

#### 411. Otto Kruber und Werner Morneweg: Über das Vorkommen von Carbonsäuren im Steinkohlenteer.

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

(Eingegangen am 2. November 1938.)

Unter dieser Überschrift veröffentlichte K. E. Schulze <sup>1)</sup> im Jahre 1885 eine Notiz, in welcher er über die Auffindung von Benzoesäure in den Rückständen der Phenoldestillation berichtete. Obwohl er hervorhob, daß die von ihm entdeckte Benzoesäure sich nicht durch Verseifung von Benzonitril (Sdp. 191°) mit Alkalilauge bei der Carbonsäure-Gewinnung gebildet haben konnte, bezweifelte er im Schlußwort der Arbeit auf Grund der Zersetzlichkeit und Reaktionsfähigkeit der Benzoesäure ihre Entstehung bei der Steinkohlen-Verkokung. Seitdem wird in den Lehr- und Fachbüchern die Frage nach dem Vorkommen von Benzoesäure im Steinkohlenteer verneint.

Benzoesäure ist jedoch, wie wir festgestellt haben, immer, wenn auch nur in verhältnismäßig kleiner Menge, in freier Form im Steinkohlenteer enthalten. An ihrer Entstehung bei der Destillation der Steinkohle, vielleicht aus zuerst gebildetem Nitril, ist nicht zu zweifeln.

Auch Fettsäuren konnten wir, allerdings nur in Spuren, im Steinkohlenteer nachweisen. Sie wurden bei analytischen Untersuchungen von Pyridinbasen beobachtet, von denen sie zusammen mit Benzoesäure festgehalten werden. Wir konnten *n*-Propionsäure als Anilid in dem Gemisch der erhaltenen Fettsäuren auffinden. Auch Essigsäure dürfte darin vorkommen.

#### Beschreibung der Versuche.

##### 1) Nachweis von Benzoesäure im Steinkohlenteer.

240 kg einer frisch aus der Öldestillation gekommenen sog. Solvay-Ölfraction der Siedegrenzen 249—262°, welche also mit Alkalilauge überhaupt noch nicht in Berührung war, wurden in einem kleinen Wäscher mit 20 l 10-proz. Natriumbicarbonat-Lösung tüchtig durchgerührt. Nach Absitzen wurde die Lauge abgezogen, filtriert und dann angesäuert. Es fiel hellbräunlich gefärbte Benzoesäure aus, welche abgesaugt (385 g) und gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug unter Zurechnung des im wäßrigen Filtrat noch gelöst gebliebenen Teils der Benzoesäure (115 g), auf rohen Steinkohlenteer bezogen, nur etwa 0.002%. In höheren, bis 300° siedenden Ölfractionen wurden Carbonsäuren nicht gefunden.

##### 2) Nachweis von Fettsäuren im Steinkohlenteer.

Als Ausgangsmaterial wurde sog. Pyridin-Schwefelsäure des Betriebes benutzt, d. h. 30—40-proz., soweit als möglich mit bis 170° siedenden Pyridinbasen gesättigte Schwefelsäure. 45 kg Pyridin-Schwefelsäure wurden mit 20 l Wasser verdünnt und unter Kühlung mit 50-proz. Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das ausgeschiedene Alkalisulfat wurde abgesaugt, worauf die Basen von der Salzlösung abgetrennt wurden. Letztere wurde bei vermind. Druck eingeeengt, wobei das jeweils abgeschiedene Salz abgesaugt, mit Wasser abgespült und das Filtrat wieder mit der Mutterlauge vereinigt wurde. Die so auf ein kleines Volumen gebrachte stark alkalische Lösung wurde unter Kühlung mit verd. Schwefel-

<sup>1)</sup> B. 18, 615 [1885].

säure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Zur Abtrennung der Carbon-säuren von den Phenolen des ätherischen Auszuges wurde dieser mit 10-proz. Bicarbonatlösung ausgezogen. Nach Wiederausfällung der Carbon-säuren mit Schwefelsäure wurde ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Äthers destilliert. Als Ätherrückstand waren 20.5 g Carbonsäuren erhalten worden, welche unter Hinterlassung von 11.2 g festem Rückstand bei beständigem Ansteigen des Thermometers von 100—182° übergingen. Der feste Rückstand erwies sich als Benzoesäure. Aus den flüssigen Säuren, die ihrem Aussehen, Geruch und Verhalten nach unzweifelhaft die unteren Glieder der Fettsäurereihe darstellten, konnte nach erneuter Destillation aus einer enger zwischen 140 und 160° siedenden Fraktion *n*-Propionsäure mittels des bei 104° schmelzenden Anilids nachgewiesen werden.

#### 412. Adolf Režek: Über die Bildung des Formaldehyds aus Percarbonat\*).

[Aus d. Institut für Pharmakologie u. Toxikologie d. Medizin. Fakultät d. Universität Zagreb.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1938.)

Bei Forschungen, die die Assimilation der Kohlensäure in der Pflanze betreffen, ist der sichere Nachweis von Formaldehyd besonders wichtig.

In neuerer Zeit ist es E. Baur<sup>1)</sup> gelungen, durch einen etwas abgeänderten Thunberg-Versuch<sup>2)</sup>, d. h. durch Destillation von wäßriger Kaliumcarbonatlösung und Hydroperoxyd in Gegenwart von Bleidioxid, Formaldehyd zu gewinnen. Er hat ebenfalls Formaldehyd bekommen aus einem Reaktionsgemisch von Kaliumcarbonat und konz. Hydroperoxyd unter Zusatz von Peroxydase aus weißer Rübe, Meerrettig oder Champignon.

Baur bestimmte den Formaldehyd colorimetrisch mittels der Farb-reaktion mit Fuchsin-schweflicher Säure (Schiff). Im verbesserten Thunberg-Versuch fand er 0.3 mg (in 50 ccm Destillat) und im Versuch mit Peroxydase nach 12 Stdn. 2.5 mg Formaldehyd, d. h. 0.1 mg in 40 ccm eines Ansatzes.

Es tauchte der Verdacht auf, ob sich bei den angeführten Reaktionen wirklich Formaldehyd bildet. Denn abgesehen davon, daß die Reaktion mit Fuchsin-schweflicher Säure im vorliegenden Falle etwas weniger beweisend ist, mußte man auch daran denken, daß der gebildete Formaldehyd in einem Reaktionsgemisch verbleiben muß, welches ein starkes Oxydationsmittel enthält (bei Bearbeitung des Destillats, und namentlich im Peroxydaseversuch wird noch Kaliumpermanganat zugesetzt).

\*) Bei Anfertigung des Manuskripts erhielten wir die neueste Arbeit von E. Baur, K. Gloor u. H. Künzler: „Über die Photolyse der Kohlensäure“, *Helv. chim. Acta* **21**, 1038 [1938], der wir entnehmen, daß die Autoren ebenfalls, wenn an anderem Material, Dimethylhydroresorcin zum Formaldehydnachweis verwandt haben.

<sup>1)</sup> *Helv. chim. Acta* **20**, 398 [1937]; **21**, 433 [1938].

<sup>2)</sup> *Ztschr. physik. Chem.* **106**, 305 [1923]. A. Bach u. E. Monosson (*B.* **57**, 735 [1924]) hatten den Einwand erhoben, daß der Autor in seinem Versuch Formaldehyd aus organischen Beimischungen (Barbitursäure) erhielt, die zwecks Konservierung dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beigegeben werden. Zum Unterschied von Thunberg konnten die Autoren seinen Versuch nicht wiederholen, als sie Hydroperoxyd ohne die erwähnte Beimengung nahmen. ja sogar auch dann nicht, als sie dem Reaktionsgemisch selbst Barbitursäure zusetzten.