

198. Helmuth Scheibler und Franz Rettig: Über die chemischen Bestandteile der schwefelreichen, bituminösen Teeröle (Ichthyolöle) (IV. Mitteilung¹⁾).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 17. April 1926.)

Wie früher gezeigt wurde, besteht das durch trockne Destillation aus gewissen bituminösen Schiefen, die vornehmlich in Tirol, im Kanton Tessin, in Oberitalien und Südfrankreich vorkommen, gewonnene Teeröl aus Kohlenwasserstoffen, Phenolen, basischen Bestandteilen und Schwefelverbindungen. Letztere (in überwiegender Menge Thiophen-Homologe) bilden vielfach den Hauptbestandteil der Schieferteeröle, mitunter bis zu 50%. Bisher ist nur das Vorkommen eines Äthyl- bzw. Dimethyl-thiophens wahrscheinlich gemacht, sowie die Isolierung eines Propyl-thiophens bzw. eines Isomeren durchgeführt worden.

Die Identifizierung von einheitlichen Thiophen-Homologen konnte erst gelingen, nachdem die in Frage kommenden Thiophen-Verbindungen auf synthetischem Wege dargestellt worden waren. Die 4 isomeren *n*-Propyl- bzw. *i*-Propyl-thiophene sind von H. Scheibler und M. Schmidt²⁾ beschrieben und durch krystallisierte Derivate charakterisiert worden. Diesen folgte nun eine Beschreibung der isomeren *n*-Butyl-thiophene in der voranstehenden Mitteilung.

Die Isolierung der Thiophen-Homologen aus den Schieferteerölen machte gewisse Schwierigkeiten, da sie sich in den Teerölen zusammen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vorfinden, mit denen sie in chemischer Beziehung sehr große Ähnlichkeit haben. Entsprechend ihrer größeren Reaktionsfähigkeit werden die Thiophen-Verbindungen im allgemeinen jedoch leichter angegriffen als die Benzol-Homologen. So gelang es auch, die Acetylierung auf die Thiophen-Homologen zu beschränken, wenn Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in nicht ausreichender Menge zur Verwendung kamen. Die hierbei entstandenen flüssigen Acetothienone wurden alsdann in krystallisierte Derivate übergeführt.

Die Darstellung von Oximen, Semicarbazonen und Phenyl-hydrazonen hat sich zur Charakterisierung dieser Ketone als nicht zweckmäßig erwiesen, da sie entweder nicht krystallisierten oder ungenaue Schmelzpunkte gaben. Dagegen waren die *p*-Nitrophenyl-hydrasone wegen ihrer scharfen Schmelzpunkte in jeder Beziehung geeignet, wie die angeführten synthetischen Versuche ergeben hatten. Außerdem zeigen die Schmelzpunkte bei den einzelnen Isomeren beträchtliche Unterschiede.

Zur Untersuchung kamen zwei Tiroler Schieferteeröle, deren Rohmaterialien in der Umgebung des Achensees bzw. bei Seefeld gefunden worden waren. Nach der Reinigung wurden diese in einzelne Fraktionen zerlegt und jede derselben nach der erwähnten Methode der „partiellen Acetylierung“ verarbeitet. Aber nur die bis zum Sdp.₇₆₀ 200° siedenden Fraktionen ergaben

¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. 48, 1815 [1915], 49, 2595 [1916], 52, 1903 [1919]; Ar. 258, 70 [1920].

²⁾ H. Scheibler und M. Schmidt, B. 54, 139 [1921].

krystallisierte Produkte, während die höher siedenden Anteile bei der Behandlung mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin nur einen teerartigen Rückstand lieferten.

Die in Form der *p*-Nitrophenyl-hydrzone der Acetylverbindungen isolierten Thiophen-Homologen konnten mit den auf synthetischem Wege gewonnenen entsprechenden Derivaten durch Vergleich der Schmelzpunkte und durch die Mischprobe identifiziert werden. Es handelt sich um:

n-Butyl-2-thiophen (im Schieferteeröl vom Achensee),
n-Propyl-3-thiophen }
i-Propyl-2-thiophen } im Schieferteeröl aus Seefeld.

Besonders bemerkenswert ist das Vorkommen eines *i*-Propyl-derivates des Thiophens in dem untersuchten Schieferteeröl aus Seefeld. In den durch trockne Destillation bituminöser Materialien (Steinkohlen und Braunkohlen) gewonnenen Teerölen waren nämlich bis vor kurzem noch keine den *i*-Propylrest enthaltende Kohlenwasserstoffe gefunden worden, da sich diese bei der Destillations-Temperatur stets in die Isomeren mit normaler Kette umlagerten. Durch neuere Untersuchungen ist aber von Kruber³⁾ in einem Steinkohlen-Tieftemperaturteer ein Dimethyl-1.2-*i*-propyl-4-benzol aufgefunden worden. Es ist also durchaus möglich, daß auch Schieferteeröle, die ja bei verhältnismäßig niedriger Temperatur destilliert werden, *i*-Propylverbindungen enthalten. Ob dagegen das *i*-Propyl-thiophen seine Entstehung ebenfalls einem Sesqui- oder Polyterpen verdankt, wie augenscheinlich das im Steinkohlenteer aufgefundene Dimethyl-1.2-*i*-propyl-4-benzol, ist zum mindesten zweifelhaft.

Wie man sich die Entstehung der Thiophen-Verbindungen der Schieferteeröle vorstellen soll, bedarf in verschiedener Hinsicht noch der Aufklärung. Entweder sind im ursprünglichen Bitumen bereits schwefelhaltige Ringsysteme vorgebildet vorhanden und die Thiophen-Verbindungen werden bei der Schwelung durch Depolymerisation oder Aufspaltung kondensierter Ringsysteme gebildet⁴⁾, oder sie verdanken ihre Entstehung einer erst während des Schwelprozesses erfolgenden Reaktion zwischen Kohlenwasserstoffen und leicht Schwefel abspaltbaren Substanzen. Für letztere Annahme sprechen die Schwelversuche von E. Berl. und W. Schmidt⁵⁾, aus denen hervorgeht, daß Schwefelkies in ungemein feiner Verteilung dem bituminösen Schiefer eingebettet ist.

Untersuchung eines Schieferteeröls aus der Umgebung des Achensees.

Der Ölschiefer, aus dem das vorliegende Teeröl hergestellt worden war, hatte eine braunschwarze, glänzende Farbe und war verhältnismäßig hart und spröde.

Das aus dem Schiefer durch trockne Destillation gewonnene Teeröl war dunkelbraun gefärbt und besaß einen unangenehmen, durchdringenden Geruch.

³⁾ O. Kruber, B. 57, 1008 [1924]. ⁴⁾ H. Scheibler, B. 49, 2599 [1916].

⁵⁾ E. Berl und W. Schmidt, Brennstoff-Chemie 7, 49 [1926]; vergl. auch W. Friedmann, B. 49, 1344 [1916]; Petroleum 11, Nr. 14 und Nr. 24 (1916).

500 g Schieferteeröl wurden in Petroläther (Sdp. 30–50°) gelöst und die Lösung von geringen Mengen unlöslicher Harze abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen der petrolätherischen Lösung mit verd. Salzsäure (zur Entfernung der Basen), Natronlauge (zur Entfernung der sauren Beimengungen) und Wasser wurde mit Chlorcalcium getrocknet, dann das Lösungsmittel abgedampft und das zurückbleibende Teeröl mit Natrium und Ammoniakgas behandelt unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Hierbei wurden der Rest der Phenole, sowie die Kohlenwasserstoffe mit reaktionsfähigen Methylengruppen (wie z. B. Inden) entfernt. Darauf wurde von dem überschüssigen Natriumdraht, der sich mit einer dicken, braunen Schicht überzogen hatte, abdekantiert und das Öl der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen:⁶⁾

1. Fraktion	Sdp. ₂₀ :	70–100°:	50 g.
2. „	„	100–150°:	60 g.
3. „	„	150–200°:	65 g.
4. „	„	200–250°:	70 g.
5. „	„	250–300°:	50 g.
6. „	„	300–360°:	35 g.

Sa. 330 g.

Im Kolben verblieb ein geringer Rückstand. Von den so erhaltenen 6 Fraktionen und dem Gesamtöl wurden Schwefel-Bestimmungen (nach Carius) ausgeführt, die folgende Werte ergaben:

Gesamtöl	0.1477 g	Sbst.:	0.0616 g	BaSO ₄ :	5.73 %	S.
1. Fraktion	0.1695 g	„	: 0.0673 g	„	: 5.45 %	S.
2. „	0.1472 g	„	: 0.0598 g	„	: 5.58 %	S.
3. „	0.1761 g	„	: 0.0785 g	„	: 6.12 %	S.
4. „	0.2000 g	„	: 0.0967 g	„	: 6.64 %	S.
5. „	0.1757 g	„	: 0.0676 g	„	: 5.28 %	S.
6. „	0.1632 g	„	: 0.0545 g	„	: 4.59 %	S.

Jede Fraktion wurde mit etwa der doppelten Menge Petroläther verdünnt und mit etwa der Hälfte der aus dem Schwefelgehalt für die Thiophen-Verbindung theoretisch berechneten Menge Acetylchlorid und Aluminiumchlorid behandelt (Mengenverhältnis: Thiophenkörper: Acetylchlorid: Aluminiumchlorid = 20:8:12). Nach 3-stdg. Stehen in Eis und zuletzt bei gewöhnlicher Temperatur wurde die über dem dunkelvioletten Bodensatz stehende petrolätherische Lösung abgegossen. Das Reaktionsprodukt wurde vorsichtig mit Eis zersetzt und das hierbei abgeschiedene Keton mit Petroläther aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde fraktioniert und die Portionen vom gleichen Siedepunkt miteinander vereinigt:

1. Fraktion	Sdp. ₂₀	bis	150°:	3 g.
2. „	„	150–200°:	15 g.	
3. „	„	200–250°:	10 g.	
4. „	„	250–300°:	9 g.	
5. „	„	über 300°:	15 g.	

Beim nochmaligen Destillieren ließen sich bestimmte Unterfraktionen bei Fraktion 1, 3, 4 und 5 nicht feststellen, dagegen konnte aus der 2. Fraktion (Sdp.₂₀ 150–200°) ein in engeren Grenzen siedender Anteil vom Sdp.₂₀

⁶⁾ H. Scheibler, D. R. P. 327050 und 331793.

159—165° in einer Ausbeute von 5.2 g isoliert werden. Bei den anderen Fraktionen stieg der Siedepunkt kontinuierlich. Die Schwefel-Bestimmung der Fraktion vom Sdp.₂₀ 159—165° ergab:

$$0.2370 \text{ g Sbst.: } 0.2984 \text{ g BaSO}_4 = 17.29 \text{ S.}$$

Die einzelnen Fraktionen der Acetylverbindungen wurden darauf in alkohol. Lösung mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin behandelt (auf 1 g Acetylverbindung kam jedesmal 1 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin zur Anwendung). Nach 24-stdg. Kochen wurden die Hydrazonlösungen in einen Erlenmeyer-Kolben gegossen, die alkohol. Lösung eingeengt und zur vollständigen Krystallisation über Nacht stehen gelassen. Es zeigte sich, daß nur der von 159—165° siedende Anteil Krystalle gebildet hatte, während die anderen Fraktionen einen dicken, schwarzen, teerartigen Rückstand hinterließen, aus dem sich keine Krystalle abschieden.

Das erhaltene krystallisierte *p*-Nitrophenyl-hydrazon (5 g aus 3 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin) wurde mit wenig Alkohol auf die Nutsche gespült und mehrmals mit Alkohol ausgewaschen. Dann wurde 3-mal aus Alkohol umkrystallisiert, um die letzten Spuren von überschüssigen *p*-Nitrophenyl-hydrazin zu beseitigen.

Ausbeute: 2.2 g. Schmp., 163—164° (korr.).

0.2210 g Sbst.: 25.2 ccm N (21°, 760 mm) = 13.00 % N.

Aus diesen Daten folgt, daß es sich bei der vorliegenden Verbindung um das *p*-Nitrophenyl-hydrazon des *n*-Butyl-2-thiophens handelt (ber. N 13.25 %), zumal auch ein Gemisch der auf synthetischem Wege hergestellten Verbindung mit dem hier gefundenen Hydrazon denselben Misch-Schmelzpunkt: 163—164° (korr.) ergab.

Untersuchung eines Schieferteeröls aus Seefeld.

Das Rohöl (2000 g) wurde in Petroläther gelöst und nacheinander mit verd. Salzsäure, Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Petroläther abgedampft und aus dem zurückbleibenden Öl die bis 200° siedenden Bestandteile abdestilliert (400 g). Eine Schwefel-Bestimmung ergab einen Prozentgehalt von 9.2 % S. (Es waren also etwa 37 % Thiophenkörper vorhanden.) Dann wurde in bekannter Weise acetyliert. Das erhaltene Gemisch der Ketone wurde unter vermindertem Druck fraktioniert:

1. Fraktion	Sdp. ₂₀	100—120°:	2 g.
2. „	„	120—130°:	4 g.
3. „	„	130—135°:	3 g.
4. „	„	135—160°:	3 g.
5. „	„	160—180°:	2 g.
				Sa. 14 g.

Die einzelnen Fraktionen wurden mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin behandelt. Nach 15-stdg. Kochen am Rückflußkühler wurden die dunkelroten Lösungen auf ein kleines Volumen eingedampft und zur Krystallisation über Nacht stehen gelassen. Hierbei schieden sich die Hydrazone als feine, krystalline, gelbrot gefärbte Pulver ab. Allerdings wurden nur bei Fraktion 1, 2 und 3 Krystalle erhalten, während die beiden letzten Fraktionen einen pechartigen Rückstand hinterließen, der auch nach mehrmaliger Extraktion

mit Petroläther aus methylalkoholischer Lösung keine Krystalle gab. Die Untersuchung der aus der 1., 2. und 3. Fraktion erhaltenen Produkte gab folgende Werte:

p-Nitrophenyl-hydrazon aus Fraktion 1.

Der Schmelzpunkt wurde nach einmaligem Krystallisieren bei 166—167° (korr.), nach nochmaligem Krystallisieren bei 170—171° (korr.) gefunden und änderte sich dann beim weiteren Umkrystallisieren nicht mehr.

0.1935 g Sbst.: 22.9 ccm N (20°, 755 mm). — Gef. N 13.46.

0.1532 g Sbst.: 0.1148 g BaSO₄. — Gef. S 10.29.

Vergleicht man die oben erhaltenen Werte mit denen des *p*-Nitrophenyl-hydrazons des *n*-Propyl-3-acetothienons-2(5) (Schmp. 171° [korr.], 13.86% N, 10.58% S), so zeigt sich völlige Übereinstimmung, was auch durch die Bestimmung des Misch-Schmelzpunktes: 170—171° (korr.) bestätigt wurde.

p-Nitrophenyl-hydrazon aus Fraktion 2.

Schmelzpunkt des *p*-Nitrophenyl-hydrazons nach 2-maligem Umkrystallisieren 193—194° (beob.), 197—198° (korr.).

0.2073 g Sbst.: 25.3 ccm N (20°, 760 mm). Gef. N 14.04. — 0.1650 g Sbst.: 0.1255 g BaSO₄. Gef. S 10.45.

Diese Werte stimmen mit denen des *p*-Nitrophenyl-hydrazons vom *i*-Propyl-2-acetothienon-5 überein: Schmp. 198° (korr.); 13.86% N, 10.58% S.

p-Nitrophenyl-hydrazon der Fraktion 3.

Die Untersuchung der hier erhaltenen Krystalle gab dieselben Werte wie bei der 2. Fraktion: Schmp. 198°; 13.98% N, 10.55% S.

199. Julius v. Braun und Robert Murjahn: Haftfestigkeit organischer Reste (IV).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 17. April 1926.)

Die — mit Hilfe der Bromcyan-Reaktion gemessene — Haftfestigkeit des *i*-Propyl-Restes am Stickstoff ist, wie der eine von uns schon vor längerer Zeit festgestellt hat¹⁾, größer als die Haftfestigkeit des *n*-Propyls; im Gegensatz hierzu kamen kürzlich K. v. Auwers und W. Pfuhl²⁾ auf Grund von Beobachtungen über den thermischen Zerfall von Indazoliumhalogeniden zu dem Ergebnis, daß die beiden Haftfestigkeiten etwa gleich seien, und sie finden beide Resultate befremdend: denn sie glauben, daß das *i*-Propyl eigentlich ein Radikal von geringem Affinitätsverbrauch und darum auch geringer Bindungsenergie sein sollte; daraus schließen sie, daß räumliche Faktoren für seine feste Bindung die Verantwortung tragen müssen.

Wenn es auch keinem Zweifel unterliegen kann, daß sterische Verhältnisse vielfach in ausschlaggebender Weise Art und Umfang chemischer Umsetzungen beeinflussen, so glauben wir doch nicht, daß sie gerade bei den beiden zur Diskussion stehenden Reaktionen stark in die Wagschale fallen. Handelt es sich doch in beiden Fällen:

¹⁾ B. 33, 2728 [1900]. ²⁾ B. 58, 1360 [1925].