus d. Organ. Laborat. d. Geisenkirchener Bergwerks-Akt.-Gesellschaft, Abteil. Schalke.]

Die folgende kurze Mitteilung bezieht sich wie unsere früheren auf die Produkte der Verschwelung der Gasflammkohle der Zeche »Fürst Hardenberg«. Es kam uns im Hinblick auf die Klärung der zwischen F. Fischer und dem einen von uns (Schütz) schwebenden Meinungsverschiedenheiten¹⁾ betreffs Zusammensetzung der Urteer-Neutralöle darauf an, festzustellen, wie groß der Anteil an gesättigten, erdölähnlichen Kohlenwasserstoffen in den bis jetzt von uns noch nicht näher untersuchten Fraktionen im Bereich der normalen Paraffine C_9H_{20} — $C_{12}H_{26}$ ist. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die wir bei der Untersuchung von 8 Fraktionen im Bereich der Paraffine C_4H_{10} — C_8H_{18} gemacht haben²⁾, zeigte es sich, daß die gesättigten Kohlenwasserstoffe (Paraffine und Naphthene) hier ebenfalls stark zurücktreten, während ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe mit 80—86% den Hauptanteil dieser Gemische ausmachen.

Für die anschließenden Fraktionen der Urteer-Neutralöle ist diese Frage durch die Arbeiten von Weißgerber und Moehrle³⁾, sowie Fischer und Glud⁴⁾ beantwortet worden. Auch hier entfällt auf die gesättigten Verbindungen nur ein Anteil von 10—16%. Die festen Paraffine des Urteers hat Glud⁵⁾ untersucht, er isolierte 6 Vertreter derselben ($C_{24}H_{50}$ — $C_{29}H_{60}$), die er zum Teil durch Vergleich mit synthetisch gewonnenen Präparaten als normale Paraffine identifizierte.

Wir konnten die Reihe der normalen Glieder der Grenzkohlenwasserstoffe des Urteers durch die vorliegende Untersuchung vom *n*-Nonan bis zum *n*-Dodecan weiter verfolgen. Als Vertreter mit verzweigter Kohlenstoffkette haben wir früher das 2-Methylbutan und 2-Methylhexan identifiziert. Es sind also bis jetzt einschließlich der in den Gasen nachgewiesenen niederen Glieder (CH_4 — C_3H_8) und der festen Paraffine ($C_{24}H_{50}$ — $C_{29}H_{60}$) 20 Homologe der Sumpfgas-Reihe als Produkte der Verschwelung der Steinkohle erkannt worden.

Zugleich konnten wir auch für unseren Urteer, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Schrader und Zerbe⁶⁾, sowie Weißgerber und Moehrle (l. c.) einen geringfügigen Naphthalin-Gehalt feststellen. Die Abscheidung des Naphthalins erfolgte aus den Fraktionen vom Sdp. 200—210° in bekannter Weise sowohl mit Hilfe des Pikrates, als auch durch Spaltung der Sulfonsäuren dieser Gemische. Homologe der Naphthalinreihe, auf deren Isolierung in reiner Form wir im Hinblick auf die Arbeit Weißgerbers Verzicht geleistet haben, finden sich gleichfalls in den von uns untersuchten Ölen, wir konnten sie bis zum Sdp. 265° verfolgen.

¹⁾ Wir behalten uns vor, in Kürze auf die Bemerkungen von F. Fischer, B. 56, 1791 [1923], sowie auf die Abhandlung von H. Broche, B. 56, 1787 [1923], näher einzugehen.

²⁾ B. 56, 162, 869 [1923]. ³⁾ Brennstoff-Chemie 4, 81 [1923].

⁴⁾ Abh. Kohle 3, 39 [1923]. ⁵⁾ Abh. Kohle 2, 298 [1917].

⁶⁾ Brennstoff-Chemie 3, 372 [1922].

Wie bereits erwähnt, haben wir für die vorliegende Untersuchung 4 Fraktionen aus dem Siedebereich der Neutralöle herausgegriffen, in denen wir neben einer Reihe von Naphthenen und Paraffinen mit verzweigter Kette die normalen Kohlenwasserstoffe der Grenzreihe vermuteten. Eine Trennung dieser Gemische in gesättigte und ungesättigte, sowie aromatische Kohlenwasserstoffe mit Hilfe des von L. Eddeleanu vorgeschlagenen Verfahrens ist nicht möglich. Im Gegensatz zu den Erdölen mischen sich die Urteer-Neutralöle in jedem Verhältnis mit flüssiger schwefeliger Säure, da ihr Gehalt an erdölähnlichen gesättigten Kohlenwasserstoffen nur geringfügig ist⁷⁾. Wir benutzten daher wie früher die Schwefelsäure-Methode. Die Öle wurden mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäure von 96% einige Stunden bis 30—40° verrührt, die nicht gelöste Ölschicht nach 12-stdg. Stehen abgetrennt und die unveränderten gesättigten Kohlenwasserstoffe durch Destillation von den polymerisierten Produkten getrennt. Im allgemeinen wurde etwa die Hälfte der Fraktionen sulfuriert oder gelöst und $\frac{1}{3}$ derselben polymerisiert. Es war meist notwendig, die Behandlung mit Schwefelsäure-monohydrat zu wiederholen, bis man Gemische erhielt, die nahezu frei von aromatischen Kohlenwasserstoffen waren. Die Dichte der so vorbereiteten Produkte war für Gemische von Grenzkohlenwasserstoffen stets etwas zu hoch, für Naphthene dagegen zu gering. Die Gewinnung der 4 Paraffin-Kohlenwasserstoffe aus diesen Fraktionen ist uns nur in annähernd reinem Zustande gelungen. Zur Zerstörung der Naphthene, deren Anteil gegenüber den Paraffinen geringfügig ist, wurden die Öle nach vorgängiger Fraktionierung mehrfach mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme behandelt, bis keine weitere Änderung des spez. Gew. eintrat.

Unsere früheren Mitteilungen bezüglich der Zusammensetzung der Teer-Benzine bis 150° Sdp. haben wir im Anschluß an die vorliegende Arbeit durch eine Untersuchung des Gemisches von Teer und Gasbenzin ergänzt. Ohne die Isolierung der einzelnen Individuen nochmals durchzuführen, haben wir nur das Verhältnis der gesättigten zu den ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen in den von etwa 30—100° und 100—150° siedenden Fraktionen mit Hilfe der Schwefelsäure-Methode bestimmt. Es ergab sich, daß auch hier die gesättigten, benzin-ähnlichen Kohlenwasserstoffe nur zu rund $\frac{1}{4}$ an der Zusammensetzung dieser Gemische beteiligt sind.

Die beiden folgenden Tabellen geben die experimentellen Ergebnisse der Versuche wieder.

Tabelle I.

Nr.	Fraktion °	(20°) Spez. Gew. der Rohfraktion	Geh. an gesättigt. Kohlen- wasserstoffen %	(20°) Spez. Gew. der gesättigt. Kohlenwasserstoffe
1	30—100	0.710	26.9	0.700
2	100—150	0.800	24.5	0.737
3	145—152	0.833	20.0	0.775
4	167—172	0.824	20.7	0.775
5	188—200	0.833	19.6	0.780
6	210—220	0.896	14.1	0.779

⁷⁾ vergl. auch Frank und Arnold, Z. Ang. 36, 217 [1923].

Tabelle II.

Nr.	Name	Sdp. °	Dichte	Brechungsindex	Mol.-Refr.	
					gef.	ber.
1	<i>n</i> -Nonan	150—151.5	$d_4^{17.2}$ 0.7378	$n_D^{17.2}$ 1.41340	43.35	43.76
2	<i>n</i> -Decan	171—172	$d_4^{21.8}$ 0.7468	$n_D^{22.4}$ 1.41791	48.03	48.88
3	<i>n</i> -Undecan	193—194	$d_4^{18.2}$ 0.7601	n_D^{20} 1.42440	53.00	52.55
4	<i>n</i> -Dodecan	212—215	$d_4^{19.1}$ 0.7728	n_D^{20} 1.43091	57.00	57.61

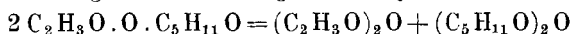
**80. W. Autenrieth und Georg Thomae:
Über einfache und gemischte Säure-anhydride.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 3. November 1923.)

Der eine von uns hat schon vor längerer Zeit (1887)¹⁾ gefunden, daß verschiedene Säuren der aliphatischen Reihe durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid in ein Gemisch einfacher und gemischter Säure-anhydride übergeführt werden, und daß die letzteren bei ihrer Destillation zum Teil Essigsäure-anhydrid und das einfache Anhydrid der betreffenden Säure liefern. H. Roussel²⁾ hat die Existenz der gemischten Säure-anhydride angezweifelt, besonders weil ihr Zerfall in zwei *symm.* Anhydride schon bei ihrer Destillation im Vakuum, also bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, erfolge. A. Béhal³⁾ ist dieser Auffassung durch Darstellung des Ameisensäure-essigsäure-anhydrids entgegengetreten, und Autenrieth⁴⁾ hat mit Essigsäure-anhydrid aus *n*-Buttersäure und Isovaleriansäure ca. 50% an einfachen und 30% an gemischten Anhydriden erhalten. Die Richtigkeit dieser Angaben sowie der, daß Phenyl-hydrazin mit den gemischten Essigsäure-anhydriden in der Kälte vorwiegend, wenn nicht ausschließlich, die Phenyl-hydrazide der höheren Säureradikale bilde, konnte durch neue Versuche bestätigt werden. So lieferte das Essigsäure-isovaleriansäure-anhydrid nachweisbar nur das *N*-Isovaleryl-*N'*-phenyl-hydrazin, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Der Zerfall der gemischten Essigsäure-anhydride nach



erfolgt nicht immer so leicht, wie früher angenommen wurde; denn gerade dieses gemischte Anhydrid kann unter Atmosphärendruck destilliert werden, ohne eine wesentliche Spaltung zu erleiden. Auch bei mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß wird dieses Anhydrid keineswegs vollständig gespalten.

Bei den höheren Fettsäuren konnte eine, wenn auch nur vorübergehende Entstehung von gemischten Anhydriden nicht nachgewiesen werden. So erhält man beim Kochen von Palmitin- und von Stearinsäure mit Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß und Abdestillieren des Überschusses an letzterem im luftverdünnten Raume ausschließlich Palmitinsäure- und Stearinsäure-anhydrid. In keiner der erhaltenen Krystall-

¹⁾ B. 20, 3188 [1887]. ²⁾ Bl. 13, 330.

³⁾ C. r. 128, 1460, 129, 681. ⁴⁾ B. 34, 168 [1901].