

diniumsalzes bezw. deren Ionen in wäßriger Lösung bei der außerordentlich geringen Löslichkeit zum großen Teile im assoziierten Zustande befinden, ist durchaus wahrscheinlich. Daß sich dabei aber Verbindungen mit fünfwertigem Stickstoff bilden sollen von einer Art, die bisher völlig analogielos dasteht, von der aber angenommen wird, daß ihre Bindungsweise eine neue Art von *cis-trans*-Isomerie ermögliche, ist eine derart überraschende Hypothese, daß sie wohl erst dann ernsthaft in Betracht gezogen zu werden braucht, wenn auf Analysen gestützte Beweise für die wirkliche Existenz solcher Isomeren vorliegen.

Vorläufig ist es jedenfalls das Einfachste, wenn man in der Substanz, die als ein Beispiel der aktiven Modifikation von Benzidinsalzen angeführt wird, und die der neuen Hypothese als einzige experimentelle Stütze dient, das basische Benzidinchlorhydrat erblickt, eine Verbindung, von der bekannt ist¹⁾, daß sie sich durch hydrolytischen Zerfall des Benzidindichlorhydrats bildet, und die in ihren Eigenschaften wenigstens hinsichtlich der Krystallform und der Löslichkeit mit der von Frl. Woker beschriebenen Substanz übereinstimmt.

16. Franz Fischer und W. Glud: Notiz über die optische Aktivität von Tieftemperatur- und Steinkohlen-Generator-Teer.

[Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung,
Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 25. November 1916.)

In einer kürzlich²⁾ erschienenen Arbeit berichten A. Pictet, L. Ramseyer und O. Kaiser über die am Benzolextrakt aus Steinkohle beobachtete optische Aktivität und geben an, daß sie bei den Produkten der Vakuumdestillation der Kohle niemals Drehung beobachtet haben. Sie schließen daraus, daß die für die Vakuumdestillation nötige Temperatur von 450° genügen müsse, um die Drehung der Kohleprodukte zu zerstören, und sehen daher in der Tatsache, daß sie optisch-aktive Produkte aus der Kohle isoliert haben, einen Beweis, daß die Kohle bei ihrer Entstehung keine solchen Temperaturen erlebt haben könne.

Anschließend hieran möchten wir nun im Folgenden über einige Fälle von an Kohleprodukten beobachteter optischer Aktivität berichten, die zeigen, daß beim Erhitzen von Kohle auch auf Tempe-

¹⁾ Beilstein, 3. Aufl., Bd. IV, 961.

²⁾ C. r. 163, 358 [1916]; vergl. auch Ch. Z. 1916, 211.

raturen von über 450° die optische Aktivität der Destillate durchaus nicht immer verloren zu gehen braucht. Bei Untersuchungen, die einen ganz anderen Zweck verfolgten, hat sich nämlich gezeigt, daß auch bei den Produkten der Tieftemperatur-Verkokung und auch beim Steinkohlen-Generator-Teer — beides Produkte, bei deren Erzeugung 450° wesentlich überschritten werden — die optische Aktivität erhalten blieb¹⁾. Wenngleich die Aktivität auch schwach war, und nur kleine Drehungen von unter 1° beobachtet wurden, so verliert damit doch immerhin die Grundlage, von der aus die genannten Autoren auf die Entstehungsgeschichte der Kohle rückschließen, ihre beweisende Kraft. Andererseits wollen wir damit nicht sagen, daß es wahrscheinlich wäre, daß die Kohle jemals im Erdinnern Temperaturen von solcher Höhe ausgesetzt war.

A. Pictet, L. Ramseyer und O. Kaiser benutzten für ihre Untersuchungen eine Saarkohle. Die von uns mitgeteilten Beobachtungen wurden ebenfalls an einer Saarkohle und außerdem noch an einer Kohle aus dem niederrheinischen Gebiet gemacht. Es scheint danach, daß der Gehalt an optisch-aktiven Substanzen für die Steinkohle ebenso allgemein gilt, wie für die Braunkohle und das Erdöl. In dem Maße, wie unsere Untersuchungen sich auch auf andere Kohletypen und die Kohlen anderer Gebiete ausdehnen, hoffen wir auch gleichzeitig die rein qualitative Frage, ob auch bei diesen Kohlen Drehung vorliegt, mit entscheiden zu können.

Auf Grund der in der zitierten Arbeit am Benzolextrakt der Kohle nachgewiesenen optischen Kompensation, hervorgerufen durch den Gehalt an entgegengesetzt drehenden Substanzen, ist es nahelegend, daß gerade diese Erscheinung, die bei jeder Kohle sich verschieden äußern wird, und weniger die Temperatur eine Erklärung für die optische Inaktivität des Vakuumteers bieten kann. Dies um so mehr, als bei der Kleinheit der anfänglich beobachteten Drehungen, die oft hart die Fehlergrenze der Beobachtung streift, der kompensierende Einfluß doppelt störend ins Gewicht fallen muß. Wie weit diese Erscheinung auch für die Kleinheit der von uns beobachteten Drehungen verantwortlich zu machen ist, konnten wir einstweilen noch nicht feststellen, da infolge der Verhältnisse, die dringendere Arbeiten erfordern, die Gelegenheit dazu fehlte. Wir müssen uns daher hier mit dem rein qualitativen Nachweis der Drehung begnügen.

¹⁾ Hiermit eröffnet sich für die nähere Untersuchung der optisch-aktiven Stoffe eine reichlichere und bequemere Quelle für Ausgangsmaterial, als sie der doch immerhin wenig zugängliche Benzolextrakt der Kohle zu liefern vermag.

Experimentelles.

1. Saarkohle: Tieftemperatur-Teer.

Zur Untersuchung kam ein Tieftemperatur-Teer, der im hiesigen Institut bei Temperaturen von 450—550° hergestellt war. Die Kohle (Gasflammkohle) stammte aus Spittel-Merlenbach bei Saarbrücken (geliefert von den Mannesmannröhren-Werken in Bous). Der Teer wurde mit Wasserdampf destilliert. Der mit Dampf von 100° übergehende Teil zeigte keine über die Fehlergrenzen der Ablesung hinausgehende Drehung. Die dann durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf bis zu 160° (Temperatur der austretenden Dämpfe) aufgefangene Fraktion ward weiter untersucht, und dann wurde, um ein durchsichtiges Präparat zu erhalten, in folgender Weise verfahren:

Zunächst wurden mit Kalilauge saure Bestandteile, dann mit verdünnter Schwefelsäure Basen entfernt und hierauf über metallischem Natrium im Wasserstoffstrom destilliert. Das Sieden begann gegen 200°, und die übergelassenen Produkte wurden bis 250° aufgefangen. Das Destillat war stark grün gefärbt und im 2-dm-Rohr nicht durchsichtig. Zur weiteren Reinigung wurde es mit flüssiger schwefliger Säure bei —30° bis —40° behandelt und die sich abscheidenden Krystalle von der unteren tiefroten Lösung getrennt¹⁾. Bei Zimmertemperatur bilden die geschmolzenen Krystalle ein hellgelbes Öl, das nach dem Waschen mit Wasser und Bicarbonat fast farblos wird. Dieses Öl zeigt im 1-dm-Rohr eine Drehung von + 0.15° (Gasglühlicht).

2. Saarkohle: Generator-Teer.

Zur Untersuchung kam ein Teer, der in einer technischen Generator-Anlage aus der gleichen Merlenbacher Kohle erhalten war. Derselbe wurde wiederum wie oben mit überhitztem Wasserdampf destilliert und die Produkte, die bis zu etwa 160—170° aus der Destillationsblase austraten, untersucht. Durch Ausschütteln mit Alkalien und Säuren wurden Säuren und Basen entfernt und dann, da eine größere

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit mag darauf hingewiesen werden, daß die fraktionierte Krystallisation derartiger Öle, die bei tiefen Temperaturen sehr schön krystallisieren, wahrscheinlich ein recht brauchbares Mittel zu ihrer Reinigung ist und in manchen Fällen ausreicht, wo die Fraktionierung geradezu hoffnungslos wird. Die Trennung, welche flüssige schweflige Säure bewirkt, wird ebenfalls durch tiefere Temperatur stark beeinflusst, so daß sich vielleicht auch hierin ein Mittel für die Aussonderung einzelner Bestandteile aus den Ölgemischen darbietet, zumal da die schon mit löslichen Kohlenwasserstoffen beladene flüssige schweflige Säure sich stark unterkühlen läßt.

Menge zur Verarbeitung kam, durch nochmalige Destillation mit überhitztem Wasserdampf mitgerissene schwer flüchtige, stark färbende Bestandteile abgetrennt. Das Destillat wird nochmals mit Alkali und Säuren gewaschen, dann mit eingegreßtem Natriumdraht auf der Maschine geschüttelt, abgossen und destilliert. Das Destillat wurde bis etwa 270° aufgefangen. Die Fraktionen bis 200° zeigten keine Drehungen, jene von $220-230^{\circ}$ und von $230-240^{\circ}$ zeigten $+0.1^{\circ}$. Die höheren Fraktionen von $240-270^{\circ}$ waren undurchsichtig. Die vereinigten Fraktionen $200-230^{\circ}$ wurden jetzt durch Destillation an der Vigreuxschen Kolonne über Natriummetall weiter gereinigt. Die Siedepunkte waren nun merklich verschoben, und die Fraktionen zeigten folgendes Bild¹⁾:

Destillat	175—205°	im 2-dm-Rohr bei Natriumlicht:	Drehung	+ 0.09
„	ca. 205°	»	»	+ 0.12
„	205—215°	»	» Gasglühlicht:	+ 0.14

Nun wurden die einzelnen Fraktionen wieder vereinigt und mit flüssiger schwefliger Säure bei -45° getrennt und der ungelöst gebliebene Teil nachher wie oben gereinigt. Es wurde dann ein farbloses Öl erhalten, das bei Natriumlicht im 2-dm-Rohr eine Drehung von $+0.10$ zeigte.

Von den oben abgetrennten undurchsichtigen höheren Fraktionen ($240-270^{\circ}$) wurden die Anteile $230-240^{\circ}$ und $240-250^{\circ}$ vereint und um sie durchsichtig zu machen, ebenfalls mit flüssiger schwefliger Säure gereinigt. Sie zeigten dann eine Drehung von $+0.20$ (2-dm-Rohr, Gasglühlicht).

3. Rheinische Kohle: Tieftemperatur-Teer.

Der Teer war wie unter 1. bereitet. Die benutzte Kohle (Gasflammkohle) stammte von der Zeche Lohberg bei Dinslaken (Rheinland). Der Teer war diesmal zunächst mit Alkali von sauren Bestandteilen befreit, dann mit Wasser gewaschen und mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Für die optische Untersuchung diente der hierbei bis 180° übergehende Anteil. Derselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure von Basen befreit und dann mit Wasserdampf von 100° destilliert. Die zunächst übergehenden Öle scheinen optisch nicht oder nur äußerst schwach aktiv zu sein. Nachdem etwa $\frac{1}{3}$ des Öles übergegangen ist, beginnt schwache Rechtsdrehung ($+0.07$), die allmählich in den später übergehenden Anteilen bis auf 0.20 zunimmt. Dann werden die Öle im 2-dm-Rohr nicht mehr durchsichtig. Die zuerst übergegangenen leichteren Fraktionen werden ab-

¹⁾ Eine Probe dieser Öle wurde mit konzentrierter Schwefelsäure weiter gereinigt. Eine Drehung konnte nach dieser Operation nicht mehr wahrgenommen werden.

getrennt und nur die Drehung zeigenden Anteile vereinigt und mit flüssiger schwefliger Säure behandelt. Die gesättigten Öle werden abgetrennt und bilden nach der Reinigung mit Soda und Wasser ein hellgelbes Öl, das im 2-dm-Rohr (Gasglühlicht) die Drehung $+0.16$ zeigte. Man destilliert dann über Natriummetall und fraktioniert von 10 zu 10°. Dadurch reichert sich die Drehung in den oberen Fraktionen an, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Vorlauf bis 175°					
Destillat	175—185°	Drehung im	2-dm-Rohr	(Natriumlicht)	$+0.05$
»	185—195°	»	»	»	$+0.19$
»	195—205°	»	»	»	$+0.25$
»	205—215°	»	»	»	$+0.3$
»	215—225°	»	»	»	$+0.33$
»	225—235°	»	»	»	$+0.3$
über 235° war die Menge zu gering, um untersucht zu werden.					

4. Rheinische Kohle: Teeröl einer Mondgas-Anlage.

Zur Untersuchung diente uns ein Teeröl, das uns von einem industriellen Werk des hiesigen Bezirks zur Untersuchung überwiesen worden war. Das Öl sammelte sich dort in den Gasrohrleitungen, die mit den Gasen einer Art Mondgas-Anlage gespeist wurden. Die in den Mondgas-Generatoren verarbeitete Kohle war dieselbe, wie die unter 3. erwähnte Kohle von der Zeche Lohberg. Da dieses Öl im Gegensatz zu den unter 1—3 verarbeiteten Teeren keine asphalt- und pechartigen Bestandteile in nennenswerter Menge enthielt, war, um die leichter siedenden Anteile abzutreiben, hier die Destillation mit überhitztem Wasserdampf nicht nötig. Vielmehr wurde nur der mit Wasserdampf von 100° übergehende Anteil verarbeitet. Dieser wurde mit Alkalien und Säuren gereinigt und zeigte dann schon im 2-dm-Rohr eine Drehung von $+0.12$. Das Öl wurde dann an der Vigreuxschen Kolonne destilliert und ging fast völlig zwischen 180—250° über. Alle die erhaltenen Fraktionen zeigten Drehungen, die zwischen $+0.1$ und $+0.2$ lagen. Durch weiteres Fraktionieren konnte dann in allen zwischen 200° und etwa 230° getrennt aufgefangenen Fraktionen eine Drehung, die jetzt zwischen $+0.2$ und 0.3 lag, festgestellt werden. Die dann durchgeführte Trennung mit flüssiger schwefliger Säure ergab dann in allen Anteilen jetzt eine etwas gesteigerte Drehung, die in der Fraktion 215—217° ihren Höchstwert mit $+0.44°$ (2-dm-Rohr, Natriumlicht) erreichte. Eine Linksdrehung wurde auch hier nicht festgestellt.

Mülheim-Ruhr, November 1916.