

XII.

Ueber einige Kohlenwasserstoffe des
leichten Steinkohlentheeröls.

Von

Dr. H. Ritthausen.

Nach Mansfield*) ist das leichte Steinkohlenöl ein Gemenge grösstentheils von Kohlenwasserstoffen, das sich durch fractionirte Destillation in vier Produkte scheiden lässt, welche die Siedepunkte und allgemeinen Eigenschaften von *Benzol*, *Toluol*, *Cumol* und *Cymol* besitzen; darauf gründet sich die Annahme, dass die genannten vier Substanzen mit geringen Quantitäten einiger andern Körper gemengt das sogenannte leichte Steinkohlenöl bilden. Ich habe, um diese Annahme zu prüfen, die angeführten vier Kohlenwasserstoffe in möglichster Reinheit und von constantem Siedepunkt aus Steinkohlenöl darzustellen versucht und insbesondere meine Aufmerksamkeit auf die Zersetzungsprodukte derselben gerichtet; im Folgenden theile ich die gewonnenen Resultate mit, welche die Angaben von Mansfield vollkommen bestätigen.

Das angewendete leichte Steinkohlenöl ist aus der Leipziger Gasfabrik und wurde einmal als rohes Oel verarbeitet, das andermal aber bediente ich mich eines Produktes, das Herr Direktor Below durch Destillation des rohen leichten Oeles im Wasserbade hatte darstellen lassen. Ich glaubte, dass mir das letztere ausser dem Vortheil grösserer Reinheit auch den Nutzen gewähren würde, dass die langwierige Operation des Destillirens abgekürzt und insbesondere die erste Portion des Destillates den grössten Theil des flüchtigsten Kohlenwasserstoffs enthalten werde, dessen Siedepunkt nach Mansfield's Beobachtungen zwischen 60—65° liegt. Allein die verschiedenen Destillate waren Gemenge von drei bis vier Kohlenwasserstoffen und

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 162.

das flüchtigste Oel war auch in die erste Portion nur in geringer Menge übergegangen. Diese Destillate, eben so wie das rohe Oel unterwarf ich nach vorheriger Reinigung von flüchtigen Basen durch verdünnte Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie Mansfield der fractionirten Destillation, indem ich die von 5 zu 5 Grad übergehenden Produkte für sich auffing und diese in derselben Art wiederholt destillirte, wobei natürlich das bei gleichen Temperaturen Uebergegangene immer vereinigt wurde. Die bis zu 130° aufgefangenen Portionen destillirte ich jedoch zuvor in einem Apparate, in welchem die schwerer flüchtigen Oele wieder in die Retorte zurückflossen; es wurden dadurch die unter 200° siedenden Flüssigkeiten grösstentheils von den übrigen getrennt. Nachdem zwischen 80—90°, 105—115° und 135—145° die relativ grössten Quantitäten übergegangen waren, wurden die übrigen Produkte bei Seite gestellt, und jene von *ein* zu *ein* Grad so lange destillirt, bis die grösste Menge unter den erhaltenen Destillaten keine um mehr als einen Grad schwankende Veränderungen des Siedepunktes mehr zeigte.

Die auf diesem Wege gewonnenen Flüssigkeiten sind zwar anfangs farblos und wasserklar, sie bräunen sich aber nach einiger Zeit, wie auch Mansfield bemerkt, und besitzen noch keineswegs ganz den Geruch der nicht aus Steinkohlöl dargestellten Kohlenwasserstoffe. Zur vollständigen Abscheidung des verunreinigenden Körpers fand ich nach mehreren Versuchen *kaustisches Kali* am geeignetsten; sobald man die farblosen Oele mit trockenem gepulverten Kali zusammenschüttelt, färbt es sich dunkelbraun und destillirt man sie damit, so erhält man ganz farblose Destillate von angenehmem Geruch, die nach mehrmaliger Wiederholung derselben Operation das Kali nicht mehr färben und sich selbst nach langem Stehen auch in schlecht verschlossenen Gefässen nicht im Geringsten verändern. Zuletzt wurden die gereinigten und entwässerten Flüssigkeiten noch ein Mal oder mehrere Male destillirt.

Die Anwendung des kaustischen Kalis gab zu mehreren Beobachtungen Gelegenheit, die ich nicht unerwähnt

lassen kann, obgleich ich sie weiter zu verfolgen verhindert bin. Alle Produkte, welche unter 145° destillirten, färben das Kali *dunkelbraun*, während die über 145° übergehenden ihm eine *violette* bis *schwarzblaue* Färbung ertheilen; zersetzt man nun das Gemenge von kaustischem Kali und den färbenden Substanzen durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheidet sich eine stets braun gefärbte, theerartige Masse ab, die den unangenehmen Geruch des Theers besitzt. Eine genauere Untersuchung derselben würde vielleicht über ihre Bildung unter der Einwirkung von Wärme und Kalihydrat und über die auffallend verschiedene Färbung in Verbindung mit Kali Aufschluss geben, nach einigen von mir angestellten Versuchen kann ich nicht annehmen, dass Carbolsäure (Phenyloxydhydrat) oder Naphthalin ihre Bildung veranlassen. Ich erhielt aus ungefähr 1 Liter desselben rohen Oels, das ich zur Darstellung der Kohlenwasserstoffe benutzt hatte, sehr wenig Carbolsäure und aus dem letzten Rückstande der Destillation einer gleichen Menge krystallisirte noch kein Naphthalin; es ist daher nicht wahrscheinlich, dass bei so geringen Quantitäten auch nur Spuren dieser beiden Körper in dem fast reinen Benzol zurückgeblieben wären. Die fast vollständig gereinigten Oele verloren auch, wie schon erwähnt, den unangenehmen Geruch des Steinkohlenöls erst nach mehrmaliger Behandlung mit Kali. Das Aetzkali kann übrigens in der Wirkung durch die concentrirteste Kalilauge oder durch Kalkhydrat nicht ersetzt werden. Wasser zeigte eine geringe Einwirkung, die Oele bräunten sich damit, namentlich in der Wärme, eben so das Wasser selbst.

Die mit Kali gereinigten Oele liessen sich nun leicht auf constanten Siedepunkt bringen. Ich erhielt Benzol, das in einem Gemisch von Kochsalz und Schnee vollständig erstarrte und von 80 bis ziemlich 81° vollständig und ohne sich zu bräunen absiedete, Toluol, das bei 110° bis $110,5^{\circ}$ ohne Rückstand überging und Cumol, dessen Siedepunkt zwischen 139 — 140° lag. Die Ausbeute an Cymol war so unbedeutend, dass ich es weiter zu behandeln unterliess, eben so gewann ich von dem flüchtigsten Oele zu wenig,

als dass ich es einer Untersuchung hätte unterwerfen können; ich kann den Angaben von Mansfield über das letztere nur das hinzufügen, dass seine Nitroprodukte denen des Benzols etc. ganz ähnlich sind, daher es jedenfalls der Reihe C_nH_{n-6} angehört und vielleicht die Formel $C_{10}H_4$ besitzt.

Von den Zersetzungsprodukten der genannten drei Kohlenwasserstoffe habe ich nur die durch rauchende Salpetersäure und durch ein Gemisch von gleichen Theilen Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure gebildeten Produkte dargestellt und untersucht, von Toluol und Cumol jedoch auch die durch Reduction der Nitroverbindungen mittelst Schwefelammonium darstellbaren Basen.

Benzol. Aus dem krystallisirten und bei 80° siedenden Benzol gewann ich auf bekannte Weise *Nitro-* und *Binitrobenzol*. Das rectificirte *Nitrobenzol* stellte sich dar als ein gelbliches Oel von dem angenehmen Geruch des aus Benzol von Benzoësäure gewonnenen Produktes. Bekanntlich wird aus Benzol des Steinkohlenöls dargestelltes Nitrobenzol unter dem Namen „*künstliches Bittermandelöl*“ in den Handel gebracht; dasselbe ist wahrscheinlich meist ein Gemenge von Nitrobenzol mit Nitrotoluol, welches letztere von jenem in Geruch und Farbe fast gar nicht verschieden ist. Einige Tropfen meines Nitrobenzols gaben nach Reduction mittelst Schwefelammonium *Anilin*, wie die violette Färbung mit Chlorkalk bewies. Das *Binitrobenzol*, nach dem Verfahren von Hofmann und Muspratt mittelst Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure dargestellt, bildete nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, sehr glänzende nadel förmige Prismen.

Toluol $C_{11}H_8$. Das Toluol war eine wasserhelle Flüssigkeit von dem Benzol ähnlichem, aber weniger angenehmem und starkem Geruch. Sein Siedepunkt war ungefähr 110° ; da es noch etwas unter 110° zu sieden begann, destillirte ich es noch ein Mal und als bis $110,3^\circ$ ungefähr $\frac{5}{6}$ übergegangen waren, prüfte ich den Siedepunkt des Destillats und fand ihn fast genau $109^{\circ*}$),

*) Nach Deville 108° , Noad 109 — 110° , Glénard u. Boudault 106° .

Das mit rauchender Salpetersäure dargestellte *Nitrotoluol* $C_{14} \begin{Bmatrix} H_7 \\ NO_4 \end{Bmatrix}$ bildete rectificirt ein gelbliches Oel von bittermandelöl- und zimmtölartigem Geruch, doch schien mir derselbe nicht so stark und angenehm, als von Nitrobenzol.

Eine grössere Menge dieses Körpers benutzte ich zur Darstellung von *Toluidin* nach dem bekannten Verfahren; es hatte sich in reichlicher Menge gebildet. Mit überschüssiger weingeistiger Oxalsäurelösung behandelt, gab es *saures oxalsaures Toluidin*, das nach Muspratt und Hofmann die Formel $C_{14}H_9N, 2HO + 2C_2O_3$ besitzt. Dasselbe krystallisirte aus heissem absoluten Alkohol in weissen sehr glänzenden Blättern, aus concentrirter wässriger Lösung in vierseitigen Prismen. Eine ätherische Lösung der Base gab mit Schwefelsäure einen glänzend weissen krystallinischen Niederschlag von *schwefelsaurem Toluidin* (nach Hofmann und Muspratt $C_{14}H_9N, HO + SO_3$), das sich äusserst leicht in Wasser löste, weniger in starkem Alkohol*).

Wässrige Kalilösung zersetzt das Nitrotoluol sehr langsam, weingeistige Lösung dagegen sehr schnell, besonders mit Hülfe von Wärme; man erhält eine fast schwarze Lösung, aus welcher sich nach Sättigung mit Salzsäure ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag abscheidet, der nach dem Auswaschen und Trocknen eine glänzende schwarzbraune amorphe Masse bildet. Dieselbe ist stickstoffhaltig. Destillirt man aus einer Lösung von Nitrotoluol in alkoholischem Kali den Weingeist ab, so geht dann ein röthliches Oel über, und zuletzt viel *Anilin*, wie Hofmann bereits gefunden hat. Das röthliche Oel besass einen eigenthümlichen gewürzhaften Geruch, erstarrte jedoch nicht krystallinisch; überhaupt erhielt ich in diesem einen Versuche keinen Körper, welchen ich für eine dem *Azobenzid* Mitscherlich's ähnliche Substanz hätte halten können.

Wurde Toluol in ein Gemenge von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure eingetragen,

*) Mansfield hat aus seinem Toluol schon Toluidin dargestellt.

und dann längere Zeit gekocht, so bildete sich das von Deville entdeckte *Binitrotoluol*.

Dasselbe krystallisirte aus kochendem Alkohol in weissen, sehr glänzenden und langen Prismen. Es zersetzte sich mit alkoholischem Kali langsamer als Nitrotoluol und gab nach Zusatz von Salzsäure zur schwarzen Lösung ebenfalls einen flockigen braunen Niederschlag. Eine alkoholische Lösung wie das Nitrotoluol mit Ammoniakgas und Schwefelwasserstoff behandelt, lieferte die von Cahours entdeckte Base *Nitrotoluidin* $(C_{14} \begin{Bmatrix} H_6 \\ 2NO_2 \end{Bmatrix})$. Dieses bildete nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser goldgelbe, sehr glänzende Blättchen und gab mit Salzsäure und Schwefelsäure farblose krystallinische Salze, die sich in Alkohol und Wasser leicht lösten; das Chlorwasserstoffsalz gab mit einer heissen wässrigen Platinlösung gemischt nach dem Erkalten ein in *gelben Nadeln* krystallisiertes Salz.

Cumol $C_{10}H_{12}$. Das von mir mit Cumol bezeichnete Produkt siedete von 139—140° mit einem höchst geringen Rückstande ab*) und ohne sich zu bräunen; es war vollkommen farblos und besass einen dem Benzol ähnlichen, aber nicht so angenehmen Geruch. Das *Nitrocumol* $C_{10} \begin{Bmatrix} H_{11} \\ NO_2 \end{Bmatrix}$ ist gereinigt ein gelbliches Oel von schwächerem und weniger starkem und angenehmen Geruch als Nitrobenzol. Durch Behandlung desselben mit Schwefelammonium erhält man die von Nicholson**) entdeckte Base *Cumidin* $C_{10}H_{11}N$, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, einen starken unangenehmen aromatischen Geruch besitzt und Salze giebt, welche in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich sind, und sich an der Luft schnell bräunen. Ich konnte das oxalsaure Salz nur schwierig in farblosen Krystallblättchen erhalten.

Binitrocumol bildet sich selbst nach langem Kochen mit rauchender Salpetersäure und englischer Schwefelsäure,

*) Siedep. nach Gerhardt u. Cahours 144°, nach Abel 145°

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXV, 58.

eben so mit rauchender Salpetersäure allein nur in kleiner Menge; erst nach mehrmaliger Erneuerung der Salpetersäure konnte ich das Cumol vollständig in Binitrocumol umwandeln. Dieses krystallisirt aus dem Alkohol in weissen krystallinischen Blättern; es löst sich in wässrigem Kali nicht auf, aber in weingeistigem, und wird wie das Binitrotoluol durch dieses zersetzt. Salzsäure fällt aus der dunkelbraunen Lösung braune Flocken. Durch Reduction desselben mittelst Schwefelammonium wird sich jedenfalls *Nitrocumidin* bilden; mein Material reichte jedoch zur Darstellung in genügender Menge nicht aus.

Meine Versuche habe ich zwar nur bis hierher fortsetzen können, ich glaube aber, dass die erhaltenen Resultate ausreichen, die Angabe von Mansfield zu begründen, dass das leichte Steinkohlenöl fast nur aus Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{n-6} besteht. Ich hatte auch die Gegenwart des Gliedes $C_{16}H_{10}$, *Xylol*, vermuthet; indess konnte ich aus den Destillaten zwischen 120—135° kein Produkt von nur einigermaßen constantem Siedepunkt gewinnen. Von den untersuchten Kohlenwasserstoffen schien das *Toluol* in grösster Menge vorhanden zu sein; die Ausbeute an reinem Benzol betrug etwa $\frac{1}{4}$ der an Toluol und die an Cumol ungefähr $\frac{1}{2}$ von diesem. Vom Rohmaterial hatte ich gegen 4 Liter angewendet.

XIII.

Ueber die Anwesenheit des Methylamins in den das Aceton begleitenden Produkten.

Von

Greville Williams.

(Chem. Gaz. 265.)

Hofmann's Entdeckung des Trimethylamins in der Häringslake, Anderson's Untersuchungen über das Knochenöl und Codein, so wie Rochleder's Versuche