

529. G. Schultz: Über einige Bestandteile des Stein-kohlenteers.

(Vierte Mitteilung: Neue Bestandteile des Solventnaphtha.)

[Aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

IV. Neue Bestandteile des Solventnaphtha.

(Von G. Schultz und A. Perl.)

Bei der Aufarbeitung größerer Mengen von Solventnaphtha (ca. 80 l) durch fraktionierte Destillation im Kolonnenapparat haben wir die Beobachtung gemacht, daß zwischen dem als Hauptprodukt gewonnenen Xylol und den beiden Trimethylbenzolen (Pseudocumol und Mesitylen) nicht unbeträchtliche Mengen von Zwischenfraktionen erhalten wurden. Nach den Siedepunkten, welche für die 3 Äthyltoluole ($\sigma = 159^\circ$, $m = 159^\circ$, $p = 161-162^\circ$), das Isopropylbenzol (153°) und das *n*-Propylbenzol (158.5°) angegeben werden, war zu vermuten, daß einer oder mehrere dieser Kohlenwasserstoffe in diesen Zwischenfraktionen enthalten sein könnten. Denn die frühere Annahme, daß im Steinkohlenteer nur Methylhomologe des Benzols vorkommen, war bereits durch die Auffindung des Äthylbenzols durch Nöltung und Palmar¹⁾ beseitigt.

Um unsere Vermutung, daß wir es mit einigen von den obigen Kohlenwasserstoffen zu tun hätten, zu bestätigen, haben wir zunächst eine zwischen Xylol und den Trimethylbenzolen liegende Fraktion einer weiteren sorgfältigen Fraktionierung unterworfen, bis wir schließlich 1.5 l eines wesentlich zwischen $153-162^\circ$ siedenden Kohlenwasserstoffgemenges erhielten, welches in folgende Fraktionen zerlegt wurde:

I $153-157^\circ$, II $157-160^\circ$, III $160-162^\circ$.

Diese 3 Fraktionen bildeten das Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche.

I. Fraktion $153-157^\circ$.

Wir haben diese Fraktion in der Weise verarbeitet, daß wir sie zunächst durch Nitrierung nach der für Äthylbenzol ausgearbeiteten Methode²⁾ in ein Mononitroprodukt überführten. Dieses zeigte jedoch bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck und im Vakuum keinen

¹⁾ Diese Berichte **24**, 1955 [1891].

²⁾ G. Schultz und J. Flachsländer, Journ. f. prakt. Chem. N. F. **66**, 153.

konstanten Siedepunkt. Da die Trennung des offenbar aus verschiedenen Nitroprodukten bestehenden Gemisches durch Fraktionierung zu keinem Resultat führte, wurde der rohe Nitrokörper mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und aus dem erhaltener Reduktionsprodukt die Base nach Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf abgetrieben. Dabei ging sie als ein schwach gelblich gefärbtes, am Lichte sich bald bräunendes Öl über. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf letzteres wurde ein Gemenge von Benzoylverbindungen erhalten, aus welchem sich durch sorgfältige Krystallisation aus Alkohol 4 Benzoylverbindungen von den Schmp. 115°, 124°, 151° und 165° isolieren ließen, welche auch bei mehrfachem Umkristallisieren ihren Schmelzpunkt nicht änderten..

Der bei 115° schmelzende Körper wurde als Benzoyl-*p*-amino-*n*-propylbenzol¹⁾ erkannt.

0.1412 g Sbst.: 0.4150 g CO₂, 0.0088 g H₂O.

C₁₆H₁₇NO. Ber. C 80.33, H 7.11.

Gef. • 80.17, » 6.99.

Zum Vergleich wurde das Produkt aus synthetisch hergestelltem Normalpropylbenzol dargestellt. Zu diesem Zweck wurde das *n*-Propylbenzol (bezogen von C. A. F. Kahlbaum) nitriert und das Gemisch von *o*- und *p*-Nitro-*n*-propylbenzol reduziert. Aus dem Basengemisch wurden die Benzoylverbindungen dargestellt und diese durch Krystallisation aus Alkohol getrennt. Dabei konnte leicht das Benzoyl-*p*-amino-*n*-propylbenzol (Schmp. 115°) von dem Benzoyl-*o*-amino-*n*-propylbenzol (Schmp. 118—119°) isoliert werden²⁾.

Daß im Teeröl tatsächlich *n*-Propylbenzol vorhanden ist, wurde ferner dadurch konstatiert, daß aus dem Basengemisch ein Oxalat erhalten wurde, welches mit dem Oxalat des *p*-Amino-*n*-propylbenzols³⁾ in seinen Eigenschaften übereinstimmte.

0.1802 g Sbst.: 12.9 ccm N (19°, 719 mm).

(C₉H₁₁N)₂H₂C₂O₄. Ber. N 7.7. Gef. N 7.9.

Die oben angeführte bei 165° schmelzende Benzoylverbindung entspricht dem Benzoylaminoo-*p*-äthyltoluol, wie wir uns durch Vergleich mit der letzten Verbindung überzeugt haben.

II. Fraktion 157—160° und III. Fraktion 160—162°.

Diese beiden Fraktionen wurden in der Weise aufgearbeitet, daß wir sie zuerst mit kalter, dann mit warmer gewöhnlicher Schwefel-

¹⁾ E. Louis, diese Berichte **16**, 108 [1883].

²⁾ J. Gottlieb, diese Berichte **32**, 963 [1899].

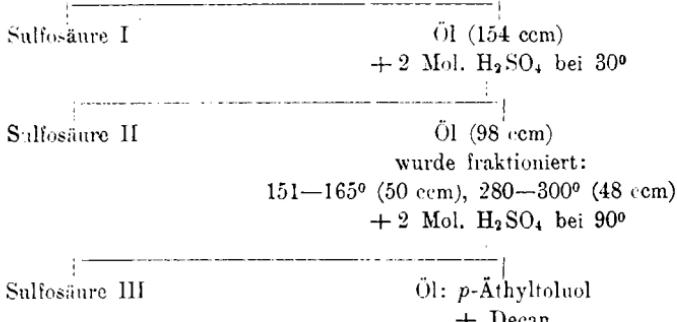
³⁾ E. Louis, diese Berichte **16**, 107 [1883].

säure, die Fraktion 160—162° auch mit schwach rauchender Schwefelsäure unter Umrühren behandelten und die nacheinander entstehenden Sulfosäuren in die Sulfamide überführten. Bei beiden Fraktionen blieb am Schluß ein Kohlenwasserstoff übrig, welcher neben etwas Decan im wesentlichen *p*-Äthyl-toluol enthielt.

Die Aufarbeitung der beiden Fraktionen geht übersichtlich aus den folgenden Schematen hervor:

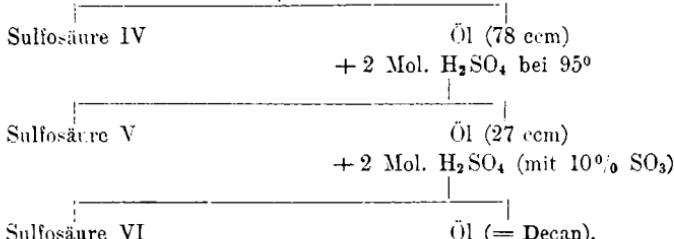
Fraktion 157—160°.

304 ccm (1 Mol.) Öl + 230 ccm H₂SO₄ (2 Mol.) bei 15—20°



Fraktion 160—162°.

200 ccm (1 Mol.) Öl + 151.3 ccm (2 Mol.) H₂SO₄ bei gewöhnlicher Temperatur



Sulfosäure I ergab ein Gemenge von Mesitylensulfamid (Schmp. 141°) und eines Sulfamids, welches konstant bei 113—116° schmolz (wohl *n*-Propyl-benzolsulfamid).

0.1412 g Sbst.: 9.3 ccm N (19°, 713 mm).

C₉H₁₂SO₂N (Mesitylensulfamid). Ber. N 7.03. Gef. N 7.06.

Aus dem Mesitylensulfamid wurde der Kohlenwasserstoff mit Salzsäure abgespalten und in Mesitylensäure übergeführt.

Sulfosäure II gab Mesitylensulfamid und ein bei 117—119° schmelzendes Sulfamid.

Sulfosäure III gab das ölige Sulfamid des *o*-Äthyl-toluols.

0.1158 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 707 mm).

$C_9H_{13}SO_2N$. Ber. N 7.03. Gef. N 6.9.

Durch Abspaltung mit konzentrierter Salzsäure entstand ein Kohlenwasserstoff, welcher mit verdünnter Salpetersäure glatt zu *o*-Toluylsäure (Schmp. 102°) oxydiert wurde.

Sulfosäure IV ergab Pseudocumolsulfamid (Schmp. 181°), ferner ein Sulfamid vom Schmp. 169° (entspricht nach der Analyse einem Kohlenwasserstoff C_9H_{12})

0.1318 g Sbst.: 8.5 ccm N (17.3°, 721 mm).

$C_9H_{13}SO_2N$. Ber. N 7.03. Gef. N 7.12.

und ein Sulfamid vom Schmp. 128°.

Letzteres krystallisierte aus Alkohol in langen Nadeln und wurde als Sulfamid des *m*-Äthyl-toluols identifiziert.

0.3012 g Sbst.: 0.3625 g $BaSO_4$.

$C_9H_{13}SO_2N$. Ber. S 16.1. Gef. S 16.5.

Bei der Oxydation des mit konzentrierter Salzsäure abgespaltenen Kohlenwasserstoffs wurde mit verdünnter Salpetersäure *m*-Toluylsäure und mit Permanganat Isophthalsäure erhalten.

Sulfosäure V. Als Hauptmenge ergab sich das ölige Sulfamid des *o*-Äthyltoluols neben wenig *p*-Äthyl-toluolsulfamid.

Sulfosäure VI gab ein Sulfamid vom Schmp. 70°, welches sich mit dem aus synthetisch dargestelltem *p*-Äthyl-toluol gewonnenen Sulfamid als identisch erwies.

0.1084 g Sbst.: 0.2148 g CO_2 , 0.0654 g H_2O .

$C_9H_{13}SO_2N$. Ber. C 54.20, H 6.50.

Gef. » 54.02, » 6.75.

Bei der Oxydation mit Chromsäure entstand eine bei 267° schmelzende Säure, welche mit der Sulfamid-*p*-toluylsäure identisch ist.

0.1358 g Sbst.: 0.1481 g $BaSO_4$.

Ber. S 14.88. Gef. S 15.01.

Aus den obigen Untersuchungen geht hervor, daß der zwischen dem Xylool und den Trimethylbenzolen siedende Teil der Solvent-naphtha *n*-Propyl-benzol, *o*-Äthyl-toluol, *m*-Äthyl-toluol und *p*-Äthyl-toluol enthält.

Was namentlich letzteren Kohlenwasserstoff anbetrifft, so hat unsere Untersuchung ergeben, daß er sich analog wie das *p*-Xylool verhältnismäßig schwer sulfurieren läßt. Aus diesem Grunde läßt er sich ziemlich leicht von seinen Isomeren trennen. Man wendet zu

diesem Zweck am besten die um 160° siedende Fraktion an und verfährt z. B. wie folgt:

200 ccm Öl vom Sdp. 160—162° werden mit 2 Mol. konzentrierter Schwefelsäure 6 Stunden behandelt. Das Gemenge der Sulfo-säuren wird vom unangegriffenen Öl getrennt und dieses (75 ccm) wieder mit 2 Mol. konzentrierter Schwefelsäure bei 50° 6 Stunden gerührt. Zur Trennung des sulfurierten Anteils vom nichtsulfurierten wird das Ganze mit Wasser stark verdünnt und mit Wasserdampf abblasen. Es waren bei einem Versuch 25 ccm unangegriffenes Öl mit Wasserdampf flüchtig, wovon 20 ccm zwischen 160° und 161° übergingen. Dies war fast reines *p*-Äthyltoluol. Die beim Behandeln mit Schwefelsäure entstandenen Polymerisationsprodukte sind mit Wasserdampf nicht flüchtig und lassen sich der wäßrigen Lösung der Sulfo-säuren mit Äther entziehen.

München, im August 1909.

530. G. Schultz:

Über einige Bestandteile des Steinkohlenteers.

(Fünfte Mitteilung: Normalpropyl-benzol.)

[Aus dem Chemisch-technischen Labor. d. königl. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

V. Normalpropyl-benzol.

(Von G. Schultz und J. Führer.)

In der vorangehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß in dem zwischen den Xylenen und den Trimethylbenzolen siedenden Kohlenwasserstoffgemenge sich neben 3 Äthyltoluolen *n*-Propylbenzol findet. Dieser Kohlenwasserstoff kann nun auch aus Roheumol (vergl. die Arbeit von G. Schultz und E. Herzfeld über Pseudocumol, S. 3602 ff.) isoliert werden, wenn man letzteres zunächst nach dem Verfahren von O. Jacobsen¹⁾ sulfuriert, die überschüssige Schwefelsäure mit Wasser entfernt und die dann nach erneutem Zusatz von Wasser erhaltene Krystallmasse von der dickflüssigen Mesitylensulfosäure durch Absaugen befreit. Die zurückbleibenden Krystalle enthalten neben der als Hauptprodukt darin vorhandenen Pseudocumolsulfosäure ziemlich viel Normalpropylbenzol-sulfosäure.

Zur Gewinnung des *n*-Propyl-benzols wurde von uns folgender Weg eingeschlagen: Die nach der Methode von O. Jacobsen er-

¹⁾ Ann. d. Chem. 184, 199.