

hat nach dem Verkochungsprozeß zwar einen sehr hohen Reinheitsgrad, aber auch infolge geringer Beimengungen von Teer eine schmutzige Farbe. Doch läßt er sich ohne Schwierigkeiten verbrennen. Dagegen ist der beim Zersetzungsprozeß aus der Lösung ausscheidende Schwefel in jeder Beziehung einwandfrei.

An Baustoffen sind bei der Versuchsanlage benutzt worden: Reines Aluminium, V₂A- und V₄A-Stahl, hartgummierte Metalle, Holz und säurefeste Ausmauerung. Irgendwelche Beanstandungen der im Betrieb verwendeten Materialien haben sich nicht ergeben.

Die mit Berücksichtigung des Kapitaldienstes aufgestellte Berechnung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens für die Reinigung von 500 000 m³ Kokereigas in 24 h ergibt einen Gestehungspreis für Ammonsulfat,

der etwa 25–30% niedriger ist als der des bisherigen Verfahrens. Dabei ist nicht berücksichtigt der Gewinn von elementarem Schwefel (bei H₂S-Überschuß) sowie von Rhodanstickstoff. Nicht eingerechnet ist auch ferner die kostenlos erfolgende Reinigung der Gase von Schwefel und Blausäure, deren Entfernung nach einem der gebräuchlichen Verfahren nicht unerhebliche Kosten verursacht. Die Ersparnis derselben ist daher als glatter Verdienst zu buchen.

Die ohne Zweifel vorhandene große Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wird mit Rücksicht auf die noch stetig fallenden Preise für Stickstoff und auf die heute oft notwendige Entschwefelung der Kokereigase einen starken Anreiz für die Einführung des Verfahrens in den Kokereibetrieb bilden. — [A. 145.]

Neuere Forschungen über die Konstitution der Naphthensäuren.

Von Dr. M. NAPHTALI, Berlin-Wilmersdorf.

(Eingeg. 17. September 1930.)

Seit langem hat man sich mit der Aufklärung der Konstitution der Naphthensäuren beschäftigt. Arbeiten von Aschan, Markownikow und in neuerer Zeit von Zelinsky sind Marksteine auf diesem Wege. Im Jahre 1927 konnte ich¹⁾ den damaligen Stand der Forschung wie folgt zusammenfassen:

1. Das Vorhandensein der Carboxylgruppen ist für die niederen Glieder der Gruppe einwandfrei erwiesen, für die höheren ist noch nicht entschieden, ob einige abweichende Daten auf Polymerisation oder Tautomerie zurückzuführen sind.

2. In den Naphthensäuren von C₈ bis C₁₁ sind, verbunden mit der Carboxylgruppe, Derivate von Ringsystemen anzunehmen, unter welchen das des Hexamethylens nur in sehr geringer Menge, am häufigsten anscheinend das Pentamethylen, daneben aber wahrscheinlich Tetra- und Heptamethylen vertreten sind.

3. In den höheren Naphthensäuren sind wegen ihres gesättigten Charakters gleichfalls Ringsysteme anzunehmen, die sich vermutlich vom Pentamethylen oder anderen Ringen mit Ausschluß des Hexamethylens ableiten lassen. Wegen der Fülle von Isomeren jeder Art, die hierbei möglich sind, ist die Erforschung dieses Gebietes sehr erschwert.

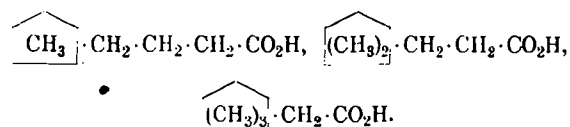
In den letzten Jahren sind nun wieder sehr wesentliche Fortschritte in der Entwirrung der Konstitution dieser eigenartigen Klasse von Erdölsäuren gemacht worden, die wir J. v. Braun verdanken, und über die ich, angeregt durch eine mir kürzlich zugegangene sehr wichtige Privatmitteilung des genannten Forschers, für die ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte, im folgenden kurz berichten will.

Nach früheren Arbeiten von v. Braun über die Wirkung von Phosphorpentachlorid und -pentabromid auf monalkylierte Amide nichtaromatischer Säuren²⁾ kann entschieden werden, ob sich in einer Säure, benachbart zur Carboxylgruppe, einer der Komplexe —CH₂, >CH oder >C befindet. An Präparaten aus rumänischem und galizischem Rohmaterial wurde zunächst das in weiten Grenzen siedende Säuregemisch in Einzelfractionen mit einigermaßen einheitlicher Zusammensetzung C_nH_{2n-2}O₂ zerlegt. Hierauf wurden die als Gemische von Isomeren zu betrachtenden Einzelfractionen mit Hilfe der vorerwähnten Reaktion mit Phosphor-

pentachlorid auf Beschaffenheit der dem Carboxyl benachbarten C-Atome geprüft, d. h. ob die Gruppe ·CH₂—CO₂H, :CHCO₂H oder :C—CO₂H vorhanden sei. Es ließ sich in allen Fällen nur die erstgenannte Gruppe —CH₂CO₂H nachweisen. Es konnte daher zum Abbau der carboxylhaltigen Ketten geschritten werden.

Das geschah nach drei Verfahren: erstens nach der Aminmethode, die es erlaubt, die in einer Naphthensäurefraktion enthaltenen Glieder mit —CH₂—CO₂H zu den nächst niederen Säuren abzubauen und weiterhin zu entscheiden, ob in einer Säure R·CH₂·CO₂H der Komplex R'CH₂·CH₂·CO₂H oder R'CH·CH₂·CO₂H enthalten ist. — Die zweite Methode, die Ammoniumhydroxydmethode, führt über Ester, Bromid, Tetramethylammoniumhydroxyd, Aldehyd, Carbonsäure zum selben Resultat wie die erste Methode. — Die dritte, die Bromestermethode, führt über die α-Bromester zu α,β-ungesättigten Estern, die mit Alkali ein Gemisch von α,β-ungesättigten und durch Umlagerung entstandenen β,γ-ungesättigten Säuren ergeben. Letztere werden mit Schwefelsäure in γ-Lactone verwandelt, von den α,β-Säuren getrennt und beide Produkte für sich dem oxydativen Abbau unterworfen. Die Gegenwart von methylierten Fünfringen in Naphthensäuren durfte bisher als sehr wahrscheinlich vorausgesetzt werden; sie kann jetzt durch die weiter unten folgenden neuesten Forschungsergebnisse (Auffindung des Trimethylcyclopentanons) als bewiesen gelten.

Die aus den sorgfältig hergestellten Fractionen rumänischer und galizischer Naphthensäuren nach den vorstehend beschriebenen Methoden erhaltenen Ergebnisse gestatten jedenfalls die Annahme eines Gemisches von isomeren Verbindungen, das z. B. bei einer Fraktion aus rumänischem Erdöl vom Kp. 150 bis 170 (Hauptmenge 150 bis 155), spez. Gewicht 0,9763 und Zusammensetzung C₁₀H₁₈O₂ sich als aus den folgenden Isomeren bestehend erwies:



Ähnliche Resultate wurden auch bei anderen rumänischen Fractionen, ebenso auch bei verschiedenen Fractionen galizischer Naphthensäuren erhalten³⁾. Da-

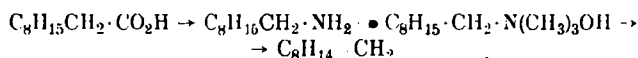
¹⁾ Chemie, Analyse und Technologie der Naphthensäuren. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlags-Gesellschaft.

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 92 [1927]; Chem. Ztrbl. 1927, I, 1667; LIEBIGS Ann. 453, 113; Chem. Ztrbl. 1927, II, 815.

³⁾ Ausführlicher siehe Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 1928, Heft 46, Beilage Mineralöle S. 13 u. 14.

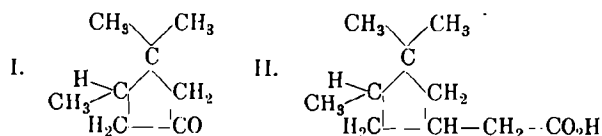
mit ist also bereits ein weitgehender Einblick in den Aufbau des Naphthensäuremoleküls, soweit es sich um die Lage und Konstitution der Seitenketten handelt, gegeben.

Nun ist es J. v. Braun neuerdings gelungen, die im rumänischen Leuchtöl als Hauptbestandteil der darin enthaltenen Naphthensäuren vorkommende Naphthensäure $C_{10}H_{18}O_2$ (d. h. $C_9H_{17}CO_2H$), die ein Gemisch von Isomeren darstellt und lauter zu CO_2H benachbarte CH_2 -Gruppen enthält, also der allgemeinen Formel $C_8H_{15}CH_2CO_2H$ entspricht, nach dem Schema



zu einem Gemisch von Olefinen abzubauen. Der kleinere Teil dieses Olefingemisches entspricht der Formel $C_7H_{13} \cdot CH = CH_2$, der größere der Formel $C_7H_{14}C = CH_2$, denn beim Abbau mit Ozon resultiert neben Formaldehyd in kleinerer Menge ein zu einer Säure $C_7H_{13}CO_2H$ oxydierbarer Aldehyd, in größerer Menge ein gegen Oxydationsmittel beständiges Keton $C_8H_{14}C = O$. Dieses Keton ist nicht einheitlich, enthält aber einen

Bestandteil, der sich identifizieren ließ, nämlich das Trimethylcyclopentanon (Formel I), welches Pringsheim kürzlich⁴⁾ im Holzgeistöl festgestellt hat. Aus diesem Befund folgt erstens, daß eine der im $C_{10}H_{18}O_2$ -Gemisch enthaltenen Säuren der Formel (II) entsprechen muß



und es wird zweitens dadurch, was noch viel wichtiger ist, zum ersten Male experimentell eine Brücke vom Erdöl zum Holz und zur Kohle geschlagen.

Zurzeit ist v. Braun damit beschäftigt, die niedrigste im rumänischen Erdöl enthaltene Säure mit sieben C-Atomen in analoger Weise abzubauen und hofft, dabei zum Cyclopentanon zu kommen. [A. 131.]

⁴⁾ Zellulosechemie 8, 45 [1927].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

6. Jahresversammlung der Vereinigung chinesischer Ingenieure für Maschinenbau und Elektrotechnik in Deutschland.

Berlin, im Hause des Vereins Deutscher Ingenieure,
23. Oktober 1930.

Vorsitzender: Hung-Tu Chang.

Der Vorsitzende begrüßte die Gäste, darunter den chinesischen Gesandten und den Vertreter des Rektors der Technischen Hochschule Berlin. Er dankte den Firmen, die chinesischen Kollegen Gelegenheit geben, sich in ihren Werken zu betätigen, und teilte mit, daß im Februar 1931 in Shanghai Mitteilungen über die Fortschritte der Technik in Deutschland erscheinen werden. Der chinesische Gesandte beglückwünschte den Verein zu seinem sechsten Geburtstage und begrüßte die Vertreter der Industriekommission des Reichsverbandes der deutschen Industrie, die kürzlich aus China zurückgekehrt sind. Er freute sich, von ihnen gehört zu haben, daß sie mit dem Aufenthalt in China und seinen Ergebnissen zufrieden waren. Die deutsche Technik sei weltberühmt, und seine Landsleute mögen dankbar sein, in dieser besten Schule sich ihren Studien hingeben zu können, denn der chinesische Staat braucht enorme technische Arbeit. Direktor Retzmann sprach namens der Kommission Dankesworte. Die Reise durch China, die auf Einladung der chinesischen Regierung und im Auftrage des Reichsverbandes der Deutschen Industrie durchgeführt worden sei, habe einen Einblick in die künftigen Möglichkeiten der Entwicklung Chinas gegeben. Von großem Nutzen sei die freundschaftliche Beratung durch die Zentralregierung und durch die Stadtverwaltungen gewesen, ebenso die Hilfe der in Deutschland ausgebildeten Ingenieure. So hofft man, die wirtschaftlichen und kulturellen Beziehungen zwischen den beiden Völkern ausbauen zu können. Die Kommission hat Material mitgebracht, das hierbei zweifellos von Nutzen sein wird. —

N. Th. Strede: „China im Wiederaufbau.“

Während die Sowjet-Union bemüht ist, im Kommunismus ein Bollwerk gegen den Kapitalismus zu schaffen, arbeitet die chinesische Regierung im Sinne des modernen Kapitalismus. Freilich ist China in dieser Entwicklung noch gehindert durch die Fesseln der alten Verträge. Den Beziehungen zwischen Deutschland und China ist durch Staatsverträge eine gesunde Grundlage gegeben. Kohle und hochprozentige Eisenerze sind vorhanden, Antimon, Zinn und Wolfram, die Rohstoffe für die Textilindustrie; Weizen, Roggen und Reis bilden die Grundlage für eine Mühlenindustrie, Sesam, Erdnuß, Raps, Sojabohnen für Ölindustrie, Häute und Felle für die Lederindustrie, Eier

und Viehzucht für eine Konservenindustrie. Ein starker innerer Markt bietet sicheren Absatz, denn bei der Größe der Bevölkerung bietet schon eine ganz geringfügige Zunahme in der Lebenshaltung große Aussichten. Die Finanzen stehen nicht so schlecht, wie man allgemein annimmt. Trotz achtzehnjährigen Bürgerkrieges ist der Außenhandel ständig gewachsen und hat sich nur in diesem Jahre infolge der Weltkrise vermindert. Zum industriellen Aufbau ist eine stark vergrößerte Einfuhr an Produktionsmitteln nötig, die wiederum erhöhte Ausfuhr aus dem Reichtum der einheimischen Rohstoffe erforderlich macht. Dieser wird aber nicht genügend ausgenutzt, es fehlt hier an der nötigen Anpassung in der Qualität und an der Handelsorganisation. Hier ist China auf großen Gebieten zurückgeblieben. China, das klassische Land des Tees, ist von Indien überflügelt worden, in der Seide hat ihm Japan den Rang abgelaufen. Die schlechte Behandlung der chinesischen Kuhhaut bewirkt, daß für sie nicht die Preise wie für die indische erzielt werden, ja selbst für das größte Ausfuhrprodukt, die Sojabohne, besteht eine Gefahr, da die Anbauversuche in Kanada und Amerika bessere Qualitäten hervorgerufen haben. Die chinesische Regierung ist bestrebt, diese Mängel zu beseitigen, und hat Fachschulen errichtet und Untersuchungsanstalten für Ausfuhrwaren. China muß noch Reis importieren, muß Kohle einführen, trotzdem es das kohlenreichste Land der Erde ist. Deutschland hat an der Abstellung dieser Mißstände ein großes Interesse. Eine weitere Notwendigkeit ist die Verbesserung des Verkehrswesens. China verfügt bei seiner riesigen Ausdehnung über 13 000 km Eisenbahnstrecken, Indien dagegen über 50 000. Der Bau von Eisenbahnen in China ist insofern besonders günstig, als man nicht wie anderswo erst die Besiedelung von Gebieten anbahnen muß, sondern die Bahnen durch Gebiete führt, wo es von vornherein an Fracht und Fahrgästen nicht fehlt. Auf das Fehlen von Verbindungsstraßen zwischen den einzelnen Provinzen ist die wirtschaftliche Not Chinas in allererster Linie zurückzuführen, da die mittelalterliche Beförderungsart die Produktion so verteuert, daß sie mit den Auslandsprodukten nicht in Wettbewerb treten können. Der Transport auf dem Rücken des Kulis ist fünfzehnmal so teuer als die Fracht auf amerikanischen Eisenbahnen. In den letzten Jahren sind bereits 50 000 km Automobilstraßen gebaut worden. Jedenfalls dürfte China einer der größten Märkte für Kraftwagen werden, an dem Deutschland leider nicht beteiligt ist. Auch die Entwicklung der Luftschiffahrt läßt sich die Verwaltung angelegen sein. Das gleiche gilt auch vom Radionetz. Drei amerikanische Gesellschaften verfügen über die wichtigsten Fluglinien; der Vertragsabschluß zwischen der Lufthansa und der chinesischen Regierung für eine Luftverbindung China—Deutschland ist ein glücklicher Anfang. Viel Arbeit ergibt auch noch die Regulierung der Flüsse und Kanäle, doch werden die hierfür auf-