

schrieben. Wenn man namentlich aktive Kohlen durch Überleiten der Dämpfe von Flüssigkeiten wie Chloroform, Benzol, Äthylalkohol, Amylalkohol usw. in einem Luftstrom von konstantem Druck allmählich mit den Dämpfen sättigt und die Geschwindigkeit der Adsorption etwa durch Kurven veranschaulicht, so erhält man bei Berücksichtigung des Dampfdruckes der Flüssigkeiten Kurven, welche in bezug auf die relativen Adsorptionsintensitäten Schlüsse gestatten. Besser noch ist dies der Fall, wenn man die Kohle mit der adsorbierten Substanz sättigt, alsdann einen konstanten Luftstrom darüberleitet und feststellt, mit welcher Geschwindigkeit und bis zu welchem Grade es möglich ist, die adsorbierte Substanz wieder zu entfernen.

Das Gebiet der Benetzungerscheinungen ist außerordentlich bedeutsam für die verschiedensten Techniken. Hier sei außer dem Flotationsproblem nur hingewiesen zunächst auf das Schmierölproblem. Während man früher nur die Viscositäten berücksichtigte, hat man neuerdings insbesondere nach den schönen Untersuchungen von Woog¹³⁾ und Trillat¹⁴⁾ erkannt, wie groß die Bedeutung der Grenzflächenkräfte auch für dieses Gebiet ist. Auch hier ist die Größe der Adsorptionsintensitäten von der Polarität der Öle abhängig¹⁵⁾.

Dasselbe gilt für die Wirksamkeit der Pflanzenschutzmittel, bei denen Benetzbarkeit und Haftintensität sehr wichtige Faktoren sind. Andeutungs-

¹³⁾ Woog, Ölmarkt 9, 153 [1927]. ¹⁴⁾ Trillat, I. c.

¹⁵⁾ Siehe Bachmann u. Brieger, I. c.

weise möchte ich an dieser Stelle nur noch hervorheben, daß in meinem Laboratorium ein weiterer Ausbau älterer Arbeiten über die Benetzungsvorgänge in Gang ist, welcher ganz neue Aussichten für die Analyse und Trennung organischer Stoffe eröffnet.

Nach der Fertigstellung vorliegender Arbeit wurde ich auf ein sehr lesewertes Referat von W. Haller¹⁶⁾ in dem soeben erschienenen Hefte der Kolloidzeitschrift „Über die Benetzungsspannungen“ aufmerksam gemacht, in welchem die hier behandelten Probleme zum Teil in anderer Form zur Besprechung gelangten. Haller spricht nicht von Adsorptionsintensitäten, sondern er geht aus von dem Begriff der Benetzungsspannung, den er auf Grund von Arbeiten von Harkins, Adam und anderen erläutert. Die „Adhäsionsarbeit“, wie dieselbe namentlich für die Grenzfläche flüss.-flüss. von Harkins, Adam und anderen für zahlreiche Stoffe gemessen wurde, und u. a. auch von Hardy für die Grenzfläche flüss.-fest, entspricht bei gleichem Kapazitätsfaktor dem von uns bevorzugten Begriff der Adsorptionsintensität. Es schadet aber gewiß nicht, wenn man das gleiche Gebiet, von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, beleuchtet; meine Ausführungen dürften um so weniger überflüssig sein, als sie insbesondere das Adsorptionsgebiet in einer Weise behandeln, wie dies bisher jedenfalls bei weitem nicht hinreichend geschehen ist.

[A. 175.]

¹⁶⁾ W. Haller, Kolloid-Ztschr. 53, 247 [1930].

Untersuchungen über die Vorgänge bei der Schwefelsäure-Raffination von Braunkohlen-Gasbenzin und -Teerölen.

Von Prof. Dr. S. RUHEMANN,

Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 4. November 1930.)

Zur Reinigung technischer Öle dient als eines der wichtigsten Raffinationsmittel die Schwefelsäure. Die sich hierbei abspielenden Prozesse sind von der chemischen Konstitution des Ausgangsproduktes und von den physikalischen Bedingungen der Reaktion abhängig und darum bereits bei reinen Verbindungen sehr verwickelt und bisher nur zum Teil aufgeklärt; völliges Dunkel herrscht hinsichtlich ihrer Einwirkung auf die Braunkohlenteeröle, da diese, neben noch unbekannten Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, aus einem nahezu unentwirrbaren Gemisch von Kohlenwasserstoffen aller Gruppen bestehen.

Die Arbeiten unseres Institutes haben seit Jahren die Aufklärung der Inhaltsstoffe der Braunkohlenteeröle zum Ziele; aber über die Natur der gerade für sie charakteristischen, labilen Verbindungen kann, ebenso wie über ihr Verhalten der Schwefelsäure gegenüber, bis heute nur wenig ausgesagt werden.

Vorliegende Arbeit bringt Untersuchungen über die Vorgänge bei der Schwefelsäurebehandlung der neutralen Öle des Braunkohlenteers, wobei als Ziel neben der Klarstellung der Wirkungsweise der Säure die Aufklärung der chemischen Natur der ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch die Untersuchung der hierbei gebildeten Umwandlungsprodukte vorschwebte.

Wahrscheinlich beruht die Wirkung der Schwefelsäure auf olefinische Bindungen, die uns hier in erster Linie interessiert, auf einer Aktivierung der Doppelbindung, hervorgerufen durch die intermediäre Addition von Schwefelsäure. Je nach den physikalischen Bedin-

gungen, unter denen die Einwirkung der Säure erfolgt, kann die dabei entstehende Additionsverbindung, also der Monoschwefelsäureester, weiter reagieren, sowohl mit einem oder mehreren gleichartigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, mit Wasser als auch mit Aromaten und wahrscheinlich auch mit gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie aus den Arbeiten von Ormandy und Craven¹⁾ hervorgeht. Es entstehen somit Mono- und Dialkylschwefelsäureester, Alkohole, Polymerisate²⁾ und Kondensationsprodukte mit Aromaten und gesättigten Kohlenwasserstoffen, wobei die sauren und neutralen Ester sowie die Alkohole im allgemeinen bereits bei Anwendung geringerer Konzentration entstehen, während die konzentrierte Säure die Polymerisation und Zusammenlagerung von Olefinen mit Aromaten und gesättigten Kohlenwasserstoffen begünstigt³⁾.

Ebenso nimmt mit steigendem Molekulargewicht bei den aliphatischen Olefinen die Neigung zur Bildung von Alkylschwefelsäureestern bzw. Alkoholen ab, während die Neigung zur Polymerisation steigt, wie auch mit wachsender Molekülverzweigung die Reaktionsfähigkeit eine Steigerung erfährt. Allerdings ist bei diesen Reaktionen unter dem Einfluß der Säure eine Isomerisation durch Verschiebung der Doppelbindungen innerhalb der

¹⁾ Ormandy u. Craven, Journ. Institut Petr. Technik 13, 311, 844 [1927].

²⁾ Brooks u. Humphrey, Journ. Amer. chem. Soc. 40, 822 [1918].

³⁾ Kondakow, Journ. prakt. Chem., N. F., 54, 442, 454 [1890].

Moleküle durchaus möglich und schon häufig beobachtet worden.

Über die Wirkung der Schwefelsäure auf Diolefine ist nur wenig bekannt; hervorzuheben wäre die außerordentliche Reaktionsfähigkeit der konjugierten Doppelbindung, wobei schon unter dem Einfluß der Säure geringerer Konzentration die Bildung hochpolymerer Verbindungen — meist unter Oxydation — stattfindet.

Noch weniger übersichtlich als bei den reinen Verbindungen sind die Reaktionen der Schwefelsäure bei technischen Ölen. Das zeigen die Arbeiten von Weißgerber⁴⁾ und von Schütz⁵⁾, die von Steinkohlentief temperaturölen ausgehen, ferner die in unserem Institut ausgeführten Untersuchungen über die Neutralöle des Braunkohlenteers, sowie die Arbeiten von Fürth und Jänicke⁷⁾ und die ältere Arbeit von Heusler⁸⁾. So konnte Weißgerber aus dem Verhalten der Einwirkungsprodukte der Säure auf das Vorhandensein größerer Mengen von Indenen und Cumaronen im Urteeröl schließen, sowie durch Zersetzung einer Ätherschwefelsäure ein Undecylen, $C_{11}H_{22}$, mit endständiger Doppelbindung isolieren, während Schütz neben aromatischen auch die Gegenwart ungesättigter, hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe in Teerbenzin nachwies.

Über die Wirkung der Schwefelsäure auf Braunkohlenteeröle liegen nur spärliche Angaben vor, die hauptsächlich die Feststellung der Mengen der nach der Behandlung mit konzentrierter Säure im Restöl befindlichen aliphatischen und gesättigten hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe betreffen, während die Natur der dabei entstehenden Umwandlungsprodukte so gut wie gar nicht erforscht wurde.

Uns standen ein Braunkohlen-Gasbenzin (Deutsche Erdöl-A.-G., Rositz) und ein Generatoröl (Schott & Gen., Jena) zur Verfügung, aus denen, nach der Destillation in der Versuchsanlage, mit 10%iger Natronlauge und 5%iger Schwefelsäure die sauren und basischen Anteile entfernt worden waren.

Nach möglichst weitgehender Fraktionierung der Neutralöle wurde vor der Behandlung mit Schwefelsäure versucht, mittels Ferrocyanwasserstoffsäure die Sauerstoffverbindungen abzutrennen, was jedoch nur zum Teil gelang. Der Schwefelgehalt der Öle hatte sich hierbei nur unbedeutend verändert.

In den so vorbereiteten Ölfraktionen ließen sich durch sukzessive Behandlung mit Schwefelsäure steigender Konzentration die Reaktionsprodukte und damit auch die labilen Ausgangssubstanzen trennen. Hierbei erwiesen sich die Gasbenzinfraktionen als viel reaktionsfähiger, da sie schon mit der 60%igen Säure, teilweise unter Harzbildung, reagierten, während bei den Ölanteilen des Generatoröles erst 80%ige Säure merkbar einwirkte. Nach der Säurebehandlung wurden die Säure- und Ölschichten voneinander getrennt und erstere zur Entfernung des suspendierten Öles mit Petroläther extrahiert.

⁴⁾ Weißgerber, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61 [1928].

⁵⁾ Schütz, ebenda 56, 162 [1923].

⁶⁾ Ruhemann u. Benthin, Braunkohle 1925, 765.

⁷⁾ Fürth u. Jänicke, Ztschr. angew. Chem. 38, 166 [1925].

⁸⁾ Heusler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 488 [1895]; 30, 2743 [1897].

Die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Neutralöles.

Aus der schwefelsauren Lösung schieden sich beim Verdünnen mit Wasser sauerstoff- und schwefelreiche Öle ab, die aromatisch rochen und bei der Destillation in den gleichen Siedegrenzen wie das Ausgangsöl übergingen. Diese aus den Generatorölen abgeschiedenen, säurelöslichen Öle enthielten nur geringe Mengen an Alkoholen; auch wurde mit Semicarbazid nur wenig Keton erhalten, so aus der Fraktion: 80—85° (12 mm) Acetophenon und aus der Fraktion 54—60° (12 mm) ein cyclisches Keton $C_7H_{10}O$ von noch unbekannter Konstitution. Der Hauptteil des Sauerstoffs mußte also in anderer Bindungsform vorhanden sein. Tatsächlich gelang es, aus den Fraktionen 80—85% und 85—90% (12 mm) durch Ausschütteln mit Ferrocyanwasserstoffsäure einen sauerstoffhaltigen Körper $C_{10}H_{16}O$ zu isolieren, der die Reaktionen der Carbonylgruppe nicht zeigte und dessen Terpencharakter auf eine ätherartige Bindung des Sauerstoffs schließen läßt.

Die Schwefelverbindungen dieser säurelöslichen Öle, die sich als sehr beständig erwiesen, sollen erst später näher untersucht werden. Man kann jedoch annehmen, daß sie nicht erst durch die Behandlung mit Schwefelsäure entstanden, sondern schon im ursprünglichen Öl, wahrscheinlich als Thiophene und Sulfide, enthalten sind. Versuche in dieser Richtung haben gezeigt, daß z. B. Allylsulfid von 80%iger Säure aufgenommen und daraus durch Wasser unverändert wieder ausgefällt wird, was auf die Bildung leicht hydrolysierbarer Sulfoniumsalze zurückzuführen ist. In analoger Weise wird auch ein Teil der Sauerstoffverbindungen in Form von Oxoniumverbindungen aus den ursprünglichen Ölen durch die Säure herausgelöst.

Die neutralen und sauren Schwefelsäureester.

Bei der Einwirkung der verdünnten Säure auf die Öle war die Bildung von Alkoholen sowie von Mono- und Dialkylschwefelsäureestern zu erwarten; tatsächlich gelang uns der Nachweis solcher Ester, indem wir die von Weißgerber⁹⁾ an Steinkohlen-Urteerölen gemachte Beobachtung verwerteten, wonach die Hauptmenge der Ester in den Ölen gelöst bleibt und daraus durch Schütteln mit kleinen Mengen Wasser herausgelöst werden kann.

Auf diese Weise konnten aus den Benzinfractionen 150—160° und 170—180° Monoalkylschwefelsäureester herausgewaschen und in der Lösung ein sekundärer Nonylalkohol $C_9H_{20}O$ isoliert werden. Da die Benzine nach der Behandlung mit Ferrocyanwasserstoffsäure keine oder nur sehr geringe Hydroxylzahlen zeigten, kann dieser Alkohol nur aus dem im Gasbenzin enthaltenen Olefin C_9H_{18} entstanden sein.

Neben diesen sauren Estern waren auch neutrale schwefelsaure Ester entstanden, welche die charakteristische Eigenschaft zeigten, schon bei relativ niedriger Temperatur unter Abspaltung von SO_2 und Wasser in die ursprünglichen, ungesättigten Kohlenwasserstoffe überzugehen¹⁰⁾. So ging beim Erhitzen des aus der Gasbenzinfraktion 170—180° erhaltenen Restöles auf Siedetemperatur unter starker Zersetzung ein Öl über, das sich als ein Undecylen $C_{11}H_{22}$ erwies, dessen Doppelbindung, wie aus dem Verhalten bei der Oxydation hervorgeht, nicht endständig sein kann. Durch Behandeln mit 80%iger Schwefelsäure konnte das Olefin

⁹⁾ l. c.

¹⁰⁾ Weißgerber, l. c.

in den ursprünglichen Ester übergeführt werden, der bei der thermischen Zersetzung wieder das gleiche Undecylen lieferte.

Die Polymerisate.

Die als Hauptprodukte der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Braunkohlenteeröle sich bildenden Polymerisate treten bei den Teerölen erst bei Anwendung 96%iger Säure auf, während beim Gasbenzin ihre Bildung schon bei 60%iger Säure zu beobachten ist. Der anfänglich außerordentlich hohe Schwefelgehalt derselben nimmt nach wiederholter Behandlung mit der Säure allmählich ab, bis schließlich, zumal nach mehrfacher Destillation über Natrium, fast schwefelfreie Produkte vorlagen.

Auf diese Weise wurden aus dem Gasbenzin die Polymerisate $C_{16}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$ und $C_{22}H_{38}$ und aus dem Generatorteer $C_{18}H_{28}$, $C_{24}H_{38}$ und $C_{24}H_{40}$ gewonnen, deren Zusammensetzung aus der Elementaranalyse, dem Molekulargewicht und der Molekularrefraktion bestimmt wurde:

Tabelle 1.

Ausgangs-material Fraktionen	Konz. der Säure	Pol. Prod.	Kp. °C	Mol.-Gew.
			Gef.	Ber.
110—120°	96%	$C_{16}H_{24}$	130/132 13 mm	208 216
54—60° 12 mm	96%	$C_{18}H_{28}$	170/172 12 mm	242 254
150—160°	80%	$C_{20}H_{32}$	156/160 13 mm	271 272
190—200°	80%	$C_{22}H_{38}$	198/200 14 mm	298 300
80—100° 12 mm	96%	$C_{24}H_{38}$	205/210 12 mm	323,8 326,2
ca. 100° 12 mm	8% Anhyd. Säure	{ $C_{24}H_{38}$ $C_{24}H_{40}$	215/218 17 mm 221/228 20 mm	323 326,2 321 328,3

Die Konstitution dieser dimeren Polymerisate ist noch ungeklärt. Chemische Methoden versagten; die Einwirkung von Brom führte zu Bromwasserstoffabspaltung; bei energischer Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Permanganat und Chromsäure, wurden nur Fettsäuren, hauptsächlich Essigsäure und Oxalsäure, gebildet. Ebenso war der Versuch einer katalytischen Hydrierung über Nickel, trotz der vorhandenen Doppelbindungen, vergeblich, mit Steigerung der Hydrierungstemperatur wurde nur eine Crackung zu einem Gemisch niedrig siedender Spaltstücke erzielt.

Erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es, durch Destillation der polymeren Öle über Floridin¹¹⁾ die in dem ursprünglichen Neutralöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe als solche bzw. in Form ihrer Isomeren in guter Ausbeute zu erhalten. Die folgende Tabelle zeigt die bei der Aufspaltung erhaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Tabelle 2.

Zerset.-Temp.	Pol.	Depol.	Kp. °C	Mol.-Gew.	Mol.-Refr.
				Gef.	Ber.
Ca 220°	$C_{16}H_{24}$	C_8H_{12}	110—115 115—120	— 108	36,4 36,2
Ca 234—250°	$C_{20}H_{32}$	$C_{10}H_{16}$	170—175	125,3	136,0
Ca 270°	$C_{24}H_{38}$	{ $C_{12}H_{18}$ $C_{12}H_{20}$	212—216 201—205	160,0 164,1	53,8 55,0
Ca 300°	$C_{24}H_{40}$	$C_{12}H_{20}$	195—197	160,0	55,0
					54,5F ₃

¹¹⁾ Lebedew u. Kobliansky, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1432 [1930].

Wie aus der Analyse und der Molekularrefraktion hervorgeht, stellen die Depolymerisate cyclische Kohlenwasserstoffe dar; es sind also unter dem Einfluß der Säure zwei gleiche ungesättigte Kohlenwasserstoffe zusammengetreten. Nur das Polymerisat $C_{24}H_{38}$ war, wie die Depolymerisation zeigte, durch Zusammenlagerung zweier verschiedener Moleküle entstanden, und zwar ergab die Behandlung mit Floridin einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ mit zwei Doppelbindungen und einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$ mit drei Doppelbindungen. Ob die letztere Verbindung aromatischer Natur ist und ob sie, analog der von Spilker¹²⁾ aufgefundenen Kondensation von substituierten Benzolen mit Styrol, unter dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ reagiert hatte, kann vorläufig noch nicht entschieden werden, ist aber sehr wahrscheinlich, da diese Kondensation, wie Spilker an den verschiedenen Homologen des Benzols nachweisen konnte, sehr leicht vorstatten geht.

Die Frage, ob den hier in Betracht kommenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen bzw. ihren Polymerisationsprodukten fünf oder sechs Ringe zugrunde liegen, konnte nicht entschieden werden; vergleichende Versuche über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Terpene, wie Limonen und Terpine, ergaben zwar Dimere der gleichen Formel wie das aus dem Generatorteer gewonnene Polymerisat $C_{20}H_{32}$, doch zeigte die nähere Untersuchung, daß, trotz weitgehender Ähnlichkeit, keine Identität, sondern nur Isomerie vorlag.

Aromatische und gesättigte Kohlenwasserstoffe des Neutralöles.

Bekanntlich enthält der Braunkohlenteer aromatische Kohlenwasserstoffe, die bei dem wiederholten Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure sulfuriert werden. So erhielt man aus der Fraktion 80—100° (Kp. 12 mm) des Generatorteeres mit 96%iger Säure 6,8% Sulfosäure, deren Analyse auf die Formel $C_{12}H_{11}SO_3H$ hinwies. Auch aus der Gasbenzinfraktion 140—145° (Kp. 760 mm) gelang es, mit 96%iger Säure eine Sulfosäure zu isolieren, deren Verhalten auf ein Gemisch der isomeren Xylolsulfosäuren schließen ließ.

Die Untersuchung des „Restöles“, welches bei der Behandlung der Generatoröle mit 96%iger Schwefelsäure unangegriffen blieb, ergab, daß darin neben den hochsiedenden Polymerisaten sowohl gesättigte, wie auch ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe enthalten sind. So konnte aus der Fraktion 80—100° (12 mm) des Teeröles durch fraktionierte Destillation ein gesättigter cyclischer Kohlenwasserstoff der Formel $C_{11}H_{22}$ abgetrennt werden.

Andererseits wurde, ausgehend von der Neutralölfraktion (Sdp. 54—60° [12 mm]) dieses Teeres, durch gebrochene Destillation des nach der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure verbliebenen Öles ein cyclischer Kohlenwasserstoff C_9H_{16} mit zwei Doppelbindungen abgeschieden. Derselbe addierte weder Chlorwasserstoff noch Brom, doch gelang es unter Anwendung des Nickelkatalysators, bei 200° eine Doppelbindung zu hydrieren; die Addition eines zweiten Mols Wasserstoff konnte jedoch nicht erreicht werden. Die Dehydrierung des erhaltenen Kohlenwasserstoffes C_9H_{16} führte wieder zu dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} .

Das Verhalten der beiden Doppelbindungen beruht wahrscheinlich darauf, daß in Analogie zu dem Verhalten der Terpene bei der katalytischen Hydrierung

¹²⁾ Spilker, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 3169, 3269 [1890]; 24, 2785 [1891]. Ztschr. angew. Chem. 39, 997 [1927].

die leicht zu hydrierende Doppelbindung sich in der aliphatischen Seitenkette, die andere jedoch im Ring befindet.

Experimenteller Teil.

1. Über die Vorgänge bei der Schwefelsäurebehandlung von Braunkohlengasbenzin.

Nach Versuchen von Dipl.-Ing. H. Baumbach.

Das als Ausgangsprodukt dienende Gasbenzin der „Deutschen Erdöl-A.-G.“, aus deren Rositzer Schwefelwerk, wurde zunächst mit 10%iger Natronlauge und darauf mit 5%iger Schwefelsäure gewaschen, alsdann mittels einer 3 m hohen Kolonne destilliert und in von 10° zu 10° siedende Trennstücke zerlegt.

Durch Behandlung der einzelnen Fraktionen mit Ferrocyanwasserstoffsäure erfolgte die Abscheidung sauerstoffhaltiger Verbindungen, was jedoch, auch bei wiederholtem Schütteln, nicht vollständig gelang.

Die mit der komplexen Säure behandelten Gasbenzinfraktionen wurden nun sukzessive mit 60-, 80- und 96%iger Schwefelsäure geschüttelt und hierbei Öle erhalten, die mit Wasserdampf nicht flüchtig waren. Bei der Destillation derselben erfolgt bei etwa 170° eine Zersetzung, die sich erst in einer Blaufärbung des Öles äußert, der alsbald unter Wasserabspaltung eine lebhafte SO₂-Entwicklung folgt, wobei ein Öl übergeht, das größtenteils aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht.

Durch Wasserzusatz zu den bei der Behandlung der Gasbenzine mit Schwefelsäure abgetrennten Säureschichten scheiden sich Öle ab, die reich an Schwefel sind, während sich in den sauren Lösungen neben kleinen Mengen von Schwefelsäureestern Sulfosäuren befinden, deren Menge mit der Konzentration der angewandten Säure zunimmt.

Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die quantitativen Ergebnisse bei der Behandlung der Gasbenzinfraktion 170—180° mit Schwefelsäure steigender Konzentration:

Menge der angewandten Öle	Schwefelsäure	Erhaltenes „Restbenzin“	Mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl	Beim Verdünnen mit Wasser aus der Säure ausfall. Öl
a) 3200 g	700 cm ³ 60%ige H ₂ SO ₄	3010 g	40 g	5 g
b) 3000 g Restbenzin	200 cm ³ 80%ige H ₂ SO ₄	2450 g	400 g	72 g
c) 2450 g Restbenzin	4× je 200 cm ³ 80%ige H ₂ SO ₄	2100 g	170 g	36 g
d) 2100 g Restbenzin	4× je 20 cm ³ 96%ige H ₂ SO ₄	1000 g	720 g	117 g

Die Schwefelverbindungen des Neutralöles finden sich fast gänzlich in den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Ölanteilen, die im wesentlichen aus den Polymerisaten und den Schwefelsäureestern bestehen. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Verteilung dieser Schwefelverbindungen bei der sukzessiven Extraktion mit Schwefelsäure steigender Konzentration:

Angewandt 1800 g Gasbenzin mit 2,78% S, also vorhanden 50,04 g S.

Im nicht flüchtigen Öl von der Behandlung mit	60%iger H ₂ SO ₄	3,1 g S (40 g Öl)	7,8 %
	80%iger H ₂ SO ₄	39,9 g S (284 g Öl)	14,0 %
	96%iger H ₂ SO ₄	6,0 g S (350 g Öl)	1,7 %
		0,1 g S (40 g Öl)	0,26%
Im Öl, das mit Wasser aus der H ₂ SO ₄ abgeschieden wurde		3,6 g S (118 g Öl)	3,07%
	Summa	52,7 g	

Der Schwefelgehalt des Restbenzins betrug nur noch 0,04%. Aus dieser Schwefelbilanz ist ersichtlich, daß durch die Einwirkung der Säure eine geringe Zunahme des Schwefels erfolgt, die durch die Bildung von Schwefelsäureestern hervorgerufen wird.

Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Öle.

Wie bereits erwähnt, bestehen diese Öle wesentlich aus einem Gemisch von Polymerisationsprodukten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe des Gasbenzins, ferner aus normalen Schwefelsäureestern der in diesen enthaltenen Olefine und aus Schwefelverbindungen noch nicht festgestellter Natur.

Bei der Destillation erfolgte bei 170° eine teilweise Zersetzung unter Abspaltung von SO₂ und Wasser; das Destillat wurde nach dem Waschen mit Alkali und Wasser über Natrium destilliert und ging bei 192—195° über. Der Analyse und den physikalischen Konstanten zufolge stellt es ein Undecylen dar:

$$d_{20}^{20} = 0,7787; n_D = 1,4440.$$

C₁₁H₂₂. Ber.: C 85,71; H 14,29.
Gef.: C 86,0; H 13,86.

Mol.-Refr. Ber. für C₁₁H₂₂F: 52,53. Gef.: 52,53.

Bei der Oxydation des Olefins mit Kaliumpermanganat wurden nur niedere Fettsäuren, vornehmlich Essigsäure, gebildet. Durch Schütteln mit 90%iger Schwefelsäure wird das Undecylen in denselben normalen Schwefelsäureester übergeführt, aus dem es entstanden war, denn bei der Destillation des Reaktionsproduktes wird unter Zersetzung das gleiche Undecylen zurückgebildet, wie durch den Siedepunkt und die Analyse festgestellt wurde.

Die Polymerisate.

Die Polymerisate, welche den hauptsächlichen Bestandteil der nicht flüchtigen Ölanteile des Reaktionsgemisches darstellen, das bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Gasbenzin entsteht, lassen sich leicht isolieren, da sie zum Unterschied von den beigemengten Schwefelsäureestern hitzebeständig sind und ihre Siedepunkte 100° höher liegen, als die der bei Zersetzung jener Ester entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Sie stellen wasserklare, geruchlose und viscose Öle dar, aus denen durch wiederholte Fraktionierung dimere Kohlenwasserstoffe von weitgehender Reinheit erhalten werden konnten. Diese enthielten zum Teil noch sehr geringe Mengen von Schwefelverbindungen, welche jedoch die Analysenergebnisse nicht beeinflussen konnten. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die aus dem Gasbenzin erhaltenen Polymerisationsprodukte, ihre Konstanten sowie die Analysenergebnisse.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach der kryoskopischen Methode in Benzol vorgenommen.

Aus den Analysenergebnissen sowie aus der Molekularkonstitution kann geschlossen werden, daß ringförmige Kohlenwasserstoffe mit drei bzw. vier Doppelbindungen im Molekül vorliegen; weitere Versuche, durch Abbau bzw. Oxydation einen näheren Einblick in die Konstitution dieser Verbindungen zu erhalten, verließen negativ. So erfolgte beim Überleiten der Dämpfe des polymeren Kohlenstoffes C₁₆H₂₄ über einen auf 300° erhitzen Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator keine Dehydrierung, sondern nur eine geringe Crackung, während der größte Teil unverändert blieb. Ein ähnliches Ergebnis hatte ein Versuch, der im CO₂-Strom über Kupfer bei 450—460° durchgeführt wurde.

Gasbenzin Frakt.	Polym. Prod.	Siedepunkt	d_{20}^{20}	Mol.-Gew. Gef.	Mol.-Gew. Ber.	n_D	Mol.-Ref. Gef.	Mol.-Ref. Ber.	%C	%H	%S
110—120°	$C_{18}H_{24}$	130—132° 13 mm	0,8790	208	216	1,4890	71,0	70,3F ₃	Gef. 88,60 Ber. 88,89	Gef. 11,56 Ber. 11,11	0,09
150—160°	$C_{20}H_{32}$	156—160° 13 mm	0,8966	271	273	1,5048	89,9	88,8F ₃	Gef. 88,31 Ber. 88,24	Gef. 11,64 Ber. 11,76	0,10
190—200°	$C_{22}H_{36}$	198—200° 14 mm	0,8914	298	300	1,5046	99,8	99,73F ₄	Gef. 88,03 Ber. 88,00	Gef. 12,07 Ber. 12,00	Spur

Eine Reduktion des polymeren Kohlenwasserstoffes ließ sich mit Natrium und Alkohol nicht durchführen; ja sogar bei zehnständigem Erhitzen mit HJ im Einschlußrohr bei 250° blieb das Polymerisat fast unverändert. Ebensowenig konnte ein Additionsprodukt mit Brom dargestellt werden, da schon unter milden Reaktionsbedingungen Bromwasserstoffabspaltung stattfand.

Auch die Oxydation mit Kaliumpermanganat in acetonischer Lösung ergab nur niedere Oxydationsprodukte, wie CO_2 und Essigsäure, die keinen Rückschluß auf die Konstitution erlaubten.

Spaltung der Polymerisate durch Floridin (Fullerererde).

Nach diesen vergeblichen Versuchen gelang schließlich die Spaltung der Polymerisate durch Destillation über Floridin¹⁴⁾, wobei die Depolymerisation zu denselben ungesättigten Kohlenwasserstoffen des Gasbenzins bzw. Isomeren derselben führt, aus denen sie unter der Einwirkung der Schwefelsäure entstanden sind.

Der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$ (30 g) wurde nach Zusatz von Fullerererde (8 g), die bei 110° getrocknet war, in einem Destillierkolben unter langsamem Ansteigen der Temperatur erhitzt. Bereits bei 180° trat eine Reaktion ein, die jedoch erst zwischen 234° und 250° in vollem Gang war. Im Verlauf von zwei Stunden ging dabei ein Öl über, das nach wiederholter fraktionierter Destillation größtenteils (4,5 g) bei 170—175° siedete; spezifisches Gewicht d_{20}^{20} 0,8172, Brechungsindex n_D 1,4665. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol durch Gefrierpunktserniedrigung) ergaben:

$C_{10}H_{18}$. Ber.: C 88,23; H 11,77; Mol.-Gew. 136.
Gef.: C 88,23; H 11,74; Mol.-Gew. 125.
Mol.-Refr. Ber. für $C_{10}H_{18}F_2$: 45,3. Gef.: 46.

In gleicher Weise wurde der Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$ mit Fullerererde erhitzt und lieferte ein Spaltprodukt, das nach fraktionierter Destillation über Natrium bei 110° bis 120° überging.

Es wurde in zwei Trennstücke a und b geteilt, die folgende Daten lieferten:

- a) Sdp. 110—114°; d_{20}^{20}/d_{20}^{20} 0,7945; n_D 1,4490.
 C_8H_{12} . Ber.: C 88,89; H 11,11.
Gef.: C 88,91; H 11,00.
Mol.-Refr. Ber. für $C_8H_{12}F_2$: 36,0. Gef.: 36,4.
- b) Sdp. 115—120°; d_{20}^{20}/d_{20}^{20} 0,8020; n_D 1,4500.
 C_8H_{12} . Ber.: C 88,89; H 11,11.
Gef.: C 88,68; H 11,32.
Mol.-Refr. Ber. für $C_8H_{12}F_2$: 36,0. Gef.: 36,2.

Abscheidung der Monoolefine in Form von Alkoholen.

Die von uns für diesen Zweck herangezogene Braunkohlengasbenzin-Fraktion, Sdp. 140—150°, wurde nach der Schwefelsäurebehandlung mit einer kleinen Menge Wasser (5% des angewandten Öles) geschüttelt. Die wässrige Schicht wurde abgetrennt, mit Wasser verdünnt, neutralisiert und der Wasserdampfdestillation

unterworfen. Das übergehende Öl siedete bei 196 bis 200°; die Analyse ergab:

$C_6H_{20}O$. Ber.: C 75,00; H 13,90.
Gef.: C 75,06; H 13,30.

Die Oxydation des Alkohols erfolgte mittels Chromsäure in essigsaurer Lösung; das dabei entstandene Öl wurde in alkoholischer Lösung mit Semicarbazidacetat versetzt, und das nach mehreren Stunden abgeschiedene Semicarbazone aus einer Mischung von Benzol und Petroläther umkristallisiert. Es wurden bei 114—115° schmelzende Nadeln erhalten.

$C_{10}H_{21}ON_3$. Ber.: C 60,30; H 10,55; N 21,10.
Gef.: C 60,41; H 10,49; N 21,14.

Die Menge des gebildeten Alkohols und damit auch des ihm entsprechenden Olefins des Gasbenzins ist sehr gering, da bei dem oben angeführten Versuch aus 4 l der Gasbenzinfraktion nur 40 cm³ Nonylalkohol gewonnen wurden.

Mittels der Tschugaeffschen Hydroxylbestimmung konnte nachgewiesen werden, daß in den mit Ferrocyanwasserstoffsäure vorbehandelten Gasbenzinen Alkohole nicht mehr vorhanden waren.

Die Sulfosäuren, welche in den bei der Raffination der Gasbenzine anfallenden sauren Lösungen enthalten sind, wurden als Bariumsalze isoliert.

Ausgehend von der Gasbenzinfraktion, Sdp. 140 bis 145°, wurde ein Bariumsalz erhalten, das durch Thionylchlorid in das Chlorid der Sulfosäure, und dieses durch Ammoncarbonat in das Sulfonamid übergeführt wurde.

Nach wiederholter fraktionierter Kristallisation aus Wasser wurden Präparate erhalten, die unscharf bei 104°, 113—115° und 115—117° schmolzen. Die Stickstoffbestimmung des zwischen 113—115° schmelzenden Produktes ergab:

$C_8H_{11}O_2NS$. Ber.: N 7,57. Gef.: N 7,74.

Wir haben es hier unzweifelhaft mit Gemischen von Sulfonamiden der isomeren Xylole (CH_3)₂. C_6H_3 . SO_2NH_2 zu tun.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe des Gasbenzins.

Die Gasbenzinfraktion, Sdp. 140—145°, wurde erschöpfend mit 96%iger Schwefelsäure behandelt und der mit Wasserdampf flüchtige Anteil des Öles wiederholt mit rauchender Schwefelsäure geschlüttelt, bis keine Abnahme seines Volumens mehr eintrat. Der verbleibende Ölanteil siedete alsdann bei 138—145°, hatte das spezifische Gewicht d_{150}^{150} 0,732 und ergab bei der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzollösung) folgende Werte, die den für Nonan C_9H_{20} berechneten sehr nahe kommen.

C_9H_{20} . Ber.: C 84,37; H 15,63; Mol.-Gew. 128.
Gef.: C 84,80; H 15,32; Mol.-Gew. 129.

¹⁴⁾ Lebedew u. Kobliansky, I. c.

Die Polymeren des Limonens und Terpinens.

Zur Darstellung der Polymerisate wurden 50 g des in einer Flasche befindlichen Limonens unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung und Rühren tropfenweise mit 20 g 80%iger Schwefelsäure versetzt; die Kühlung war notwendig, um Oxydation unter SO_2 -Entwicklung zu vermeiden.

Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 1 h auf der Maschine geschüttelt und sodann unter Zugabe von Äther das gebildete Öl von der Säureschicht abgetrennt. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung und Abdampfen des Lösungsmittels verblieb ein viscoser Rückstand, aus dem sich nur geringe Mengen Limonen (1,3 g) mit Wasserdampf übertreiben ließen. Die Hauptmenge des mit Dampf nicht flüchtigen Ölanteiles (22 g) ging bei 180—190° (14 mm) über; eine zweite Fraktion siedete zwischen 190—200°, und als Rückstand verblieb ein sehr zähflüssiges Produkt, das ohne Zersetzung bei 320—330° (18 mm) destillierte und beim Erkalten zu einer tiefgelben, durchsichtigen Masse erstarrte. Nach nochmaliger Destillation über Natrium ging die Hauptfraktion zwischen 182—183° (14 mm) über; das gelbe, viscose Öl besaß die Konstanten: $d_{15}^{150} : 0,9345$, $n_D = 1,5245$.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol) ergaben:

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}$. Ber.: C 88,23; H 11,76; Mol.-Gew. 272.
Gef.: C 88,52; H 11,74; Mol.-Gew. 266.
Mol.-Refr. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{F}_3$: 88,76. Gef.: 89,1.

Die höhersiedenden Polymeren wurden nicht näher untersucht. Terpinen verhielt sich gegenüber 80%iger Schwefelsäure völlig analog dem Limonen und lieferte wie dieses ein dimeres Produkt, das bei 182—185° (14 mm) überging, und das seinen physikalischen Konstanten zufolge dem dimeren Limonen so nahestand, daß man versucht wäre, eine Identität der Polymerisate anzunehmen.

$d_{15}^{150} : 0,9320$; $n_D = 1,5255$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}$. Ber.: C 88,23; H 11,76.
Gef.: C 88,42; H 11,68.

Das dimere Limonen war den aus dem Gasbenzin gewonnenen, dimeren Polymerisaten nur wenig ähnlich; so erwies es sich als weniger stabil beim Überleiten der Dämpfe über einen auf 380° erhitzen Nickelkatalysator, da hierbei teilweise Delydrierung und Spaltung unter Cymolbildung eintrat. Hingegen trat bei der Destillation über Floridin, im Gegensatz zu den dimeren Produkten des Gasbenzins, weitgehende Zersetzung ein, die zu einem zwischen 150—300° übergehenden, terpenartig riechenden Ölgemisch führte.

Auch der Versuch, aus dem dimeren Limonen ein Bromadditionsprodukt zu erhalten, scheiterte, da alsbald HBr-Entwicklung auftrat; hierbei entstand, offenbar durch Oxydation, ein bromfreies Öl, das bei 195° (15 mm) siedete und den Brechungsindex $n_D = 1,534$ besaß.

2. Über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Neutralöle des Braunkohlen-Generatoröles.

Nach Versuchen von Dr. Walter Fischer.

Als Ausgangsmaterial diente ein von der Firma Schott & Gen., Jena, zur Verfügung gestellter Generatoröl, der zunächst in der Versuchsanlage unseres Institutes im Vakuum destilliert und dessen Destillate sodann in ähnlicher Weise wie das Gasbenzin raffiniert wurden. Zur Untersuchung gelangten die zwischen 70—150° (12 mm)

übergehenden Fraktionen des Neutralöles, die, ebenso wie beim Gasbenzin, vorher mehrfach mit Ferrocyanwasserstoffsäure behandelt worden waren, wobei ein erheblicher Teil der in ihnen enthaltenen Sauerstoffverbindungen als Ferrocyanate abgeschieden wurde.

Verhalten der Öle gegenüber 80%iger Schwefelsäure.

Da Vorversuche zeigten, daß die Säure von geringer Konzentration, im Gegensatz zum Gasbenzin, nur wenig auf die Neutralöle einwirkte, wurden die Fraktionen so gleich mit 80%iger Schwefelsäure geschüttelt, wobei weder Erwärmung noch Entwicklung von schwefliger Säure eintrat.

Fraktion: 75—80° (12 mm).

300 g der Fraktion: 75—80° (12 mm) wurden dreimal mit je 100 cm³ 80%iger Schwefelsäure auf der Maschine geschüttelt, die Säureschicht alsdann abgetrennt und das Öl mit Lauge und Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Es wurden bei einer Siedetemperatur von 68—84° (12 mm) insgesamt 246 g Öl zurückgehalten, während der Rückstand 14 g betrug. Die vereinigten Säureschichten wurden mit Petroläther gewaschen und dann vorsichtig unter Eiskühlung in Wasser gegeben. Hierbei schied sich ein ziemlich dunkles Öl ab, das in Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert wurde. Das Öl (21 g) ging bei 62—90° (12 mm) über; als Rückstand blieben 9 g.

Die Hydroxylzahl des Destillates betrug 0,29% (62—70° bei 12 mm) bis 0,35% (80—90° bei 12 mm). Die Analyse für die Fraktion 80—90° (bei 12 mm) ergab:

C 77,75; H 9,78; S 2,75.

Semicarbazone konnten nur in Spuren erhalten werden. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes betrug 221° und seine Analyse ergab:

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_3$. Ber.: C 57,48; H 7,78; N 25,15.
Gef.: C 57,32; H 7,89; N 25,31.

Diesem Semicarbazone liegt das Keton $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ zugrunde. Versuche, den Schwefel aus dem Destillat zu entfernen, mißlangen; selbst nach zwölfmaliger Destillation über Natrium war noch 1% Schwefel darin enthalten.

Fraktion: 80—85° (12 mm).

400 g der Fraktion: 80—85° (12 mm) wurden dreimal mit je 150 cm³ 80%iger H_2SO_4 auf der Maschine geschüttelt, die Schichten getrennt und das von der Säure nicht angegriffene Öl nach Waschen mit Lauge und Wasser im Vakuum destilliert. Es ging bei 77—93° (12 mm) über in einer Ausbeute von 335 g.

Die vereinigten Säureschichten wurden nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert und das vom Äther aufgenommene Öl destilliert. Siedegrenzen: 65—120° (12 mm); Ausbeute: etwa 25 g. Der Rückstand betrug 11 g. Das Destillat hatte: 78,77% C; 8,07% H und 1,27% Schwefel. Der Schwefelgehalt konnte durch sechsmalige Destillation über Natrium auf 0,08% zurückgedrängt werden.

Das über Natrium destillierte Öl (19 g) lieferte ein Semicarbazone (0,68 g), das nach wiederholtem Umlösen aus Methylalkohol bei 188—190° schmolz.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_3$. Ber.: C 61,02; H 6,21; N 23,73.
Gef.: C 60,96; H 6,47; N 23,47.

Das Semicarbazone gab mit reinem Acetophenon-semicarbazone einen unveränderten Mischschmelzpunkt.

Das mit Semicarbazone nicht in Reaktion getretene Öl (16 g) wurde, zwecks Zersetzung des Semicarbacids, auf dem Wasserbade mit Oxalsäure erwärmt, alsdann mit Sodalösung und Wasser gewaschen, in Äther aufgenom-

men, getrocknet und destilliert. Es ging bei 70—120° (12 mm) über und ergab C 78, 85; H 9, 48.

Mit Ferrocyanwasserstoffsäure geschüttelt, lieferte dieses Öl 8 g eines weißen Ferrocyanats, das durch kochenden Äther teilweise zerlegt wurde. Das vom Äther aufgenommene Öl (etwa 5 g) siedete nach zweimaliger Destillation über Natrium bei 72—75° (12 mm) und war schwefelfrei.

Seine physikalischen Konstanten und die bei der Analyse erhaltenen Werte waren:

$$d \frac{20}{40} = 0,9450, n_D = 1,4748$$

$C_{10}H_{16}O$. Ber.: C 78,95; H 10,53.
Gef.: C 78,82; H 10,69.

Mol.-Refr.: 45,16. Mol.-Gew.: 151,4.

Da die Verbindung nicht mit Semicarbazid reagiert, wird man auf eine ätherartige Bindung des Sauerstoffs schließen dürfen. Unter der weiteren Annahme von einer Doppelbindung im Molekül gelangt man für $C_{10}H_{16}OF$ zu der berechneten Mol.-Refr. 45,2, die mit dem gefundenen Wert übereinstimmt.

F r a k t i o n : S d p. 85—90° (12 mm).

500 g Öl dieser Fraktion wurden zweimal mit je 200 g 80%iger Schwefelsäure geschüttelt. Die Ölschicht wurde abgetrennt, mit Lauge und Wasser gewaschen und alsdann destilliert. Es gingen 405 g Öl bei 78—96° (12 mm) über, während 24 g eines schwarzen, asphaltartigen Produktes zurückblieben. Die schwefelsaure Lösung wurde in üblicher Weise mit Petroläther ausgeschüttelt, mit kaltem Wasser verdünnt, und das dabei abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ging ein Teil (32 g) bei der Vakuumdestillation zwischen 85° und 115° (12 mm) über, während der Rückstand (14 g) sich bei 120° zersetzte. Das Destillat wurde sechsmal mit Ferrocyanwasserstoffsäure geschüttelt und lieferte 18 g rein weißes Ferrocyanat, dem siedender Äther ein Öl (7 g) entzog, das zwischen 80° und 95° (12 mm) überging.

Nach wiederholter Destillation über Natrium siedete der Hauptteil bei 80 bis 82° (12 mm). Die Verbindung war schwefelfrei, hatte die Konstanten: $d \frac{20}{40} = 0,9360, n_D = 1,4670$ und ergab folgende Analysenwerte:

$C_{10}H_{16}O$. Ber.: C 78,95; H 10,53; Mol.-Gew. 152,0.
Gef.: C 79,05; H 10,55; Mol.-Gew. 153,1.
Mol.-Refr. Ber. für $C_{10}H_{16}F$: 45,16. Gef.: 45,04.

Es lag somit ein Isomeres des vorher beschriebenen Oxydes vor.

Einwirkung konzentrierter (96%iger) Schwefelsäure.

Die nach der Einwirkung von 80%iger Schwefelsäure unverändert verbliebenen Öle wurden wiederholt mit 96%iger Schwefelsäure auf der Maschine geschüttelt, wobei in geringem Maße Erwärmung und Entwicklung von SO_2 eintrat. Hierbei waren die prozentualen Mengenverhältnisse der von der konzentrierten Säure nicht aufgenommenen Öle etwa die folgenden:

Unveränderte, niedrig siedende Ölanteile . . .	30%
Hochsiedende Anteile: Polymerisate . . .	15%
Polymerisierter Rückstand	15%
Zusammen . . .	60%

Sowohl die niedrig- wie die hochsiedenden Anteile waren nach wiederholter Destillation über Natrium vollkommen farblose, schwefelfreie Öle.

I. F r a k t i o n : 54—60° (12 mm).

160 g der Fraktion wurden dreimal mit je 25 g konzentrierter Schwefelsäure kräftig geschüttelt und das von der Säure nicht angegriffene Öl nach Waschen mit

Lauge und Wasser im Vakuum fraktioniert. Es gingen dabei über: 53 g bei etwa 48—58° (12 mm) (a); 24 g bei etwa 166—176° (12 mm) (b), während 27 g als Rückstand im Kolben verblieben.

Der Ölanteil — a — 53 g, Sdp. 48—58° (12 mm) siedete nach zweimaliger Destillation über Natrium, abgesehen von einem geringen Vor- und Nachlauf, bei 51—53° (12 mm) und unter Atmosphärendruck bei 164° bis 166°; er war farb- und geruchlos. Analyse und Bestimmung der physikalischen Konstanten ergaben:

$$d \frac{20}{40} = 0,8286, n_D = 1,4623$$

C_9H_{14} . Ber.: C 88,52; H 11,48; Mol.-Gew. 122.
Gef.: C 88,33; H 11,62; Mol.-Gew. 123,9.
Mol.-Refr. Ber. für $C_9H_{14}F_2$: 40,63. Gef.: 40,50.

Trotz des Vorhandenseins zweier Doppelbindungen vermochte der Kohlenwasserstoff weder Salzsäuregas noch Brom zu addieren; im letzteren Falle trat nur HBr-Abspaltung ein. Hingegen konnten, in Analogie zu manchen Terpenen, bei der Hydrierung über einen Nickelkatalysator bei 200° zwei Wasserstoffatome angelagert werden unter Bildung eines bei 170—172° siedenden Kohlenwasserstoffs der Formel C_8H_{16} :

$$d \frac{20}{40} = 0,8260, n_D = 1,4614$$

C_8H_{16} . Ber.: C 87,10; H 12,90; Mol.-Gew. 124.
Gef.: C 87,30; H 12,73; Mol.-Gew. 123.
Mol.-Refr. Ber. für $C_8H_{16}F$: 41,10. Gef.: 41,20.

Bei der Dehydrierung dieses Kohlenwasserstoffs über einen Nickelaluminiumoxydkatalysator bei 360° und 400° erfolgte Umwandlung in den ursprünglichen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} , wie Analyse und Molekularrefraktion zeigen:

$$d \frac{20}{40} = 0,8275, n_D = 1,4625$$

C_9H_{14} . Ber.: C 88,52; H 11,48.
Gef.: C 88,40; H 11,54.
Mol.-Refr. Ber. für $C_9H_{14}F_2$: 40,63. Gef.: 40,57.

Der bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Teerölfaktion, Sdp. 54—60° (12 mm), erhaltene, bei 166—176° (12 mm) siedende, polymerisierte Ölanteil (b) wurde wiederholt im Vakuum über Natrium fraktioniert. Die Hauptmenge ging alsdann bei 170—172° (12 mm) über.

Analyse und die Bestimmung der physikalischen Konstanten dieses Öles ergaben:

$$d \frac{20}{40} = 0,9045, n_D = 1,5020$$

$C_{18}H_{28}$. Ber.: C 88,52; H 11,48.
Gef.: C 88,29; H 11,69; Mol.-Gew. 242.
Mol.-Refr. Ber. für $C_{18}H_{28}F_3$: 79,52. Gef.: 79,72.

II. Teerölfaktion: 80—100° (12 mm).

Bei der wiederholten Behandlung von 760 g dieser Fraktion mit jeweils frischer konzentrierter Schwefelsäure (Gesamtmenge 300 g) wurden aus dem von der Säure abgetrennten Öl folgende Destillate erhalten:

- 130 g gingen über von 180—195° (bei Atm.-Druck), 165 g gingen über von 195—205° (bei Atm.-Druck),
- 135 g gingen über von 192—210° bei 12 mm, während 127 g als Rückstand im Kolben verblieben.

Die zwischen 180—205° bei Atmosphärendruck siedenden Anteile (a) bestanden zum größten Teile aus gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen, wie Analyse und Molekularrefraktion einer engeren, bei 200—202° übergehenden Fraktion erweisen:

$$d \frac{20}{40} = 0,7690, n_D = 1,4185$$

$C_{11}H_{22}$. Ber.: C 85,71; H 14,28; Mol.-Gew. 154.
Gef.: C 85,50; H 14,46; Mol.-Gew. 155.
Mol.-Refr. Ber. für $C_{11}H_{22}F_2$: 50,80. Gef.: 50,51.

b) Der zwischen 192—210° (12 mm) übergehende Ölanteil wurde sechsmal über Natrium im Vakuum destilliert und die Hauptfraktion, welche bei 205—210° (12 mm) siedete, untersucht.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wiesen auf einen dimeren Kohlenwasserstoff der Formel $C_{24}H_{38}$ hin:

$$d \frac{20}{40} 0,9316, n_D = 1,5207$$

$C_{24}H_{38}$. Ber.: C 88,34; H 11,66.

Gef.: C 88,41 (88,60); H 11,62 (11,35); Mol.-Gew. 323,8.

Mol.-Refr. Ber. für $C_{24}H_{38}F_4$: 106,7. Gef.: 106,5.

Bei der Oxydation dieses Polymerisates mit Kaliumpermanganat konnte von organischen Säuren nur Essigsäure nachgewiesen werden, während Chromsäure in essigsaurer Lösung kaum noch auf den Kohlenwasserstoff einwirkte.

Die bei der Behandlung dieser Teerölfaktion mit konzentrierter Schwefelsäure anfallende Säureschicht lieferte beim Verdünnen mit Wasser ein Öl, aus dem mit Semicarbazid nichts ausfiel. Nach Abtrennen des Öles wurden aus der sauren Lösung mittels Bariumcarbonat etwa 100 g Rohbariumsalze von Sulfosäuren gewonnen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser, in dem sie verhältnismäßig schwer löslich waren, rein erhalten wurden. Der Bariumgehalt betrug 22,17%, woraus sich für den der Sulfosäure zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff das Mol.-Gew. 163 berechnet.

III. Teerölfaktion: Sdp. 90—110° (12 mm).

1250 g dieser Fraktion wurden in bereits beschriebener Weise mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, wobei Destillate von folgenden Siedegrenzen erhalten wurden:

- a) 800 g unverändertes Öl vom Sdp. etwa 100° (12 mm),
- b) 345 g polymerisiertes Öl vom Sdp. etwa 200° (12 mm).

Die erstere bei etwa 100° (12 mm) übergehende Fraktion enthielt 35 g α -Methylnaphthalin, das mit Pikrinsäure ausgefällt und durch die Analyse, durch den Schmelzpunkt 115° und durch die Mischprobe mit einem aus dem käuflichen Kohlenwasserstoff hergestellten Pikrat als solches identifiziert wurde.

$C_{10}H_7(CH_3) \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_3OH$. Ber.: C 55,89; H 3,56; N 9,86.
Gef.: C 55,72; H 3,65; N 9,98.

Das nach der Abscheidung des Naphthalinpikrats noch verbliebene Öl wurde nunmehr mit 8% SO_3 -haltiger Schwefelsäure geschüttelt und das von der Säure nicht aufgenommene Öl nach dem Waschen mit Alkali und Wasser im Vakuum destilliert. Nach einem Vorlauf, der bei 90—110° (12 mm) überging, wurde eine zwischen 200° und 230° (12 mm) siedende Fraktion erhalten.

Letztere wurde wiederholt über Natrium destilliert und ergab alsdann nach einem geringen Vorlauf zwei Fraktionen, die bei 221—228° (12 mm) und 228—234° (20 mm) übergingen. Letztere Fraktion wurde näher untersucht; auf Grund der Analyse und der Molekularefraktion ist sie ein ungesättigter Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{40}$ mit vier Doppelbindungen:

$$d \frac{20}{40} 0,9105, n_D = 1,5240$$

$C_{24}H_{40}$. Ber.: C 87,80; H 12,20; Mol.-Gew. 328.
Gef.: C 87,90; H 12,05; Mol.-Gew. 321.

Mol.-Refr. Ber. für $C_{24}H_{40}F_4$: 109. Gef.: 110,2.

Spaltung der Polymerisate mittels Floridin.

1. Polymerisat: $C_{24}H_{40}$.

11 g dieses Polymerisates, das aus der Teerölfaktion 90—110° (12 mm) durch Behandlung mit anhydridhaltiger

Säure erhalten wurde, ergaben bei der langsamen Destillation über Floridin bei etwa 300° 8 g Destillat. Nach zweimaligem Fraktionieren über Natrium ging die Hauptmenge bei 195—197° über; der Kohlenwasserstoff besaß die erwartete Formel $C_{12}H_{20}$, wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht:

$$d \frac{15}{40} 0,8430, n_D = 1,4773$$

$C_{12}H_{20}$. Ber.: C 87,80; H 12,20; Mol.-Gew. 164.

Gef.: C 87,72; H 12,30; Mol.-Gew. 160.

Mol.-Refr. Ber. für $C_{12}H_{20}F_2$: 54,5. Gef.: 55,0.

2. Polymerisat $C_{24}H_{38}$.

12,5 g des Polymerisates, das aus der Teerölfaktion Sdp. 80—100° (12 mm) (s. S. 13) erhalten wurde, wurden mit 3,5 g Floridin langsam bis auf 270° erhitzt. Es gingen 10 g Öl über. Nach zweimaligem Fraktionieren des Destillates siedete das Öl noch uneinheitlich und war unzweifelhaft ein Gemisch, von dem ein Teil (a) bei 201—205°, der andere (b) bei 212—216° siedete.

a) ergab dieselben analytischen Werte und hatte die gleichen Konstanten, wie das oben beschriebene Depolymerisat $C_{12}H_{20}$.

$$d \frac{15}{40} 0,8400, n_D = 1,4790$$

$C_{12}H_{20}$. Gef.: C 87,72; H 12,10.

während b) folgende Daten lieferte, die darauf hindeuten, daß diesem Kohlenwasserstoff die Formel $C_{12}H_{18}$ zukommt.

$$d \frac{15}{40} 0,8690, n_D = 1,4890$$

$C_{12}H_{18}$. Ber.: C 88,89; H 11,11.

Gef.: C 88,66; H 11,21.

Mol.-Refr. Ber. für $C_{12}H_{18}F_3$: 54. Gef.: 53,8.

Zusammenfassung.

Es wurden verschiedene Fraktionen eines Braunkohlen-gasbenzins und -generatoröls erschöpfend mit Schwefelsäure steigender Konzentration behandelt.

Die Säure von geringer Konzentration löst schwefel- und sauerstoffhaltige Verbindungen in Form von Sulfonium- bzw. Oxoniumsalzen und läßt sie beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausfallen.

Daneben werden sowohl neutrale wie saure Ester von der weniger konzentrierten Säure gebildet; die Ester waren in den von uns untersuchten Fällen aus aliphatischen Olefinen entstanden. Mit steigender Konzentration nimmt die polymerisierende Wirkung stark zu; der Schwefelgehalt der gebildeten Polymerisate, der anfangs sehr hoch ist, nimmt allmählich ab.

Die schwefelfreien Polymerisate stellen Verbindungen vom Typus C_nH_{2n-8} dar und sind durch Zusammenlagerung von cyclischen Kohlenwasserstoffen mit je zwei Doppelbindungen vom Typus C_nH_{2n-4} entstanden.

Daneben wurde durch die konzentrierte Säure ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{24}H_{38}$ gebildet, der wahrscheinlich aus einem aromatischen und einem hydroaromatischen Kohlenwasserstoff durch Zusammenlagerung entstanden ist. Das nicht von der Säure angegriffene Öl enthält neben paraffinischen auch in erheblichen Mengen cyclische Kohlenwasserstoffe, die zum Teil trotz der erschöpfenden Behandlung mit Säure sich als ungesättigt erwiesen.

Der „Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft“ spreche ich für die gewährte Hilfe meinen verbindlichsten Dank aus; ebenso danke ich Herrn Dr. Seligsohn für die Hilfe, die er bei der experimentellen Arbeit geleistet hat. [A. 166.]