

Für diese letzteren Verwendungsmöglichkeiten des Wollfettes liegen zwei Gruppen von Patenten vor:

Gruppe 1 befaßt sich mit der Herstellung einer wachsartigen Masse aus Wollfett in der Form einer Kalkseife, die für Bohnerzwecke, Schuh- und Lederputzmittel, Anstrichmassen und dgl. verwendbar ist, vor dem Kriege unter dem Namen „Aumunder Bohneröl“ — namentlich in Bremen — im Handel war und in gutem Rufe stand. Das Herstellungsverfahren ist sehr einfach und beansprucht nur wenig Raum, einfache, nicht kostspielige Apparatur und demzufolge nur geringe Anlage- und Betriebskosten. Das Verfahren besteht im wesentlichen im Verkochen des Wollfettes mit gelöschtem Kalk über direkter Feuerung im offenen, eisernen Kessel. Ein anderes Patent schützt ein Verfahren zur trockenen Verseifung des Wollfettes mit fixen Alkalien bei etwa 70°. Dieses Produkt liefert einwandfreie Toiletteseifen durch dessen Vermischung (zu 30%) mit den üblichen Seifen¹⁾. Eine Zusatzpatentanmeldung handelt von einer handlichen Bleichung jenes Wollfettaponifikates²⁾. — Auch diese Produkte sind für Bohnerzwecke usw. brauchbar. Ein weiteres Zusatzpatent schützt die Trennung der Fettsäuren des Saponifikates von dessen Unverseifbarem.

Gruppe 2 umfaßt eine Reihe von Patenten zur Verarbeitung des Wollfettes zu einem regelrechten Kunstwachs, das in seiner technischen Verwendbarkeit etwa zwischen dem Bienenwachs und dem Carnaubawachs stehen dürfte. Das Verfahren ist — kurz angedeutet — folgendes:

Zunächst wird — im Vorbereitungsverfahren — das rohe Wollfett in einfacher Weise in zwei Teile zerlegt. Der weichere, fast flüssige Teil, der 20—25% des Rohstoffes (Fraktion I) ausmacht, verhält sich wie ein regelrechtes Fett und kann sehr wohl — wie Versuche zeigten — in der Seifenfabrikation ohne weiteres Verwendung finden, zum Verschneiden der Seifenfette durch Zusätze von 25—30% dieser Wollfettfraktion zu den zu verseifenden Fetten und Ölen. Man erhält dann eine Seife, die für den Toilettentisch, wie für die Waschküche, ja sogar als Rasierseife gut verwendbar ist, und die danach über 25% Wollfett enthält, was sonst höchstens in Zusätzen von 4—5% geschehen konnte (sogenannte Lanolinseife).

Der zweite talgfeste Teil, 75—80% des Rohstoffes (Fraktion II), ist nunmehr naturgemäß viel reicher an Wachsstoffen als das Rohmaterial, aus dem es jetzt auch leichter fällt, den wertvollen Wachskörper zu isolieren. Dieser Teil des Wollfettes wird mit spirituöser Kalilauge heiß behandelt, wobei nach dem Erkalten des Sudes ein Brei entsteht, der die Wachsstoffe in festem, die Fettsubstanzen dagegen in flüssigem (gelöstem) Zustande enthält. Durch Filtration im geeigneten Extraktionsapparat bei gewöhnlicher Temperatur lassen sich die beiden Bestandteile des Wachsbreies gut trennen. Im Apparat verbleibt dann der helle Wachsbrei, während die gelösten Fettstoffe in den dunklen Abflußlaugen enthalten sind. Nach dem Befreien der beiden getrennten Teile vom Spiritus durch Wiedergewinnung desselben vermittels Destillation³⁾ und Behandeln der beiden Rückstände mit Mineralsäuren, erhält man aus dem festen Wachsbrei den Wachskörper und aus den flüssigen Abflußlaugen den Fettkörper, und zwar letzteren in Form von Fettsäuren. Der Wachskörper beträgt

35—40% von der so behandelten Fraktion II des Wollfettes, während die Fettsäuren den verlustfreien Rest ergeben. Diese Abfallfettsäuren, die als Abfall bei der Lanolin- resp. bei der Eucerinfabrikation in recht großen Mengen fabrikmäßig entstehen, werden vom Fettmarkt in beliebig großen Quantitäten gern aufgenommen, und zwar häufig zu höheren Preisen als das rohe Wollfett selbst, da sie ein brauchbares Material für gewisse Rohseifen abgeben. Auch können diese rohen Wollfett-Fettsäuren durch Destillation zu besserem und wertvollere Seifenmaterial verarbeitet werden. (2 Patente; auch in Amerika.)

Was nun den Bedarf des Wachsmarktes an Wachsorten betrifft, so dürfte seine bedeutende Aufnahmefähigkeit für diese Warengattung aus folgender Statistik (für nur eine einzige Wachsort) sich ergeben:

Carnaubawachsausfuhr aus Brasilien in Kilogr.

1908	1909	1910	1911
2 600 000	3 040 000	2 700 000	3 200 000

Carnaubawachseinfuhr nach Deutschland in Kilogr.

1908	1909	1910	1911
1 300 000	1 730 000	1 600 000	1 800 000

Die Preise pro 100 kg bewegten sich zwischen:

1909	1910	1911
M 360.—	M 490.—	M 350.—
M 520.—	M 380.—	M 530.—

Da das sehr harte und spröde Carnaubawachs in nur relativ kleinen Zusätzen zu anderen (weicheren) Wachsorten für technische Zwecke gebraucht werden kann, so läßt sich daraus ersehen, welche gewaltigen Mengen an verschiedensten Wachsorten in Deutschland allein (um vom Export abzusehen) verbraucht werden können. Erwägt man ferner, daß die meisten, ja fast alle (weicheren) Wachsorten und Paraffine gleichfalls vom Auslande erst bezogen werden müssen, so erscheint die hohe Bedeutung einer Wachsfabrikation aus Wollfett in Deutschland selbst in keiner Weise übertrieben.

Hamburg, im Mai 1926.

[A. 169.]

Cyclopentanon in den Destillationsprodukten der Braunkohle.

Von D. VORLÄNDER und WERNER GÖRNANDT,
Chemisches Institut der Universität Halle.

(Eingeg. 13. Juli 1926.)

Da das Cyclopentanon (Sdpt. 130°) bei der Destillation des Holzes sowie der adipinsäuren¹⁾ oder bernsteinsäuren²⁾ Salze entsteht, so war vor auszusehen, daß es auch in den Destillationsprodukten der Braunkohle enthalten sein mußte. Doch hatten frühere Versuche zum Nachweis des Ringketons im Benzin aus Braunkohlenteer mit Hilfe von Benzaldehyd³⁾ keinen Erfolg. In jüngster Zeit ist in den mitteldeutschen Braunkohlenschwelereien allgemein das Verfahren eingeführt worden, die rohen Schwelgase einer Wäsche mit hochsiedendem Öl zu unterwerfen und dann die gelösten flüchtigen Bestandteile durch Erhitzen der öligen Lösung abzuscheiden. Man gewinnt so ein „Rohgasbenzin“, das durch weiteres Waschen mit Säure und Alkalilauge und durch Fraktionieren in einen vortrefflichen „Betriebsstoff“ für Motore verwandelt werden kann. Jenes Rohgasbenzin erschien uns das geeignete Material zu sein, um darin das Cyclopentanon aufzusuchen.

¹⁾ J. Wislicenus und Hentzschel, A. 275, 312.

²⁾ Vorländer und Metzner, B. 31, 1885 [1898]. — Mentzel, B. 36, 1499 [1903].

³⁾ Vorländer, B. 29, 1840 [1896].

¹⁾ Siehe Ch.-Ztg. 50, 246 [1926].

²⁾ Siehe daselbst.

³⁾ Auch das Kali kann lohnend wiedergewonnen werden.

Inzwischen hatten wir die Nachteile des Benzaldehyds⁴⁾ und ein besseres Hilfsmittel in der Kondensation des Ringketons mit Anisaldehyd kennengelernt⁵⁾. Ebenso wie bei Anwendung von Benzaldehyd ist bei Anisaldehyd (oder Zimtaldehyd u. a.) die Gegenwart von Alkohol neben wässriger Alkalilauge (oder auch Natriumalkohollösung) unerlässlich, um die Diarylidenringketone abzuscheiden, doch die Neigung zur Bildung von störenden aldolartigen Zwischenprodukten ist beim Anisaldehyd viel geringer als beim Benzaldehyd. Die nicht methylierten Ringketone reagieren am leichtesten mit Anisaldehyd. Das Dianisalcyclopentanon schmilzt am höchsten (Schmelzp. 216° und 195°) und ist durch sein Gesamtverhalten, besonders aber beim Schmelzen unter Tausenden von organischen Verbindungen infolge seiner kristallin-flüssigen Eigenheiten auch mikroskopisch ungemein leicht herauszufinden⁶⁾. Das Dianisalcyclohexanon schmilzt viel niedriger als die Pentanonverbindung, ist gleichfalls kristallin-flüssig (Schmelzp. 173° und 162°), aber so sehr verschieden von dem Fünfring, daß eine Verwechslung beider ausgeschlossen erscheint. Die methylierten Ringketone reagieren, soweit sie überhaupt zur Bildung von Diarylidenverbindungen fähig sind, etwas träger mit Anisaldehyd als die Stammsubstanzen (namentlich mit dem zweiten Mol. Aldehyd) und sind in ihren kristallin-flüssigen Eigenschaften abgeschwächt⁷⁾.

Gestützt auf diese Erfahrungen gelang es leicht, im Rohgasbenzin das Cyclopentanon nachzuweisen und zu unserer Überraschung in solchen Mengen, daß das Ringketon geradezu als ein charakteristischer Bestandteil des Neutralöls gelten darf, und daß eine fabrikmäßige Abscheidung erwünscht wäre.

410 g Rohgasbenzin ergaben z. B. 108 g einer bei 110–140° siedenden Fraktion. Man vermischt 40 g dieses Öls mit mindestens 20 ccm Weingeist und mit 5 ccm Anisaldehyd und 0,5–2,0 ccm wässriger Natronlauge (spez. Gew. 1,10); das nach 2–3 stündigem Stehen im verschlossenen Gefäß auskristallisierte Dianisalcyclopentanon wird abgesaugt, mit Alkohol-Wasser gewaschen, gewogen und getrocknet; erhalten 0,490 g entsprechend 0,144 g Cyclopentanon; im Rohgasbenzin demnach etwa 0,1%. Schmelzpunkt der Dianisalverbindung nach dem Umkristallisieren aus Eisessig: 215° und 195°. Gef. C 78,6, H 6,4; Ber. für $C_{21}H_{20}O_3$ C 78,8, H 6,2.

Da aus den alkoholischen Mutterlaugen bei tagelangem Stehen sowie bei Verdünnung mit Weingeist und bei Zusatz von Alkalilauge noch etwas Dianisalcyclopentanon auskristallisiert, so dürfte die Menge des im angewandten Benzin enthaltenen Ringketons größer als 0,1% sein.

Das Ringketon ist in Wasser keineswegs so schwerlöslich, wie im Schrifttum vermerkt steht; man kann daher das Rohgasbenzin auch mit Wasser ausschütteln, waschen und dann das Ringketon aus dem Waschwasser durch Destillation und durch Aussalzen abscheiden: 500 g Rohgasbenzin ergaben aus 1,5 l Wasser 0,57 g Dianisalcyclopentanon und 2,20 g Dianisalacetone (Schmelzp. 129°); das letztere ist weniger gelb gefärbt als ersteres, nicht kristallin-flüssig und läßt sich durch

Auskochen mit etwas 80–90% igem Weingeist in Lösung bringen und von der in Weingeist schwerlöslichen Cycloverbindungen trennen.

Besonders das jetzt noch als wertlos ablaufende Schwelwasser der Rohgasölwäsche ist unter anderem reich an Aceton und Cyclopentanon. 1 ccm dieses Schwelwassers erstarrt mit Anisaldehyd-Alkohollauge alsbald zu einem dicken Brei von Dianisalacetone und Dianisalcyclopentanone. Das Schwelwasser der Teerdestillation enthielt dagegen geringere Mengen von Ketonen.

Aus den höher siedenden Fraktionen des Rohgasbenzins (Sdpt. 140–180°) kann man mitunter noch etwas Cyclopentanone ausfällen, aber Cyclohexanon (Sdpt. 155°) ist bisher nicht aufgefunden worden, weder im Rohgasbenzin noch in anderen Teerölen. Nicht einmal Mischungen von Pentanon und Hexanon treten auf. Ölige oder harzige Fällungen mit Anisaldehyd deuten auf Ketone anderer Art. Die Menge des etwa vorhandenen Cyclohexanons muß sehr klein sein; man wird es in den Steinkohlenteerölen suchen müssen.

Aus einem Braunkohlenkrackbenzin erhielt Herr Hasselbach durch Ausschütteln mit konzentrierter Schwefelsäure bei etwa –20° ein Ölgemisch, das neben Cyclopentanone noch ein anderes Ringketon, vielleicht das β -methylierte Cyclopentanone zu enthalten schien. Die Dianisalverbindung schmolz bei 198° und war monotrop krist. flüssig (2 krist. feste Phasen). Der auffallende pfefferminzartige Geruch einiger Öle rührt her von den Ringketonen.

Durch Reinigen des Rohbenzins in der üblichen Weise mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und durch Waschen mit Alkalilauge geht das Cyclopentanone zum großen Teil verloren: 400 g „Betriebsstoff“ ergaben nur 0,147 g Dianisalcyclopentanone, d. i. 0,01% Cyclopentanone. Auch ein gereinigtes Benzin aus Braunkohlenteer enthielt kaum viel mehr als 0,01%.

In einem aus bayrischer Pechkohle hergestellten und unter Druck mit Wasserstoff gekrackten Öle konnten wir Ringketone nicht finden.

Den Herren Direktor Dr. Bube in Halle, Betriebsdirektor Dipl.-Ing. Mehner in Nietleben und Dr. K. Schoenemann in Mannheim sprechen wir für Übersendung von Braunkohlendestillationsprodukten unseren allerbesten Dank aus. [A. 197.]

Isocellobiose und Cellotriose.

Von H. OST, Hannover.

(Eingeg. 21. Juli 1926.)

Die Isocellobiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist von Prosiegel, Knoth und mir¹⁾ als acetolytisches Abbauprodukt der Cellulose, neben vorwiegend entstehender Cellobiose bisher nur in kleinen Mengen erhalten. Da sie noch näherer Untersuchung bedarf, ist eine Verbesserung der Darstellung dringend erwünscht. Nach dem Vorschlage von Hess soll sie künftig Isocellobiose, statt bisher Cellobiose, heißen.

Wenn man nach den Vorschriften von Prosiegel und Knoth die Cellulose der Acetolyse unterwirft bis zum Erscheinen der ersten Kristalle des in Eisessig schwerlöslichen Cellobiose-Octoacetats, und darauf das mit Wasser ausgefällte Acetatsgemisch trocken mit Äther aus-

⁴⁾ Kauffmann, B. 41, 3726 [1908].

⁵⁾ Vorländer, B. 54, 2261 [1921].

⁶⁾ Anleitung in: Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1924.

⁷⁾ Wallach, C. 1908, I, 639; A. 346, 252; 347, 333. — Vorländer, B. 54, 2261 [1921] u. 58, 133 [1925].

¹⁾ Z. ang. Ch. 33, 106 [1920]. — Prosiegel, Dissert. Hannover 1920. — Knoth, Dissert. Hannover 1921; Cellulosechemie 1922, S. 25.