

methylieren läßt. Der gleiche Ringschluß zum *spiro*-Dihydantoin erfolgte, als das Trimethyl-allantoin-carbonsäure-methylamid bei 220—225° verschmolzen wurde. Reichlich entwich Methylamin. Der bräunliche Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Diese Umsetzungen haben ein besonderes Interesse. Sie beweisen, daß im Trimethyl-allantoin-carbonsäure-methylamid die offene Harnstoffkette der üblichen Allantoin-Formel vorhanden sein muß; eine Oxy-acetylen-diurein-carbonsäure-methylamid-Formel erscheint ausgeschlossen.

### 3.7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin.

Ein Gemisch von 1 g Iso-apokaffein und 0.3 g Harnstoff wurde im Paraffinbade bei 130° geschmolzen. Die Temperatur wurde langsam auf 160—170° gesteigert und darauf 45 Min. gehalten. Zunächst entwich Kohlendioxyd, später Ammoniak. Die Masse wurde schließlich blasig fest. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus etwa 5 ccm Wasser wurde 0.6 g 3.7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin gewonnen. Schmp. 298° (k. Th.). Ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparat.

0.0999 g Sbst.: 23.5 ccm N (18°, 743 mm). —  $C_8H_{10}O_4N_4$ . Ber. N 26.4. Gef. N 26.4.

Mit Diazo-methan wurde aus 0.1 g ebensoviel Tetramethyl-*spiro*-dihydantoin erhalten.

Der neue Weg scheint zur Gewinnung von 3.7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin geeignet; er ist bequemer als die Methylierung vom Disilbersalz des *spiro*-Dihydantoin mit Methyljodid<sup>6)</sup>.

Breslau, Chem. Institut d. Universität.

## 155. J. Herzenberg und E. v. Winterfeld: Über die Ketone des Braunkohlen-Teeröles.

### (Untersuchungen über den Braunkohlen-Teer, III. Mitteil.)<sup>1)</sup>

[Aus d. Institut d. Gesellschaft für Braunkohlen- u. Mineralöl-Forschung an d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 26. Februar 1931.)

Unter den sauerstoff-haltigen Verbindungen des Braunkohlen-Teeres sind die Ketone bisher nur wenig untersucht worden, obwohl ihre Menge in den niedrigsiedenden Anteilen desselben, den Gas-Benzinen, nicht unbedeutend ist, allerdings durch die bekannten Methoden der Isolierung nur zum Teil erfaßt werden kann. Diese Ketone werden, ihrer genetischen Entstehung zufolge, gewisse Ähnlichkeiten mit denen des Holzgeist-Öles, des Torf- und des Steinkohlen-Urteeres aufweisen, doch sind Rückschlüsse auf die Konstitution nicht ohne weiteres möglich, da die Ursprungs-Materialien der pyrogenen Zersetzung verschieden geartet sind. Denn während bei der Holz-Verkohlung sämtliche Bestandteile des Holzes (also auch Cellulose, Hemi-cellulosen und die Inkrustations-substanzen) an der Teer-Bildung beteiligt sind, kommen bei der Braunkohle nur die Wachse und Harze als Teer-Bildner in Frage, während die chemische Natur der bituminösen Anteile der Steinkohle noch völlig unerforscht ist.

<sup>6)</sup> H. Biltz, M. Heyn, M. Bergius, A. 413, 82 [1916].

<sup>1)</sup> 1. Mitteil.: B. 58, 2249 [1925], 2. Mitteil.: B. 60, 889 [1927].

Von den bekannten Kondensations- und Additions-Reaktionen der Ketone kommen nur wenige für die Isolierung derselben aus dem Teeröl in Betracht. Allgemeiner anwendbar und hinsichtlich der Ausbeuten günstiger ist auch in diesem Falle die Kondensation, da sie nicht, wie die additiven Reaktionen, an das Vorhandensein von Rest-affinitäten gebunden ist, die bei den verschiedenen Ketonen von der Größe der an den Carbonyl-Kohlenstoff haftenden Alkyl- bzw. Alkylreste und ihrer Valenz-Beanspruchung abhängig sind. Am stärksten kommt dieser Umstand bei der häufig angewandten Anlagerung von Natriumbisulfit zum Ausdruck, wo bekanntlich die Additions-Geschwindigkeit mit wachsender Molekulargröße der an der CO-Gruppe haftenden Alkylreste so stark abnimmt<sup>2)</sup>, daß beim Acetophenon und Benzophenon die Bildung der Additionsverbindung ganz ausbleibt. Das zeigt sich zum Teil auch noch bei der Anlagerung von Mineralsäuren, wie der Schwefelsäure und der Ferrocyanwasserstoffsäure an die Ketone unter Bildung von Oxoniumsalzen, wie der Fall des Benzophenons lehrt; abgesehen davon, daß die Agenzien einen spezifischen Nachweis der Carbonylgruppe überhaupt nicht ermöglichen, da bei neutralen Ölen Alkohole und Ester mit ausfallen, erscheint ihre Anwendung nur in jenen Fällen gerechtfertigt, in denen aus experimentellen Gründen die Kondensation mit Phenyl-hydrazin und anderen Mitteln nicht durchführbar ist.

In den älteren Arbeiten über die Ketone der Teeröle spielen die Anlagerungs-Verbindungen, insbesondere die Bisulfit-Ausschüttelung, eine erhebliche Rolle, da es sich hier nur um den Nachweis der niedersten Homologen, Aceton und Methyl-äthyl-keton, handelt; auf diese Weise wurden diese Ketone auch im Leichtöl des Braunkohlen-Teers aufgefunden<sup>3)</sup>. Erheblich größere Schwierigkeiten bieten aber die höheren Homologen bei der Abscheidung mittels 80-proz. Schwefelsäure; so benötigte Weißgerber 1000 kg Schwerbenzol, um 33 g Rohketone zu erhalten, die überdies durch Alkohole, die aus der Zersetzung primär gebildeter Schwefelsäure-ester herrührten, und anderen Sauerstoffverbindungen verunreinigt waren.

Um diesen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen und eine möglichst vollständige Abscheidung der Ketone zu erzielen, verwendeten wir die Kondensation mit Phenyl-hydrazin<sup>4)</sup>, die im Falle des Braunkohlen-Gasbenzins zu recht günstigen Ergebnissen führte. Die durch Zersetzung der Phenyl-hydrazone mit Salzsäure erhaltenen Rohketone erwiesen sich als weitgehend rein und lieferten in guter Ausbeute kristallisierte Semicarbazone. Größere Schwierigkeiten bereitete die Konstitutions-Aufklärung der ihnen zu Grunde liegenden Ketone, da nur in wenigen Fällen das Material hierfür ausreichte. So wurde aus der Gasbenzin-Fraktion 144—151° ein Octanon erhalten, das bei der oxydativen Aufspaltung mittels Chromsäure Valeriansäure lieferte. Da bei der Oxydation neben wasserdampf-flüchtigen Fettsäuren die Bildung von Ketonen nicht beobachtet werden konnte, war das Vorhandensein eines Ketons mit normaler Kette als wahrscheinlich anzunehmen; theoretisch konnten sowohl Äthyl-ämyl-keton, als auch Propyl-butyl-keton in Frage kommen. Wahrscheinlicher war die Gegenwart des ersteren, was auch durch die Synthese dieses Ketons und den unveränderten Misch-Schmelzpunkt beider Semicarbazone erwiesen werden konnte.

<sup>2)</sup> Stewart, Journ. chem. Soc. London 87, 185 [1905].

<sup>3)</sup> Heusler, B. 28, 494 [1895].

<sup>4)</sup> s. auch R. Weißgerber, Brennstoff-Chemie 4, 51 [1923].

In ähnlicher Weise wurde aus den höhersiedenden Fraktionen 167-170° und 70-75° (50 mm) ein isomeres Octanon abgeschieden, das dem Schmelzpunkt seines Semicarbazons zufolge identisch ist mit dem von Bouveault und Loquin<sup>5)</sup> beschriebenen Semicarbazon des Methyl-*n*-hexyl-ketons, während die Rohketone der Gasbenzin-Fraktion 86-89° (50 mm) beim Versetzen mit Semicarbazid-Acetat unter Wärme-Entwicklung sofort reichliche Mengen des Semicarbazons des Acetophenons ausfallen ließen.

Bei den höhersiedenden Anteilen des Braunkohlen-Teeröls wurde von der Überführung der Ketone in die Phenyl-hydrazone abgesehen, da die Trennung der letzteren von dem unveränderten Restöl infolge der anzuwendenden höheren Temperaturen ohne Zersetzungs-Erscheinungen kaum durchführbar sein dürfte. Brauchbare Ergebnisse konnten in diesem Falle durch die Abscheidung der Ketone in Form ferrocyanwasserstoffsaurer Oxoniumsalze erzielt werden, die bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, obwohl die Nachteile dieser Methode: gleichzeitige Abtrennung anderer sauerstoff-haltiger Verbindungen, wie z. B. Ester und Alkohole, sowie die sehr geringe Bildungs-Geschwindigkeit der Ferrocyanate mancher Ketone, nicht verkannt werden sollen. Erhalten wurden aus den Fraktionen 54-120° (12 mm) mehrere Ketone der Formel  $C_7H_{10}O$  und  $C_8H_{12}O$ , die in Form ihrer Semicarbazone zur Analyse gelangten; sie erwiesen sich sämtlich als nicht identisch mit den bisher bekannten Ketonen der Gruppe  $C_nH_{2n-4}$ . Ihre Menge war zu gering, um eine Konstitutions-Aufklärung versuchen zu können, doch glauben wir annehmen zu dürfen, daß es sich bei diesen zweifellos cyclischen Ketonen um substituierte Cyclopentenone bzw. -hexenone handelt, da mehrere Ketone dieser Gruppe im Holzgeist-Öl nachgewiesen werden konnten<sup>6)</sup>, und neuerdings ein zur selben Gruppe gehörendes Keton  $C_9H_{14}O$  im Torf-Teer aufgefunden wurde<sup>7)</sup>. Aber auch im Braunkohlen-Benzin selbst ist, wenn auch in sehr geringer Menge, Cyclopentanon enthalten, wie Vorländer und Görnandt<sup>8)</sup> gezeigt haben; wir konnten in unserem Gasbenzin ebenfalls, und zwar in der Fraktion 119-123°, 0.2% Cyclopentanon als Dianisalverbindung isolieren, doch waren in den benachbarten Fraktionen weder Homologe desselben, noch Cyclohexanon durch Kondensation mit Anisaldehyd nachweisbar.

Eine Übersicht über die von uns aus dem Benzin und dem Teeröl isolierten Ketone gibt die Zusammenstellung auf S. 1028.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, beträgt der Gehalt des Gasbenzins an Ketonen 1.5-2%, während in den Teerölen erheblich geringere Mengen vorhanden sind. Diese Feststellung ist, in Anbetracht der thermischen Unbeständigkeit der höhermolekularen Ketone bei den in Frage kommenden Schmelztemperaturen, nicht weiter verwunderlich, steht aber in Widerspruch zu den Ergebnissen von Pfaff und Kreutzer<sup>9)</sup>, die durch die Bestimmung der Carbonyl-Zahl nach Strache eine bedeutende Zunahme der Ketone mit steigenden Siedepunkten der Fraktion glaubten feststellen zu können. Die Erklärung dürfte darin zu suchen sein, daß die CO-Zahl nach Strache

5) Bull. Soc. chim. France [3] 31, 1157.

6) Pringsheim, Ztschr. angew. Chem. 40, 1387 [1927].

7) Stadnikoff, Neuere Torfchemie, Leipzig 1930, S. 162.

8) Ztschr. angew. Chem. 39, 1116 [1926].

9) Ztschr. angew. Chem. 36, 438 [1923].

eine indirekte Bestimmung des Keton-Gehaltes darstellt (da das verbrauchte Phenyl-hydrazin gemessen wird), die zur Voraussetzung hat, daß alles Phenyl-hydrazin nur von den Ketonen gebunden wird. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, da offenbar auch andere Verbindungen des Neutralöles mit Phenyl-hydrazin reagieren, wie aus dem erheblichen Rückstand bei der Abscheidung der Phenyl-hydrzone hervorgeht.

Fraktion	Gehalt an Rohketonen	Semicarbazone aus 1 kg Neutralöl	Schmp. der reinen Semicarbazone	Keton
144—151 <sup>0</sup>	2.1 %	12.5 g	115—116 <sup>0</sup>	Äthyl- <i>n</i> -amyl-keton
167—170 <sup>0</sup>	1.1 %	3.0 g	121—122	Methyl- <i>n</i> -hexyl-keton
70—75 <sup>0</sup> (50 mm)	1.3 %	1.6 g	121—122 <sup>0</sup>	Methyl- <i>n</i> -hexyl-keton
86—89 <sup>0</sup> (50 mm)	1.9 %	6.1 g	196—197 <sup>0</sup>	Acetophenon
119—123 <sup>0</sup>	0.2 %	0.3 g	Schmp. ders. 215 <sup>0</sup>	Cyclopentanon
54—68 <sup>0</sup> (12 mm)	—	Dianisulverb. rein 0.15 g	221.5 <sup>0</sup>	cyclisches Keton C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O
69—73 <sup>0</sup> (12 mm)	—	rein 0.3 g alkohol-löslich rein 0.1 g alkohol-unlöslich	225—226 <sup>0</sup> 236 <sup>0</sup>	cyclisches Keton C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O cyclisches Keton C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O isomer mit dem vorhergehenden
73—82 <sup>0</sup> (12 mm)	—	rein 0.2 g	221 <sup>0</sup>	cyclisches Keton C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O isomer mit den beiden vorigen
80—100 <sup>0</sup> (12 mm)	—	rein 0.15 g	224—226 <sup>0</sup>	cyclischen Ketonen C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O nicht identisch mit den übrigen
100—120 <sup>0</sup> (12 mm)	—	rein 0.25 g	226 <sup>0</sup>	cyclischen Ketonen C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O identisch mit dem aus Frakt. 80—100 <sup>0</sup> (12 mm)

Wenn auch die Ketone des Gasbenzins einen erheblichen Teil der Sauerstoff-Verbindungen desselben ausmachen, so ist doch die Hauptmenge der letzteren noch unbekannt, da bei einem Sauerstoff-Gehalt von 2.5—3.5 % O im Neutralöl die Gesamtmenge der Sauerstoff-Verbindungen ca. 10—12 % betragen dürfte. In noch höherem Maße gilt das für die Fraktionen des Teeröles. Von dieser erheblichen Menge entfällt ein nur sehr geringer Bruchteil auf Alkohole und Ester, wie die Verseifungs- und Hydroxyl-Zahlen der Neutralöle, sowie die Untersuchung der Ferrocyanat-Öle lehrt. Wie Ruhemann und Fischer<sup>10)</sup> zeigen konnten, kommen für die höhersiedenden Benzin-Fractionen Verbindungen von Terpen-Charakter in Frage, von denen 2 Isomere der Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O aus den Fraktionen 80—90<sup>0</sup> (12 mm) über die Ferrocyanate isoliert werden konnten. Doch zeigen spezifische Reaktionen der Neutralöle, daß noch anders geartete Sauerstoff-Verbindungen, wahrscheinlich Furan-Derivate, darin vorhanden sind, deren Untersuchung noch aussteht.

<sup>10)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44. 75 [1931].

**Beschreibung der Versuche.**

Für die Untersuchung diente ein Braunkohlen-Gasbenzin, das in der Generatoren-Anlage der Deutschen Erdöl A.-G. in Rositz durch Verschmelzung mitteldeutscher Brikette und Rohbraunkohle gewonnen und in üblicher Weise mit Paraffinöl aus dem Gase herausgewaschen war. Zur Abscheidung der neutralen Anteile wurde das Rohbenzin in gußeisernen bzw. schmiedeeisernen Agiteuren in der Versuchsanlage des Institutes mit verd. Schwefelsäure (5–10-proz.) und Natronlauge (10-proz.) gewaschen, wodurch Basen, Phenole und Carbonsäuren entfernt wurden.

Die Fraktionierung des Neutralöles erfolgte in einer technischen Vakuum-Apparatur, die mit einer 3 m hohen Raschig-Kolonnen und einem Dephlegmator versehen war. Da aber die Destillierblase derselben nur 100 l faßte, war bei 1-maliger Destillation eine genaue Fraktionierung nicht möglich. Es wurden daher die innerhalb 5° an der technischen Apparatur abgenommenen Fraktionen nochmals in Glasgefäßen an einer Golodetz-Kolonnen fraktioniert, wobei im allgemeinen die Fraktionen innerhalb 3° abgetrennt wurden.

Von zwei Fraktionen, einer niedrig (90–95°) und einer relativ hochsiedenden (65 bis 67,5° bei 11 mm Druck) wurden die Elementar-Zusammensetzung, Jodzahl (nach de Wijs) und oberer Heizwert ermittelt:

Fraktion 90–95°: 0.1940 g Sbst.: 0.5994 g CO<sub>2</sub>, 0.1876 g H<sub>2</sub>O. — 0.1677 g Sbst.: 0.5188 g CO<sub>2</sub>, 0.1650 g H<sub>2</sub>O. — 0.3616 g Sbst.: 0.0350 g BaSO<sub>4</sub>.

Gef. C 84.3, 84.4, H 10.7, 10.9, S 1.33, O 3.5.

Jodzahl: 114. Oberer Heizwert: 10450 cal.

Fraktion 65–67,5° (11 mm): 0.1903 g Sbst.: 0.5888 g CO<sub>2</sub>, 0.2066 g H<sub>2</sub>O. — 0.1648 g Sbst.: 0.5100 g CO<sub>2</sub>, 0.1793 g H<sub>2</sub>O. — 0.6686 g Sbst.: 0.0410 g BaSO<sub>4</sub>.

Gef. C 84.4, 84.4, H 12.05, 12.1, S 0.84, O 2.7.

Jodzahl: 124. Oberer Heizwert: 11580 cal.

Aus den Analysen ist ersichtlich, daß mit steigendem Siedepunkt der Fraktion der Wasserstoff-Gehalt zunimmt, offenbar auf Kosten der Sauerstoff-Verbindungen, von denen die Ketone einen erheblichen Bestandteil bilden. Die Jodzahl besitzt bei den Braunkohlen-Teerölen einen nur vergleichenden Wert, da neben der Addition stets Substitution stattfindet und bei mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen die Absättigung oft nicht vollständig ist; ihre Erhöhung trotz Zunahme der Molekulargröße weist jedoch auf ein Anwachsen der ungesättigten Bindungen mit steigendem Siedepunkt hin.

**I. Abscheidung der Ketone aus den Phenyl-hydrazonen.**

Fraktion 144–151°: 2 kg der vereinigten Neutralöl-Fraktionen 144–147° und 147–151° wurden mit 85 g Phenyl-hydrazin versetzt; die Phenyl-hydrazon-Bildung trat unter Erwärmung und Wasser-Ausscheidung rasch ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 3 Std. auf dem Wasserbade erwärmt und nach längerem Stehen das unangegriffene Öl im Vakuum abdestilliert. Der dickflüssige, braune Rückstand wurde mit 200 ccm verd. HCl zersetzt, die in Freiheit gesetzten Ketone mit Wasserdampf rasch übergetrieben und mit Äther aufgenommen. Das nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende, hellgelbe Öl von typischem Keton-Geruch ergab bei der Destillation im Vakuum (18 mm) und der weiteren Aufarbeitung Folgendes:

Siedegrenzen (18 mm)	Mengen an Roh-ketonen	Ausbeute an rohem Semicarbazon	Schmp. des rohen Semicarbazons	Schmp. des reinen Semicarbazons
54—59°	16 g	10.5 g	80—90°	115—116°
59—64°	16 g	8 g	87—96°	115—116°
64—70°	9 g	6.5 g	—	115—116°
70—80°	—	enthalten nur	—	—
80—88°	—	wenig Keton	—	—

Die zweite Fraktion wurde mit 25 g Semicarbazid-Acetat  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdampfen des Alkohols schied der Rückstand nach längerem Stehen eine noch ölige Krystallmasse aus, die durch Petroläther von anhängendem Öl befreit wurde und bei 87—96° sehr unscharf schmolz. Nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser, dem etwas Alkohol zugefügt war, zeigte das Semicarbazon den konstanten Schmp. 115—116°.

0.1000 g Sbst.: 0.2141 g CO<sub>2</sub>, 0.0938 g H<sub>2</sub>O. — Mikro-Dumas: 4.37 mg Sbst.: 0.9408 ccm N (20°, 724 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 58.38, H 10.25, N 22.7.

Gef. „ 58.39, „ 10.40, „ 22.9.

Es liegt somit ein Octanon vor. Um seine Konstitution festzustellen, wurde das Keton durch Zerlegen des Semicarbazons mit Oxalsäure isoliert. 8 g gereinigtes Semicarbazon wurden mit einer gesättigten Lösung von 13 g kryst. Oxalsäure 7 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und nach dem Abdampfen desselben bei 24 mm Druck destilliert. Es wurden 3.5 g gereinigtes Keton vom Sdp. 100—108° erhalten.

Oxydation des Octanons: Zum Zwecke der Konstitutions-Bestimmung wurde der Abbau des Ketons mittels Chromsäure vorgenommen. 3.5 g Keton wurden mit einer Lösung von 5.75 g CrO<sub>3</sub> in 27 ccm Wasser vermischt und hierzu 28 ccm 25-proz. Schwefelsäure allmählich zutropfen gelassen. Zur Vollendung der Reaktion wurde sodann 70 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Die gebildeten Fettsäuren wurden mit Wasserdampf übergetrieben, die zuerst übergehenden Destillate ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, um wasser-lösliche Säuren daraus zu entfernen. Die aus der ätherischen Lösung mit Soda aufgenommenen Säuren wurden mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> freigemacht und mit Äther wieder aufgenommen; nach dem Verdampfen desselben verblieben 0.7 g eines nach höheren Fettsäuren riechenden Öles, das zur Reinigung mit Ammoniak aufgenommen und mit Äther gewaschen wurde. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde mittels AgNO<sub>3</sub> das Silbersalz ausgefällt, das bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet wurde.

9.1385 g Ag-Salz: 0.0966 g Ag; gef. 51.4 % Ag, für valeriansaures Silber (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Ag) ber. 51.67 % Ag.

Synthese des *n*-Amyl-äthyl-ketons: Das für die Synthese notwendige Capronsäure-chlorid wurde durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Capronsäure gewonnen und die zwischen 145—155° übergehende Fraktion für die weitere Umsetzung verwendet. 4 g Zinkäthyl

wurden unter Benzol geöffnet und hierzu unter Eiskühlung das mit Benzol verdünnte Säurechlorid zutropfen gelassen. Nach Beendigung der Einwirkung wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser aufgenommen, die benzolische Lösung durch Waschen mit einer konz.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung von Zinksalzen befreit und das Benzol abdestilliert. Der verbleibende Rückstand ging konstant bei  $124-126^\circ$  (39 mm) über; die Ausbeute an *n*-Amyl-äthyl-eton betrug 4 g.

Das Semicarbazon des Ketons schmolz bei  $116-117^\circ$ <sup>11)</sup>; der Misch-Schmelzpunkt mit dem Semicarbazon des aus dem Gasbenzin erhaltenen Octanons vom Schmp.  $115-116^\circ$  ergab keine Depression. Das aus der Gasbenzin-Fraktion  $114-151^\circ$  isolierte Keton stellt somit Octanon-(3) (Äthyl-*n*-amyl-eton) dar.

Fraktion  $167-170^\circ$ : 1500 g dieser Fraktion wurden in der bereits beschriebenen Weise mit 63 g Phenyl-hydrazin behandelt. Aus den erhaltenen Rohketonen wurden nach 2-maligem Fraktionieren folgende Ergebnisse erhalten:

Fraktion	Siedegrenzen bei 13 mm	Ausbeute an Rohketon	Ausbeute an rohem Semicarbazon	Schmp. des rohen Semicarbazons	Schmp. des reinen Semicarbazons
1	80—85°	1.1 g	—	—	—
2	85—90°	2.2 g	1.2 g	65—75°	—
3	90—95°	3.5 g	0.45 g	115°	121—122°
4	95—100°	2.3 g	—	—	—
5	100—105°	2.5 g	2.8 g	60—70°	121—122°
6	105—111°	2.4 g	—	—	—

Aus der 3. Fraktion (90—95° bei 13 mm) schied sich beim Versetzen mit Semicarbazid-acetat-Lösung spontan ein in feinen Nadelchen kristallisierendes Semicarbazon ab, das nach mehrmaligem Umlösen aus verd. Alkohol konstant bei  $121-122^\circ$  schmolz.

3.865 mg Subst.: 8.250 mg  $\text{CO}_2$ , 3.39 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}_3$ . Ber. C 58.38, H 10.25.

Gef. „ 58.21, „ 9.74.

Es liegt ebenfalls ein Octanon vor, das jedoch nicht identisch mit dem aus der Benzin-Fraktion  $144-151^\circ$  isolierten Äthyl-*n*-amyl-eton ist. Dem Schmelzpunkt zufolge handelt es sich um das Octanon-(2) (Methyl-*n*-hexyl-eton), für dessen Semicarbazon Moureu und Delange<sup>12)</sup>  $121^\circ$  fanden, während es nach Bouveault und Loquin<sup>13)</sup> bei raschem Erhitzen bei  $122-123^\circ$  (korr.) schmilzt. Andere Ketone konnten aus dieser Gasbenzin-Fraktion nicht isoliert werden, da zwar die 5. und 6. Fraktion erhebliche Mengen an Semicarbazon ergaben, das sich jedoch als identisch mit dem aus der 3. Fraktion gewonnenen erwies, während die 2. und 4. Fraktion nur geringe Mengen Semicarbazon lieferten, aus denen sich ein einheitliches Produkt nicht isolieren ließ.

<sup>11)</sup> Bouveault u. Loquin, Bull. Soc. chim. France [3] 81, 1158, geben 117 bis  $117.5^\circ$  an.

<sup>12)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 136, 755.

<sup>13)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 81, 1157.

Fraktion 70—75° (50 mm): Bei der Aufarbeitung von 1 kg dieser Benzin-Fraktion, die in der gleichen Weise wie bisher erfolgte, wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Keton-Fraktion	Siedegrenzen bei 21 mm	Ausbeute an rohem Keton	Menge des rohen Semicarbazons	Schmp. des reinen Semicarbazons
1	110—116°	2.1 g	0.4 g	} 121—122° geben nur geringe Mengen Semicarbazon, da durch Kohlenwasserstoffe verunreinigt.
2	116—123°	6.0 g	1.2 g	
3	123—131°	3.2 g		
4	131—145°	2.0 g		

Die aus dieser Benzin-Fraktion erhaltenen Semicarbazone erwiesen sich als viel weniger einheitlich, als die aus den niedriger siedenden Fraktionen. So konnte aus dem Semicarbazon-Gemisch der 1. und 2. Fraktion erst nach oftmaligem Ausziehen mit heißem Alkohol ein bei 121—122° schmelzendes Semicarbazon erhalten werden, das sich als identisch erwies mit dem Semicarbazon des aus der Benzin-Fraktion 167—170° isolierten Octanons (wahrscheinlich Methyl-*n*-hexyl-keton).

Fraktion 86—89° (50 mm): Bei der Kondensation von 1 kg dieser Fraktion mit Phenyl-hydrazin betrug die Ausbeute an Rohketonen 22.1 g. Diese, sowie die daraus erhaltenen Semicarbazone verteilen sich folgendermaßen auf die einzelnen Fraktionen:

Keton-Fraktion	Siedegrenzen bei 34 mm	Ausbeute an rohem Keton	Menge des rohen Semicarbazons	Schmp. des rohen Semicarbazons	Schmp. des reinen Semicarbazons
1	95—100°	4.5 g	0.9 g	187—190°	196—197°
2	100—105°	10.0 g	4.9 g	184—188°	196—197°
3	105—110°	4.0 g	0.3 g	—	—
4	110—115°	3.5 g	Sehr geringe Mengen	—	—

Aus den Fraktionen 1 und 2 schied sich bereits kurze Zeit nach dem Zusammenbringen mit Semicarbazid-Acetat in beträchtlichen Mengen ein schwerlösliches Semicarbazon unter Wärme-Entwicklung aus, das nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol konstant bei 196—197° schmolz.

3.50 mg Sbst.: 7.820 mg CO<sub>2</sub>, 1.945 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 61.02, H 6.21. Gef. C 60.75, H 6.16.

Es liegt somit Acetophenon vor, was auch durch den unveränderten Misch-Schmp. mit reinem Acetophenon-Semicarbazon erwiesen werden konnte.

Fraktion 119–123<sup>0</sup> und 131–135<sup>0</sup> (Cyclopentanon): Je 40 g dieser Fraktionen wurden nach den Angaben von Vorländer und Görnandt<sup>14)</sup> mit einer Auflösung von 5 g Anisaldehyd in 30 ccm Alkohol versetzt und 1.5 ccm verd. Natronlauge zugefügt. Nach mehrstdg. Stehen war in Fraktion 119–123<sup>0</sup> die Dianisalverbindung vollständig ausgefallen, während aus Fraktion 131–135<sup>0</sup> nur Spuren derselben auskrystallisierten. Erhalten wurde aus Fraktion 119–123<sup>0</sup> insgesamt 0.3 g gelbgrüner Blättchen vom Schmp. 210<sup>0</sup> (unscharf), die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig den richtigen Schmp. (215<sup>0</sup>) des Dianisal-cyclopentanons zeigten<sup>15)</sup>. Umgerechnet auf Cyclopentanon, entspricht dies einem Gehalt von 0.2 % der Fraktion an Keton.

## II. Die Ketone des Braunkohlen-Teeröles.

(Bearbeitet von W. Fischer.)

Als Ausgangsmaterial diente ein Generator-Teer, der in der Schwelgeneratoren-Anlage von Schott & Gen. in Jena aus mitteldeutscher Braunkohle hergestellt war. Dieser Teer wurde in der Versuchs-Anlage des Institutes im Vakuum destilliert und in ähnlicher Weise, wie beim Gasbenzin beschrieben, raffiniert und fraktioniert. Von den so gewonnenen Neutralölen gelangten die etwa von 70–150<sup>0</sup> (12 mm) übergehenden Fraktionen zur Untersuchung.

### Abscheidung der Ketone aus den Ferrocyanaten.

Durch Einwirkung von Ferrocyanwasserstoffsäure-Lösung auf die Ölfractionen konnten in weitgehendem Maße die sauerstoff-haltigen Verbindungen der Neutralöle abgetrennt werden.

Die Darstellung der Lösung erfolgte durch Zugabe der berechneten Menge konz. HCl zu einer kalt gesättigten, wäßrigen Lösung von Ferrocyanalium, wobei die ausgefallte Säure durch Zugabe der gerade ausreichenden Wasser-Menge wieder in Lösung gebracht wurde.

Mit dieser Lösung wurden die Öle mehrere Male (für gewöhnlich 3-mal) unter Schütteln auf der Maschine behandelt. Hierbei konnte beobachtet werden, daß die erschöpfend mit Ferrocyanwasserstoffsäure-Lösung behandelten Neutralöl-Fractionen nach monatelangem Aufbewahren infolge Autoxydation neuerdings Ferrocyanate ergaben. Die so gewonnenen, hellbraunen Ferrocyanate wurden abgesaugt, mit 20-proz. HCl, sodann mit Wasser und schließlich mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute war, wie die Tabelle zeigt, bei den einzelnen Fraktionen sehr schwankend (3–13 %). Die Ferrocyanate werden mit 5-proz. Kalilauge zersetzt und das in Freiheit gesetzte Öl mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Die Ausbeute an Öl betrug 10–16 % des Ferrocyanates; nur aus dem Ferrocyanat der Fraktion 73–82<sup>0</sup> (12 mm) konnte die ungewöhnlich hohe Ausbeute von 35 % gewonnen werden. Eine Übersicht über die Ergebnisse bei der Aufarbeitung der Ferrocyanate gibt folgende Tabelle:

<sup>14)</sup> Ztschr. angew. Chem. **39**, 1116 [1926].

<sup>15)</sup> H. Stobbe, B. **42**, 921, gibt den Schmp. zu 212<sup>0</sup> an, während Vorländer u. Görnandt für die krystallin-flüssige Verbindung 215<sup>0</sup> und 195<sup>0</sup> als Schmp. anführen.

Siedegrenzen der Neutralöl-Fraktion	Ausbeute an Ferrocyanat in %	Menge des aus d. Ferrocyanat gewonnenen Öls in %	Siedegrenzen des aus dem Ferrocyanat gewonnenen Öls
54—68° (12 mm)	7.5	10	55—65° (12 mm)
69—73° „	13.0	10	60—70° „
73—82° „	8.0	35	68—80° „
80—100° „	5.0	12.5	75—110° „
100—110° „	2.8	13.0	85—120° „
110—120° „	3.0	16.0	90—115° „

Diese aus den Ferrocyanaten gewonnenen sauerstoff-haltigen Öle setzten sich aus Ketonen, Alkoholen und Estern zusammen, von denen die Ketone zweifellos den größten Teil ausmachen, wie die Bestimmung des Gehaltes an OH-Gruppen und die Ester-Zahlen erkennen lassen, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Ursprüngl. Öl			Öl nach Behandl. mit $H_4Fe(CN)_6$				Öl aus Ferrocyanat		
Fraktion (11 mm)	E.-Z.	OH %	Fraktion (11 mm)	E.-Z.	OH %		Fraktion (12 mm)	E.-Z.	OH %
80—100°	1.54		75—80°	1.02	0.05		75—110°	2.33	1.38
100—110°	1.76	0.11	80—85°	1.27					
110—120°	2.19		85—90°	1.49			85—120°	—	—
120—130°	2.57		90—95°	1.50			90—115°	3.76	2.43
130—140°	2.96	0.21	95—100°	1.55					
			100—105°	1.62	0.08				

Die Menge der freien und gebundenen Alkohole (Hydroxyl-Zahl) wurde mittels Methyl-magnesiumjodids nach Tschugaeff und Zerewitinoff<sup>10)</sup> bestimmt, während bei den Ester-Zahlen (E.-Z.) die Titration nach erfolgter Verseifung mit Hilfe von Alkaliblau sich gut durchführen ließ.

Untersuchung der aus den Ferrocyanaten gewonnenen Öle.

Fraktion 54—68° (12 mm): In einem trocknen Gefäß wurden zu 3.5 g Öl 3.5 g Phenyl-isocyanat zugefügt; nach mehreren Tagen hatten sich sehr geringe Mengen eines Phenyl-urethans abgeschieden, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther einheitliche, mikroskopisch kleine Täfelchen darstellte. Schmp. 173°. Zu einer weiteren Untersuchung reichte die Substanzmenge nicht aus.

Ferner wurden 4 g Öl in üblicher Weise mit Semicarbazid-acetat-Lösung auf Ketone geprüft. Es wurde ein Semicarbazon erhalten, das nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 221.5° konstant schmolz. Ausbeute 0.15 g.

0.1160 g Subst. 0.2546 g  $CO_2$ , 0.0873 g  $H_2O$ . — 4.33 mg Subst.: 0.855 ccm N (23°, 754 mm).

$C_9H_{15}ON_3$ . Ber. C 59.67, H 8.29, N 23.20.  
Gef. „ 59.86, „ 8.42, „ 23.27.

<sup>10)</sup> B. 40, 2023 [1907].

Das diesem Semicarbazon zu Grunde liegende Keton  $C_8H_{12}O$  ist nicht identisch mit dem von Wallach<sup>17)</sup> dargestellten Tetrahydro-acetophenon, da der Misch-Schmp. dieses synthetisch hergestellten Semicarbazons mit demjenigen des Neutralöl-Ketons eine Erniedrigung von  $8^{\circ}$  ergab.

Fraktion 69— $73^{\circ}$  (12 mm): Bei der Einwirkung von Semicarbazid-Acetat auf 5 g des aus dem Ferrocyanat gewonnenen Öles konnten 2 verschiedene Semicarbazone isoliert werden. Sie wurden durch ihre ungleiche Löslichkeit in verd. Methylalkohol (1 : 1) getrennt.

1) Semicarbazon, in verd. Methylalkohol (1 : 1) löslich. Schmp.  $225-226^{\circ}$ . Ausbeute 0.3 g.

0.1082 g Sbst.: 0.2272 g  $CO_2$ , 0.0766 g  $H_2O$ . — 3.645 mg Sbst.: 0.784 ccm N ( $19^{\circ}$ , 759 mm).

$C_8H_{13}ON_3$ . Ber. C 57.48, H 7.78, N 25.15.

Gef. „ 57.26, „ 7.92, „ 25.11.

2) Semicarbazon, in verd. Methylalkohol (1 : 1) unlöslich, in absol. Methylalkohol löslich. Schmp.  $236^{\circ}$ . Ausbeute 0.1 g.

0.0948 g Sbst.: 0.2006 g  $CO_2$ , 0.0650 g  $H_2O$ . — 4.60 mg Sbst.: 0.999 ccm N ( $18^{\circ}$ , 758 mm).

$C_8H_{13}ON_3$ . Ber. C 57.48, H 7.78, N 25.15.

Gef. „ 57.71, „ 7.67, „ 25.40.

Die den Semicarbazonen entsprechenden Ketone  $C_7H_{10}O$  sind isomer, jedoch nicht identisch mit den in den folgenden Fraktionen gefundenen Ketonen derselben Zusammensetzung.

Bei der Einwirkung von Phenyl-isocyanat auf diese Fraktion wurde kein Reaktionsprodukt erhalten.

Fraktion 73— $82^{\circ}$  (12 mm): 5 g Ferrocyanat-Öl wurden mit Semicarbazid-Lösung angesetzt und das erhaltene Semicarbazon mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp.  $221^{\circ}$ . Menge 0.2 g. Das hier gewonnene Semicarbazon ergab mit dem vorher erhaltenen Semicarbazon vom gleichen Schmelzpunkt (Frakt. 54— $68^{\circ}$ , 12 mm) erhebliche Erniedrigungen des Misch-Schmp.

0.1462 g Sbst.: 0.3065 g  $CO_2$ , 0.1053 g  $H_2O$ . — 4.10 mg Sbst.: 0.877 ccm N ( $19^{\circ}$ , 760 mm).

$C_8H_{13}ON_3$ . Ber. C 57.48, H 7.78, N 25.15.

Gef. „ 57.26, „ 8.06, „ 25.07.

Fraktion 80— $100^{\circ}$  (12 mm): Aus 5 g des Ferrocyanat-Öles wurde mittels Semicarbazid-Lösung ein Semicarbazon erhalten, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol 0.15 g reines Produkt vom Schmp.  $224-226^{\circ}$  ergab.

0.1114 g Sbst.: 0.2343 g  $CO_2$ , 0.0788 g  $H_2O$ . — 4.21 mg Sbst.: 0.906 ccm N ( $18^{\circ}$ , 760 mm).

$C_8H_{13}ON_3$ . Ber. C 57.48, H 7.78, N 25.15.

Gef. „ 57.37, „ 7.92, „ 25.24.

Dieses Semicarbazon gab mit allen vorher gefundenen Misch-Schmp.-Depressionen.

<sup>17)</sup> A. 360, 44.

Fraktion 100—110<sup>0</sup> und 110—120<sup>0</sup> (12 mm): Die beiden Neutralöl-Fractionen wurden vor dem Ausschütteln mit Ferrocyanwasserstoffsäure vereinigt. 8 g Öl, die bei der Zersetzung der Ferrocyanate erhalten wurden, lieferten 0.25 g reines Semicarbazon vom Schmp. 226<sup>0</sup>, das sich als identisch erwies mit dem aus der Fraktion 80—100<sup>0</sup> (12 mm) erhaltenen Semicarbazon, da der Misch-Schmp. keine Depression ergab.

2.295 mg Sbst.: 0.495 ccm N (22<sup>0</sup>, 766 mm).

$C_8H_{13}ON_3$ . Ber. N 25.15. Gef. N 25.15.

**156. J. Herzenberg und E. v. Winterfeld: Über die aromatischen und hydro-aromatischen Verbindungen des Braunkohlen-Teers (II. Mitteil.)<sup>1)</sup>. (Untersuchungen über den Braunkohlen-Teer, IV. Mitteil.)**

[Aus d. Institut d. Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralöl-Forschung an d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 26. Februar 1931.)

Über den Gehalt der Braunkohlen-Benzine an aromatischen Kohlenwasserstoffen liegen nur ältere Arbeiten von Heusler<sup>2)</sup>, Rosenthal<sup>3)</sup> und Oehler<sup>4)</sup> vor, denen zufolge die Benzine und Teeröle, insbesondere in ihren niedrig siedenden Anteilen, außerordentlich reich an Benzol-Kohlenwasserstoffen sein sollen. So gibt Heusler für ein aus mitteldeutscher Braunkohle gewonnenes Leichtöl einen Gehalt von 34% an Benzol für die Fraktion 80—93, einen Toluol-Gehalt von sogar 45% und auch für die Xylol-Fraktion noch einen Gehalt von ca. 30% *m*-Xylol an. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangen Rosenthal und Krey, wobei letzterer in einem mit Paraffinöl ausgewaschenen Schwelgas-Benzin sogar 50% Benzole feststellt und die Verwendbarkeit der Braunkohlen-Benzine als Benzol-Ersatz erörtert.

Ohne die so erhaltenen Ergebnisse anzweifeln zu wollen, müssen wir sie doch als nicht mehr maßgebend für unsere heutigen Verhältnisse ansehen, da sich inzwischen die Gewinnungsweise der Benzine und Teeröle aus Braunkohle, insbesondere aber die bei der Entstehung und Abführung der Teerdämpfe angewandten Temperaturen, grundlegend geändert haben. Während der Schwelteer zu jener Zeit noch in den alten Rolle-Öfen mit Maximaltemperaturen von 700—900<sup>0</sup> hergestellt wurde, haben wir bei den modernen Systemen, dem Generator-Verfahren, dem Verfahren der Kohleveredlungs-A.-G. und selbst bei neueren Rolle-Öfen mit weit niedrigeren Temperaturen zu rechnen, die bei vorsichtiger Schwelung 450—500<sup>0</sup> nicht übersteigen. Der in den älteren Untersuchungen angegebene hohe Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen erklärt sich somit durch die thermische Zersetzung des Primärteeres, wobei zunächst die hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe zu Aromaten dehydriert werden, ferner aber auch durch Acetylen-Kondensation aus ungesättigten Spaltstücken unter dem katalytischen Einfluß des Koks und seiner Asche-Bestandteile, wodurch aromatische Kohlenwasserstoffe neu gebildet werden, da selbst die Summe von aromatischen und hydro-

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: B. 60, 889 [1927].

<sup>2)</sup> B. 25, 1672 [1892].

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1893, 108.

<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1899, 561.