

# 274. Helmuth Scheibler: Über die chemischen Bestandteile der schwefelreichen, bituminösen Teeröle (Ichthyolöle). II<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 14. Juli 1916).

Walter Friedmann teilt vor kurzem die interessante Beobachtung mit, daß Thiophenkörper durch die Einwirkung von Schwefel auf einen gesättigten Kohlenwasserstoff der Fettreihe mit unverzweigter Kette (*n*-Octan) gebildet werden<sup>2)</sup>. Da die erhaltenen Thiophenderivate sich sehr wahrscheinlich auch in den Ichthyolölen auffinden lassen werden, so bilden die synthetischen Arbeiten Friedmanns<sup>3)</sup> eine wertvolle Ergänzung zu den von mir begonnenen Untersuchungen dieser bituminösen Teeröle.

Von den beiden aus *n*-Octan erhaltenen Körpern,  $C_8H_{12}S$  und  $C_8H_8S_2$ , ist letzterer wohl als einheitlich charakterisiert durch den scharfen Schmelzpunkt und durch verschiedene, krystallisierte Derivate. Es liegt sehr wahrscheinlich ein Dimethylsubstitutionsprodukt eines aus zwei Thiophenkernen kondensierten Ringsystems vor. Der Nachweis, daß  $C_8H_{12}S$  ein einheitlicher, alkylsubstituierter Thiophenkörper ist, steht dagegen noch aus, da keine krystallisierten Derivate erhalten wurden. — Auch ich hatte keinen Erfolg beim Versuch, das Oxim eines acetylierten Thiophenkörpers herzustellen, der aus einer Teerölfraction ausgeschieden worden war. Dagegen scheinen die Semicarbazone der Acetothienone leicht zu krystallisieren. Ich erhielt aus einer Ölfraction vom Sdp.<sub>360</sub> 170—180° einen Acetylkörper, den man nach seiner Analyse als Butylacetothienon hätte ansprechen können. Bei Darstellung des Semicarbazons zeigte es sich aber, daß ein Gemisch vorlag, denn das unkrystallisierte Semicarbazon gab auf ein Propylderivat stimmende Zahlen. Der von Friedmann erhaltene flüssige Acetylkörper hat ebenfalls die empirische Zusammensetzung eines Butylderivates. Den noch zu erbringenden Nachweis seiner Einheitlichkeit vorausgesetzt, kommt für das ursprüngliche Thiophenderivat nur ein Dialkylsubstitutionsprodukt in Betracht und zwar ein solches, bei dem die  $\beta$ -Stellungen ersetzt sind, an den  $\alpha$ -Stellungen dagegen freie Wasserstoffatome stehen. Das folgt einerseits aus der Bildung eines Dibromsubstitutionsproduktes und andererseits aus der Entstehung einer unlöslichen Quecksilberchlorid Verbindung neben einer löslichen. Nach Steinkopf geben nur solche Thiophenhomologe die unlöslichen Diquecksilberchloridverbindungen, bei denen die beiden  $\alpha$ -Stellungen frei sind<sup>4)</sup>. Die in Betracht kommenden isomeren Thiophenhomologen lassen sich ohne Zweifel aus  $\beta$ -alkylsubstituierten Bernsteinsäuren durch trockne Destillation mit Phosphorpentasulfid synthetisieren und durch krystallisierte Derivate charakterisieren. Mit derartigen synthetischen Versuchen, die zu Thiophenhomologen mit bekannter Stellung der Alkylgruppen führen, hatte ich mich in

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilung, B. 48, 1815 [1915].    <sup>2)</sup> B. 49, 1344 [1916].

<sup>3)</sup> Vergl. auch B. 49, 50 [1916].

<sup>4)</sup> A. 403, 50 [1913].

der Propylreihe bereits befaßt, doch mußte ich bei Ausbruch des Krieges die experimentellen Arbeiten unterbrechen.

In diesem Zusammenhange will ich noch eine Beobachtung erwähnen, die vielleicht auch geeignet ist, zur Konstitutionsaufklärung von Thiophenhomologen verwandt zu werden. Wie bereits mitgeteilt<sup>1)</sup>, lassen sich die Thiophenkörper über Natrium destillieren, mit Kalium reagieren sie dagegen beim Erwärmen unter Abscheidung von Kaliumsulfid. Der schwefelfreie Rest des Thiophenmoleküls geht hierbei in eine nur bei Abwesenheit von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff beständige Metallverbindung über. Durch trockne Kohlensäure wurde aus dieser das Kaliumsalz einer Carbonsäure gebildet. Nach Zersetzung der Reaktionsprodukte mit Wasser und Entfernung des Kaliumsulfids durch Schütteln mit frisch gefälltem Ferrihydroxyd wurde aus der wäßrigen Lösung beim Ansäuern eine stark ungesättigte, leicht verharzende, schwefelfreie Säure abgeschieden. Diese ließ sich leicht verestern, und der Ester konnte unter vermindertem Druck destilliert werden. Vielleicht wird es sich empfehlen, die erhaltene ungesättigte Säure zu hydrieren, um zu einer Substanz zu kommen, aus deren bekannter Konstitution auch die des ursprünglich vorhandenen Thiophenkörpers gefolgert werden kann. Die erwähnte Reaktion der Thiophenderivate mit Kalium unter Ringsprengung und Bildung schwefelfreier Substanzen bildet vielleicht das Gegenstück zu der Entstehung von Thiophenkörpern aus homologen Butadienen bei der Destillation über Pyrit<sup>2)</sup>.

Zur Identifizierung der in den Teerölen enthaltenen Thiophenkörper mit solchen bekannter Konstitution sind vielfach auch die Additionsprodukte mit Quecksilberchlorid geeignet. Ich habe angegeben, daß ich aus einer Ölfraction vom Sdp.<sub>360</sub> 130—140° einen krystallisierten Körper vom Schmp. 189—193° mit Quecksilberchlorid abscheiden konnte<sup>3)</sup>. Herr Prof. Steinkopf hatte die Liebesswürdigkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, daß 3-Monoquecksilberchlorid-2-oxy-dihydro-2.5-thioxen vom Schmp. 186—187° nicht vorliegen kann, da es sich beim längeren Kochen mit Alkohol leicht zersetzt und in das 3-Quecksilberchlorid-2.5-thioxen vom Schmp. 156—157° übergeht, so daß man den Schmelzpunkt des ursprünglich vorhandenen Körpers leicht zu tief, aber kaum höher finden kann, als Steinkopf und Bauermeister angegeben haben<sup>4)</sup>. In Betracht käme neben dem Derivat eines Äthylthiophens vielleicht noch das Quecksilberchlorid-2-Thiotolen, dessen Schmelzpunkt Steinkopf zu 204° fand<sup>5)</sup>, während Volhard ihn zu 197° angibt<sup>6)</sup>. Allerdings siedet das Thiotolen niedriger als die untersuchte Teerölfraction.

<sup>1)</sup> B. 48, 1821 [1915].

<sup>2)</sup> W. Steinkopf, A. 403, 11 [1913].

<sup>3)</sup> B. 48, 1825 [1915].

<sup>4)</sup> A. 403, 65 [1913].

<sup>5)</sup> A. 403, 64 [1913].

<sup>6)</sup> A. 267, 180 [1912].

In meiner ersten Mitteilung sind die bisherigen Untersuchungen über die aus natürlichem Asphalt erhaltenen Teeröle unerwähnt geblieben. Ohne Zweifel ist das Bitumen, aus dem das Ichthyol-Rohöl gewonnen wird, zu den Asphalten zu rechnen. Seit den Untersuchungen von R. Kayser<sup>1)</sup> gilt es als allgemein feststehend, daß Schwefel einen wesentlichen Bestandteil der natürlichen Asphalte ausmacht. Die meisten halbfesten Erdharze lassen sich durch Wasserdampfdestillation in einen flüchtigen, flüssigen, schwefelfreien und einen nicht mit Wasserdampf übergehenden, festen Bestandteil zerlegen. Ersterer wird von Boussignault als Petrolen, letzterer als Asphalten bezeichnet<sup>2)</sup>. Während das Petrolen aus Kohlenwasserstoffen besteht, die ganz denen des Petroleums gleichen, bildet das Asphalten die eigentliche Asphaltsubstanz. Seine analytische Zusammensetzung wurde von Kayser<sup>3)</sup> richtiggestellt; Boussignault hatte fälschlich angenommen, daß der bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung bleibende Rest aus Sauerstoff bestünde. In Wirklichkeit enthalten alle Asphalte eine erhebliche Menge Schwefel. Eine Bildung des Asphaltens aus Petrolen durch Oxydation ist somit ausgeschlossen. Wird das Asphalten über seinen Schmelzpunkt (300°) erhitzt, so tritt Zersetzung ein, deren Produkte teils flüssige, öartige Substanzen, teils gasförmig entweichender Schwefelwasserstoff sind, während eine poröse, aufgeblähte Kohle in der Retorte zurückbleibt. Völkel<sup>4)</sup> hat die Produkte der trocknen Destillation des Bergteers aus dem Val de Travers untersucht. Er fand, daß die Einzelfraktionen bei der Destillation nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen und den entsprechenden Fraktionen des Petroleums gleichen. Das kann nicht wundernehmen, da er das Rohöl vor der Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure reinigte. Bei diesem Verfahren gehen natürlich die Thiophenkörper verloren. R. Kayser fand, daß syrischer Asphalt 6% bei der Destillation an Schwefelwasserstoff verliert, 46% beträgt die Menge des übergehenden Öles. Im Teeröl aus syrischem Asphalt sind niedrig siedende Schwefelkörper enthalten, denn Kayser<sup>5)</sup> gibt an, konstant siedende Fraktionen vom Sdp. 96°, 158°, 170° usw. erhalten zu haben. Er schreibt den Fraktionen die Formeln  $C_{12}H_{24}S$ ,  $C_{39}H_{70}S$  und  $C_{28}H_{56}S$  auf Grund ihrer Analyse zu, ohne jedoch Beweise für

<sup>1)</sup> Unters. über natürl. Asphalte 1879; vergl. H. Köhler, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte (Bolley-Birnbaum, Handbuch der chemischen Technologie) 1904, S. 80 ff.

<sup>2)</sup> A. ch. 64, 171; 73, 442.

<sup>3)</sup> a. a. O.; Kayser führt z. B. folgende Analyse des Asphaltens an: C 74.01, H 10.23, S 14.58.

<sup>4)</sup> A. 87, 139 [1853].

<sup>5)</sup> a. a. O.; S. 84.

deren Einheitlichkeit zu erbringen. Daß dies nicht der Fall ist, folgt schon daraus, daß man mit konzentrierter Schwefelsäure die schwefelfreien, gesättigten Kohlenwasserstoffe abscheiden kann. Clifford Richardson<sup>1)</sup> gibt an, daß das Teeröl aus Trinidad-Asphalt Schwefelverbindungen enthält, die teilweise durch Quecksilberchlorid gefällt werden und teilweise aus ihren Verbindungen mit Schwefelsäure durch Wasserdampf wieder abgeschieden werden. Nach der von Kayser gegebenen Beschreibung und den analytischen Daten unterscheiden sich die Teeröle aus Asphalt nicht sehr von denen, die zur Darstellung der Schwefelpräparate verwandt werden, deren bekanntestes das Ichthyol ist. Allerdings ist der Schwefelgehalt geringer (Teeröl aus syrischem Asphalt 6.68 % S, aus Trinidad-Asphalt 7.01 % S) als der des Ichthyolrohöls und des von mir untersuchten französischen Steinöls. Wie ich aber schon erwähnte, untersuchte ich auch ein aus Tirol stammendes Teeröl mit geringerem Schwefelgehalt und fand ebenfalls dort in den entsprechenden Fraktionen die gleichen Schwefelkörper. Ein Unterschied war also nur in den relativen Mengen der einzelnen Bestandteile vorhanden.

Aus den angeführten Angaben scheint mir zu folgen, daß die Anwendung der von mir benutzten Methoden<sup>2)</sup> geeignet ist, die Natur der schwefelhaltigen Bestandteile der Asphaltteeröle aufzuklären, wodurch weiterhin auch eine Erforschung des Bitumens selbst angebahnt werden kann.

Dem Schwefel scheint eine wesentliche Rolle bei der Entstehung des Asphalts aus Erdöl zuzukommen. Nach Kayser<sup>3)</sup> läßt sich die Entstehung einer asphaltartigen Substanz aus Kohlenwasserstoffen experimentell nachweisen, wenn man eine Lösung von Schwefel in Petroleum der Destillation unterwirft. Dabei geht zunächst unverändertes Lösungsmittel über, sehr bald aber bräunt sich die Flüssigkeit, und es entweichen mit dem Destillat reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Die in der Retorte verbleibende teerige Masse ist in Äther, Chloroform und zum Teil auch in Alkohol ohne Abscheidung von Schwefel löslich. — Daß hierbei aus Kohlenwasserstoffen tat-

<sup>1)</sup> C. 1898, I. 687.

<sup>2)</sup> Eine ausführliche Beschreibung des von mir angewandten Reinigungsverfahrens der rohen Teeröle ist in einer Patentanmeldung enthalten. Das Verfahren wird jetzt auf seine technische Brauchbarkeit geprüft; ferner sollen die erhaltenen gereinigten Öle therapeutisch untersucht werden. Mit Rücksicht auf den unsicheren Patentschutz während des Krieges muß ich von einer Bekanntgabe vorläufig noch Abstand nehmen.

<sup>3)</sup> a. a. O., S. 74.

sächlich Thiophenderivate entstehen können, hat W. Friedmann durch seine oben erwähnten Untersuchungen gezeigt. — Wie sich die Asphaltbildung aus Erdöl in der Natur abgespielt haben mag, bedarf noch eingehender Untersuchung. Die experimentell in der Wärme vorgenommene Einwirkung von Schwefel auf die Kohlenwasserstoffe kann sich im Laufe langer Zeiträume auch bei niedriger Temperatur abgespielt haben. Es ist nicht einmal notwendig, daß der Schwefel von Anfang an in freiem Zustande vorhanden war, da die Sulfate, z. B. Gips, in Berührung mit in Zersetzung begriffenen organischen Substanzen desoxydiert werden, wobei zunächst Metallsulfide entstehen. Das Auftreten von freiem Schwefel in den Asphaltlagern am Toten Meer und auf Trinidad, sowie die Exhalation schwefelwasserstoff-haltiger Gase in den Quellen derselben bieten eine nicht unwesentliche Stütze für diese Annahme<sup>1)</sup>. Auch bei Seefeld in Tirol, dem Fundort des Ichthyol-Schiefers, findet sich eine schwefelwasserstoff-haltige Quelle. Vielleicht kommt auch der Lebenstätigkeit von Schwefelbakterien eine Rolle bei der Bildung schwefelhaltiger Produkte aus Erdöl zu. Hierauf führen G. Kraemer und A. Spilker in ihrer bekannten Untersuchung über »Das Algenwachs und sein Zusammenhang mit Erdöl«<sup>2)</sup> den Schwefelgehalt des Petroleums zurück. Es wird angenommen, daß die Schwefelbakterien gleichzeitig mit den wachserzeugenden Algen in dem Medium gelebt haben, aus dem später das Erdöl hervorgegangen ist. — Möglicherweise bilden die in den Erdölen vorkommenden Alkylsulfide, im besonderen diejenigen mit geschlossener Kette, die »Thiophane« Maberys<sup>3)</sup>, die Vorläufer für die Thiophenkörper in den bituminösen Teerölen. — Die Asphaltbildung aus Erdöl stellt einen ähnlichen Polymerisations- und Dehydrogenisationsvorgang dar, wie ihn Kraemer für die Bildung von Schmieröl aus Petroleum annimmt<sup>4)</sup>. Begünstigt wird er durch die Wirkung des Schwefels. Dieser veranlaßt einerseits die Abpaltung von Schwefelwasserstoff aus den Kohlenwasserstoffen, andererseits gibt er zur Bildung schwefelhaltiger, hochmolekularer Ringsysteme Veranlassung. Das Auftreten von niedrig siedenden, alkylsubstituierten Thiophenkörpern in den Teerölen läßt sich vielleicht so erklären, daß schwefelhaltige, kondensierte Ringsysteme bei der

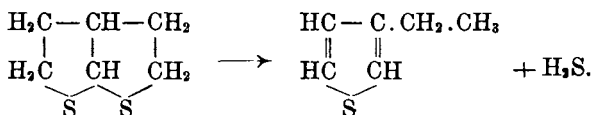
<sup>1)</sup> S. F. und H. E. Peckham, Am. Soc. Chem. Ind. 1897, 996 (H. Köhler, S. 75).

<sup>2)</sup> B. 35, 1223 [1902].

<sup>3)</sup> Am. 35, 404 [1906].

<sup>4)</sup> G. Kraemer, B. 36, 645 [1903]; M. Weger und Billmann, B. 36, 640 [1903].

trockenen Destillation unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff eine Spaltung erleiden, etwa entsprechend dem Schema:



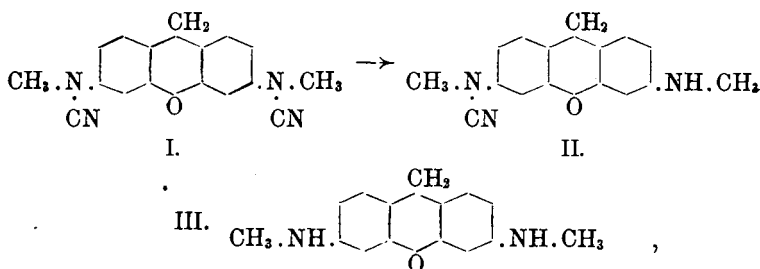
Dies Verhalten wäre analog der Bildung von Benzol-Kohlenwasserstoffen aus hydroaromatischen Verbindungen unter Wasserstoff-Abspaltung bei der trocknen Destillation der Steinkohle<sup>1)</sup>.

## 275. J. v. Braun: Partielle Verseifung von Bis-cyanamiden.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität u. Techn. Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1916.)

Zwei gleichartige, im selben Molekül befindliche *N*-Acidyl- (Acetyl-, Benzoyl- usw.) Gruppen lassen sich bekanntlich nicht in der Weise mit sicherem Erfolg verändern, daß die eine verseift wird und die andere intakt bleibt. Gelegentlich der ganz kürzlich<sup>2)</sup> publizierten Versuche in der Pyronin-Reihe habe ich mich bemüht, Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen man das Dicyan-xanthen-Derivat (I.) in der gewünschten Weise abwandeln kann:



um die Verbindung II, die eine Mittelstellung zwischen I und III einnimmt, auf ihr Verhalten gegen diejenigen Oxydationsmittel zu untersuchen, welche I ganz intakt lassen, dagegen basische Verbindungen vom Typus III mit so großer Leichtigkeit in Pyronin-Farbstoffe überführen.

<sup>1)</sup> A. Pictet und Ramseyer, B. 44, 2486 [1911]; A. Pictet und Bouvier, B. 46, 3342 [1913].

<sup>2)</sup> B. 49, 989 [1916].