

0.4 g des so erhaltenen Xylenols vom Schmp. 48° und 2.7 g Chloralhydrat löste man in 1.5 ccm warmem Eisessig und kühlte die Mischung ohne Rücksicht auf krystallinische Ausscheidung auf 0°. Dann ließ man 7.5 ccm konz. Schwefelsäure unter Umrühren und dauernder Eiskühlung langsam zutropfen, so daß die Temperatur nicht über 5° stieg. Die allmählich zähflüssig werdende Lösung erstarrt schließlich vollständig. Man bringt in viel Wasser, erhitzt zum Sieden und kocht die zusammengeschmolzene Masse solange aus, bis sie körnig-krystallin geworden ist (Ausbeute 5.7 g).

Zur Analyse wurde durch 2-maliges Umkrystallisieren aus verd. Alkohol gereinigt<sup>10)</sup>, die Substanz schmolz dann bei 202–207° (korr.).

0.1527 g Sbst.: 0.3152 g CO<sub>2</sub>, 0.074 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. C 57.84, H 5.13. Gef. C 56.31, H 5.42.

### 3.5.3'.5'-Tetramethyl-dioxy-stilben.

3 g Rohprodukt wurden in 30 ccm Alkohol unter kräftigem Rühren 20 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt und nach je 2 Stdn. 0.4 g Zinkstaub eingetragen. Aus der heiß filtrierte Lösung schieden sich beim Erkalten kleine, weiße Krystalle aus; die Mutterlauge liefert noch eine weitere, unreine Ausbeute; die Substanz ist nicht völlig zinkfrei. Zur Reinigung löst man in verd. Natronlauge, filtriert und säuert mit Salzsäure wieder an (1.2 g). Die Substanz, die in Äther mäßig löslich ist, wird aus siedendem Benzol umkrystallisiert. Durch Oxydation mit Bleidioxid in Benzol erhält man die charakteristischen Krystalle des 3.5.3'.5'-Tetramethylstilbenchinons. Zur Acetylierung wurde wie beim Reduktionsprodukt des Porterschen Körpers verfahren; das Acetylprodukt mehrmals aus verd. Alkohol umkrystallisiert; es schmolz dann bei 237° (unkorr.); Misch-Schmelzpunkt mit dem Acetylprodukt S. 1966 ergab keine Depression.

0.1597 g Sbst.: 0.4385 g CO<sub>2</sub>, 0.1006 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.96, H 6.87. Gef. C 74.91, H 7.06.

## 325. Franz Schütz, Wilhelm Buschmann und Heinrich Wissebach: Zur Kenntnis des Urteers (III. Abhandlung).

(Eingegangen am 23. Juli 1923.)

Im Anschluß an die Untersuchungen der tiefsiedenden Urteeröle, über welche wir im Laufe dieses Jahres mehrfach berichtet haben<sup>1)</sup>, wurde eine Bearbeitung der in unserem Urteer enthaltenen alkali- und säurelöslichen Bestandteile, der Urteer-Phenole und der Urteer-Basen ausgeführt, deren Ergebnisse jetzt mitgeteilt werden sollen. Diese Phenole und Basen entstammen dem gleichen Urteer wie die früher von uns untersuchten Leichtöl-Fractionen. Sie wurden bei einer 500° nicht überschreitenden Schweltemperatur im Drehofen aus der Gasflammkohle der Zeche Fürst Hardenberg im kontinuierlichen Großbetrieb gewonnen.

### A. Über Urteer-Phenole.

Über die im Urteer der Gasflammkohle vorkommenden alkalilöslichen Stoffe, die sicherlich zum weitaus größten Teil zu den aromatischen Phenolen gehören, lagen

<sup>10)</sup> Die Substanz krystallisiert manchmal recht schwer und erst bei längerem Stehen, besonders wenn man nicht das richtige Mischungsverhältnis zwischen Alkohol und Wasser trifft.

<sup>1)</sup> B. 56, 162, 869 und 1091 [1923]; Brennstoff-Chemie 4, 84 [1923].

vor Beginn unserer Arbeiten bereits einige Untersuchungen von anderer Seite vor. W. Gluud und K. Breuer<sup>2)</sup> konnten im Tieftemperatur-Teer die drei Kresole nachweisen und ihre ungefähren Mengenverhältnisse bestimmen, sie bedienten sich teils der Raschigschen Methode<sup>3)</sup>, welche in einfacher Weise das *m*-Kresol in Form seiner Trinitroverbindung zu isolieren gestattet, teils des von Lederer<sup>4)</sup> vorgeschlagenen Verfahrens, das in der Umwandlung der Phenole in Arylglykolsäuren und Trennung dieser Derivate durch fraktionierte Krystallisation besteht. Später fanden F. Fischer und K. Breuer<sup>5)</sup> im Urteer aus Gasflammkohle der Zeche Lohberg in sehr geringer Menge die Carbonsäure, während sie dieses einfachste Phenol in einem Generator-Urteer in etwas größerer Menge (0.24 %) nachweisen konnten. Vor längerer Zeit fand E. Börnstein<sup>6)</sup> im Schwelwasser von Urteeren, die aus verschiedenen Kohlsorten bei etwa 450° erhalten waren, das Brenzcatechin; W. Gluud<sup>7)</sup> konnte diesen Befund bestätigen, er bestimmte die Menge desselben zu 0.02 % vom Gewicht der verarbeiteten Kohle. In einem Generator-Urteer fand A. Weindel<sup>8)</sup> das 2-Naphthol.

Die als Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen verwendeten Phenole wurden in bekannter Weise aus dem Urteer-Öl abgeschieden, nach Möglichkeit von neutralen und basischen Begleitern befreit und durch mehrfache Destillation, teils bei gewöhnlichem, teils bei vermindertem Druck, in eine Reihe von Fraktionen zerlegt. Sie bilden fast farblose Flüssigkeiten, die beim längeren Aufbewahren sich nur wenig ändern. Mit steigendem Siedepunkt nimmt ihre Zähflüssigkeit stark zu, es scheiden sich jedoch aus keiner Fraktion feste Körper ab. Ihre Methyläther sind dagegen wesentlich dünnflüssiger. Von den uns zur Verfügung gestandenen 30 kg Phenolen siedeten nach oft wiederholter Destillation etwa 30 % von 175—210°, 50 % von 210—250° und 20 % über 250°. Sie enthalten in geringer Menge schwefel- und stickstoff-haltige Substanzen, sowie einige in Wasser bedeutend leichter lösliche, sehr empfindliche Körper vorläufig unbekannter Art, deren alkalische Lösung sich unter dem Einfluß des Luft-Sauerstoffs rasch dunkel färbt. Während diese oxydablen Begleiter auf verschiedene Weise, z. B. durch Behandlung der Phenole mit heißem Wasser, leicht entfernt werden können, gelingt die Beseitigung der Mercaptane in alkoholischer Lösung durch Fällung mit Bleiacetat. Die Menge der Mercaptane ist in den bis 240° siedenden Fraktionen gering, die von 240—250° siedende Fraktion enthält jedoch bereits 5.5 %. Die Anwesenheit von stickstoff-haltigen Begleitern erkannten wir an der Bildung von Ammoniak bei der Destillation der Phenole über Zinkstaub im Wasserstoffstrom.

Die Trennung der Phenole durch fraktionierte Destillation ist sehr schwierig, sie war allein bei der Abscheidung der Carbonsäure, dem Anfangsglied der Phenole, von Erfolg begleitet, während die höheren Homologen nahezu unentwirrbare Gemische bilden. Die einzelnen Individuen, aus welchen sie zusammengesetzt sind, lassen sich zwar in manchen Fraktionen durch sorgfältige Destillation mit Hilfe gut wirkender Kolonnen anreichern, indessen finden sie sich zugleich in einer Reihe von angrenzenden Fraktionen unterhalb und oberhalb ihrer Siedepunkte (vergl. den experimentellen Teil). Noch weniger aussichtsreich waren Versuche, die Phenol-Gemische durch Krystallisation der stark abgekühlten Lösungen, gegebenenfalls unter Zusatz verschiedener Verdünnungsmittel, zu entwirren.

Durch passende Auswahl und Kombination physikalischer und chemischer Methoden mußte von Fall zu Fall ein geeignetes Untersuchungsverfahren gefunden werden.

<sup>2)</sup> Abh. Kohle 2, 236 ff. [1917].      <sup>3)</sup> Z. Ang. 1900, 759.

<sup>4)</sup> Frdl. IV, 91 [1894—1897].      <sup>5)</sup> Abh. Kohle 3, 89 ff. [1918].

<sup>6)</sup> B. 35, 4324 [1902].      <sup>7)</sup> Abh. Kohle 3, 66 ff. [1918].

<sup>8)</sup> Brennstoff-Chemie 3, 245 [1922].

Indessen sind wohl sämtlichen Methoden bald Grenzen gezogen, da die Zusammensetzung der Gemische bei steigenden Siedepunkten mit der rasch wachsenden Zahl der Isomeren sehr kompliziert wird. Wir sahen uns daher veranlaßt, die systematische Untersuchung bereits bei den gegen 240° siedenden Phenol-Gemischen einzustellen, und haben uns damit begnügt, eine Prüfung der von 270—300° siedenden Fraktionen auf Naphthole auszuführen, die jedoch negativ verlief.

Es gelang uns, acht Vertreter der Phenole in unserem Urteer nachzuweisen, drei derselben, die Carbonsäure, das 3-Kresol und das 1.3.5-Xylenol, wurden als solche, fünf weitere durch Abscheidung bekannter Derivate nachgewiesen, nämlich das 2-Kresol, das 4-Kresol, das 1.2.4-Xylenol, das 1.3.4-Xylenol und das 1.4.2-Xylenol.

#### Beschreibung der Versuche.

Carbonsäure<sup>9)</sup>: Die Carbonsäure findet sich in den von 175—187° siedenden ersten Fraktionen in einer Menge von 50—60%; von 190° an nimmt ihre Menge ab, sie beträgt aber bis 200° noch etwa 10%. Der Nachweis erfolgte durch Überführung in das Phenylbenzoat (Schmp. 68—69°) und in Tribromphenol (Schmp. 93°). Ihr Natriumsalz scheidet sich in nahezu reiner Form beim Vermischen der bis 150° siedenden Leichtöle des Urteers mit geringen Mengen Natronlauge von 40° Be. ab, es kann durch Abpressen von den kresolhaltigen Laugen befreit werden. Durch Destillation über aus dem Benzin abgeschiedenen Carbonsäure erhält man ein vollkommen erstarrendes, rein weißes Präparat, das am Licht nicht nachdunkelt.

*o*-Kresol: In den unter 200° siedenden Fraktionen findet sich neben der Carbonsäure vorzugsweise das *o*-Kresol, indessen konnte seine Anwesenheit neben den beiden Isomeren sowie dem 1.3.5-Xylenol noch bis 212° Sdp. verfolgt werden. Zum Nachweis wurden die betreffenden Fraktionen durch Kondensation mit Chlor-essigsäure in alkalischer Lösung in Aryl-glykolsäuren verwandelt<sup>10)</sup>. Die in einer Ausbeute von fast 90% erhaltenen Säuren wurden mit wenig Chloroform in der Kälte verrieben, abgesaugt und der etwa  $\frac{1}{3}$  betragende Rückstand aus heißem Wasser umkristallisiert. Man erhielt so die *o*-Kresoxy-essigsäure in farblosen Krystallen, welche bei 150° schmolzen. Auch durch Überführung in das aus heißem Eisessig in derben Nadeln kristallisierende 3.4.5.6-Tetrabrom-*o*-kresol (Schmp. 203—204° gegenüber 207—208° der völlig reinen Verbindung) ließ sich der Nachweis des *o*-Kresols erbringen. Diese Methode ist jedoch weniger vorteilhaft und die Trennung von den isomeren Tetrabromiden sehr verlustreich.

*m*-Kresol: Das *m*-Kresol konnte mit Hilfe der bekannten Raschig'schen Methode als Trinitro-*m*-kresol in einer Reihe von Fraktionen, die von 187—210° siedeten, nachgewiesen werden. Aus den erhaltenen Ausbeuten an reiner Trinitroverbindung (Schmp. 105—106°) folgt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von W. Glud (l. c.) ein Gehalt dieser Gemische an *m*-Kresol, der von 20—45% schwankt und gegen 200° Sdp. sein Maximum erreicht. Die aus der von 187—193° siedenden Fraktion erhaltene Trinitroverbindung enthält beträchtliche Mengen von Pikrinsäure. Der Nachweis des *m*-Kresols gelang uns ferner durch Darstellung des Tetrabromids (Schmp. 194—195°) aus einigen dieser Fraktionen.

<sup>9)</sup> vergl. auch Brennstoff-Chemie 4, 84 [1923]; B. 56, 168 [1923].

<sup>10)</sup> Abh. Kohle 2, 236 ff.

Die *m*-Kresoxy-essigsäure (Schmp. 102°) konnten wir nicht in völlig reinem Zustande erhalten; sie schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 96—98°<sup>11)</sup>. Die Gewinnung von reinem *m*-Kresol aus den Gemischen gelang in bekannter Weise über die durch Umkrystallisieren gereinigten Natriumsalze der Sulfonsäuren, sein Benzoat, das bedeutend leichter löslich ist als dasjenige der *p*-Verbindung und der Carbonsäure, schmolz bei 51—52°. Das durch zweimaliges Sulfurieren und Abspalten der Sulfogruppe gereinigte *m*-Kresol schmolz bei +2 bis +3°, siedete bei 197—198° und zeigte folgende Konstanten:

$$d_4^{11.9} = 1.040 \text{ (nach Angabe der Literatur } d_4^{11.9} = 1.039).$$

$$n_\alpha = 1.53874. \quad n_D = 1.54395. \quad n_\beta = 1.55715.$$

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$
ber.	32.21	32.45	0.78
gef.	32.54	32.80	0.92
EM	+ 0.33	+ 0.35	+ 0.14
EΣ	+ 0.31	+ 0.33	+ 18 %.

Zum Nachweis des *p*-Kresols, das in erheblich geringerer Menge als die *m*-Verbindung in den Kresol-Fractionen vorkommt, kann seine in viel überschüssiger Natronlauge von 40° Bé. ziemlich schwer lösliche Natriumverbindung dienen. Das durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Natronlauge von 40° Bé. gereinigte Salz wurde mit Säure zerlegt, die Phenole destilliert und die von 200—203° siedende Hauptfraktion durch kurzes Aufkochen mit einem kleinen Überschuß von Benzoylchlorid in Benzoate verwandelt. Das bei 71° schmelzende *p*-Kresyl-benzoat schied sich nach Zusatz von Methylalkohol beim Abkühlen aus. Diese Methode ist jedoch sehr verlustreich und nur mit größeren Substanzproben durchführbar; sie gibt über die Mengen des vorhandenen *p*-Kresols keinen Anhalt. Die gleiche Benzoylverbindung (Schmp. 71°) erhielt man aus einer über die Sulfonsäuren gereinigten Kresol-Fraktion, wobei nur die in Wasser schwerst löslichen Natriumsalze verarbeitet wurden. Durch Nitrieren der von 198—205° siedenden Hauptfraktion der Kresole in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit etwa 2 Mol. Mischsäure ließ sich das bei 85° schmelzende 3.5-Dinitro-4-kresol gewinnen, das aus Alkohol in schönen gelben Nadeln krystallisierte, während das *m*-Kresol und andere Begleiter als Nitro-sulfonsäuren im Wasser gelöst blieben.

1.3.5-Xylenol: Das am leichtesten nachweisbare der 6 isomeren Xylene in unseren Gemischen ist das *symm.-m*-Xylenol. Es findet sich in den von 210—225° siedenden Fraktionen bis zu 30%. Seine Reindarstellung macht keine Schwierigkeiten. Die auf Zusatz von 2 Mol. Natronlauge von 40° Bé. zu einem Mol. der Xylenol-Fractionen sich zunächst im öligen Zustande abscheidenden Phenolate erstarren nach einiger Zeit und liefern nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Natronlauge von 20% das in schönen silberglänzenden Blättchen sich abscheidende Natriumsalz der symmetrischen Verbindung. Das aus dem gereinigten Phenolat erhaltene Xylenol erstarrt sofort und wird aus Petroläther umkrystallisiert. Es bildet lange, seideglänzende Nadeln, die bei 62—64° schmelzen; sein Sdp. liegt bei 219°. Noch einfacher ist der Nachweis dieses Xylenols mit Hilfe der bei 162° schmelzenden Tribromverbindung zu führen, die durch

<sup>11)</sup> In Übereinstimmung mit dem Befund W. Gluuds.

Einwirkung von überschüssigem Brom in der Kälte auf die mit 2—4 Tln. Eisessig verd. Fraktionen sich leicht bildet. Durch Zusatz geringer Wassermengen, die zuweilen in genügendem Maße aus der Luft angezogen werden, scheidet sich das aus verd. Methylalkohol, Eisessig oder Benzol-Benzin in weißen Nadeln krystallisierende 2.4.6-Tribrom-xylenol ab. Man erhielt es in wechselnden Mengen aus einer größeren Anzahl von Fraktionen, die in dem weiten Intervall bei 200—240° siedeten. Es zeigt sich hier wieder deutlich, wie unvollkommen die Trennung der Phenole durch fraktionierte Destillation im Laboratoriumsmaßstabe gelingt.

Auch durch Umwandlung der Xylenol-Fraktionen vom Sdp. 213—217° und 225—232° in Aryl-glykolsäuren ließ sich das Vorhandensein des *symm.-m*-Xylenols nachweisen. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfordert große Sorgfalt, wenn man krystallisierende Säuren erhalten will. Die gereinigten Rohprodukte wurden bei 170° und 2—4 mm Druck destilliert und durch systematische Behandlung mit Lösungsmitteln in eine Reihe von Fraktionen zerlegt. Während die Mittelfraktionen allen Trennungsversuchen widerstanden, erhielt man aus den in Benzol leicht löslichen Anteilen in beträchtlicher Menge aus Benzin in sternförmig gruppierten Nadeln krystallisierende [1.3-Dimethyl-phenyl-5]-glykolsäure vom Schmp. 85—86°.

Die sich vom 1.2.4-Xylenol ableitende Glykolsäure wurde aus den am schwersten löslichen Anteilen dieser Gemische in nahezu reinem Zustand erhalten. Sie ist in kochendem Benzol ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Äther; in Benzin löst sie sich kaum. Aus viel kochendem Wasser oder besser aus Äther-Benzin oder Ameisensäure krystallisiert sie in schönen derben Nadeln, die bei 160°, also noch etwa 4° zu niedrig schmelzen. Durch Oxydation der Methyläther mit Kaliumpermanganat, die aus der Fraktion 213—217° dargestellt wurden, erhielten wir neben anderen Produkten (vergl. unten) die 4-Methoxy-2-toluylsäure (Schmp. 174—176°), die als *p*-Oxy-benzoesäure-Derivat sich ebenfalls von dem 1.2.4-Xylenol ableitet.

Der Nachweis des *asymm.-m*-Xylenols (1.3.4) sowohl als auch des *p*-Xylenols (1.4.2) konnte durch Oxydation der aus der Fraktion 217—225° erhaltenen Methyläther-Gemische mit Kaliumpermanganat erbracht werden. Das entstandene Gemisch von ein- und zweibasischen Carbonsäuren ließ sich zum größten Teil durch die verschiedene Wasserlöslichkeit seiner Komponenten entwirren. Die in Wasser am schwersten lösliche Säure, die durch Umkrystallisieren aus Eisessig weiter gereinigt wird, ist die 4-Methoxy-isophthalsäure (Schmp. 259—260°), leichter löslich ist die oben erwähnte 4-Methoxy-2-toluylsäure (Schmp. 174—176°), welche man aus dem eingeengten Filtrat der ersteren erhält. Durch Umkrystallisieren aus Benzol kann sie von den letzten Beimengungen des Isophthalsäure-Derivates befreit werden. Die stark eingedampften Mutterlaugen liefern ein Gemisch öligler Säuren, aus welchen durch Behandlung mit wenig verd. Methylalkohol sich eine dritte feste Säure gewinnen ließ, die, aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert, schöne, flache, sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 101—103° bildete. Diese einbasische Säure erwies sich als ein Derivat der Homo-salicylsäure; sie ist als 2-Methoxy-4-toluylsäure zu bezeichnen und leitet sich somit vom *p*-Xylenol ab.

## B. Über Urteer-Basen.

Über die Basen des Steinkohlen-Urteers liegen bis jetzt nur wenige Mitteilungen vor. Die einzige ausführlichere Abhandlung über dieses Gebiet, die sich zugleich eingehender mit der technischen Seite befaßt, rührt von W. Gollmer<sup>12)</sup> her. Sie bezieht sich auf die in Säuren löslichen Bestandteile eines in der Dellvik-Fleischer-Trigasanlage gebildeten Urteers, der aus der Kohle der Zeche Mathias Stinnes III/IV in Karnap bei Essen erhalten war. Der Gehalt dieses Teeres an Basen belief sich auf 0.93%. Gollmer, der seine Untersuchungen mit großen Materialmengen auszuführen in der Lage war, kommt zu dem Ergebnis, daß die Urteer-Basen ein kompliziert zusammengesetztes Gemisch von beständigen tertiären Pyridin- und Chinolin-Basen bilden, welche 4.5% primäre aromatische Amine, sowie leicht verharzbare tertiäre Amine, dagegen keine sekundären Basen enthalten. Da die von ihm untersuchten Körper erst bei 140–145° zu sieden beginnen, waren die Anfangsglieder, insbesondere das Pyridin, wohl nur in Spuren vorhanden; über 50% siedeten oberhalb 240°. Die Isolierung bzw. der Nachweis einzelner Individuen mit Hilfe der Quecksilberchlorid-Doppelsalze oder der Pikrate gestaltete sich offenbar schwierig. Nur in einem Falle gelang die Isolierung eines einheitlichen Körpers, des 2.4.6-Kollidin-Pikrates, während der Nachweis des Anilins durch Umwandlung in Carbonsäure erbracht wurde. A. Pictet konnte im Vakuum-Teer, der ebenfalls unter 500° gewonnen war, 0.2% hydrierte cyclische, sowie aromatische Basen feststellen, jedoch waren für eine eingehendere Untersuchung des komplizierten Gemisches die ihm zur Verfügung stehenden Mengen wohl zu klein. Gelegentlich unserer ersten Veröffentlichung<sup>13)</sup> haben auch wir bereits auf das Vorkommen von Basen der Pyridin-Reihe, sowie der aromatischen Reihe in unserem Urteer hingewiesen und teilen nunmehr die Ergebnisse einer kleinen Untersuchung dieser Produkte mit.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die in den rohen Leichtölen dieses Teers enthaltenen Basen, die in einer Ausbeute von rd. 1% in bekannter Weise gewonnen wurden. Es standen uns 1.42 kg Basen zur Verfügung, von welchen 18% von 93–150°, 27% von 150–200° und 55% von 200–250° siedeten. Leicht verharzbare oder pechähnliche Substanzen, oder solche, die bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien zur Polymerisation neigten, waren in unseren Ölen nicht enthalten. Zum Nachweis der einzelnen Individuen zerlegten wir zunächst die Gemische durch sorgfältige fraktionierte Destillation in eine Reihe kleinerer Fraktionen, wobei uns die Gewinnung von reinem Pyridin aus den ersten Destillaten ziemlich leicht gelang. Aus den höheren Fraktionen, bei welchen die Trennung auf diesem Wege sehr unvollkommen ist, stellen wir eine Reihe von bekannten Derivaten einzelner Basen dar. Wir haben es deshalb auch hier wieder, wie bei allen unseren früheren Untersuchungen grundsätzlich unterlassen, physikalische Konstanten, insbesondere Molekulargewichte von solchen Gemischen zu bestimmen. Vielmehr entschieden wir von Fall zu Fall nach Anstellung kleiner Vorversuche, wie der Nachweis der vermuteten Körper möglichst einfach und eindeutig erbracht werden konnte. Es ist uns so ohne große Mühe gelungen, acht verschiedene Basen in unserem Leichtöl zu identifizieren: Pyridin, 2-Methyl-pyridin (2-Picolin), 2.3-Dimethyl-pyridin (2.3-Lutidin), 2.4-Dimethyl-pyridin (2.4-Lutidin), 2.4.6-Trimethyl-pyridin (*symm.* Kollidin), Anilin, Chinolin und 2-Methyl-chinolin (Chinaldin). Es ergibt sich also in Übereinstimmung mit den Resultaten von Gollmer (l. c.) das Vorhandensein von wenigstens drei verschiedenen Reihen einsäuriger Basen: Pyridinbasen,

<sup>12)</sup> Brennstoff-Chemie 4, 1 und 19 [1923].

<sup>13)</sup> B. 56, 162 [1923].

$C_nH_{2n-5}N$ , Chinolin-Basen,  $C_nH_{2n-11}N$  und aromatische Basen,  $C_nH_{2n-5}N$ .

Die bis  $150^\circ$  siedenden Fraktionen enthalten weder sekundäre noch primäre Basen und sind Gemische von Pyridin und seiner nächsten Homologen. Von  $150$ – $160^\circ$  Sdp. mischen sich ihnen Spuren von aromatischen Basen bei. Die von  $160$ – $180^\circ$  siedenden Anteile enthalten bereits  $6.5\%$  Anilin, dagegen noch keine Toluidine und Xylidine. Von  $180$ – $200^\circ$  finden sich neben den Pyridin-Basen  $30\%$  aromatische primäre Amine, welche neben Anilin zugleich die nächsten Homologen dieser Reihe enthalten. Von  $210^\circ$  an macht sich neben den primären aromatischen und den tertiären Pyridin-Basen, deren Menge zurückzutreten beginnt, bereits das Chinolin geltend, welches bei  $223$ – $238^\circ$  Sdp. stark hervortritt, während auch der Gehalt an diazotierbaren Basen sich noch auf  $30\%$  beläuft. Bei  $245^\circ$  siedeten die letzten Anteile unseres Basengemisches.

### Beschreibung der Versuche.

Das Pyridin bildet den Hauptbestandteil der ersten Destillate der Basen, die, sofern sie noch Wasser enthalten, bei  $93^\circ$  zu sieden beginnen. Die bis  $125^\circ$  siedenden Fraktionen lieferten nach mehrfacher Trocknung mit Kaliumhydroxyd und erneuter Fraktionierung mit Hilfe einer Kolonne eine von  $116$ – $119^\circ$  siedende Hauptfraktion, die ausschließlich aus Pyridin bestand. Durch Behandlung mit Jodmethyl in der Kälte bildete sich das *N*-Methyl-pyridiniumjodid (Schmp.  $115^\circ$ ), mit Pikrinsäure das bekannte Pyridin-Pikrat (Schmp.  $164$ – $165^\circ$ ).

Das rektifizierte Pyridin zeigte folgende Konstanten:  $d_4^{14.7} = 0.9805$ , Sdp.  $115$ – $116^\circ$ . Dampfdichte nach V. Meyer:  $0.0273$  g Sbst. gaben  $8.9$  ccm Luft ( $760$  mm,  $21^\circ$ ). M. ber. f.  $C_5H_5N = 79$ , gef.  $76$ .

Das  $\alpha$ -Picolin findet sich, wie erwartet, in den anschließenden Fraktionen, seine Anwesenheit konnte bis  $150^\circ$  Sdp. verfolgt werden. Zum Nachweis haben wir die von  $125$ – $132^\circ$  siedende Fraktion mit  $75$  Tln. Wasser verdünnt und mit  $3.5$  Tln. Kaliumpermanganat bei  $80$ – $100^\circ$  oxydiert. Die unverbrauchten Basen (etwa  $25\%$ ) wurden durch Destillation mit Wasserdampf wiedergewonnen und unter den gleichen Bedingungen erneut oxydiert. Die stark eingeeengten, neutralen, von Chlorkalium befreiten Salzlösungen versetzte man nach den Angaben von Pinner<sup>14)</sup> solange mit kalt gesättigter Kupferacetat-Lösung, bis ein kristallinischer Niederschlag entstand, der sich nach einigen Stunden stark vermehrte und dann abgesaugt wurde. Das in violettblauen Blättchen abgeschiedene Kupfersalz zersetzte man in schwach essigsaurer wäßriger Suspension durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, dampfte das Filtrat zur Vermeidung von Verdunstungsverlusten der stark flüchtigen Säuren im Vakuum ein und kochte den Rückstand mit heißem Xylol aus. Der geringe, in Xylol schwerer lösliche Rückstand enthält noch andere Carbonsäuren, welche wir bei der Oxydation der anschließenden, bis  $148^\circ$  siedenden Fraktion in etwas größeren Mengen neben der  $\alpha$ -Picolinsäure gefunden haben.

Beim Abkühlen kristallisierte die  $\alpha$ -Picolinsäure in kleinen Nadelbüscheln aus, sie schmolz bei  $134$ – $136^\circ$ . In Wasser, Alkohol und Eisessig ist sie leicht löslich, schwer in Äther, Benzol und Xylol, fast unlöslich in Benzin. Zum Umkristallisieren eignen sich Toluol und Xylol besser als Benzol. Ihr Chlorhydrat (Schmp.  $233^\circ$  unt. Zers.), erhalten durch Eindunsten der salzsauren Lösung der Säure, wird auf Zusatz von Äther zur alkoholischen Lösung als feinkristallinisches Pulver gefällt. Das in Wasser ziemlich lösliche Pikrat der  $\alpha$ -Picolinsäure kristallisiert in dicken

14) B. 33, 1226 [1900].

goldgelben Prismen, die Krystallwasser enthalten und wenig über 100° unscharf schmelzen. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung liegt bei 160°.

0.1762 g Stbst. verbr. 14.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge; ber. für  $C_6H_5O_2N$  (123.05) 14.3 ccm.

2.4-Lutidin und 3.4-Lutidin: Die von 132—148° siedenden Basenfraktionen (80 g) wurden unter den gleichen Bedingungen, wie es bei der vorigen Fraktion beschrieben ist, mit Permanganat oxydiert. Man erhielt 114 g neutrale Kaliumsalze, aus welchen das schwerlösliche Kupfersalz der  $\alpha$ -Picolinsäure nach dem Pinner'schen Verfahren abgeschieden wurde. Da das Filtrat bei Zusatz weiterer Quantitäten von Kupferacetat keine schwerlöslichen Verbindungen abschied, ist die Anwesenheit von Nicotinsäure und Isonicotinsäure nicht wahrscheinlich. Hierauf wurden die Kupfersalze durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung mit einem geringen Salzsäure-Überschuß versetzt, die Chlorhydrate der Säuren wiederholt eingedampft und mit Alkohol verrieben, um das Chlorkalium zu entfernen, und dann in Ammoniumsalze verwandelt. Die konz. Lösung der Ammoniumsalze gab nun mit Kupferacetat einen zunächst flockigen, später krystallinischen Niederschlag, der abgesaugt<sup>15)</sup> und wiederum mit Schwefelwasserstoff in die freien Säuren verwandelt wurde. Der durch Eindampfen der wäßrigen, salzfreien Lösung dieser Säuren im Vakuum erhaltene Rückstand wurde durch Auskochen mit absol. Alkohol in 2 Fraktionen zerlegt. Das aus der alkoholischen Lösung erhaltene Produkt, die 3-Methylpyridin-carbonsäure (Homo-nicotinsäure) wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 211—213°. Sie ist das Zwischenprodukt der Oxydation des 3.4-Lutidins zur Cinchomeronsäure.

Der in Alkohol schwer lösliche Rückstand wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und schied sich in kleinen Nadelchen ab. Die Säure schmolz nicht, sie sublimierte bei höherem Erhitzen vollständig, ohne kohligen Rückstand zu hinterlassen. Diese Eigenschaften lassen in Verbindung mit dem analytischen Befund auf das Vorliegen der 2-Methylpyridin-4-carbonsäure ( $\alpha$ -Picolin- $\gamma$ -carbonsäure oder Homo-*i*-nicotinsäure) schließen, welche als das Zwischenprodukt der Oxydation des 2.4-Lutidins zur *o.p*-Lutidinsäure anzusehen ist.

0.0719 g Stbst. verbr. 5.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge; ber. f.  $C_7H_7O_2N$  (137.07) = 5.2 ccm.

Das *symm.* Kollidin (2.4.6-Trimethylpyridin) bildet einen leicht nachweisbaren Bestandteil der von 160—180° siedenden Basenfraktionen; es wurde auch bereits von W. Gollmer<sup>16)</sup> erkannt. Sein Pikrat, das sich beim Hinzufügen ungenügender Mengen von Pikrinsäure zur Lösung der Basen zuerst abscheidet, ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser bereits ziemlich rein; es bildet lange, gelbe Nadeln und schmilzt bei 153—154°. Der Misch-Schmp. mit reinstem Kollidin-Pikrat (Schmp. 155—156°) zeigte keine Depression. Die erhaltene Ausbeute an diesem Pikrat läßt auf einen Gehalt von etwa 25% dieser Fraktion schließen.

Das Chinolin wurde aus einer größeren, von 233—238° siedenden Fraktion als Pikrat abgeschieden, nachdem man zuvor die aromatischen Basen durch Diazotieren entfernt hatte. Auch hier führte wieder die fraktionierte Fällung mit unzureichenden Mengen von Pikrinsäure leicht

<sup>15)</sup> Die durch Kupferlösung nicht ausfällbaren Säuren (wahrscheinlich mehrbasische Carbonsäuren) wurden noch nicht näher untersucht.

<sup>16)</sup> Brennstoff-Chemie 4, 19 [1923].



zum Ziel. Der Schmp. des in guter Ausbeute erhaltenen schwerlöslichen Pikrates blieb zwar um 2—3° hinter dem der völlig reinen, aus synthetischem Chinolin bereiteten Verbindung zurück (Schmp. 202—203°), jedoch schmolz das Gemisch beider bei der gleichen Temperatur. Das aus der gleichen Fraktion durch Einwirkung von Jodmethyl erhaltene *N*-Methylchinoliniumjodid lieferte in wäßriger Lösung ein schwerlösliches Pikrat, das aus viel heißem Wasser in feinen gelben Nadeln kristallisierte und in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 162—164° schmolz. Weiterhin gelang der Nachweis des Chinolins durch Oxydation der von 235—240° siedenden Basen-Fraktion mit Kaliumpermanganat. Aus dem eingeeengten Filtrat wurden die Kaliumsalze als Sulfat abgeschieden, die Chinolinsäure in ihr schwerlösliches Kupfersalz verwandelt, das durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die freie Säure, die sich beim Eindampfen abschied, wurde aus heißem Wasser umkristallisiert und schmolz beim raschen Erhitzen bei 190° unter Aufsieden, erstarrte hierauf und schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben von Skraup erneut bei 231°.

Die Nachläufe des Chinolins, in welchen wir das Chinaldin vermuteten, wurden mit Phthalsäure-anhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Chlorzink kondensiert. Nach Entfernung der Zinksalze wurde das Reaktionsprodukt mit Methylalkohol verrieben und zweimal aus Pyridin umkristallisiert. Das gelbe, feinkristallinische Produkt löste sich mit reiner gelbroter Farbe in konz. Schwefelsäure und wurde durch Eingießen dieser Lösung in Wasser unverändert ausgefällt. Wenn auch der Schmp. trotz wiederholtem Umkristallisieren aus Eisessig und Methylalkohol nicht über 220—222° stieg, so liegt doch kein Zweifel vor, daß wir das sich vom Chinaldin ableitende Chinophthalon (Chinolingelb) vor uns hatten.

Das Anilin findet sich, wie bereits erwähnt, in den von 150° an siedenden Basen-Gemischen noch frei von höheren Homologen. Wir wählten deshalb zu seinem Nachweis die von 160—180° siedende Fraktion aus, in welcher es auf Grund des Ergebnisses der Titration mit  $\frac{1}{10}$ -*n*. Natriumnitrit-Lösung<sup>17)</sup> zu 6,5% enthalten ist. 10 g dieser Fraktion wurden mit 40 ccm Eisessig verdünnt und diese Lösung mit 1,5 g feingepulvertem Chloranil bei 40—50° versetzt, wobei sich unter Dunkelfärbung das Chinon rasch löst. Das 3,6-Dichlor-2,5-dianilido-1,4-benzochinon kristallisiert bald darauf in metallisch glänzenden Blättchen aus. Nach mehrstündigem Stehen wird abgesaugt und aus wenig heißem Nitro-benzol umkristallisiert. Man erhält große braunviolette Krystallblätter von lebhaftem Oberflächenglanz, die beim Zerreiben eine gelbe Farbe annehmen und sich in konz. Schwefelsäure tiefblau lösen. Der Schmp. liegt bei 288—290°. Mit schwach alkalischer oder ammoniakalischer Hydrosulfit-Lösung entsteht eine farblose Küpe, aus welcher Wolle in gelben Tönen angefärbt wird. Aus den über 180° siedenden Basen-Gemischen erhält man tiefer und unscharf schmelzende Arylido-chinone, was auf das Vorliegen von Toluidinen und Xylidinen hindeutet. Durch Verkochen der Diazoverbindung (aus der Fraktion 160—180°) erhielt man Carbonsäure, die durch Umwandlung in Tribromphenol (Schmp. 93°) nachgewiesen wurde.

Gelsenkirchen i./W., den 18. Juli 1923. Organ. Laborat. d. Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G., Abtlg. Schalke, Abtlg. Verfahren.

<sup>17)</sup> Da sich Anilin im Vergleich mit anderen primären Basen ziemlich langsam diazotiert, ist ein größerer Salzsäure-Überschuß und große Verdünnung der bei 15—20° gehaltenen Lösung zu seiner titrimetrischen Bestimmung empfehlenswert.