

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

Gruppe 1 befaßt sich mit der Herstellung einer wachsartigen Masse aus Wolfett in der Form einer Kalkseife, die für Boliner Zwecke, 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 Wolfettes mit gelöschem Kalk über direkter Feuerung im offenen, eisernen Kessel. Ein anderes Patent schützt ein Verfahren zur trockenen Verseifung des Wolfettes mit fixen Alkalien bei etwa 70 %. Dieses Produkt liefert einwandfreie Toiletteseifen durch dessen Vermischung (zu 30 %) mit den üblichen Seifen<sup>1)</sup>. Eine Zusatzpatentanmeldung handelt von einer handlichen Bleichung jenes Wolfettsaponifikates<sup>2)</sup>. — 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 Wolfettes 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 Wolfett 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 Wolfettfraktion 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 % Wolfett 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 Wolfettes 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 Destillation<sup>3)</sup> 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 Wolfettes, 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 Wolfett selbst, da sie ein brauchbares Material für gewisse Rohseifen abgeben. Auch können diese rohen Wolfettfettsäuren durch Destillation zu besserem und wertvollerem Seifenmaterial verarbeitet werden. (2 Patente; auch in Amerika.)

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

Carnaubawachs ausfuhr 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.—

Da das sehr harte und spröde Carnaubawachs in nur relativ kleinen Zusätzen zu anderen (weicheren) Wachsarten für technische Zwecke gebraucht werden kann, so läßt sich daraus ersehen, welch gewaltige Mengen an verschiedenen Wachsarten in Deutschland allein (um vom Export abzusehen) verbraucht werden können. Erwähnt man ferner, daß die meisten, ja fast alle (weichen) Wachsarten und Paraffine gleichfalls vom Auslande erst bezogen werden müssen, so erscheint die hohe Bedeutung einer Wachsfabrikation aus Wolfett 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 adipinsäuren<sup>1)</sup> oder bernsteinsäuren<sup>2)</sup> Salze entsteht, so war vorauszusehen, daß es auch in den Destillationsprodukten der Braunkohle enthalten sein mußte. Doch hatten frühere Versuche zum Nachweis des Ringketons im Benzin aus Braunkohlen-tee mit Hilfe von Benzaldehyd<sup>3)</sup> keinen Erfolg. In jüngster Zeit ist in den mitteldeutschen Braunkohlen-schwelereien 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 Kalilauge und durch Fraktionieren in einen vortrefflichen „Betriebsstoff“ für Motoren verwandelt werden kann. Jenes Rohgasbenzin erschien uns das geeignete Material zu sein, um darin das Cyclopentanon aufzusuchen.

<sup>1)</sup> J. Wislicenus und Hentzschel, A. 275, 312.

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

<sup>3)</sup> Vorländer, B. 29, 1840 [1896].

<sup>1)</sup> Siehe Ch.-Ztg. 50, 246 [1926].

<sup>2)</sup> Siehe daselbst.

<sup>3)</sup> Auch das Kali kann lohnend wiedergewonnen werden.

Inzwischen hatten wir die Nachteile des Benzaldehyds<sup>4)</sup> und ein besseres Hilfsmittel in der Kondensation des Ringketons mit Anisaldehyd kennengelernt<sup>5)</sup>. 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 Diarylidienringketone 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 (Schmelzpt. 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 herauszufinden<sup>6)</sup>. Das Dianisalcyclohexanon schmilzt viel niedriger als die Pentanonverbindung, ist gleichfalls kristallin-flüssig (Schmelzpt. 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 Diarylidienverbindungen fähig sind, etwas träger mit Anisaldehyd als die Stammsubstanzen (namentlich mit dem zweiten Mol. Aldehyd) und sind in ihren kristallin-flüssigen Eigenschaften abgeschwächt<sup>7)</sup>.

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 Mutterläugen 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 (Schmelzpt. 129°); das letztere ist weniger gelb gefärbt als ersteres, nicht kristallin-flüssig und läßt sich durch

<sup>4)</sup> Kauffmann, B. 41, 3726 [1908].

<sup>5)</sup> Vorländer, B. 54, 2261 [1921].

<sup>6)</sup> Anleitung in: Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1924.

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

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

Besonders das jetzt noch als wertlos ablaufende Schweißwasser der Rohgasölwäscherei ist unter anderem reich an Aceton und Cyclopentanon. 1 ccm dieses Schweißwassers erstarrt mit Anisaldehyd-Alkalilauge alsbald zu einem dicken Brei von Dianisalacetone und Dianisalcyclopentanon. Das Schweißwasser der Teerdestillation enthält dagegen geringere Mengen von Ketonen.

Aus den höher siedenden Fraktionen des Rohgasbenzins (Sdp. 140—180°) kann man mitunter noch etwas Cyclopentanon ausfällen, aber Cyclohexanon (Sdp. 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 Cyclopentanon noch ein anderes Ringketon, vielleicht das  $\beta$ -methylierte Cyclopentanon zu enthalten schien. Die Dianisalverbindung schmolz bei 198° und war monotrop krist. flüssig (2 krist. feste Phasen). Der auffallende pfefferminzartige Geruch einiger Öle röhrt her von den Ringketonen.

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

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

Den Herren Direktor Dr. Bubbe in Halle, Betriebsdirektor Dipl.-Ing. Mehner in Nietleben und Dr. K. Schoenemann in Mannheim sprechen wir für Übersendung von Braunkohlendestillationsprodukten unser 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 Prosiégele, Knöth und mir<sup>1)</sup> als acetolytisches Abbauprodukt der Cellulose, neben vorwiegend entstehender Cellulose 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 Celloisobiose, heißen.

Wenn man nach den Vorschriften von Prosiégele und Knöth die Cellulose der Acetolyse unterwirft bis zum Erscheinen der ersten Kristalle des in Eisessig schwerlöslichen Cellulose-Oktacetats, und darauf das mit Wasser ausgesetzte Acetatgemisch trocken mit Äther aus-

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 33, 106 [1920]. — Prosiégele, Dissert. Hannover 1920. — Knöth, Dissert. Hannover 1921; Cellulosechemie 1922, S. 25.