

Die Darstellung des γ -Cholestenols erfolgt ähnlich wie die des Ergosten-7-ol-3(β) (γ -Ergostenol). Außerdem liegen die Δ -Werte zwischen γ -Cholestenol und seinen Derivaten und zwischen γ -Ergostenol und dessen Derivaten nahe denen zwischen Cholestanol und Ergostanol. Die beiden γ -Stenole müssen deshalb die Kern-doppelbindung in der gleichen Stellung haben. Jüngst haben jedoch *Plattner* und Mitarbeiter¹⁸ die Darstellung eines interessanten Cholestenols-3 durch Pyrolyse des 7-Benzoesäure- oder 7-Anthrachinon- β -carbonsäureesters des 3(β)-Acetoxy-7- β -oxy-cholestans beschrieben. Auf Grund chemischer Versuche — als wichtigsten die Oxydation des Acetates zu 7-Keto-cholestanylacetat und die Umlagerung zu einem weiteren neuen Cholestenol-3 durch Hydrierung im sauren Medium — nehmen *Plattner* und Mitarbeiter an, daß ihr Pyrolyseprodukt reines Cholesten-7-ol-3 (β) sei. Man kann zwar aus den molekularen Rotationswerten nicht die Lage einer Doppelbindung voraussagen, wenn nicht wenigstens die Drehung einer Vergleichssubstanz eindeutig bekannter Struktur bekannt ist, aber man kann aus (Tab. 5 und 7) erkennen, daß die Werte für das Stenol von *Plattner* sich wesentlich von denen der anderen Stenotypen unterscheiden. Da wir übereinstimmend mit früheren Bearbeitern glauben, die Homogenität der isomeren Ergostenole bewiesen zu haben, müßte eines von ihnen, voraussichtlich γ -Ergostenol falsch formuliert sein, wenn *Plattners* Anschauung richtig wäre. Es besteht aber schon auf Grund der Darstellung so viel Wahrscheinlichkeit für die 7(8)-Stellung der Doppelbindung im γ -Ergostenol, daß wir annehmen, daß *Plattners* neues Cholestenol, was es auch sein mag, jedenfalls nicht die angegebene Struktur besitzt¹⁹.

Wenn Ergosterin mit Quecksilberacetat behandelt wird, wird es glatt zu Dehydroergosterin (IX; $R = C_9H_{17}$)²⁰ dehydriert. Die analoge Dehydrierung des α -Dihydroergosterins (IV; $R = C_9H_{17}$) gibt Ergosterin D. Es wurde von *Callow* zu einer Zeit, als die richtige Form für α -Dihydroergosterin noch nicht erwiesen war, als VIII ($R = C_9H_{17}$) formuliert²¹. 1946 schlossen wir³ aus der molekularen Drehung und anderen Gründen, daß *Callows* Formel nicht richtig sein könnte und nahmen die andere Möglichkeit X ($R = C_9H_{17}$) an. Gegen diese Annahme sprach aber das Ergebnis der Reduktion des Dehydroergosterins mit Natrium

¹⁸) *PL. A. Plattner, H. Heusser, F. Troxler, A. Segre, Helv. Chim. Acta* 31, 852 [1948].

¹⁹) Die Angelegenheit wird in einem der nächsten Hefte der *Helv. chim. Acta*, das eine Zusammenfassung enthalten wird über die wichtigsten Argumente dafür, daß γ -Ergostenol das Ergosten-7(8)-ol-3(β)-ol ist, vollständig diskutiert werden.

²⁰) *A. Windaus u. O. Linsert, Liebigs Ann. Chem.* 465, 148 [1928].

²¹) *R. K. Callow, J. Chem. Soc. [London]* 1936, 462.

und Alkohol, bei der angeblich ein weiteres Ergosterin-Isomeres, das Ergosterin F, entsteht²²). Da die Reduktion von Ergosterin vorwiegend an der 5(6)-Stellung angreift, sollte man auch beim Dehydroergosterin einen ähnlichen Verlauf erwarten, dem Ergosterin F also die Formel X ($R = C_9H_{17}$) zuschreiben. Die angegebenen Drehwerte für Ergosterin F ließen aber eine solche Formulierung nicht zu und wir vermuteten, daß es eine Mischung sei. Von *Bergmann* und *Klaesmann* in Amerika ist dies jetzt bewiesen worden. Sie zeigten, daß Ergosterin F aus Ergosterin D, α -Dihydroergosterin und wenig Ergosterin zusammengesetzt ist²³). Auch wir haben die partielle Hydrierung des Dehydroergosterins in neutraler Lösung untersucht und sind zu den gleichen Ergebnissen gekommen²⁴). Zudem haben wir gezeigt, daß die Quecksilberacetat-Dehydrierung des γ -Ergostenols (IV; $R = C_9H_{17}$) eine Substanz ergibt, die in allem dem Ergosterin D gleicht und als 22(23)-Dihydroergosterin D (X; $R = C_9H_{17}$) formuliert werden muß²⁴).

Es seien noch einige Strukturprobleme erwähnt, die versuchsweise durch Betrachtung der molekularen Drehungsdifferenzen gelöst wurden, aber für die bis jetzt die chemische Bestätigung noch fehlt³). Es wurden dabei nur natürlich vorkommende Sterine untersucht. Episterin (aus Hefefett) und das β - und δ -Spinasterin tragen die bislang nicht festgelegte Doppelbindung des Kernes in 7(8)-Stellung. Die verschiedenen Stellasterine scheinen ihre Kerndoppelbindung an gleicher Stelle zu besitzen. Ascosterin und Faecosterin (aus Hefefett) haben die olefinische Kernbindung in 8(9)-Stellung.

Wir hoffen, daß wir genügend Beispiele angegeben haben, um die Leistungsfähigkeit der Methode der molekularen Rotationsdifferenzen bei der Lösung struktureller Probleme zu beweisen. Sie ist natürlich keine unfehlbare Methode und man muß stets auf die Möglichkeit von Vizinalwirkungen achten. Die Methode ist auch anwendbar bei den Di- und Triterpenen, allerdings ist ihre Anwendbarkeit auf diesem Gebiet noch nicht vollständig bewiesen.

Ich möchte meinen besonderen Dank Herrn Professor *A. Windaus* für das Interesse aussprechen, das er an dieser Arbeit genommen hat und bin ihm für seine steten Ermutigungen besonders verbunden.

Eingeg. am 27. September 1948. [A 152]

²²) *A. Windaus, E. Auhausen, W. Bergmann u. H. Bütte, Liebigs Ann. Chem.* 477, 268 [1930].

²³) *W. Bergmann u. J. A. Klaesmann, J. Org. Chem.* 13, 21 [1948].

²⁴) *D. H. R. Barton u. J. D. Cox, J. chem. Soc. [London]*, im Druck.

Technische Ausblicke auf neue Stoffe aus dem Steinkohlenteer

Von Dr. O. KRÜBER, Gesellschaft für

Es ist allgemein bekannt und in allen technischen und wissenschaftlichen Lehrbüchern zu lesen, daß der Steinkohlenteer die Grundlage für einen großen Teil der organisch-chemischen Industrie bildet. Aber nur selten macht man sich klar, ein wie kleiner Teil des Steinkohlenteers hierfür ausgenutzt wird, dessen Hauptmasse nach wie vor doch in den bekannten Gemischen als technische Öle, Straßenteer, Pech usw. Verwendung findet. Unter Außerachtlassung von Pyridin, Benzol und Toluol, welche mengenmäßig im Steinkohlenteer gar keine Rolle spielen, werden folgende Einzelstoffe des Steinkohlenteers in reinem oder technisch reinem Zustande weiterverarbeitet: Naphthalin, Anthracen, Phenol, die Kresole, Acenaphthen und Carbazol. Nach ungefährer, keineswegs zu knapper Schätzung sind diese Verbindungen in folgender Menge im Teer enthalten:

	% des Teers	Menge auf 2 Mio. t Teer	Wirklich verarbeitete Menge (Schätzung) in t	% des Teers
Naphthalin	7,0	140000	70000	3,5
Anthracen	1,0	20000	6000	0,3
Phenol + Kresole	1,2	24000	24000	1,2
Acenaphthen	0,2	4000	etwa 100	0,005
Carbazol	1,0	20000	—	—
zus.	10,4	—	—	zus. 5,005

Tabelle 1

Diese geschätzten Zahlen, die keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit erheben (z. B. lassen sich nur höchstens 5% Naph-

¹) Nach einem im Juni 1940 in Berlin gehaltenen Vortrage.

Teerverwertung, Duisburg-Meiderich¹

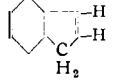
thalin des Teers gewinnen), zeigen jedenfalls, daß nur wenig über 5% des ganzen Steinkohlenteers chemisch weiterverarbeitet werden. Wenn ich nun einmal versuche, die Aufmerksamkeit auf neue, bisher technisch noch nicht verwendete Stoffe des Teers zu lenken, dann besteht m. E. keine Gefahr, daß dadurch falsche, nachher nicht zu erfüllende Hoffnungen erweckt werden könnten. Alle diese von uns seit vielen Jahren in einer kleinen Versuchsanlage präparativ hergestellten Stoffe sind ja der Farbenindustrie längst bekannt. Diese Versuchsanlage arbeitet nur mit einer Handvoll von Hilfskräften. Doch war sie immer imstande, den ganzen deutschen und außerdeutschen Bedarf an solchen selteneren Stoffen des Teers zu decken. Meines Wissens hat sich außer der „Gesellschaft für Teerverwertung“ in *Duisburg-Meiderich* niemand auf diesem Gebiet, welches natürlich niemals praktischen Gewinn brachte, betätigt. Es sei darauf hingewiesen, daß in den letzten Jahren bis zum Kriegsausbruch im Auslande mehr Interesse für unsere Präparate aus dem Steinkohlenteer bestand als im Inlande. Um auch über die Lieferungsmöglichkeit solcher Stoffe für die nächste Zukunft keine Irrtümer entstehen zu lassen, hebe ich hervor, daß ohne Mithilfe der Betriebe der schwierige Weg von der Tonne Rohstoff zum Gramm einer neuen Verbindung nicht zu gehen ist²).

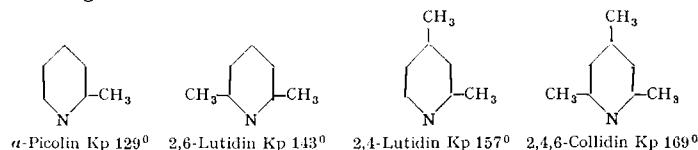
Welche Stoffe wären nun hier zu erwähnen? Wie die Zahlen-tafel gezeigt hat, spielt der Prozentgehalt, in welchem sie im

²) Es versteht sich von selbst, daß bei den jetzt entfallenden verringerten Teermengen und infolge Zerstörung und Beschädigung vieler Betriebsanlagen die meisten der hier genannten Stoffe des Steinkohlenteers vorerst in Deutschland nicht gewonnen werden können.

Teer vorkommen, keine ausschlaggebende Rolle. Denn eine Verbindung wie das Phenol, im Teer zu 0,2 bis 0,5%, also beinahe mit Seltenheitswert, wird praktisch bis zum letzten Kilogramm gewonnen, während andere in recht großer Menge vorkommende Verbindungen wie Naphthalin, Anthracen usw., lange nicht voll ausgenutzt werden. Es handelt sich nur darum, ob die Stoffe leicht und sicher zugänglich und möglichst auf den üblichen Wegen der Fraktionierung und Krystallisation genügend rein erhalten werden können. Solche Stoffe gibt es im Steinkohlenteer eine ganze Reihe.

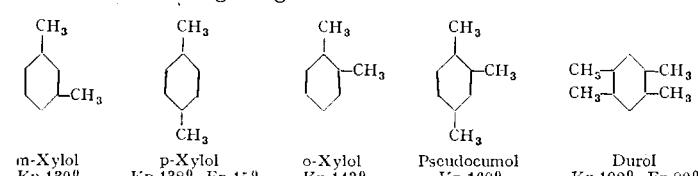
Um beim Leichtöl anzufangen, wäre zunächst das Inden zu erwähnen, welches ja schon seit über 30 Jahren durch die Weißgerberschen Arbeiten in reinster Form leicht zugänglich ist.


Neuerdings ließe es sich nach dem Tiefkühlverfahren der Rütgerswerke wohl noch einfacher gewinnen. Es ist wirklich zu verwundern, daß ein so außerordentlich reaktionsfähiger Stoff, wie das Inden, in der Technik immer noch keine andere Verwendung gefunden hat als die, in Gestalt des Cumaronharzes, das ja in Wirklichkeit Indenharz ist, beseitigt zu werden. Über die etwa zur Verfügung stehenden Mengen darf man sich keine falschen Vorstellungen machen, denn das Inden kommt ja aus dem Schwerbenzol, also dem Leichtöl, das ja nur 1% des Teers ausmacht. Ist die Menge des Indens schon beschränkt, so ist die einiger anderer Leichtölbestandteile, die ich noch erwähnen will, der Pyridin-Homologen, nur als spurenhaft zu bezeichnen. Aber wenn es durchaus darauf ankäme, und in letzter Zeit bestand für diese Stoffe merkwürdig mehr Interesse als früher, so könnten doch nach von uns schon lange ausgearbeiteten Verfahren gewisse Mengen folgender reiner Einzelstoffe gewonnen werden:



Voraussetzung wäre dabei allerdings das Vorhandensein einer Anlage und der entsprechenden Menge Roh-Pyridin; beides steht gegenwärtig nicht zur Verfügung. Das α-Picolin ist am leichtesten rein zu erhalten. Schon durch Fraktionierung mit der Raschig-Kolonne wird es vom Grundstoff der Reihe und den Isomeren getrennt. Die anderen drei Homologen lassen sich verhältnismäßig leicht über Salze reinigen³⁾.

Von den höheren Benzol-Homologen hat meines Wissens bisher nur das *m*-Xylool beschränkte technische Verwendung gefunden. Es läßt sich ebenso wie das 20° höher siedende Pseudocumol verhältnismäßig leicht durch Sulfurierung und Spaltung der schön krystallisierenden Sulfonsäure rein gewinnen. Diese beiden Kohlenwasserstoffe sind mengenmäßig die wichtigsten unter den Benzol-Homologen, einem Ausgangsmaterial, welches ja an sich schon spärlich ist und für alle möglichen anderen Zwecke dringend gebraucht wird.



Auch das *o*-Xylool kann man so reinigen, seine Menge ist aber äußerst klein⁴⁾. Das wohl auch noch nirgends verwendete *p*-Xylool⁵⁾ dürfte am leichtesten durch Auskühlung nach einem der I. G. Farbenindustrie geschützten Verfahren rein zu erhalten sein. Die beiden von der Kunststoffindustrie so sehr begehrten Stoffe Styrol und Äthylbenzol kann man leider aus dem Steinkohlenteer nicht gewinnen. Ihre Menge ist allzu gering. In den höchstsiedenden Anteilen des Leichtöls ist das Durool nach einem Verfahren der Rütgers-Werke durch Anwaschen und Auskühlen

³⁾ Nach einer Privatmitteilung wird in England auch β-Picolin bereits technisch gewonnen.

⁴⁾ Reines *o*-Xylool wird in Amerika schon tonnenmäßig herausfraktioniert und in Phthalsäure übergeführt (Privatmitteilung).

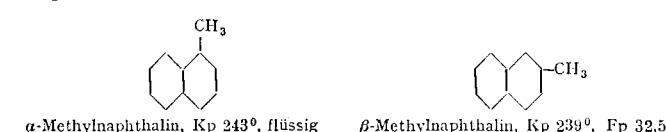
⁵⁾ *p*-Xylool wird jetzt von der Kunststoffindustrie zur Überführung in Terephthalsäure verlangt.

zu gewinnen, seine Menge ist aber nur sehr klein. Bekannt ist seit langem, daß aus der gleichen Fraktion durch Verseifen des Benzonitrils Benzoësäure technisch in beschränktem Umfange zu gewinnen ist. Auch das Dicyclopentadien des Benzolvorlaufs, welches seit einigen Jahren mitunter verlangt wird, wäre vielleicht noch zu erwähnen. Das ist alles was das Leichtöl der Technik zu bieten hat. Wahrscheinlich ist es schon viel zu viel.

Im Mittelöl wäre zuerst das Thionaphthen zu erwähnen. Es ist im Rein-Naphthalin, je nach Herkunft desselben, in einer Menge von 1 bis 1,5%, im Rohnaphthalin zu 3 bis 4% vorhanden. Durch Druckspaltung eines Teiles des bei der technischen Naphthalin-Wäsche entfallenden sauren Waschwassers mit ganz verd. Schwefelsäure, welches die Hauptmenge des dabei heraus-sulfurierten Thionaphthens enthält, wäre es, wenn die nötige Anlage vorhanden wäre, laufend und recht leicht in etwa 60 bis 70%iger Reinheit zu gewinnen. Die völlige Reinigung ist noch umständlich und kostspielig. In den 20 Jahren seit seiner Auffindung im Steinkohlenteer wurde jedoch kaum ernstlich nach diesem synthetisch sehr schwer zugänglichen Stoff gefragt. In Gestalt des sauren Waschwassers der Naphthalin-Wäsche fließt das Thionaphthen nach wie vor ungenutzt in den Kanal.

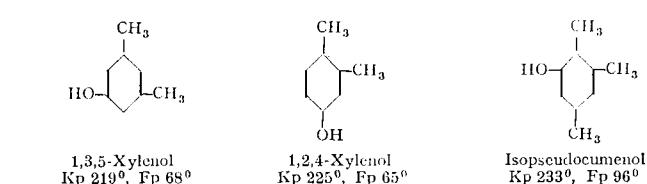
In einer Menge von etwa 10 oder 20 kg kann es aber auch jetzt noch zu etwaigen Versuchen von uns in reiner Form angeboten werden. Es ist zu bezweifeln, daß dieser Stoff in pharmakologischer Hinsicht schon einmal gründlich auf seine etwaige Verwendbarkeit geprüft wurde.

Von den Kohlenwasserstoffen des Mittelöls sollten die beiden Monomethyl-Naphthaline, vom Standpunkt des Teer-Chemikers aus gesehen, längst in technischer Hinsicht verwendungsfertig sein, wenn man nur etwas damit anzufangen wüßte.



Sie sind in beträchtlicher Menge vorhanden (etwa 1% des Teers) und auch leicht zu reinigen. Durch Fraktionierung der von verharzenden Stoffen vorher befreiten Fraktion in Verbindung mit Auskühlung sind schon die technisch reinen Stoffe zu erhalten. Das α-Methylnaphthalin hat in letzter Zeit eine, allerdings ganz beschränkte, Verwendung als Vergleichsstoff bei der Bestimmung der Zündwilligkeit von Diesekraftstoffen gefunden. Dazu muß der technische Kohlenwasserstoff allerdings durch Sulfurierung von den ihm in einer Menge von 1 bis 2% begleitenden Paraffinen befreit werden, ein nicht ganz einfacher Vorgang. Das technisch reine β-Methylnaphthalin wird durch einmaliges Umösen ganz rein erhalten. Mit diesem Kohlenwasserstoff wußte man lange Jahre hindurch überhaupt nichts anzufangen. Er wurde daher beim Herausschneiden der α-Fraktion meistens wieder ins Heiöl zurückgegeben. Um so überraschender war die kürzlich aus Amerika kommende Kunde, daß das α-Chinon gerade dieses Kohlenwasserstoffes Vitamin K-Wirkung zeigte. Er ist seitdem in Posten von 100 kg und mehr ins Ausland gegangen. In Deutschland scheint man sich hierum noch nicht zu bemühen. In diesem Zusammenhange dürfte auch eine Mitteilung der „Umschau“ interessieren. Nach dieser wurden in Amerika mit größtem Erfolge Bespritzungen von Apfelpflanzen mit verdünnten Lösungen von Naphthylessigsäure, einem Wuchsstoff vorgenommen.

Von den Phenolen warten besonders zwei schon sehr lange auf eine technische Verwendung, das 1,3,5,- und das 1,2,4,-



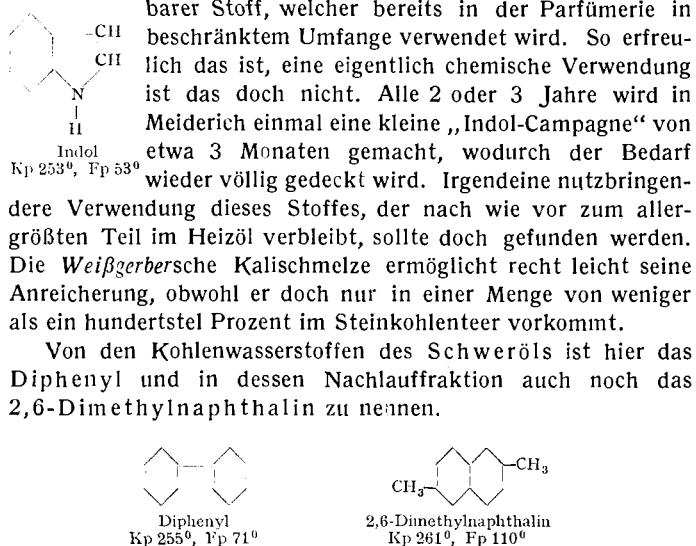
Xylenol. Beide Stoffe lassen sich schon bei der Fraktionierung der entsprechenden Xylenolfraktion mit langer Kolonne sehr hochprozentig anreichern.

In technisch reinem Zustande, d. h. etwa 90 bis 95%ig, wären sie in normalen Zeiten immer tonnenweise zu haben. Wenn diese Stoffe erst Absatz fänden, wenn man also somit an eine Aufarbeitung des Steinkohlenteer-Xylenols heran gehen würde, erst dann könnten auch etwas seltener Einzelstoffe, wie z. B. das 1,3,4- und das 1,4,5-Xylenol im Vorlauf oder das Isospseudocumenol im Nachlauf, alle natürlich in entsprechend kleineren Mengen, greifbar werden.

In den schweren Teerölen ist die Anzahl der Verwendungsbereiten Stoffe noch größer. Da ist zuerst das von *Weißgerber* 1909 aufgefundene Indol zu erwähnen, ein recht kostbarer Stoff, welcher bereits in der Parfümerie in beschränktem Umfange verwendet wird. So erfreulich das ist, eine eigentlich chemische Verwendung ist das doch nicht. Alle 2 oder 3 Jahre wird in Meiderich einmal eine kleine „Indol-Campagne“ von etwa 3 Monaten gemacht, wodurch der Bedarf wieder völlig gedeckt wird. Irgendeine nutzbringendere Verwendung dieses Stoffes, der nach wie vor zum allergrößten Teil im Heizöl verbleibt, sollte doch gefunden werden.

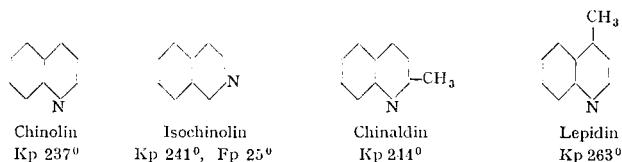
Die *Weißgerbersche* Kalischmelze ermöglicht recht leicht seine Anreicherung, obwohl er doch nur in einer Menge von weniger als ein hundertstel Prozent im Steinkohlenteer vorkommt.

Von den Kohlenwasserstoffen des Schweröls ist hier das Diphenyl und in dessen Nachlauffaktion auch noch das 2,6-Dimethylnaphthalin zu nennen.



Ist je le dieser beiden Verbindungen auch vielleicht nur in der geringen Menge von etwa 0,1% im Teer vorhanden, so lassen sie sich doch ziemlich einfach durch Fraktionierung und Auskühlung der entsprechenden Fraktionen anreichern und ausscheiden, natürlich nur in technisch reiner Form. Das Diphenyl muß aber zu seiner bekannten physikalischen Verwendung als Wärmeträger recht rein sein, das 2,6-Dimethylnaphthalin nicht minder, wenn chemisch etwas damit angefangen werden soll. Zur völligen Reinigung der beiden Kohlenwasserstoffe ist aber mehrmaliges Umlösen erforderlich. Bis jetzt sind beide Kohlenwasserstoffe nur für wissenschaftliche Zwecke verlangt worden.

Mindestens ebenso verwendungsfertig wie das Indol sind die Chinolinbasen dieser Fraktion, in erster Linie das Chinolin selbst. Es wird ja auch schon hin und wieder in roher Form verwendet; mit der reinen Base, welche recht leicht auch in größerer Menge erhalten werden kann, ist man anscheinend über fastende Versuche noch nicht hinausgekommen⁸). Die Chinolinbasen kommen in einer Menge von etwa 6% im sog. *Solvay*-Waschöl vor, welches selbst 6 bis 8% des Teers ausmacht. Es könnten also beträchtliche Mengen gewonnen werden, aber natürlich nur in normalen Zeiten, nicht gerade jetzt, wo größter Ölhungert herrscht. Denn die Basen sind in ihrer Fraktion infolge ihrer lösenden Eigenschaften wichtige Ölbindner. Die Zusammensetzung der Basen ist von *E. Jantzen* vor 10 Jahren aufgeklärt worden. Außer dem Chinolin lassen sich noch folgende Einzelstoffe einigermaßen leicht, im Vergleich zu Chinolin aber doch recht umständlich, durch Krystallisation der Sulfate rein erhalten: das Isochinolin⁷), das Chinaldin und das Lepidin.

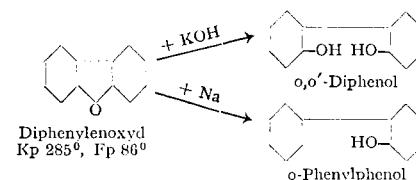


Der am schönsten krystallisierende Stoff des Schweröls, das Acenaphthen, wird, wie schon erwähnt, seit langem zeitweise betriebsmäßig gewonnen. Seine Verwendung läßt aber sehr zu

⁶) Rein-Chinolin dient u. a. als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Nicotinsäure.

⁷) Isochinolin wird in Amerika durch bloße Fraktionierung in Verbindung mit Auskühlen in großer Menge rein gewonnen und technisch verwendet (Privatmitteilung).

wünschen übrig⁸). Ihm folgt der Siedegrenze nach bald ein fester Stoff, den man wirklich als Aschenbrödel des Schweröls bezeichnen kann, das Diphenylenoxyd.



Zu seiner Reinigung genügen Destillation und Krystallisation, da es der Menge nach einen beträchtlichen Raum in der Fraktion einnimmt und daher unschwer herausgeschnitten werden kann. Auch das ganze unreine Produkt läßt sich leicht mit Kali, bzw. Natrium zu interessanten Stoffen aufspalten: dem Diphenol und dem o-Oxydiphenyl, welch letzteres technisch vielfach Anwendung als keimtötendes Mittel in der Textilindustrie gefunden hat.

Wenn ich mich nun zum „Anthracenöl“ wende, so komme ich damit schon zu dem sehr großen Teil des Steinkohlenteers, welcher chemisch bisher noch am wenigsten beansprucht wurde. Schon der Name der Fraktion ist in mancher Hinsicht irreführend, denn er leitet sich nur von ihrem am schwersten löslichen Kohlenwasserstoff ab. Käme es bei der Namensgebung auf die Menge an, dann müßte die Fraktion auf jeden Fall Phenanthrenöl heißen. Das Phenanthren kommt darin in 2- bis 3mal so großer Menge wie das Anthracen vor. Chemische Verwendung hat es selbst bis heute noch nicht gefunden. Das liegt nun keineswegs daran, daß sich das Phenanthren nicht oder nur viel schwieriger

Phenanthren
Kp 333°, Fp 100° wie das Anthracen reinigen ließe. Letzteres ist freilich wegen seiner Schwerlöslichkeit der unangenehmste Verunreiniger des Phenanthrens. Dieses siedet aber 7° tiefer wie jenes. Wenn man auf das Herausschneiden einer Phenanthren-Fraktion ebenso viel Mühe und Sorgfalt verwendet, wie z. B. auf das Herausfraktionieren des Toluols aus dem Motorenbenzol, dazu wäre freilich eine besondere Anlage erforderlich, dann kann man schon zu einem sehr anthracen-armen, mindestens 80%igen Phenanthren kommen, welches durch Kalischmelze und Umlösen auf über 90% gebracht werden kann. Die völlige Entfernung des Anthracens ohne oxydative Behandlung gelingt freilich so nur bei einem mit größter Sorgfalt herausfraktionierten Ausgangsmaterial⁹). Ein Schönheitsfehler des Phenanthrens ist außerdem noch recht schwer zu beseitigen: sein Schwefel-Gehalt. Eine Schwefel-Verbindung dieser Fraktion, das Diphenylen-sulfid, ist ebenso wie die noch unbekannten Schwefel-Verbindungen der sog. 100° höher siedenden Chrysens-Fraktion¹⁰) sehr viel fester gebaut wie z. B. der Begleiter des Naphthalins, das Thionaphthen. Erst kürzlich fanden wir, daß man den Schwefel-Gehalt des Phenanthrens und auch den des noch zu erwähnenden Chrysens auf unter 0,1% herunterbringen kann, wenn man beim Umlösen der Kohlenwasserstoffe ein wenig (etwa 1%) Maleinsäureanhydrid zusetzt. Die Kohlenwasserstoffe werden dabei auch noch rein weiß. Es bilden sich dann wahrscheinlich Addukte von nur in Spuren vorhandenen Begleitkohlenwasserstoffen, deren geringe Menge aber doch genügt, um z. B. das Chrysens zu verfärbten und den Schwefelkörper in Form von Mischkrystallen festzuhalten, so daß er sich ohne Zusatz von Maleinsäureanhydrid durch bloßes Umlösen nicht entfernen läßt. Der Schwefel-Gehalt wird hier viel tiefer heruntergedrückt als bei jedem anderen Reinigungsverfahren, auch dem der Hochdruckhydrierung. Denn das sei hier eingeschaltet: das reinste Phenanthren, Pyren usw. erhält man bei Aufarbeitung von anhydrierten Teeren. Die Herstellung mancher reiner Stoffe wird einfacher werden, wenn erst Hochdruckteere dafür zur Verfügung stehen.

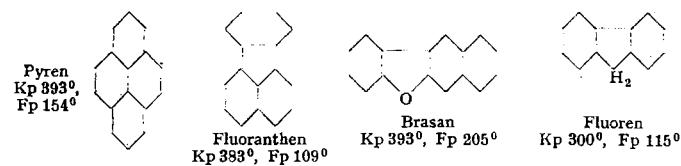
⁸) In Amerika und England wird Acenaphthen nach Umwandlung in Acenaphthylen neuerdings auch zur Herstellung von Kunststoffen verwendet (Privatmitteilung).

⁹) Phenanthren läßt sich nach einem neuen technischen von der „Ges. f. Teerwerbung m. b. H.“ in Duisburg-Meiderich ausgearbeiteten und im Jahre 1944 zum Patent angemeldeten Verfahren durch stufenweises Ansulfitieren leicht völlig anthracenfrei und weiterhin durch Destillation und Umlösen ganz rein gewinnen.

¹⁰) In der Chrysens-Fraktion des Steinkohlenteers wurde das lin. Dibenzothionaphthen aufgefunden. (O. Kruber und L. Rappaport, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1178 [1940].)

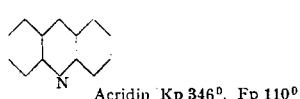
Bei dieser Gelegenheit ein Wort über die Reinheit von Teerpräparaten. Es gibt Leute, welchen Teerpräparate erst dann rein erscheinen, wenn sie sie bei einer der bekannten Präparatenfirmen erstanden haben. Hierbei ist außer dem Etikett nur der Preis geändert worden, das Präparat selbst nicht. Ebenso wenig wie man beim Reinnaphthalin völlige Abwesenheit von Schwefel verlangt, wird man sich in der Regel auch bei den Methylnaphthalinen und anderen Kohlenwasserstoffen mit einem geringen Schwefel-Gehalt abfinden, der sich natürlich, wenn es sein muß, auch entfernen läßt. Als *Clar* vor einer Reihe von Jahren gezeigt hat, daß das Pyren in ganz reinem Zustand nicht gelb, sondern rein weiß ist, boten wir das Pyren nach einem von uns ausgearbeiteten Verfahren auch bald ganz weiß an. Weil es so aber etwas teurer war als das gelbe, wurde bald wieder nur dieses verlangt.

Der nur in sehr kleiner Menge vorhandene verfärbende Stoff des Pyrens ist das Brasan, das Ring-Homologe des Diphenylenoxyds in dieser Fraktion. [Das Pyren, das Fluoranthen und das Brasan, alles Bestandteile der Fraktion mit dem irreführenden Namen „Teerfettöl“, wären sehr wohl in Mengen greifbar,



wenn man erst einmal an die Aufarbeitung und die Zerlegung des Anthracenöls heran gehen wollte. Bis dahin hat es nach meiner Ansicht aber noch gute Weile. Ein Kohlenwasserstoff sei nicht vergessen, der ganz am Anfang des Anthracenöls siedet, bei 300°, und schon weit über 30 Jahre darauf wartet, daß sich die Technik seiner erbarmt: das Fluoren. Es nimmt in seiner Fraktion einen recht breiten Raum ein, hat weder von unten noch von oben nahesiedende, hochschmelzende Verunreiniger, darum kann man es schon durch saubere Fraktionierung in technisch reiner Form und großer Menge erhalten. Es handelt sich nur darum, Verwendungszwecke für diesen in vieler Hinsicht so reaktionsfähigen Kohlenwasserstoff zu finden¹¹⁾.

Von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen wird häufiger nach dem Chrysen gefragt, welches bekanntlich bei 440° siedet, also schon ein Bestandteil des noch so wenig erforschten Steinkohle-teerpechs ist. Das Chrysen würde sich sehr wohl aus den höchstsiedenden Steinkohle-teerfraktionen ausscheiden und auch ohne besondere große Schwierigkeiten weitgehend reinigen lassen. Man muß aber einmal bedenken, welche Unzahl von Stoffen zwischen dem Anthracen und dem Chrysen sieden und welche große Menge Chrysen
Kp 440°, Fp 250° schlecht verwendbaren Teerdestillats man dem Chrysen zuliebe herausschneiden müßte, wobei auch noch ein Teil des Pechs geschädigt würde, welches zum Verkauf doch ganz bestimmte Eigenschaften aufweisen muß. Wenn man einmal die sog. Chrysen-Fraktion heraustrennt, dann fällt bald der hohe Basengehalt dieser Fraktion (bis 10%) auf. Die Basen sind natürlich noch alle unbekannt. Unter ihnen fand ich vor einiger Zeit Einzelstoffe der Bruttoformeln $C_{16}H_{11}N$ und $C_{17}H_{11}N$ auf¹²⁾. Es ist nun sicher unwichtig, ob die Konstitutionsaufklärung von neuen Stoffen gelingt oder nicht, denn man weiß ja mit den alten nicht einmal etwas anzufangen. Die Teerchemiker freilich muß jeder Stoff aus dieser Siedelage interessieren, weil nach den bekannten englischen Arbeiten immerfort die Rede davon ist, daß hier die krebserregenden Körper sitzen. Es würde außerordentlich interessieren, zu wissen, was denn nun von diesen Stoffen wirklich krebserregend ist und was nicht. Das Wichtigste bei der Auffindung der neuen Pechbasen war nach zahlreichen, sämtlich mißglückten synthetischen Versuchen nach Friedel-Crafts usw., welche alle von Acridin ausgingen, die Erkenntnis, daß das 100° tiefer siedende Acridin noch heute ein ganz unbekannter



¹¹⁾ Von einer amerikanischen Firma werden zahlreiche Fluoren- und Fluoren-Derivate angeboten. Demnach wird der Kohlenwasserstoff in U. S. A. längst verwendet.

¹²⁾ Inzwischen wurden das 1,2- und das 3,4-Benzacridin unter den Basen der Chrysen-Fraktion des Steinkohlenteers ermittelt (O. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1688 [1941]).

Stoff ist. Da ist es freilich kein Wunder, daß die zahlreichen pharmazeutisch verwendeten Acridin-Derivate, das Rivanol, Trypaflavin usw., nicht vom Acridin selbst ausgehend hergestellt werden. Daher war es auch ganz unnötig, daß wir vor einigen Jahren, als gerade einmal Zeit und Gelegenheit dazu war, das elegante Wirthsche Verfahren zur Acridin-Gewinnung etwas länger durchführten, so daß wir auf einmal fast eine Tonne Acridin Vorrat hatten. Das Acridin kommt nur in einer Menge von etwa 0,2% im filtrierten Anthracenöl vor, trotzdem ist es durch die Anlagerung von Bisulfit recht leicht anzureichern und zu gewinnen. Es handelt sich nur darum, es dann auch zu verwenden.

Im großen und ganzen sind das nun die noch nicht verwendeten selteneren Stoffe des Steinkohlenteers, über deren etwaige Gewinnungsmöglichkeit schon einige Erfahrungen vorliegen. Man mag ihrer versuchsweisen Verwendung in irgendeiner Form nun zustimmen oder nicht. Leichter werden sie jedenfalls aus anderen Quellen nicht zu haben sein. Keinesfalls kann man sie etwa leichter aus dem Schwelteer erhalten. Arbeiten, wie sie in Meiderich vor 15 und 20 Jahren über die Zusammensetzung des Schwelteers ausgeführt wurden, wird man heute schwerlich noch in Angriff nehmen, auf keinen Fall aber mit den Hoffnungen, mit denen wir sie damals begannen. Keine der auf den Schwelteer gesetzten chemischen Hoffnungen erfüllte sich. Was aus dem Kokereiteer schon schwierig abzuscheiden war, konnte aus dem Schwelteer, wenn überhaupt, dann nur noch viel schwerer erhalten werden. Allerdings enthält der Schwelteer noch eine große Menge von Stoffen, die im Kokereiteer nicht mehr vorkommen. Einstweilen muß man aber mit ihrem Nachweis und den daraus sich ergebenden Erkenntnissen zufrieden sein. An ihre Gewinnung ist kaum zu denken. Der Schwelteer wird, wenn er in genügender Menge vorhanden sein wird, eine ganz andere Aufgabe zu erfüllen haben, nämlich die der Verbreiterung des Weges von der Kohle zum Öl. Reine oder technisch reine Einzelstoffe wird man aber nur aus dem Kokereiteer gewinnen, welcher eben durch die Überhitzung in der Koksretorte in vieler Hinsicht, wie man wohl sagen kann, veredelt wurde. Es sind nun keineswegs etwa ausgesetzte Stoffe des Kokereiteers, welche ich hier aufgezählt habe. Die wirklich ausgesetzten Stoffe des Teers, seine unzähligen noch unbekannten Spurenbestandteile sind bei dem jetzigen Stande der Teerforschung noch gar nicht an der Reihe, aufgefunden zu werden. Was bis jetzt neu entdeckt worden ist, ließe sich wenn es wirklich darauf ankäme, anreichern und immer noch in entsprechender Menge abscheiden.

Eine etwaige Arbeitsrichtung deutet die folgende Tabelle der genannten Verbindungen an.

Tabelle 2
Zur Verwendung vorgeschlagene Stoffe aus dem Steinkohlenteer

Nr.	Name	Fp °C	Kp °C	Etwaige Verwendung
1	Inden	-1,5	181	Organ. Synthese
2	α -Picolin	-	129	Spalt. Hydrierung
3	2,6-Lutidin	-	143	Arzneimittelsynthese
4	2,4-Lutidin	-	157	"
5	2,4,6-Collidin	-	169	"
6	m-Xylool	-	139	Organ. Synthese (Moschus)
7	p-Xylool	15	138	" "
8	o-Xylool	-	143	" "
9	Pseudocumol	-	168	" "
10	Durol	80	192	"
11	Dicyclopentadien	33	170	Riechstoffindustrie, Kunststoffe
12	Thionaphthen	32	222	Organ. Synthese
13	α -Methylnaphthalin	-	243	Pharmakolog. Untersuchg.
				Organ. Synthese (Naphthylessigsäure)
14	β -Methylnaphthalin	32,5	239	Organ. Synthese, K-Wirkg.
15	1,3,5-Xylenol	68	219	Desinfektion, Kunststoffe
16	1,2,4-Xylenol	65	225	" "
17	Isopseudocumol	96	233	" "
18	Indol	53	253	Riechstoff, Wuchsstoff-synthese
19	Diphenyl	71	255	Wärmeträger
20	2,6-Dimethylnaphthalin	110	261	Organ. Synthese
21	Chinolin	-	237	Arzneimittelsynthese, Schädlingsbekämpfung, Sparbeizmittel

Tabelle 2. Zur Verwendung vorgeschlagene Stoffe aus dem Steinkohlenteer

Nr.	Name	Fp °C	Kp °C	Etwaige Verwendung
22	Isochinolin	25	241	Arzneimittelsynthese, Farbenphotographie
23	Chinaldin	—	244	Arzneimittelsynthese Farbstoffe
24	Lepidin	10	263	Arzneimittelsynthese Farbstoffe
25	Acenaphthen	96	278	Farbstoffe
26	Diphenylenoxyd	86	285	Farbstoffe, Aufspaltung
27	o,o'-Diphenol	110	325	Kunststoffe, Textilindustrie
28	Homologe, Diphenole (Gemisch)	—	345	Kunststoffe, Spalt. Hydr. z. Kresolen
29	o-Oxydiphenyl	59	286	Kunststoffe, Textilindustrie

Tabelle 2. Zur Verwendung vorgeschlagene Stoffe aus dem Steinkohlenteer

Nr.	Name	Fp °C	Kp °C	Etwaige Verwendung
30	Phenanthren	100	333	Organ. Synthese, Farbstoffe
31	Fluoren	115	300	Synth. Gerbstoffe dsgl.
32	Carbazol	238	352	Farbstoffe, Schädlingsbekämpfung [Nirosan]
33	Pyren	154	393	Organ. Synthese, Farbstoffe
34	Fluoranthen	109	383	“ “ “
35	Brasan	205	393	“ “ “
36	Chrysen	250	440	Farbstoffe
37	Acridin	110	346	Arzneimittelsynthese, Farbstoffe, Schädlingsbekämpf.

Eingeg. am 1. März 1948.

[A 122]

Analytisch-technische Untersuchungen

Anwendbarkeit der Raman-Analyse auf die Mineralöluntersuchung

Von Doz. Dr. H. LUTHER und ELISABETH LELL

Institut für Molekülspektroskopie im Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen und Institut für Chemische Technologie der T. H. Braunschweig

- A. Aufbereitung der Öle (Destillation, selektive Lösungsmittelextraktion, adsorptive Entfärbung zu Hellölen, selektive Adsorption und Desorption, Bewertung der Ringanalyse nach Waterman).
- B. Anwendung der Raman-Analyse auf die Hellölfractionen von Mineralölen (Aufnahmetechnik, charakteristische Frequenzen verschiedener Kohlenwasserstoff-Gruppen, praktische Anwendung der entwickelten Methode auf technische Öle: a) Aromaten-basische Synthesenöle, b) Paraffinbasische Synthesenöle (Kogasöle), c) Nachweissgrenzen von Einzelkomponenten).

A. Aufbereitung der Öle für die Ramananalyse

Neben verschiedenen anderen chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden ist auch der Raman-Effekt ein brauchbares Hilfsmittel für die Analyse der niedrig siedenden Erdölfractionen geworden. Er ist jedoch wie die meisten anderen Verfahren nicht ohne weiteres auf die höher siedenden Fraktionen im Schmierölbereich anwendbar. Der Aufbau und die Zusammensetzung der Mineralöle sind derartig vielfältig, daß sich die Analyse erschwert.

Um eine Bestimmung der Einzelkomponenten eines Gemisches qualitativ durchführen zu können, dürfen in ihm günstigenfalls 10 Bestandteile vorliegen. Für quantitative Untersuchungen darf die Zahl der Komponenten 3 bis 4 nicht übersteigen. Eine derart weitgehende Auftrennung, etwa durch Destillation, ist im Leichtölbereich durchaus möglich, im Schwerölbereich jedoch nur mit Hilfe langwieriger und komplizierter Arbeitsgänge. Abgesehen von eingehenden Spezialuntersuchungen wird daher schon eine Gruppenanalyse der Mineralöle nach Paraffinen, Olefinen, Naphthenen, Aromaten, ihren Isomeren und ihren Verbindungen miteinander von Wert sein.

Unter Benutzung erprobter Verfahren wurde folgender Weg für die Gesamtanalyse von Mineralölen beschritten:

- 1) Vortrennung der Ausgangssubstanz durch Destillation im Hochvakuum oder durch Molekulardestillation.
- 2) Unterteilung der anfallenden Fraktionen durch Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln.
- 3) Adsorptive Trennung der nach 2) gewonnenen Fraktionen in gefärbte Asphalt-Harzteile und entfärbte Hellöle.
- 4) Selektive Elution der Asphalt-Harzteile und Ringanalyse nach Waterman der Einzelfraktionen.
- 5) Weitergehende Trennung der Hellöle durch erneute Adsorption nach Konstitutionsunterschieden, wie Zahl der Doppelbindungen oder Verzweigungen.
- 6) Gruppenanalyse der Hellölfractionen mit Hilfe des Raman-Effektes.

Die ersten 5 Punkte sollen nur kurz behandelt werden, um auf 6) näher einzugehen.

1. Destillation

Bei den auch im Hochvakuum meist notwendigen Destillationstemperaturen über 150° ist die thermische Stabilität mancher Schmierölkomponenten bereits gering, so daß bei der Vorbehandlung derartig empfindliche Substanzen der Analyse schon verloren gehen. Für eine möglichst schonende Destillation erschien die Molekulardestillation am geeignetesten.

2. Die selektive Lösungsmittelextraktion

Eingehende spektroskopische Untersuchungen der selektiven Extraktion der Mineralöle mit verschiedenen Lösungsmitteln zeigten, daß die vorgeschlagenen Verfahren wohl teilweise Anreicherungen an bestimmten Komponenten gestatten, aber von einer quantitativen Trennung in die verschiedenen Gruppen weit entfernt sind. Infolgedessen wurde im wesentlichen nur eine Abtrennung des paraffinischen Anteils vorgenommen. Nach Überprüfung von etwa 60 organischen Lösungsmitteln ergab sich, daß die von Heinze und Goe-

bel¹) beschriebene Entparaffinierungsmethode mit Dichloräthylen-Methanol-Mischungen unter bestimmten Bedingungen in einer Spezialapparatur am günstigsten arbeitete²).

Testanalysen, bei denen aromatenreichen, technisch bereits entparaffinierten Ölen bekannte Mengen Hartparaffin zugemischt wurden, ergaben Paraffin-Werte, die um $\pm 7\%$ relativen Fehler schwankten. Andererseits ließen sich in paraffin-reichen Ölen, denen Tetralin zugemischt war, wohl Verschiebungen der Aromaten-Konzentration erreichen, aber keine aromatenfreien Fraktionen gewinnen, wie mit der Raman-Analyse nachweisbar war. Selbst in diesem Falle war also keine absolute Trennung in die verschiedenen Gruppen, wohl aber eine analytisch wertvolle Anreicherung dieser Gruppen in bestimmten Fraktionen möglich.

3. Die adsorptive Entfärbung zu Hellölen

Getrübte, gefärbte und fluoreszierende Substanzen eignen sich nicht von vornherein zur Ramananalyse. Die Ölfraktionen mußten also meist einer Vorbehandlung unterzogen werden, ehe sie raman-analytisch untersucht werden konnten.

Die Entfernung der Trübungen, meist durch mechanische Verunreinigungen oder Wasser hervorgerufen, machte keine sonderlichen Schwierigkeiten.

Etwas eingehender muß jedoch die Entfärbung der Öle behandelt werden. Fraktionierte Destillation der Öle lieferte teilweise auch anfangs entfärbte Fraktionen, die jedoch meist nach einiger Zeit wieder stark nachdunkelten. Eine Zerlegung in gefärbte und nicht gefärbte Fraktionen ließ sich dagegen durch Adsorption erreichen, bei der vornehmlich die Asphalte und Ölharze vom Adsorbens festgehalten wurden.

Bei der Suche nach geeigneten Adsorptionsmitteln wurde zuerst die entfärbende Wirkung verschiedener A-Kohlen, Bleicherden, Kieselgele, Permutite, Aluminium-, Magnesium-, Calcium- und Zinkoxyde, einzeln und in Gemischen untersucht. Unter den Kohlen hatten Holz- und Blutkohlen die günstigste Wirkung. Ähnlich verhielt sich die Bleicherde Tonsil AC. Von den übrigen Adsorptionsmitteln sprach neben Magnesiumoxyd (Merck p. a.) noch das nach Brockmann standardisierte Aluminiumoxyd gut an, dem das wasserfreie Aluminiumoxyd (Merck, reinst) gleichkam.

Die Kohlen, die Bleicherden, das Magnesiumoxyd hatten jedoch für die praktische Durchführung den Nachteil, daß sie in gekörnter Form infolge der lockeren Packung wesentlich unwirksamer waren als in Pulverform. Dagegen bildeten sie als Pulver mit dem Öl sehr zähe Aufschlemmungen, aus denen das gereinigte Produkt nur schwer und unter großen Verlusten zu isolieren war. Daher wurde das etwas gröbere Aluminiumoxyd nach Brockmann verwendet. Die Wirkung des Aluminiumoxyds wurde durch Zumischen anderer Adsorptionsmittel wie A-Kohlen, Magnesiumoxyd, Kieselgele nicht gesteigert. Teilweise fluoreszierten die mit A-Kohlen entfärbten Öle stärker als die mit Aluminiumoxyd behandelten. Versuche, die gefärbten Bestandteile aus Öl-Lösungsmittelgemischen heraus zu adsorbieren, brachten gegenüber dem Arbeiten mit unverdünnten Ölen keine Verbesserung, wenn die Adsorption zur Erniedrigung der Ölviskosität bei etwas höherer Temperatur (50 bis 80°) vorgenommen wurde.

Die Trennung wurde nach folgender Methode durchgeführt (Bild 1): Entsprechend der chromatographischen Adsorptionsanalyse wurde in einer Trennsäule gearbeitet, in der das Adsorptionsmittel auf einer Jenac Glasfritte G 3 lag. Die Säule war mit einem Schliff über einen Vakuumvorstoß mit einer Vorlage zur Aufnahme des durchgelaufenen Öles verbunden. Nach oben war sie über einen weiteren Schliff durch einen Tropftrichter zur Aufnahme des Ausgangsöls abgeschlossen. Die Ausmaße der Apparatur richteten sich nach den Durchsatzmengen.

¹⁾ Öl u. Kohle 17, 470 [1942].

²⁾ C. Kröger, H. Luther [1945] unveröffentlicht.