

Maßlösung lange Zeit gewartet werden kann; mißt man auch hier Gleichgewichts-Potentiale, so erhält man richtige Resultate, jedoch ist dann das Verfahren zeitraubend. Hierauf bezog sich die Bemerkung, daß „gewöhnlich zu hohe Resultate für Kupfer“ erhalten werden. Der Vergleich unserer Resultate bei Ruthenium- und bei Kupfer-Zinn-Lösungen ist also schon deshalb unzutreffend, weil im ersteren Falle immer Gleichgewichts-Potentiale gemessen wurden. Weiter darf auch dann nicht aus der langsamen Potential-Einstellung auf ein zu hohes Resultat geschlossen werden, wenn keine Potential-Konstanz abgewartet wurde; die Werte können unter diesen Umständen zu hoch oder zu niedrig sein, je nach der Geschwindigkeit, mit der sich die Potentiale der elektrochemischen Teilreaktionen einstellen. Von einem „Fehler“ unserer Messungen an Ruthenium-Lösungen, der nur bei den „unkomplizierten Verhältnissen, wie sie bei Kupfer vorliegen“, erkannt wurde, kann nicht die Rede sein. Die Ursache für unser abweichendes Ergebnis über die Wertigkeit des Rutheniums in den blauen Lösungen wäre nicht in experimentellen Fehlern bei der Titration, sondern in der Beschaffenheit der Ausgangslösung zu suchen.

---

### 330. R. Weißgerber: Beiträge zur Kenntnis der Urteeröle.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.,  
Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 4. August 1928.)

Wenn man mit Hilfe der Methoden, welche in der Bearbeitung der Steinkohlen-Teeröle seit langer Zeit üblich sind und mit Erfolg angewandt werden, die Aufklärung der entsprechenden neutralen Fraktionen des Steinkohlen-Urteers in Angriff nimmt, so stößt man auf erhebliche Schwierigkeiten, welche keineswegs nur in der komplizierteren Zusammensetzung der Urteeröle begründet sind, sondern in einer ungewöhnlich großen Veränderlichkeit dieser Kohlenwasserstoff-Gemische gesucht werden müssen. Schon die Destillation unter gewöhnlichem Druck führt zu Polymerisationen, und gegen chemische Agenzien besteht eine Reaktionsfähigkeit, welche nur in den seltensten Fällen ein klares und eindeutiges Bild des Reaktionsverlaufes gestattet. So ist es auch gekommen, daß man die Aufklärung dieser leicht veränderlichen Bestandteile, die chemisch den Charakter der ungesättigten Verbindungen tragen, bisher ziemlich vernachlässigt hat, und daß man sich in den meisten Fällen damit begnügte, sie auf dem Wege bekannter Reinigungsverfahren zu entfernen und lediglich die restierenden beständigen Kohlenwasserstoffe aufzuklären. In einigen früheren Arbeiten<sup>1)</sup> habe ich gemeinschaftlich mit meinen Mitarbeitern bereits versucht, wenigstens in großen Umrissen die Natur dieser ungesättigten Bestandteile, wie sie in dem neutralen Teil der Hauptfraktion des Urteers, dem sog. Treiböl (Siedegrenzen etwa 200–300°), enthalten sind, aufzuklären. Wir fanden damals, daß sie, wenigstens innerhalb der von uns hauptsächlich untersuchten Fraktionen von etwa 180–235°, zum größten Teil aus homologen Cumaronen und Indenen bestehen.

---

<sup>1)</sup> Brennstoff-Chemie 4, 81 [1923], 5, 208 [1924].

Daneben aber finden sich, worauf gleichfalls schon hingewiesen wurde, als Begleiter der aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe Verbindungen, welche, gegenüber Schwefelsäure weniger empfindlich als Cumaron und Inden, sich bei der in üblicher Weise angewandten Behandlung mit der erwähnten Säure nur allmählich und erst nach wiederholter Einwirkung durch Harzbildung entfernen lassen, trotzdem aber unzweifelhaft zur Klasse der ungesättigten Körper eben wegen ihres Verhaltens zur Schwefelsäure zu rechnen sind. Die Frage nach der Konstitution dieser Verbindungen stand somit noch offen, und es war in erster Linie der Zweck vorliegender Arbeit, sie zu beantworten.

Es ist nicht neu, sich zur Trennung ungesättigter Kohlenwasserstoffe von gesättigten gewisser Additionsverbindungen zu bedienen, deren man bekanntlich eine ganze Reihe kennt und die bei niedrig siedenden Gemischen unter Umständen recht gute Dienste leisten können<sup>2)</sup>. In der Reihe der höheren Homologen stößt man indessen bei der Anwendung dieser Verfahren auf Schwierigkeiten; die Anlagerung z. B. von Halogenen ist hier immer mit weitgehender Substitution verbunden, welche das Bild trübt. Die Behandlung mit Schwefelsäure führt nebenbei zu Verharzungen und Polymerisationen, sowie zu einer die Aufarbeitung fast immer unmöglich machenden Vielgestaltigkeit der Reaktionen mit den anderen, in diesen Gemischen enthaltenen Bestandteilen. Immerhin bietet gerade die Einwirkung der Schwefelsäure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe in dem Falle einen bemerkenswerten Vorteil, wenn sich die Säure in bekannter Weise an die Doppelbindung unter Bildung einer Äther-schwefelsäure anlagert, welche als wasserlösliches Reaktionsprodukt leicht abgeschieden werden kann und bei der Spaltung gut charakterisierbare Verbindungen bildet. Leider versagt diese Reaktion bei den höheren Homologen vielfach dadurch, daß statt Anlagerung der Säure auch hier Polymerisation des ungesättigten Kohlenwasserstoffes<sup>3)</sup> eintritt und damit wieder jede Möglichkeit der Aufklärung ausschließt.

Unter Einhaltung bestimmter Konzentrationen und Temperaturen ließ sich nun trotzdem diese Reaktion auf die neutralen Fraktionen des Urteeröls mit dem Erfolg verwenden, daß wenigstens ein einwandfreier Nachweis der Natur dieser ungesättigten Verbindungen geführt werden konnte. Es ergab sich, daß die oben erwähnten, neben Cumaronen und Indenen auftretenden, ungesättigten Verbindungen mindestens zum erheblichen Teil aus aliphatischen Olefinen mit endständiger Doppelbindung bestehen; auch gelang es, eines derselben, das Undecylen, durch kristallisierte Derivate in der entsprechenden Urteer-Fraktion scharf zu charakterisieren.

Das Ausgangsmaterial meiner Versuche entstammte diesmal größtenteils einem technischen Urteer, welcher im Drehtrommel-Betrieb der Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G., Abt. Schalke, gewonnen worden war; es mag aber nicht unerwähnt bleiben, daß auch die Öle des früher untersuchten Urteers der Bergwerksgesellschaft Graf Bismarck die hier beschriebenen Reaktionen zeigen, daß es sich somit bei diesen aliphatischen Olefinen um typische Bestandteile des Urteers handelt. Ausgegangen wurde von zwei sich praktisch gleich verhaltenden, neutralen Fraktionen,

<sup>2)</sup> vergl. z. B. B. 56, 873 [1923].

<sup>3)</sup> vergl. z. B. V. Meyer-Jacobson, Lehrbuch, II. Aufl., I, 835.

welche bei 187—200° und bei 193—201° übergangen und einer im Betriebe entfallenen Rohfraktion vom Sdp. 199—207° entstammten, nachdem diese durch Waschen mit 2% konz. Schwefelsäure und darauf folgende Destillation von sehr erheblichen Mengen leicht verharzbarer Cumarone und Indene befreit worden war (hochsiedende Destillations-Rückstände nach der Wäsche etwa 33% des Ausgangsmaterials<sup>4)</sup>). Aus Bismarck-Urteer wurde endlich auch eine Fraktion 223—233° mit ganz analogen Ergebnissen untersucht.

Wird 11 (896 g) des in der beschriebenen Weise vorbereiteten Urteeröls Sdp. 193—201° mit 500 g Schwefelsäure von 90% bei einer zweckmäßig zwischen 15° und 20° liegenden Temperatur  $\frac{1}{2}$  Stde. lebhaft durchgerührt, so zeigen sich nach dem Absitzen zwei leicht voneinander trennbare Schichten, deren unterste, eine tief braunrote Säure-Schicht, meist etwa 10% des Ausgangsmaterials gelöst enthält und das Gelöste beim Verdünnen mit Wasser als stark nach Ketonen riechendes Öl wieder ausfallen läßt. Auf dieses keton-haltige Öl wird später noch zurückzukommen sein. Die von der Säure getrennte, gleichfalls tief dunkelrot gefärbte Ölschicht enthält nun das gesuchte Reaktionsprodukt, und zwar in Form der gelösten Äther-schwefelsäure, die sich aus dem im Ausgangsmaterial vorhandenen Olefin gebildet hat. Zu ihrer Isolierung wird die Schicht mit kleinen (3—6% des angewandten Öles) Mengen Wasser ausgechüttelt, worauf meist eine glatte Trennung in eine dickölige, die Äther-säure enthaltende, wäßrige Lösung und, obenaufschwimmend, die gewaschene Fraktion erfolgt. Erstere versetzt man nach dem Abziehen mit reichlichen Mengen Wasser, wobei eine schwer zu trennende Emulsion durch ausgeschiedenes, mechanisch gelöstes Öl entsteht, neutralisiert vorsichtig mit Natronlauge und äthert aus. Auf diese Weise erhält man endlich eine klare, wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Äther-schwefelsäure, welche nunmehr in bekannter Weise durch Ansäuern und Ausblasen mit Wasserdampf zerlegt wird. Mit dem Wasserdampfe geht der bei der Spaltung nach bekannten Regeln entstehende, sekundäre Alkohol über, ein farbloses, charakteristisch riechendes Öl, dessen Siedepunkt regelmäßig etwa 30° über dem Siedepunkt des Ausgangsmaterials liegt. Die Ausbeute an diesem Alkohol ist gering, sie beträgt nur etwa 1.5—2% des Ausgangsmaterials; allein man darf nicht übersehen, daß die Spaltung der Äther-säure ebenfalls mit Polymerisation verbunden ist, und daß sich regelmäßig eine der Alkohol-Menge gleiche Menge eines dickflüssigen, zähen Harzes im Kolben als Rückstand findet. Beachtung verdient endlich noch die gewaschene Fraktion, die frei von Olefinen sein müßte. Auffallenderweise bereitet sie bei ihrer Aufarbeitung unerwartete Schwierigkeiten; denn als man versuchte, sie in der üblichen Weise nach dem Neutralisieren durch Destillation von den gelösten Polymerisationsprodukten zu befreien, stellte sich heraus, daß das nicht einmal im Vakuum ohne Zersetzungs-Erscheinungen möglich ist. Nachdem im Laufe der Vakuum-Destillation ein Teil des Öles übergegangen ist, beginnt plötzlich der Inhalt des Kolbens, sich blauschwarz zu färben; es entweichen große Mengen schwefliger Säure, und die Destillation läßt sich infolge von Harz-Ausscheidung nicht zu Ende führen. Diese ungewöhnliche Erscheinung findet ihre Erklärung in der schon von Heusler<sup>5)</sup> erwähnten Bildung neutraler Schwefelsäure-ester aus Ole-

<sup>4)</sup> Über die Ausbeute des Urteers an derartigen Fraktionen siehe Brennstoff-Chemie 4, 81 [1923].

<sup>5)</sup> Heusler, B. 28, 498 [1895].

finen beim Behandeln dieser Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure. Auch in diesem Falle entstehen derartige neutrale Schwefelsäure-ester, welche in dem gewaschenen Öl gelöst bleiben und bei der Destillation sich unter  $\text{SO}_2$ -Abspaltung zersetzen. Man kann die Zersetzung vermeiden, wenn man, statt im Vakuum zu destillieren, aus einem auf  $150^\circ$  erhitzten Ölbad mit Wasserdampf überbläst, wobei dann ein farbloses Destillat (66% des Ausgangsmaterials) einerseits und ein dunkelgelbes Harz von Honig-Konsistenz andererseits (25% des Ausgangsmaterials) als Rückstand entfällt. Behandelt man letzteres nach Heusler (loc. cit.) mit Anilin bei  $170^\circ$ , so findet in der Tat eine Abspaltung von Schwefelsäure statt, deren Menge indessen nur einem Olefin-Gehalt des Ausgangsmaterials von 0,9% entspricht. Das Destillat andererseits zeigt nunmehr alle Eigenschaften eines „gewaschenen“, d. h. im üblichen Sinne technisch reinen Kohlenwasserstoff-Gemisches, insbesondere lassen sich bei erneuter Behandlung mit 90% Schwefelsäure weder keton-haltige Öle, noch Olefine in praktisch nennenswerter Menge aus ihm isolieren.

Die Frage liegt nahe, welcher Art das aus dem gewaschenen Öl nach dem Ausblasen der Kohlenwasserstoffe zurückbleibende Harz ist, bzw. aus welchen Bestandteilen es sich durch Polymerisation gebildet hat. Daß ein Teil desselben aus neutralen Schwefelsäure-estern der Olefine besteht, wurde oben gezeigt; die Hauptmenge stellt dagegen zweifellos wieder Polymere der Olefine dar, welche sich auf diese Weise ihrer quantitativen Ermittlung entziehen, ein kleiner Teil konnte aber auch als polymere Cumarone nachgewiesen werden (welche demnach trotz der Vorwäsche des Ausgangsmaterials in diesem unverharzt verblieben waren). Unter Anwendung des gleichen Verfahrens, wie ich es schon früher zum Nachweis der Cumarone angewandt hatte<sup>6)</sup>, wurden 135 g des Harzes bei gewöhnlichem Druck trocken destilliert und ergaben hierbei Öle, in welchen 2,8 g Phenole enthalten waren.

Der Nachweis der aliphatischen Olefine stützt sich auf die Voraussetzung, daß die durch Spaltung der Schwefelsäure-ester erhaltenen Öle sekundäre Alkohole der normalen aliphatischen Reihe sind, wofür, trotzdem Siedepunkt, spez. Gewicht, Brechungsindex und sonstige Eigenschaften hierfür sprechen, der exakte Beweis noch erbracht werden mußte, ein Beweis, der dadurch erschwert wurde, daß fast alle hier in Betracht kommenden Glieder unbekannt und nicht beschrieben sind. Als glückliches Zusammentreffen muß es bezeichnet werden, daß das einzige bekannte Individuum dieser Gruppe (soweit die Siedepunkte ihrer Glieder über  $200^\circ$  liegen), das durch Reduktion eines im Rautenöl sich findenden Ketons erhaltliche Methyl-nonyl-carbinol, sich unschwer und in guter Ausbeute aus einer entsprechenden Fraktion der aus dem Urteeröl gewonnenen Alkohole isolieren ließ. Hierbei wurde von der bereits oben erwähnten Fraktion  $193-201^\circ$  ausgegangen, diese in der beschriebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt und die erhaltene Äther-schwefelsäure gespalten. Die so erhaltenen Alkohole gingen unter gewöhnlichem Druck von  $223-243^\circ$  über. Sie wurden zwecks weiterer Reinigung durch Erwärmen mit der berechneten Menge Benzoylchlorid auf dem Wasserbade in ihren Benzoesäure-ester mit einer Ausbeute von 69% der Theorie übergeführt, wobei dieser als farbloses und geruchloses Öl vom Sdp.  $207-210^\circ$  bei 28 mm erhalten wurde. Verseift ergab

<sup>6)</sup> Brennstoff-Chemie 5, 213 [1924].

dieser Ester die nun von allen Beimischungen befreiten Alkohole mit Konstanten, die am einfachsten aus nachstehender kleinen Übersicht entnommen werden können, welche die Zahlen des nochmals fraktionierten Alkohols wiedergibt:

Fraktion	Siedegrenzen	Spez. Gew. 20°	$n_D$ 20°	Analyse gef.		Analyse ber. für $C_{11}H_{24}O$		Menge g
				% C	% H	% C	% H	
Vorlauf .....	232—234	—	—	—	—	—	—	1.8
Fraktion I .....	234—236	0.8304	1.43587	76.89	13.72	76.74	13.95	7.7
„ II .....	236—238	0.8292	1.43607	76.87	13.89	76.74	13.95	8.2
„ III .....	238—240	0.8297	1.43657	76.77	13.88	76.74	13.95	3.5
„ IV .....	240—243	0.8317	1.43787	—	—	—	—	1.5
Rückstand .....	—	—	—	—	—	—	—	1.3

Spez. Gew. des Methyl-nonyl-carbinols nach Thoms und Mannich<sup>7)</sup> 0.8268,  $t = 18^\circ$ .

Zum Vergleich wurde endlich Fraktion I durch Oxydation mit Chromsäure in das entsprechende Keton übergeführt, letzteres über sein kristallisiertes Semicarbazon gereinigt und schließlich sowohl in Form des Semicarbazons als besonders auch des bei 45—46° schmelzenden Oxims mit den gleichen Derivaten eines aus natürlichem Rautenöl gewonnenen Methyl-nonyl-ketons verglichen. Wie zu erwarten, ergab sich völlige Identität; der Misch-Schmelzpunkt der beiden Oxime zeigt keine Spur einer Depression.

Was die Menge der in den neutralen Urteerölen auftretenden Olefine anlangt, so läßt sich diese zweifellos nicht allein aus den erhaltenen Alkoholen bestimmen, denn die Spaltung der Schwefelsäure-ester der letzteren verläuft keineswegs quantitativ; und es kann andererseits kein Zweifel sein, daß ein erheblicher, freilich nicht genau zu bestimmender Anteil sich der Berechnung durch Bildung polymerer Öle bei der Schwefelsäure-Behandlung entzieht. Geht man bei der Berechnung von der gesamten Menge gebildeter saurer und neutraler Schwefelsäure-ester aus, so gelangt man zu einem Gehalt der untersuchten Fraktionen an Olefinen von rd. 3%. In Wirklichkeit ist dieser Gehalt ein Vielfaches der genannten Zahl, was neben anderem auch aus einem Befund hervorgeht, welcher im Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung von einem meiner Mitarbeiter gemacht wurde und über welchen dieser selbständig zu berichten gedenkt. Die Bedeutung meiner Untersuchung kann nicht darin liegen, gezeigt zu haben, wie man aus den Olefinen der Urteeröle Alkohole gewinnt, denn dazu ist die Ausbeute an diesen zu gering, vielmehr kann sie in dem Nachweis der Olefine als solchen gefunden werden. Das Auftreten dieser Kohlenwasserstoffe erklärt neben anderem, warum es so schwer ist, die Urteeröle — im Gegensatz zu den Ölen des Kokerei-Teers — mit Hilfe der üblichen technischen Verfahren, insbesondere durch die Schwefelsäure-Wäsche, zu reinigen; denn es ist leicht, Cumaron und Inden zu verharzen, stößt aber auf Schwierigkeiten, die Olefine durch eine Schwefelsäure-Wäsche und eine Redestillation zu beseitigen. Auch infolge dieses Umstandes nehmen die Urteeröle in den Fällen, wo es sich

<sup>7)</sup> B. 36, 2548 [1903].

darum handelt, sie chemisch weiter zu verarbeiten oder frei von verharzenden Bestandteilen zu erhalten, eine ungünstigere Stellung ein, als die Destillate des Kokerei-Teeres, eine Erkenntnis, die z. B. im Falle der Raffination der Urteer-Schmieröle eine sehr erhebliche praktische Bedeutung besitzt.

Wie oben bereits kurz erwähnt, entzieht die zur Bildung der Schwefelsäure-ester angewandte Schwefelsäure von 90% der Urteer-Fraktion auch Bestandteile, welche beim Verdünnen der Säure mit Wasser in Gestalt eines stark nach Ketonen riechenden Öles ausfallen und nach dem Überblasen mit Wasserdampf, wobei kleine Mengen Harz zurückbleiben, in einer Ausbeute von 5–7% des Ausgangsmaterials erhalten werden. Daß diese Öle in der Tat, und zwar zu etwa  $\frac{1}{3}$ , aus Urteer-Ketonen bestehen, ließ sich leicht unter Anwendung des früher<sup>8)</sup> von mir benutzten Verfahrens erweisen. Nach ihrer Abtrennung mit Hilfe ihrer Hydrazone verbleiben als Nicht-Ketone des Schwefelsäure-Extrakts farblose Öle von nitril-artigem Geruch, die nach wie vor zum größten Teil wiederum in Schwefelsäure von 90% löslich sind und schon durch ihre Unbeständigkeit gegen Permanganat anzeigen, daß sie keine gesättigten Kohlenwasserstoffe der aliphatischen oder aromatischen Reihe sind, freilich auch nicht den Olefinen angehören, da sie durch Schwefelsäure von obiger Konzentration nicht chemisch verändert werden. Ihr aus dem Verhalten gegen Schwefelsäure sich ergebender, schwach basischer Charakter läßt vermuten, daß sie aus Nitrilen bestehen, wie solche bekanntlich auch im Kokerei-Teer sich finden. In der Tat ging nach mehrstündigem Kochen mit starker Kalilauge ein Teil des Öles in Lösung und ergab nach dem Ansäuern des letzteren reichliche Mengen von Carbonsäuren. Diese bestanden aus einem Gemisch leicht schmelzender und öliger Säuren, aus denen durch Abpressen und verlustreiches Umkrystallisieren zwar nicht die vermutete Benzoesäure, wohl aber *o*-Toluylsäure in geringer Menge zu isolieren war (Nachweis durch Eigenschaften und Misch-Schmelzpunkt). Die Aufklärung des nach der Entfernung der Ketone und Nitrile verbleibenden, in Schwefelsäure unverändert löslichen Öles machte unerwartet große Schwierigkeiten: Zunächst wurde es durch Umlösen aus Schwefelsäure von 80% weiter gereinigt, wobei in systematischer Behandlung mit dieser Säure sich Anteile abscheiden ließen, welche praktisch nicht mehr in Schwefelsäure löslich waren und offenbar aus Kohlenwasserstoffen bestanden. An löslichen Ölen wurden 0.76% des Ausgangsmaterials erhalten, welche das auffallend hohe spez. Gewicht von 0.950 aufwiesen, etwa von 190–200° siedeten und sich durch einen intensiven, wenig angenehmen Geruch auszeichneten. Eine eingehende analytische Untersuchung ergab die überraschende Tatsache, daß dieser Bestandteil des Urteeröles nicht weniger als 16.4, in mehrfach umgelösten Teilen bis 18.9% Schwefel enthält. Daß letzterer nicht etwa durch das Vorliegen eines Derivates der Schwefelsäure oder eines Mercaptans bedingt war, ergab sich schon aus dem Verhalten der Verbindung gegen Alkali, welches weder lösend noch verändernd auf sie einwirkte. Aber auch die üblichen Reaktionen auf sulfidisch gebundenen Schwefel versagten völlig, so daß nur die Annahme übrig blieb, daß man es hier mit aromatisch gebundenem Schwefel, mit anderen Worten mit homologen Thiophenen, zu tun hatte. Eine eingehende, diese Vermutung prüfende Untersuchung, die ich

<sup>8)</sup> Brennstoff-Chemie 4, 51 [1923].

gemeinschaftlich mit Chr. Seidler durchführte, ergab, daß nach dem beschriebenen Verfahren homologe, und zwar persubstituierte, Thiophene, in der Hauptsache wohl Tetramethyl-thiophen, isoliert worden waren. Derartige Verbindungen sind bisher in der Literatur noch nicht so beschrieben worden, daß eine Charakterisierung durch schon bekannte Eigenschaften möglich war. Die Analyse<sup>9)</sup> konnte nur einen oberflächlichen Anhalt geben und war um deswillen nicht eindeutig, als das Verfahren der Herstellung der Schwefelverbindungen die Anwesenheit geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen nicht ausschloß. Die in üblicher Weise versuchte Herstellung einer Quecksilberdoppelverbindung versagte, Oxydationsmittel wirkten heftig auf die Verbindung ein, spalteten aber den Schwefel in Form von Schwefelsäuren ab. Auch die Halogene reagierten lebhaft mit dem Öl, ergaben aber nur unerquickliche Substitutions- und Additionsprodukte. Endlich wurde ein Weg zur Aufklärung der Struktur dieser Körper in der vorsichtigen pyrogenen Abspaltung der Alkylgruppen gefunden.

Vor einigen Jahren wurde von verschiedenen Seiten<sup>10)</sup> festgestellt, daß homologe aromatische Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen von 700—750° in Gegenwart von Wasserstoff sich entalkylieren lassen. Homologe Thiophene wurden hierbei nicht in den Bereich der Untersuchung gezogen, und so mußten wir zunächst den Nachweis führen, daß auch diese nach dem erwähnten Verfahren ihre Alkyle abspalten. Zu diesem Zweck schickten wir 2.4-Thioxen im Wasserstoffstrom durch ein im elektrischen Ofen auf 675—700° erhitztes, verzinnertes Eisenrohr und stellten fest, daß in der Tat in dem als Kondensat erhaltenen Krackprodukt sich neben unverändertem Ausgangsmaterial nicht unerhebliche Mengen leicht nachweisbaren Thiophens und Thiotolens vorfanden. Bei Anwendung des gleichen Verfahrens auf unsere Schwefelkörper erwies es sich als vorteilhaft, die Temperatur etwas zu senken und bei 650—675° zu arbeiten. Der Erfolg war völlig eindeutig. In analoger Weise wie beim reinen Thioxen entfielen Öle, die bei der Fraktionierung in folgende Anteile zerlegt werden konnten:

1. Sdp. 83—100°: Thiophen; Nachweis als Tetrabromderivat,
2. „ 109—116°:  $\alpha$ -Thiotolen; Nachweis als Quecksilberdoppelverbindung,
3. „ 133—148°: 2.3-Thioxen; Nachweis als Quecksilberdoppelverbindung,
4. „ 158—165°: HgCl<sub>2</sub>-Doppelverbindung (Schmp. 160—161°) mit 9.03% S;  
ber. für Trimethyl-thiophen 8.87% S.

Dieser Befund, in Verbindung mit den beobachteten Siedegrenzen, läßt kaum einen Zweifel, daß der von uns im Urteer aufgefundene Schwefelkörper als peralkyliertes Thiophen anzusprechen ist und in der Hauptsache aus Tetramethyl-thiophen bestehen dürfte.

Schließlich suchten wir noch eine Bestätigung unseres Befundes in der synthetischen Herstellung der letztgenannten Verbindung. Leider war es uns trotz langwieriger Versuche nicht möglich, nach bekannten Verfahren das Tetramethyl-thiophen selbst herzustellen, und wir mußten uns begnügen, ein Homologes dieser Verbindung, das Diäthyl-dimethyl-thiophen, zu bereiten und es auf verwandte Eigenschaften zu untersuchen. Wir gewannen dieses Thiophen, indem wir von dem bekannten 1.4-Thioxen ausgingen,

<sup>9)</sup> C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>S. Ber. C 68.5, H 8.5, S 22.8. Gef. C 70.5, 70.9, H 8.5, 8.5, S 18.9, 19.0.

<sup>10)</sup> Cobb, Journ. Gasbeleucht. **62**, 718 [1919]; Fr. Fischer, H. Schrader, U. Ehrhardt, Abhandl. zur Kenntn. d. Kohle **4**, 376 [1919].

dieses acetylierten, hierauf nach Clemmensen reduzierten und das so erhaltene Äthyl-dimethyl-thiophen erneut der Acetylierung und Reduktion unterworfen. Wir erhielten so das Dimethyl-diäthyl-thiophen als farbloses Öl von eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch, einem spez. Gew. von 0.9573 ( $t = 15^{\circ}$ ) und dem Sdp.  $214-217^{\circ}$ .

0.1936 g Sbst.: 0.2644 g  $\text{BaSO}_4$ . —  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}$ . Ber. S 19.05. Gef. S 18.76.

Vor allem prüften wir nun an diesem persubstituierten Thiophen die eigenartige, an unserem Schwefelkörper zuerst beobachtete und seine Isolierung ermöglichende Eigenschaft, sich unverändert in Schwefelsäure von 80% zu lösen, und stellten fest, daß auch das synthetische Produkt sich völlig analog verhielt. Nach kurzem Schütteln von 11.5 g Diäthyl-dimethyl-thiophen mit 25 ccm Schwefelsäure von 80% gingen von ersterem 5.5 g ohne Erwärmung mit dunkel-kirschroter Farbe in Lösung und ließen sich nach dem Trennen der beiden Schichten mit Eiswasser wieder unverändert ausfällen. Auch das nicht in Lösung gegangene, auf der Säure-Schicht schwimmende Thiophen erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial. Auch in Bezug auf das Verhalten des synthetischen Thiophens gegen Oxydationsmittel, Brom und Isatin-Schwefelsäure ergab sich völlige Analogie mit dem aus Urteeröl gewonnenen Schwefelkörper. Daß übrigens eine Schwefelsäure von obiger Konzentration auf Thiophene, deren Wasserstoffatome nicht völlig substituiert sind, wie z. B. Thioxen, ungemein leicht sulfurierend und verharzend wirkt, wurde festgestellt und sei nur beiläufig erwähnt.

Da der Urteer als „Primärteer“ das bei niederer Temperatur zunächst entfallende, pyrogene Schwelzerzeugnis der Steinkohle darstellt, welches erst bei höherer Temperatur in den seit Jahrzehnten bekannten und untersuchten Kokerei-Teer übergeht, war es nicht ohne Interesse, festzustellen, welche Umwandlungen hierbei die in den Urteerölen sich vorfindenden Verbindungen erfahren. Diese Frage läßt sich annähernd durch Untersuchung einer unserem Ausgangsmaterial hinsichtlich ihrer Siedegrenzen entsprechenden Neutralfraktion des Kokerei-Teers entscheiden. Als solche kann z. B. das Handels-Schwerbenzol gelten, welches etwa zwischen  $180-200^{\circ}$  übergeht. Unterwirft man letzteres einer Behandlung mit Schwefelsäure von 90% in völlig gleicher Weise, wie eine ähnlich siedende, neutrale Urteer-Fraktion, so ergeben sich folgende, in nachstehender kleinen Tabelle zusammengestellte Vergleichszahlen:

Fraktion des	Cumarone und Indene	Alkohole aus Schwefelsäure-estern	Ketone aus den Hydrazonen	Thiophene	Nitrile ver-seifbar	
Urteers $193-201^{\circ}$	33 %	1.3 %	0.4 %	0.31 %	0.19 %	vom Aus-gangsmate-rial
Kokerei-Teers $180-200^{\circ}$	66 %	0.06 %	0.13 %	0.01 %	1.59 %	

Diese Zahlen, die, unbeschadet ihres Vergleichswertes, in Rücksicht auf die ja nicht quantitativ verlaufenden Vorgänge bei der Isolierung der einzelnen Bestandteile nicht den Anspruch erheben können, den wirklichen Gehalt

der Ausgangsöle an den beschriebenen Körpern wiederzugeben, lassen deutlich erkennen, wie der Charakter der beiden Teere mit der Verkokungs-Temperatur sich ändert. Wir sehen die im Urteer noch in ansehnlicher Menge vorhandenen Olefine, Ketone und homologen Thiophene bei der Temperatur der gewöhnlichen Kokerei teils durch Vergasung, teils durch Entalkylierung bis auf kleine Reste verschwinden. Demgegenüber stellt sich die scheinbar erhebliche Zunahme der Cumarone, Indene, Nitrile lediglich als eine Folge des Umstandes dar, daß diese Verbindungen bei den in Frage kommenden Verkokungs-Temperaturen von 900—1000° eine bemerkenswerte Beständigkeit zeigen. Und noch ein Anderes scheint mir aus allen diesen Untersuchungen hervorzugehen: Ihrem chemischen Gruppen-Charakter nach sind die Bestandteile beider Teere miteinander identisch. Lediglich die quantitative Verteilung dieser Gruppen, sowie das ausgesprochene Vorherrschen der Homologen im Urteer verleiht diesem im Vergleich mit dem Kokerei-Teer einen wesentlich anderen Charakter. Letzterer ist hauptsächlich durch zwei Umstände bedingt: Das Fehlen der krystallinischen Bestandteile und die große, schon bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck sich bemerkbar machende Veränderlichkeit. Diese Eigenschaften dürften durch das Vorherrschen der nicht oder nur schlecht krystallisierenden Homologen einerseits und durch den hohen Gehalt an leicht polymerisierbaren ungesättigten Verbindungen andererseits heute ihre Erklärung gefunden haben.

---

### 331. Erwin Ott: Nachträge zu der Untersuchung über die Halbhydrierung der Acetylen-Bindung und die Abhängigkeit der geometrischen Konfiguration der entstehenden Äthylen-Verbindungen von der Reaktionsgeschwindigkeit<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 16. August 1928.)

In der in der Überschrift genannten Mitteilung ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß bei der katalytischen Halbhydrierung von Acetylen-Verbindungen unter Versuchsbedingungen, die zu einer möglichst großen Reaktionsgeschwindigkeit führen, ein ungleichmäßiger Reaktionsverlauf beobachtet wurde: Ein Teil der Acetylen-Verbindung war noch unverändert geblieben, während bereits ein Teil der gebildeten Äthylen-Verbindung zur Äthan-Verbindung weiter reduziert wurde (l. c., S. 627, Anmerk. 14, S. 629, 635, 638). Mit der Anwendung geringerer Reaktionsgeschwindigkeiten verschwand diese Erscheinung fast völlig, es war dann in zunehmendem Maße eine immer schärfer hervortretende Abgrenzung der mit großer Geschwindigkeit verlaufenden Hydrierung der Acetylene zu den Äthylenen, von der mit viel kleinerer Geschwindigkeit weiter gehenden Hydrierung der Äthylene zu den Äthanen zu erkennen.

Diese Beobachtung findet ihre Erklärung durch das bekannte Prinzip von Le Chatelier. Wie man sehr leicht aus den vorliegenden thermochemischen Daten feststellen kann, ist der Übergang der Acetylen-Bindung

---

<sup>1)</sup> E. Ott und R. Schröter, B. **60**, 624 [1927].