

## Studien über Torfteer.

Von E. BÖRNSTEIN.

## I. Die Phenole des Torfkoksteers.

Von E. BÖRNSTEIN und F. BERNSTEIN.

(Eingeg. 23./12. 1913.)

Während über die Teere aus Holz, Braun- und Steinkohlen eine große Zahl ausführlicher Untersuchungen existiert, sind die Angaben der Literatur über die Produkte der Zerlegung von Torf durch Hitze, die im Torfteer sich ansammeln nur äußerst spärlich. Das ist freilich leicht verständlich im Hinblick darauf, daß der Torf zwar einer der ältesten Brennstoffe ist, deren der Mensch sich bedient, die Zerlegung desselben und „Veredelung“ durch trockene Destillation aber erst spät von der Industrie ins Auge gefaßt wurde. Denn wenn man auch weiß, daß Runge zu Anfang der 40er Jahre des vorigen Jahrhunderts einige Paraffinkerzen aus Torfteer hergestellt hat, und daß zwei Irländer, Reece und Kane, sich 1849 ein Verfahren zur Reinigung dieses Paraffins patentieren ließen, so verging doch nach dem baldigen Aufhören dieser Betriebe fast ein halbes Jahrhundert, bis sich Nachfolger auf dem gleichen Gebiete fanden. Datiert doch das erste Patent, auf dem das Zieglerische Verfahren der Torfverkokung beruht, erst aus dem Jahre 1897. Doch gewährt es bei der Mittelstellung, die der Torf zwischen Holz einerseits und fossilen Kohlen andererseits einnimmt, großes Interesse, tiefer in die Zusammensetzung des aus ihm entstehenden Teeres einzudringen, von dem über die Kreise der nächsten Interessenten hinaus kaum mehr bekannt geworden ist, als daß er sich aus phenolischen, basischen und indifferenten Bestandteilen zusammensetzt, und daß die letzteren zum Teil aus Paraffin bestehen. Um diese Verhältnisse etwas eingehender zu beleuchten und zugleich die Einwirkung der Hitze auf das Rohmaterial unter verschiedenen Bedingungen kennen zu lernen, wurde die Untersuchung zweier verschiedener Teere in Aussicht genommen, und zwar eines Torfkoksteeres nach dem Verfahren von Höring und Wielandt (D. R. P. 176231 v. 31./1. 1905) und eines Torfvergasungsteeres, wie er bei dem Verfahren von A. Frank und N. Caro (Angew. Chem. 21, 1597 [1908]) abfällt. Von beiden erhielten wir Proben durch die freundliche Vermittlung des Herrn Dr. N. Caro, einerseits aus der Fabrik Elisabethfehn der Torfkokgesellschaft m. b. H. in Oldenburg (Direktor Dr. Wielandt), andererseits von der Hannoverschen Kolonisations- und Moorverwertungsgesellschaft in Schwegermoor bei Osnabrück. Die ersten bei dieser Untersuchung erhaltenen Ergebnisse sind im folgenden dargestellt<sup>1)</sup>.

Das aus der Fabrik Elisabethfehn stammende Material bildete eine dunkelbraune Masse von butterartiger Konsistenz und unangenehmem Geruch und enthielt reichlich beigemischtes Wasser. Durch Schmelzen des Teeres in offener Schale ließ derselbe sich von dem größten Teil des Wassers trennen, so daß es nach dem Erkalten abgegossen werden konnte.

Der so entwässerte Teer zeigte bei 15° ein spez. Gewicht von 0,997 und einen Erstarrungspunkt nach dem Schmelzen einer Probe im Porzellantiegel von 25°.

Nach dem Abdestillieren von 100 ccm des entwässerten Teeres bis 300° und Schütteln von 10 ccm des Destillates mit dem gleichen Volumen 10%iger Natronlauge ergab sich aus der Volumabnahme ein Kreosotgehalt von 18% des gesamten Rohteeres.

Aus 5 g Teer werden nach der Äther-Alkoholmethode 1,2040 g = 24,1% Paraffin erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 65° lag.

Kleine Mengen Schwefel und Stickstoff wurden qualitativ nachgewiesen.

5 g Teer wurden zu einer Siedeanalyse<sup>2)</sup> abge-

wogen. Dabei konnten zunächst 1780 g (35,6%) Wasser abgeschöpft werden, dann wurden bei der Destillation noch 650 g (12,9%) gewonnen. Im ganzen werden so erhalten:

Wasser insgesamt . . . . .	2425 g	48,5%
von 150–170° . . . . .	90 g	1,8%
„ 170–230° . . . . .	235 g	4,7%
„ 230–270° . . . . .	535 g	10,7%
„ 270–330° . . . . .	1235 g	24,7%
Rückstand (Koks) . . . . .	470 g	9,4%
Verlust und Gase . . . . .	10 g	0,2%
	5000 g	100%

Die hellgelb übergehenden Destillate wurden an der Luft ganz dunkel. Die bis 270° übergehenden Destillate blieben flüssig, die letzte Fraktion von 270–330° schied reichlich festes Paraffin ab.

Im Laboratorium wurden die Destillationen im Glas Kolben mit Portionen von je 400 g ausgeführt, zum Teil unter Luftverdünnung, um das Stoßen zu mildern, das durch die schwer entfernbaren Wasserreste verursacht wurde. Dabei entwickelte sich in dem ersten Stadium der Destillation gasförmiger Schwefelwasserstoff.

Die Destillate wurden zur Isolierung der Phenole mit 30%iger Natronlauge ausgeschüttelt, die alkalische Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther, Ausfällen mit Säure und erneutes Aufnehmen in Alkali und Ausäthern von basischen und indifferenten Beimengungen befreit, dann wieder ausgefällt, in Äther aufgenommen, gewaschen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgetrieben. Aus den in Lauge unlöslichen Ölen wurden durch verd. Schwefelsäure die basischen Bestandteile ausgezogen und durch diese ganze Behandlung aus 5 kg Teer isoliert:

900 g Phenole	18%
50 g Basen	1%
1700 g indifferente Öle, enthaltend auch den größten Teil des Paraffins,	
2350 g Rückstand (Paraffin) (Pech).	

Zur weiteren Zerlegung wurden die Phenole aus einem Würtzschschen Kolben mit hohem Kugelhohr destilliert. So ergaben 500 g Phenole nach fünfmaliger Fraktionierung:

von 180–185°	48 g	von 245–250°	6 g
185–190°	50 g	250–255°	6 g
190–195°	46 g	255–260°	4 g
195–200°	52 g	260–265°	4 g
200–205°	54 g	265–270°	2 g
205–210°	36 g	270–275°	2 g
210–215°	44 g	275–280°	2 g
215–220°	30 g	280–285°	6 g
220–225°	20 g	285–290°	4 g
225–230°	18 g	290–295°	4 g
230–235°	12 g	295–300°	4 g
235–240°	10 g	Rückstand und Verluste	28 g
240–245°	8 g		500 g

Anschaulicher zeigt die folgende Kurve (S. 72) die Mengenverhältnisse der Destillate.

Da die Analysen der einzelnen Fraktionen zeigten, daß hier noch nicht die den betreffenden Siedepunkten entsprechenden einfachen Phenole in reinem Zustande, vielmehr Substanzen vorlagen, deren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt kleiner ist, lag der Schluß nahe, daß sauerstoffreichere Körper, d. h. mehrwertige Phenole oder deren Derivate den einwertigen Phenolen beigemischt seien. Da nun der saure Methylester des Brenzcatechins, das Guajacol,

<sup>1)</sup> Vgl. Ferdinand Bernstein, Die Phenole des Torfteeres. Dissertation der Technischen Hochschule zu Berlin 1913.

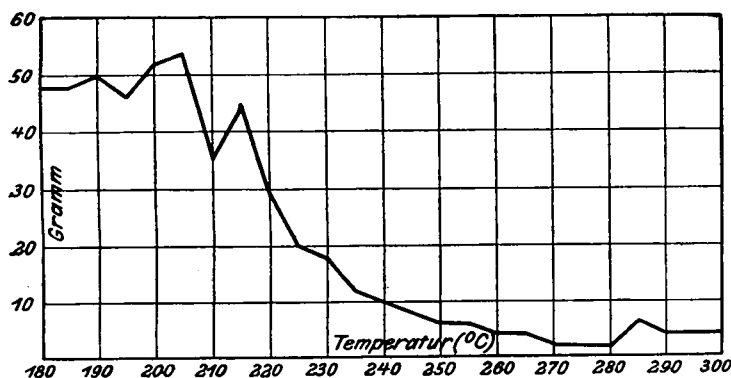
<sup>2)</sup> Von der A.-G. f. Chem. Industrie in Bochum freundlichst für uns ausgeführt.

welches im Holzteer vorkommt, in seinem Siedepunkt ( $205^{\circ}$ ) dem der Kresole ( $190,8^{\circ}$ ,  $202,8^{\circ}$ ,  $201,8^{\circ}$ ) nahekommt, wurde eine Probe der Fraktion 195–200° im Zeiselschen Apparat durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf abspaltbare Methylgruppen geprüft. Der Befund von 2,3%  $\text{CH}_3$ -Gehalt deutete auf ein Gemisch von Kresolen mit 19% beigemengten Guajacols. Daraufhin wurden alle Fraktionen zunächst der Abspaltung solcher Methylgruppen unterworfen, was nach der ursprünglich von Lassar-Cohn<sup>3)</sup> vorgeschlagenen, dann auch von C. und H. Liebermann<sup>4)</sup> in einem ähnlichen Falle benutzten Methode durch einstündiges Kochen mit Bromwasserstoffsäure (1,49) in großem Überschusse im offenen Gefäß unter Rückfluß leicht gelang. Das so erhaltene Gemenge von ein- und zweiwertigen Phenolen ließ sich jetzt glatt durch Wasserdampfdestillation zerlegen, wobei die ersteren leicht übergingen, die letzteren fast ganz zurückblieben. Durch Äther wurden dann beide aus dem Destillat resp. dem Kolbenrückstand aufgenommen und durch fraktionierte Destillation getrennt und gereinigt.

Auf diese Weise wurden isoliert:

von einwertigen Phenolen:

Phenol aus der Fraktion 183–185°, die mit Eisenchlorid in wässriger Lösung violette Färbung gab. Durch Behandlung mit 5%iger Ammoniaklösung wurde mit übergegangenem o-Kresol entfernt, die ammoniakalische Lösung ausgefällt, das Phenol abgehoben, getrocknet und destilliert; der bei  $183^{\circ}$  übergehende Anteil erstarrte beim Abkühlen zu farblosen Nadeln vom F.  $40^{\circ}$  des reinen Phenols. Zur Bestätigung wurde das Phenolbenzoat (F.  $66^{\circ}$ ) und das 2,4,6-Tribromphenol (F.  $92^{\circ}$ ) dargestellt<sup>5)</sup>.



o-Kresol. Die Fraktion 188–190° wurde wie oben der Behandlung mit verd. Ammoniak unterworfen, wobei o-Kresol ungelöst blieb und die blaue Eisenchloridreaktion zeigte. Es gab weiter das 3,5-Dibrom-o-kresol (F.  $56^{\circ}$ ) und die flüssige Benzoylverbindung (F.  $307$ – $308^{\circ}$ ). Aus der letzteren durch Verseifen wieder abgeschieden, erstarrte das nun ganz reine o-Kresol in der Kältemischung und destillierte bei  $188$ – $190^{\circ}$ .

p-Kresol. Die Fraktion 198–200° gab die blaue Eisenchloridreaktion; sie wurde benzoiliert und das Benzoat destilliert; der bei  $215$ – $216^{\circ}$  destillierende Anteil erstarrte beim Abkühlen und schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei  $71^{\circ}$ . Das durch Verseifung daraus abgeschiedene reine p-Kresol sott bei  $200^{\circ}$  und erstarrte in der Kältemischung zu farblosen Säulen.

m-Kresol. Die bei  $200$ – $203^{\circ}$  aufgefangene Fraktion (violettblaue, sehr vergängliche Eisenchloridfärbung) gab ein Benzoat, das bei  $313$ – $314^{\circ}$  destillierte, danach kristallinisch wurde und aus Methylalkohol in farblosen Tafeln vom F.  $54^{\circ}$  anschoß. Das flüssige reine m-Kresol daraus zeigte den Kp.  $202^{\circ}$  und gab ein Tribromderivat vom F.  $82^{\circ}$ .

1.3.2- Xylenol. Die Benzoylierung der Fraktion  $210$ – $215^{\circ}$  führte zu einem flüssigbleibenden Benzoat (Kp.

$315$ – $320^{\circ}$ ), aus dem ein ebenfalls nicht erstarrendes Xylenol (Kp.  $211^{\circ}$ ) gewonnen wurde (blaue Eisenchloridfärbung). Eine völlige Reinigung, so daß die Körper krystallisieren konnten, wurde durch die kleine Ausbeute an diesen hohen Phenolen verhindert. Daß die angenommenen Körper aber wirklich vorliegen, ergibt sich außer aus den Siedepunkten auch noch daraus, daß ein Tribromxylenol dargestellt werden konnte, das in langen Nadeln aus Methylalkohol anschoß und den F.  $175^{\circ}$  des 1.2.3-Tribrom-m-xylenols zeigte.

1.2.4- Xylenol. Das Benzoat der Fraktion 215 bis  $220^{\circ}$  destillierte bei  $320$ – $325^{\circ}$ , das daraus wieder abgeschiedene Xylenol dann bei  $220$ – $225^{\circ}$  (keine Eisenchloridreaktion). Das Tribromid daraus krystallisierte aus Methylalkohol in langen weißen Nadeln vom F.  $169^{\circ}$  des 1.2.4-Tribromxylenols. Mit dem gleichen Derivat aus käuflichem 1.2.4-Xylenol gemischt erlitt es keine Schmelzpunktsdepression.

Von mehrwertigen Phenolen:

Brenzcatechin resp. Guajacol. Der mit Wasserdampf nicht übergegangene Teil der entmethylierten Fraktion 195–205° destillierte bei  $240$ – $245^{\circ}$  und erstarrte im Kühlrohr; aus Benzol und Ligroin krystallisierte die Substanz in farblosen Blättchen vom F.  $104^{\circ}$ , gab die analytischen Zahlen für die Formel  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ , die grüne, auf Sodazusatz violett werdende Eisenchloridreaktion, reduzierte ammoniakalische Silberlösung, erwies sich mithin als Brenzcatechin, das aus ursprünglich vorhandenem Guajacol herühren mußte.

Homobrenzcatechin resp. Kreosol. Aus der Fraktion 215–230° wurde wie oben durch Abspaltung der Methylgruppe und Behandlung mit Wasserdampf ein bei  $250$ – $255^{\circ}$  siedendes Öl gewonnen, das in seinem qualitativen Verhalten gegen Eisenchlorid und ammoniakalische Silberlösung dem Homobrenzcatechin entsprach, aber nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Behandlung desselben mit Brom führte zu einer aus Eisessig in farblosen Nadeln vom F.  $160$ – $162^{\circ}$  krystallisierenden Substanz, die durch diese Eigenschaften wie durch die Analyse sich als Tribromhomobrenzcatechin erwies, wodurch auch das Vorhandensein von Kreosol im Teer festgestellt ist.

Pyrogallol. Die Abspaltung der Methylgruppe aus den zwischen  $250$  und  $270^{\circ}$  destillierenden Ölen lieferte eine kleine Fraktion vom Kp.  $290$ – $300^{\circ}$ , welche alle qualitativen Reaktionen von Pyrogallol lieferte: mit Eisenchlorid eine schwache blaue Färbung, die bald verschwand, aber durch Zusatz eines Tropfens Natronlauge dauernd wieder zurückgerufen wurde; braune Färbung durch Einleiten von salpetriger Säure in die wässrige Lösung; Dunkelfärbung der alkalischen Lösung an der Luft; und schließlich die neuerdings von Omar Schewket<sup>6)</sup> angegebene durch Jodjodkaliumlösung und wenig Natronlauge hervorgerufene schöne, aber unbeständige blauviolette Färbung. Durch Acetylieren konnte der Rest der Substanz in ein krystallinisches Produkt übergeführt werden, das nach dem Trocknen auf Ton den F.  $160^{\circ}$  (gegen  $165^{\circ}$  für Pyrogalloltriacetat) zeigte, so daß das Vorhandensein von Pyrogallol in der entmethylierten Fraktion wenn auch nicht unzweifelhaft erwiesen, so doch äußerst wahrscheinlich gemacht ist. Dem entspräche ein saurer Methylester im ursprünglichen Teeröl.

Nach Fertigstellung der geschilderten Versuche erfuhren wir, daß über den Gegenstand bereits eine Dissertation der Technischen Hochschule Hannover von M. Löbel aus dem Jahre 1911 vorliegt. Diese Arbeit beschäftigt sich aber wesentlich nur mit der Feststellung der einzelnen Körperklassen und deren Mengenverhältnissen im Torfteer der gleichen Herkunft, ohne daß die einzelnen Individuen rein dargestellt wurden.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule  
zu Berlin.

[A. 271.]

<sup>3)</sup> „Arbeitsmethoden“, 3. Aufl., S. 1166.

<sup>4)</sup> Ber. 42, 1922.

<sup>5)</sup> Die Analysen der sämtlichen hier ausgeführten Verbindungen sind in der oben zitierten Dissertation von F. Bernstein zu finden.

<sup>6)</sup> Chem. Zentralbl. 1913, II, 958.