

nämlich, daß ähnlich der Kondensation des Acetons zu Mesitylen, Kohlenhydrate sich unter Bildung eines inneren Ringes zu Lignin zusammenlagern. Zu der Kondensationswirkung der Jodwasserstoffsäure bei den Willstätter-Kalbschen Versuchen käme dann noch die hydrierende Wirkung dazu, sowohl bei dem Kondensationsprodukt der Cellulose als bei dem Lignin; daher die Ähnlichkeit der Endprodukte in beiden Fällen. Aber diese Erklärung von Schrauth ändert nichts an der Tatsache, daß eben die Ergebnisse von Willstätter und Kalb keine Rückschlüsse darauf gestatten, daß das Lignin aliphatische Struktur besitzt.

Daß auch bei der Herstellung der sogenannten künstlichen Huminsäuren aus Zucker durch starke Säuren bereits Bildung von aromatischen Produkten stattfindet, wie F. Fischer und H. Schrader es für die Bildung des Lignins in der lebenden Pflanze und Schrauth es für die Erklärung der Willstätter-Kalbschen Versuchsergebnisse annehmen, zeigt die Tatsache, daß F. Fischer, H. Schrader und W. Treibs³³⁾ durch die Druck-Oxydation sogenannter künstlicher, aus Zucker hergestellter Huminsäure Benzol-carbonsäuren erhalten haben.

416. Franz Fischer und Hans Tropsch: Über die Synthese höherer Glieder der aliphatischen Reihe aus Kohlenoxyd.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 2. August 1923.)

Ein wichtiges Problem der Kohlenchemie ist die Herstellung von flüssigen, als Motoren-Betriebsstoff geeigneten Verbindungen durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, den Produkten der restlosen Vergasung der Kohle. Wir haben uns in den letzten Jahren eingehend mit diesem Problem beschäftigt und haben zuerst die Bildung von Formiaten aus Kohlenoxyd und Basen und ihre thermische Zersetzung zu flüssigen Verbindungen wie Methylalkohol, Aceton usw. studiert¹⁾, ein Prozeß, der seit 50 Jahren wiederholt das Interesse der Chemiker erweckt hat. Wir sind dann dazu übergegangen zu versuchen, Bildung und Zersetzung der Formiate in einem Prozeß zu vereinigen und haben zahlreiche Kontakte, die zur vorübergehenden Formiat-Bildung mit den verschiedensten durch Kohlenoxyd unter Druck in Formiat umwandelbaren Basen und Salzen ausgestattet waren, geprüft. Die Verwendung von auf Trägern ausgebreiteten Basen, wie Lithiumcarbonat auf Bimsstein, Calciumoxyd usw., ergaben beim Überleiten von feuchtem Kohlenoxyd unter Druck bei 400° keine Bildung flüssiger organischer Reduktions- oder Kondensationsprodukte. Erst als wir das Alkali auf Metalle wie Eisenspäne aufbrachten, erfolgte die Bildung von wäßrigen und öligen Flüssigkeiten, die also als Reduktionsprodukte des Kohlenoxyds zu betrachten sind. Ähnliche Ergebnisse erhielten wir, wenn wir statt Kohlenoxyd + Wasserdampf Wassergas anwendeten.

Über die Möglichkeit, Kohlenoxyd mit Hilfe eines Kontaktprozesses zu flüssigen organischen Verbindungen zu reduzieren, liegen nicht in der wissenschaftlichen, wohl aber in der Patent-Literatur bereits einige Angaben vor. So findet man in Fried-

³³⁾ Abh. Kohle 5, 230 [1920].

¹⁾ Abh. Kohle 6, 330, 355, 366 [1921].

länder »Fortschritte der Teerfarben-Fabrikation«²⁾ den Text der aus den Jahren 1913–1914 stammenden D. R. P. 293 787, 295 203 und 295 202, die der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik erteilt worden sind, veröffentlicht, die Reduktion des Kohlenoxyds mit Wasserstoff unter Druck zu Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten betreffend. Wie aus den Ausführungsbeispielen der Patente hervorgeht, arbeitet die B. A. S. F. mit Gasgemischen, die mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff enthalten, z. B. zwei oder auch mehr Teile reines Kohlenoxyd und einen Teil reinen Wasserstoff. Als Kontaktsubstanzen werden im Ausführungsbeispiel 1 Asbest, der mit Kobaltoxyd oder Osmiumoxyd und etwas Ätznatron imprägniert ist, ferner im Ausführungsbeispiel 2 Träger wie Magnesit oder Schwemmstein, die mit Kaliumcarbonat und Zinknitrat imprägniert sind, erwähnt. In den beiden Zusatzpatenten finden sich als Beispiele Nickel-Drahtnetz, das mit Alkali, Zinkoxyd, Kobaltoxyd aktiviert sein kann. Als Hauptreaktionsprodukte werden flüssige Kohlenwasserstoffe teils gesättigter, teils ungesättigter Natur angegeben. Daneben sollen, so in Beispiel 1 und 2 des Hauptpatentes, auch gelöste organische Sauerstoff-Verbindungen verschiedener Art wie Säuren, Aldehyde, Ketone und Alkohole auftreten. Die Versuche wurden anscheinend von der B. A. S. F. nicht weiter fortgesetzt und zwar, wie dem einen von uns (F.) gesagt wurde, deshalb nicht, weil der Kontaktprozeß zu keinen einheitlichen³⁾ Verbindungen, die sich chemisch verwerten ließen, führte.

Bei unsern Arbeiten schwebte uns eine indirekte Umwandlung der Kohle in flüssige Motoren-Betriebsstoffe vor, bei denen es auf chemische Einheitlichkeit gar nicht ankommt; im Gegenteil, je komplexer das Gemisch, um so besser ist es. Wir wollten entweder das Kohlenoxyd, das zum Beispiel in den Gichtgasen der Hochöfen und bei den Carbid-Fabriken in riesigen Mengen zur Verfügung steht, auf dem Wege über die Formiate durch einen Kontaktprozeß in flüssige Betriebsstoffe umwandeln oder aber, falls dies vorteilhafter sein sollte, Kohlen beliebiger Art erst zur Teerergewinnung der Urverkokung unterwerfen und dann den Halbkoks zu Wassergas vergasen und schließlich das Wassergas durch einen Kontaktprozeß unter Reduktion des Kohlenoxyds zu flüssigen Betriebsstoffen kondensieren. Insbesondere die Verwendung des Wassergases, mit dem wir der Einfachheit halber bisher gearbeitet haben, mag die Ursache sein, daß wir Ergebnisse erhalten haben, die sich mit den von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik beschriebenen nicht decken. Denn während diese Fabrik anscheinend immer mit einem Kohlenoxyd-Überschuß im Gas

²⁾ 12, 899, 901. In neuester Zeit sind noch einige weitere Vorschläge bekannt geworden, die die Reduktion von Kohlenoxyd durch Wasserstoff unter Druck zu Formaldehyd bzw. Alkoholen betreffen. Nach The Chemical Age 5, 153 [1921]; Ref.: Brennstoff-Chemie 3, 80 [1922] sollen von G. C. Calvert Alkohole, besonders Methylalkohol, aus Wassergas erhalten werden. Näheres ist bisher über dieses Verfahren nicht bekannt geworden. Lush, E. P. 180 016; Soc. 122, I 625 [1922], leitet ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff (Sauggas oder Wassergas) bei 10 Atm. Druck und 300–400° rasch über Katalysatoren, die aus einem Gemisch von Ni, Cu und Al₂O₃ und dergl. bestehen, und erhält nach seinen Angaben große Mengen von Formaldehyd und dessen Polymeren. Patart, F. P. 540 513; C. 1923, II 631, bringt Gemische von gasförmigen Kohlenwasserstoffen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff, in einigen Fällen auch mit Sauerstoff, unter hohem Druck bei Temperaturen von 300–600° in Gegenwart von Ni, Ag, Cu, Fe oder anderen Metallen, die als Katalysatoren für Hydrogenisationen oder Oxydationen bekannt sind, zur Reaktion und will so Alkohole, Aldehyde und Säuren verschiedenster Art bekommen. Die Patentbeschreibung macht da und dort einen etwas unwahrscheinlichen Eindruck.

³⁾ was wir beständigen können; das Gemisch der Produkte ist äußerst komplex, wie weiter unten von uns gezeigt werden wird.

arbeitet, haben wir aus praktischen Gründen einfach technisches, CO_2 -haltiges Wassergas benutzt, das stets einen Wasserstoff-Überschuß über das Kohlenoxyd enthält. Auch mit den von der genannten Fabrik in den Ausführungsbeispielen beschriebenen Kontakten sind wir nur in den wenigsten Fällen zu positiven Ergebnissen gekommen. Nach unseren Beobachtungen spielen die Alkalien und Erdalkalien bzw. deren Salze eine so wesentliche Rolle, daß man nicht sagen darf, wie in ihren Patentschriften steht, daß die Kontakte mit solchen Stoffen aktiviert sein können; sie müssen vielmehr mit diesen Stoffen versehen sein, damit der gewünschte Effekt erzielt wird. Im übrigen ist es interessant, wie unsere Wege mit denen der genannten Fabrik zusammen gelaufen sind. Wir glaubten ursprünglich auf Grund unserer Formiat-Hypothese, mit den Basen allein auszukommen, und hielten sie deshalb für das Wesentliche, während die Badische Anilin- und Soda-Fabrik die wasserstoff-übertragenden Metalle als das Wesentliche, die Aktivierung mit den Basen aber als etwas Nebensächliches, höchstens den Prozeß Verbesserndes erscheinen läßt. In Wirklichkeit ist beides absolut notwendig, sowohl die wasserstoff-übertragenden Metalle als auch die erwähnten basischen Stoffe. Was nun unsere anders gearteten Ergebnisse, d. h. die andere Zusammensetzung der Produkte betrifft, so können wir sagen, daß mit unserer Arbeitsweise neben einer wäßrigen eine ölige Schicht entsteht, welche so gut wie keine Kohlenwasserstoffe enthält, während die Badische Anilin- und Soda-Fabrik nach ihren Patenten in der Hauptsache Kohlenwasserstoffe findet. Alle diese Umstände, die Verschiedenheit der Ausgangsstoffe, die später noch zu beschreibende Verschiedenheit der Kontakt-Zusammensetzung und die andere Zusammensetzung der Reaktionsprodukte⁴⁾ lassen es uns angemessen erscheinen, Näheres über unsere Versuche zu berichten, zumal es bisher naturgemäß an der wissenschaftlichen Aufklärung des ganzen Prozesses noch vollkommen fehlt.

Arbeitsweise.

Die Reduktion des Kohlenoxyds haben wir in der Weise durchgeführt, daß wir Wassergas herstellten, es von Schwefelverbindungen möglichst reinigten und dann auf 150 Atm. komprimierten⁵⁾. Dann wurde das Gas durch einen rohrförmigen, elektrisch geheizten Hochdruckapparat bei einer Temperatur von 400—450° geschickt. Der Kontaktraum war mit Fräs-Spänen aus Eisen gefüllt, die z. B. mit Kaliumcarbonat überzogen waren. Unter diesen Bedingungen schied sich in dem unter Druck stehenden, kalt gehaltenen Auffanggefäß eine Reaktionsflüssigkeit aus, die aus einer wäßrigen und aus einer öligen Schicht bestand und zwar meist im Verhältnis von 1-Tl. Öl auf 2 Tle. wäßrige Schicht; letztere bestand meist zu $\frac{1}{3}$ aus einem Gemisch von aliphatischen Alkoholen, Aldehyden und Ketonen neben freien Fettsäuren, so daß also das Hauptprodukt öligler Natur war. Durch wochenlangen Betrieb des Kontaktapparates⁶⁾ haben wir größere Mengen von diesen Produkten hergestellt und,

⁴⁾ Die reichliche Bildung von Kohlenwasserstoffen hätte man angesichts unseres wasserstoff-reicheren Ausgangsmaterials eher bei unserer Arbeitsweise als bei jener der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik erwarten sollen.

⁵⁾ Hier hat uns in sehr geschickter Weise C. Zerbe unterstützt.

⁶⁾ Eine genauere Beschreibung der unter Mitarbeit von W. Mohr angeführten zahlreichen Versuche behalten wir einer späteren Mitteilung vor.

wie nachstehend beschrieben, näher untersucht. Auf die Entstehung der Produkte, also auf die Theorie des Prozesses, kommen wir am Schluß dieser Mitteilung zu sprechen, da hierzu die Kenntnis der zahlreichen bei der Reaktion entstehenden Verbindungen erforderlich ist.

Untersuchung der Reaktionsprodukte.

(Unter Mitarbeit von Walter Krönig.)

Zur Untersuchung der Reaktionsprodukte wurde die wäßrige Phase von der öligen abgetrennt und aus der alkalisch gemachten wäßrigen Schicht die Alkohole, Aldehyde und Ketone abdestilliert. Zurück blieben die Natriumsalze der wasserlöslichen Fettsäuren. Das Gemisch der wasserlöslichen Alkohole, Aldehyde und Ketone wurde durch wiederholte Destillation mit einer Duft-Kolonne möglichst von Wasser befreit, schließlich durch Kalk entwässert und fraktioniert destilliert. Nach dreimaligem Fraktionieren wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion vom Sdp.	Menge ccm	Menge %	spez. Gew.
53—58°	37.0	11.3	—
58—64°	23.3	7.1	—
64—68°	17.5	5.3	—
68—72.5°	29.5	9.0	—
72.5—76°	39.1	11.9	0.812
76—79°	67.0	20.4	0.820
79—83°	45.0	13.7	0.833
83—87°	70.0	21.2	0.865

Das von der wäßrigen Schicht abgehobene Öl stellte eine klare, gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem, etwas süßlichem Geruch dar. Nach der Filtration durch ein trocknes Filter zur Entfernung grober Feuchtigkeit siedete es in folgenden Grenzen:

62—100°	150°	180°	200°.
41 %	73 %	83 %	88 %.

Bei der unter 100° siedenden Fraktion befanden sich 4% alkohalhaltiges Wasser. Fast 90% des Öles siedend also unter 200°.

Das rohe Öl (1450 g) wurde mit 5-n. Natronlauge durchgeschüttelt und dann mit Wasser gewaschen. Dabei lösten sich erhebliche Mengen von nuchtsauren Bestandteilen (etwa 10%). Diese wäßrige Lösung gab dann beim Destillieren mit der Kolonne wieder ein Destillat, das nur teilweise mit Wasser mischbar war, so daß wir es hier mit in beschränktem Maße in Wasser löslichen Flüssigkeiten zu tun haben, die sich sowohl in der wäßrigen als auch in der öligen Phase, je nach deren Mengen- und Löslichkeitsverhältnissen, verteilen werden. Das entsäuerte und mit Wasser gewaschene Rohöl wurde dann mit Wasserdampf destilliert, wobei 943 g wasserdampf-flüchtiges Öl, das noch 5% Wasser enthielt, und 41.6 g nicht wasserdampf-flüchtiger Rückstand erhalten wurden. Im Destillationswasser waren erhebliche Mengen des Öles gelöst und wurden daraus durch Fraktionieren mit einer Kolonne gewonnen. Das wasserdampf-flüchtige Öl zeigte folgende Siedegrenzen:

40—100°	125°	150°	175°	200°	225°.
40 %	63 %	77 %	87 %	92 %	96 %.

Es stellt eine gelbe Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch dar, deren niedriger siedende Anteile farblos sind.

Sowohl die wasser-löslichen Reaktionsprodukte als auch das wasser-unlösliche Öl wurden genauer untersucht und in der Zusammensetzung beider kein prinzipieller Unterschied bemerkt. Beide Phasen bestehen aus Fettsäuren, aliphatischen Aldehyden, Ketonen und Alkoholen. Im öligen Teil sind außerdem geringe Mengen Ester und Kohlenwasserstoffe vorhanden.

1. Säuren.

Aus den Natriumsalzen, die aus der wäßrigen und öligen Schicht gewonnen worden waren, wurden die Säuren durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung getrocknet. Durch wiederholte fraktionierte Destillation erhielten wir folgende Fraktionen:

Fraktion vom Sdp.	Menge in g	mittleres Äquivalentgewicht	Ag-Salze	
			% Ag gef.	% Ag ber. für das Ag-Salz der
100—117°	19.2	—		
117—119°	7.1	62.4		
119—140°	24.3	65.2		
140—142°	11.8	74.0	59.00	Propionsäure 59.63
142—153°	5.6	—		
153—155°	10.5	82.5	55.30	Isobuttersäure 55.34
155—162°	3.1	—		
162—165°	11.6	88.9	54.92	Buttersäure 55.34
165—174°	6.3	—		
174—176°	3.3	100.0	52.38	Isovaleriansäure 51.63
176—185°	2.9	—		
185—187°	6.9	116.0		
187—204°	7.1	—		
204—206°	7.3	146.8		
Rückstand	7.4	—		

Die Ameisensäure wurde quantitativ durch Reduktion von Quecksilberchlorid-Lösung in der Fraktion 100—117° bestimmt und 1.3% Ameisensäure, bezogen auf die Gesamt-Säuremenge, gefunden. Die Essigsäure wurde in der Fraktion 100—117° durch ihr Anilid identifiziert; die Propionsäure wurde durch das basische Bleisalz nach der Methode von Linnemann⁷⁾ in der Fraktion 119—140° nachgewiesen; die Isobuttersäure haben wir durch Überführung der Fraktion 153—155° in die Oxyisobuttersäure nachgewiesen. Der Nachweis der *n*-Buttersäure durch ihr in der Hitze schwerer lösliches Kalksalz gelang dagegen nicht. Die Anwesenheit von *n*-Buttersäure in dem Säure-Gemisch ist somit mindestens zweifelhaft.

Die Anwesenheit von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Isobuttersäure ist demnach erwiesen. Nach den erhaltenen höheren Fraktionen und deren Äquivalentgewichten sind auch noch höhere Fettsäuren vorhanden, deren Identifizierung zwar nicht weiter versucht wurde, die jedoch nach ihrem Äquivalentgewicht und ihrem Siedepunkt bis zu $C_8H_{16}O_2$ hinaufsteigen. Der Aufbau der Säuren aus dem Kohlenoxyd geht also recht weit hinauf.

⁷⁾ A. 160, 223 [1871].

2. Aldehyde.

Sowohl der wäßrige als auch der ölige Anteil unserer Reaktionsprodukte reduziert ammoniakalische Silberlösung, doch enthielt die wäßrige Phase, wie zu erwarten war, nur geringe Mengen Aldehyde. In dem bis 99° siedenden Anteil (40%) des wasserdampf-flüchtigen Öles haben wir 7.2% Aldehyd, als Butyraldehyd gerechnet, gefunden, während die über 99° siedenden Anteile (60%) 25.9% Aldehyde enthielten.

Wir haben bisher nur die in den niedrig siedenden Teilen des Öles vorhandenen Aldehyde genauer untersucht, und zwar wurden diese durch Oxydation mit ammoniakalischer Silberlösung in die entsprechenden Fettsäuren übergeführt. Die Silberlösung wurde durch Auflösen von Silberoxyd in soviel konz. Ammoniak, als eben zur Lösung notwendig war, erhalten. Die durch Oxydation entstandenen Fettsäuren wurden auf die übliche Weise isoliert und der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging von 129—148° über; unter dieser Temperatur destillierte so gut wie nichts. Die Fraktion 129—148° bestand zum größten Teil aus Propionsäure, die mittels des basischen Bleisalzes nachgewiesen wurde. Die Anwesenheit von Propionaldehyd steht somit fest. Für die Gegenwart von *n*-Butyraldehyd spricht die Tatsache, daß die Fraktion 158—165° ein in der Hitze schwerer lösliches Calciumsalz bildet. Die Anwesenheit von Isobutyraldehyd ist durch die Auffindung der Isobuttersäure unter unseren Oxydationsprodukten erwiesen. Diese Säure haben wir auch hier in die Oxy-isobuttersäure übergeführt und diese durch das Zinksalz identifiziert.

Wir haben die wäßrigen Reaktionsprodukte qualitativ auf Formaldehyd geprüft. Mit Carbazol-Schwefelsäure erhält man eine braune Färbung, während bei geringen absichtlich zugesetzten Formaldehyd-Mengen eine olivgrüne Färbung mit einem deutlichen Niederschlag auftritt. Formaldehyd ist daher in unseren Reaktionsprodukten nicht vorhanden.

3. Ketone.

Aceton wurde in der niedrigsten Fraktion der wasserlöslichen Reaktionsprodukte durch das Oxim und das Semicarbazon identifiziert.

Die Identifizierung des Methyl-äthyl-ketons verursachte einige Schwierigkeiten, da sich das Semicarbazon aus dem Alkohol-Keton-Gemisch nicht isolieren ließ. Der Nachweis ließ sich dann durch die Darstellung des *p*-Nitro-phenylhydrazons führen. Dieses wurde in der üblichen Weise aus der Fraktion 75—80° erhalten, aus der vorher die Alkohole durch Behandeln mit Calciumchlorid zum größten Teil entfernt worden waren. Nach 10-maligem Umkrystallisieren aus 65-proz. Alkohol hatte es den Schmp. 128°, auch der Misch-Schmelzpunkt mit aus reinem Methyl-äthyl-keton erhaltenen Nitro-phenylhydrazon lag bei 128°.

Weitere Ketone haben wir in der bis 99° siedenden Fraktion des wasserdampf-flüchtigen Öles nachgewiesen. Diese war vorher in der schon beschriebenen Weise von den Aldehyden befreit, dann mittels Natriumsulfats getrocknet und fraktioniert worden. Eine von 92.2—96° siedende Fraktion wurde mit *p*-Nitro-phenylhydrazin, das in 30-proz. Essigsäure gelöst war, versetzt. Das Hydrazon schied sich klebrig-amorph aus, wurde aber nach Zugabe von einigen Tropfen Alkohol krystallinisch. Durch 13-maliges Umkrystallisieren aus 65-proz. Alkohol wurde ein schwer lösliches *p*-Nitro-phenylhydrazon vom Schmp. 138° erhalten. Nach dem Schmelz-

punkt und der Elementaranalyse ist es als das des Diäthylketons anzusprechen.

Die Mutterlauge von der Krystallisation wurde im Hochvakuum bei 25—30° eingedampft, und durch wiederholtes Umkrystallisieren des Rückstandes wurde das *p*-Nitro-phenylhydrazon des Methyl-*n*-propylketons vom Schmp. 116—117° isoliert.

4. Alkohole.

Methylalkohol haben wir durch seinen Oxalsäure-ester nachgewiesen. Bei dessen Darstellung machte sich die Anwesenheit von Aceton sehr unangenehm bemerkbar. Es trat bei der Veresterung Braunfärbung ein, und die Reindarstellung des Esters gelang auf diese Weise nicht. Wir haben daher durch Kochen des Aceton-Methylalkohol-Gemisches mit Thiosemicarbazid das Aceton als Thiosemicarbazon gebunden und den Methylalkohol, der sich dann abdestillieren ließ, in den Oxalsäure-dimethylester durch Einwirkung von wasserfreier Oxalsäure und Chlorwasserstoffgas übergeführt; Schmp. 54°.

Der Nachweis von Äthylalkohol gelang verhältnismäßig einfach durch seinen Essigsäure-ester. Eine Fraktion 77—83°, die vorher zur Entfernung von Ketonen mit Thiosemicarbazid behandelt worden war, wurde durch Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid verestert und das Estergemisch fraktioniert destilliert. Wir erhielten eine bei 77° siedende Fraktion, die sich als reiner Essigsäure-äthylester erwies.

Für die Anwesenheit von Isopropylalkohol konnte bei der Herstellung der Essigsäure-ester kein Anhaltspunkt gefunden werden. Wir haben daher versucht, durch die Darstellung der *p*-Nitro-benzoesäure-ester Isopropylalkohol nachzuweisen. Diese Methode wurde schon von Buchner und Meisenheimer⁸⁾ zur Trennung von Äthyl- und Isopropylalkohol angewandt. Die Alkohol-Fraktion 75—85° wurde mit *p*-Nitro-benzoylchlorid durch Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade esterifiziert. In dem erhaltenen Reaktionsprodukt konnten keine in Alkohol schwerer löslichen Teile beobachtet werden, sondern der gesamte Ester erwies sich als einheitlicher und sehr leicht in Alkohol löslicher *p*-Nitro-benzoesäure-äthylester. Nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei jedesmal nur die zuerst ausfallenden Anteile benutzt wurden, erhielten wir den Ester vom Schmp. 56°.

n-Propylalkohol haben wir in der noch wasserhaltigen Fraktion 87—90° des Alkohol-Keton-Gemisches nachgewiesen, aus dem zuerst die Ketone durch Überführung in die Oxime und nachfolgende fraktionierte Destillation entfernt worden waren. Das Alkohol-Gemisch wurde dann durch mehrmalige Destillation über Bariumoxyd entwässert und hierauf fraktioniert. Die von 96—99° siedende Fraktion verwandelten wir in den *p*-Nitro-benzoesäure-ester, der nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 35° aufwies.

Schließlich wollten wir uns noch ein Bild über die Menge der Alkohole im Öl machen. Der von 99—225° siedende Anteil des Wasserdampf-Destillats wurde mit Bisulfatlösung durchgeschüttelt, wobei sich nur 6% des Öles in Bisulfit lösten, während von dem gesamten wasserdampf-flüch-

⁸⁾ B. 38, 627 [1905].

tigen Öl 25% in Bisulfit löslich sind. Die Hauptmenge der bisulfit-löslichen Anteile muß also in den bis 99° siedenden Fraktionen enthalten sein. Das Öl wurde nach dem Waschen mit Sodalösung mit Essigsäure-anhydrid am Rückflußkühler eine Stunde gekocht, hierauf das schwarz-braun gefärbte Reaktionsprodukt zur Zersetzung des überschüssigen Anhydrids $\frac{1}{2}$ Stde. mit siedendem Wasser behandelt. Die ölige Schicht wurde dann mit Sodalösung gewaschen, durch ein trocknes Filter filtriert und destilliert. Das acetylierte Öl zeigte einen amylacetat-ähnlichen Geruch. Die Verseifung mit alkohol. Kalilauge ergab einen Gehalt von 28.9% Essigsäure.

Nimmt man für die vorhandenen Alkohole als mittleres Mol.-Gew. das des Hexylalkohols an, was man nach den Siedegrenzen des Öls und der Ester wohl machen kann, so errechnet sich ein Gehalt von etwa 50% Hexylalkohol in dem von uns untersuchten Öl.

5. Ester.

Wir prüften das Öl durch Bestimmung der Verseifungszahl auf einen Gehalt an Estern und stellten fest, daß es eine Verseifungszahl von 26.3 besitzt. Als Essigester gerechnet, bedeutet dies einen Gehalt von 4% Ester.

6. Kohlenwasserstoffe.

Zur Prüfung des Öles auf Kohlenwasserstoffe behandelten wir es mit konz. Bisulfit-Lauge, die 25% des Öles löste. Das in Bisulfit unlöslich gebliebene Öl wurde mit Natronlauge und hierauf mit Wasser gewaschen, um das Bisulfit restlos zu entfernen. Es wies nun einen angenehmen Geruch auf, zeigte aber noch die gelbe Farbe des ursprünglichen Öls. Wir behandelten es nach der Verdünnung mit trockenem Äther mit metallischem Natrium. Das Natrium löste sich unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung von in Äther unlöslichen Alkoholaten. Nach der Elementaranalyse enthielt das in der ätherischen Lösung verbliebene nicht angegriffene Öl noch Sauerstoff und wurde deshalb noch 4-mal über Natrium im Hochvakuum destilliert, bis der Sauerstoff-Gehalt nur noch 0.22% betrug.

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.86, H 13.14. Gef. C 86.71, H 13.07.

Wir erhielten so 2.5% des Öles an Kohlenwasserstoffen, auf die Gesamtmenge des wasserdampf-flüchtigen Öles gerechnet sind das 2%. Für eine genauere Untersuchung der Kohlenwasserstoffe lag zu wenig Material vor. Jedenfalls bilden die Kohlenwasserstoffe nur einen ganz untergeordneten Bestandteil des Öls.

Die einzelnen im Druckapparat aus Wassergas erhaltenen Reaktionsprodukte wurden in folgenden gegenseitigen Mengenverhältnissen festgestellt⁹⁾:

⁹⁾ Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, liegt hier ein äußerst komplexes Gemisch der verschiedensten aliphatischen Verbindungen vor. Die niedrigsiedenden wie Aceton, Methylalkohol und evtl. auch noch Äthylalkohol werden sich durch fraktionierte Destillation verhältnismäßig leicht gewinnen lassen und so für chemische Zwecke oder als Lösungsmittel verwendbar sein. Die höhersiedenden öligen Anteile, deren Trennung praktisch kaum möglich sein wird, kommen dagegen als Motoren-Betriebsstoff in Frage.

Gesamtmenge der einzelnen Gruppen	Davon bisher identifiziert	Ungefähre Menge der identifizierten Verbindungen, soweit bisher ermittelt, in % der Reaktionsprodukte sämtlicher Gruppen
10 % Säuren	Ameisensäure	0.1
	Essigsäure	2.3
	Propionsäure	2.1
	Isobuttersäure	1.0
	Höhere Fettsäuren bis C ₈	4.5
29 % wasser-lösliche Alkohole, Aldehyde und Ketone	Methylalkohol	1.5
	Äthylalkohol	14.5
	Propylalkohol	
	Aceton	5.2
	Methyl-äthyl-keton	
11 % teilweise mit Wasser mischbares Öl		
48 % wasserdampf-flüchtiges Öl	Propionaldehyd	
	Isobutyraldehyd	
	Diäthylketon	
	Methyl- <i>n</i> -propyl-keton	
	Höhere Alkohole bis C ₈	15.0
	Ester	2.0
	Kohlenwasserstoffe	1.3
2 % nicht wasserdampf-flüchtiges Öl		

Wir führten mit dem wasserdampf-flüchtigen Öl, dem wir den Namen Synthol¹⁰⁾ beilegen, einige Fahrversuche aus, welche seine Brauchbarkeit als Motoren-Betriebsstoff ergaben¹¹⁾.

Umwandlung von

Synthol in Synthin¹²⁾ durch Druck-Erhitzung.

Das Synthol läßt sich durch Erhitzen im Autoklaven auf 400—450° in ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen umwandeln, dessen niedrigsiedende Teile benzin-artig sind, während die höher siedenden Bestandteile ausgesprochenen Petroleum-Geruch zeigen. Die Versuche wurden mit einer von 99—225° siedenden Fraktion des Synthols in einem mit Kupfereinsatz versehenen Hochdruck-Autoklaven von 250 ccm Inhalt ausgeführt. 25 g wurden 1 Stde. auf 420° erhitzt. Die Luft war im Autoklaven vorher durch Stickstoff verdrängt worden. Nach dem Erkalten konnten 2250 ccm Gas abgelassen werden, das 14.5 % CO₂, 22.7 % durch rauchende Schwefelsäure absorbierbare Kohlenwasserstoffe, 0.7 % O, 14.6 % CO, 9.6 % H, 21.8 % Methan-Kohlenwasserstoffe, 16.1 % N enthielt. Die Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe erfolgte nur langsam und erreichte nach tagelanger

¹⁰⁾ Synthol = synthetisches Öl.

¹¹⁾ Die Versuche, die unter Mitarbeit von C. Zerbe ausgeführt worden sind, werden in der »Brennstoff-Chemie« genauer beschrieben.

¹²⁾ Synthin = synthetisches Benzin.

Absorptionsdauer keinen konstanten Wert, so daß sich ein Teil dieser Kohlenwasserstoffe, die sich der Absorption durch Schwefelsäure entzogen haben, beim Methan finden wird. Der Autoklaven-Inhalt (19 g) bestand aus zwei Schichten, einer öligen dunkel-rotbraun gefärbten (17.5 ccm) und einer wäßrigen (3.5 ccm). Ein zweiter und dritter Versuch, der bei etwas höherer Temperatur ausgeführt worden war, ergab ähnliche Resultate. Die bei den drei Versuchen erhaltenen Reaktionsprodukte wurden vereinigt, das entstandene Wasser abgetrennt und das Öl fraktioniert destilliert. Es zeigte folgende Siedegrenzen:

bis 50°	75°	100°	125°	150°	175°	200°	225°	250°	275°	300°.
4%	10%	17%	22%	35%	48%	57%	65%	74%	78%	81%.

Die unter 100° siedenden benzin-artig riechenden Fraktionen färbten konz. Schwefelsäure mit Ausnahme der von 75—100° nur schwach. Diese Fraktion wurde mit Schwefelsäure raffiniert und nochmals destilliert.

Die über 100° siedenden Anteile, die vereinigt wurden, lösten sich zu 50% in konz. Schwefelsäure. Der in Schwefelsäure unlösliche Anteil wurde nach dem Waschen mit Wasser und Sodalösung mit Wasserdampf abgeblasen. Das übergelassene Öl mit ausgesprochenem Petroleum-Geruch wurde fraktioniert destilliert, und es wurden folgende Fraktionen erhalten:

120—150° 24%, 150—200° 44%, 200—270° 27%, über 270° 5%.

Die einzelnen in konz. Schwefelsäure unlöslichen Fraktionen erwiesen sich als Kohlenwasserstoffe und zeigten folgende Zusammensetzung und spezifischen Gewichte:

Fraktion	% C	% H	C : H	d_4^{20}
bis 50°	84.12	15.44	1 : 2.19	
75—100°	84.48	15.14	1 : 2.13	0.762
120—150°	86.89	13.37	1 : 1.83	0.778
150—200°	87.74	12.67	1 : 1.72	0.818
200—270°	88.43	12.05	1 : 1.62	0.874

Die in Schwefelsäure gelösten Anteile des Druck-Erheizungs-Produktes schieden sich beim Verdünnen mit Wasser als Öl ab. Dieses wurde in der üblichen Weise gewaschen und mit Wasserdampf abgeblasen. Von dem Wasserdampf-Destillat siedeten:

bei 100—175° 33%, bei 175—235° 54%, über 235° 13%.

Die bei 175—235° siedende Hauptmenge enthielt 79.05% C und 11.20% H, war also noch sauerstoff-haltig.

Man kann somit das in der Hauptsache aus Alkoholen, Aldehyden und Ketonen bestehende Synthol in ein zum größeren Teil aus Kohlenwasserstoffen bestehendes Produkt umwandeln. Diese Kohlenwasserstoffe sieden zum Teil niedriger als das Ausgangsprodukt, zum Teil jedoch auch höher. Die Kohlenwasserstoffe sind gegen konz. Schwefelsäure beständig, sind also gesättigter Natur. Wie die Elementaranalysen zeigen, nimmt das atomare Verhältnis C:H von den niedrigst- bis zu den höchst-siedenden Anteilen zu. Während die niedrigste Fraktion noch ein Verhältnis C:H von annähernd 1:2 aufweist, wie es einfache Naphthene zeigen müssen, können in den höher siedenden Anteilen nur gesättigte Kohlenwasserstoffe mit mehreren kondensierten Ringsystemen vorliegen. Möglicherweise besteht

der Prozeß aus zwei Teilen, indem zunächst unter Wasserabspaltung aus den Alkoholen die entsprechenden Olefine und aus diesen kleinere Bruchstücke entstehen, die sich dann unter der Einwirkung des Druckes ähnlich wie bei den Versuchen von Ipatiew¹³⁾ zu naphthen-artigen Kohlenwasserstoffen vereinigen. Dafür spricht der hohe Olefin-Gehalt des Gases, und daß sowohl leichter als auch höher siedende Kohlenwasserstoffe entstanden sind, als bei einem einfachen Übergang der Alkohole in die entsprechenden Naphthene erwartet werden sollte.

Erklärungsversuch des Synthol-Verfahrens.

1. Die experimentell ermittelten Bedingungen, denen die Theorie gerecht werden muß.

Jeder Erklärungsversuch der im Vorstehenden berichteten Ergebnisse muß zwei Tatsachen berücksichtigen:

Versuche, die mit zahlreichen andern Metallen außer Eisen von uns durchgeführt worden sind, haben ergeben, daß von den unedlen Metallen nur diejenigen in Frage kommen, von denen ihre Fähigkeit, Wasserstoff zu übertragen, bekannt ist, nämlich außer Eisen noch Nickel und Kobalt, in ganz geringem Grade vielleicht Mangan.

Die Bildung von Alkoholen, Ölen und dergl. gelingt nach unseren bisherigen Erfahrungen nur, wenn außer wasserstoff-übertragenden Metallen Basen vorhanden sind oder die Salze solcher mit schwachen Säuren, und zwar hat es den Anschein, daß der Vorgang der Ölbildung sich um so günstiger vollzieht, je stärker die verwendete Base ist. Die Verwendung der Basen allein, z. B. KOH auf Bimsstein genügt nicht, die wasserstoff-übertragenden Metalle müssen vorhanden sein.

Wir haben nun in einer früheren Arbeit¹⁴⁾ gezeigt, daß am Eisen-Kontakt unter Druck bei Temperaturen von etwa 400° Wassergas in ein Gemisch von Methan und Kohlensäure übergeht. Bei Gegenwart der erwähnten Basen oder Salze jedoch tritt die Methan-Bildung zurück, statt ihrer treten flüssige Reaktionsprodukte auf.

2. Formaldehyd-Bildung.

Man darf nun wohl annehmen, daß in allen Fällen in Berührung mit wasserstoff-übertragenden Metallen zunächst Wasserstoff an Kohlenoxyd angelagert wird unter Bildung von Formaldehyd. Tatsächlich haben bei Atmosphärendruck diese Möglichkeit Jaeger und Winkelmann¹⁵⁾ bereits nachgewiesen. Bei Versuchen mit Wassergas unter Druck, bei denen sich die flüssigen Reaktionsprodukte nach dem Prinzip des kalt-warmen Rohres sofort ausscheiden mußten, haben F. Fischer und Jaeger¹⁵⁾ beträchtliche Mengen Formaldehyd erhalten. Bei unseren Versuchen ist dagegen der Formaldehyd vollständig weiter verändert worden. Im Falle der Abwesenheit von Basen oder der erwähnten Salze ist es entweder möglich, daß 2 Mol. Formaldehyd sich umlagern in 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Methan nach der Gleichung: $2\text{CH}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ ¹⁶⁾ oder daß die Reduktion bis zum Methan weiter fortschreitet unter gleichzeitiger Bildung von 1 Mol. Wasser. Dieses Mol. Wasser setzt sich dann mit Kohlenoxyd um zu Wasserstoff und Kohlensäure. Beide Möglichkeiten der Methan-Bildung laufen

¹³⁾ C. 1906, II 86; B. 41, 2978 [1911]. ¹⁴⁾ Brennstoff-Chemie 4, 193 [1923].

¹⁵⁾ Bisher noch nicht veröffentlichte Arbeit aus dem hiesigen Institut.

¹⁶⁾ vergl. Bone und Smith, Soc. 87, 910 [1905].

bezüglich der Reaktionsprodukte auf dasselbe hinaus, aus 1 Mol. Methan entsteht 1 Mol. Kohlensäure.

3. Abbiegung der Reaktion.

Sind nun aber die erwähnten Basen oder Salze vorhanden, so kann man sich sehr wohl vorstellen, daß die Veränderung des primär gebildeten Formaldehyds in anderer Weise verläuft. Durch Untersuchungen von Roelen¹⁵⁾ ist festgestellt worden, daß Formaldehyd in Gegenwart von Natriumcarbonat schon bei gewöhnlichem Druck bei Temperaturen von etwa 400° glatt in Methylalkohol übergeht und zwar derart, daß 2 Mol. Formaldehyd 1 Mol. Methylalkohol und 1 Mol. Kohlenoxyd¹⁷⁾ bilden.

Wir dürfen deshalb annehmen, daß auch unter Druck entstandener Formaldehyd durch die erwähnten Basen oder deren Salze mit schwachen Säuren unter Methylalkohol-Bildung verändert wird, daß also bei der Reduktion des Kohlenoxyds unter diesen Umständen eine Abbiegung der Reaktion in der Richtung Methylalkohol stattfindet, während sie sonst zu Methan und Kohlensäure führen würde. Ein Versuch, bei dem Paraformaldehyd im Wassergas-Strom unter 100 Atm. Druck verdampft und diese Dämpfe bei 400° über Bimsstein, der mit Kaliumcarbonat getränkt war, geleitet wurden, ergab große Mengen Methylalkohol.

4. Aufbau durch Aldehyd-Kondensation.

Während eigentlich über die primäre Bildung des Formaldehyds und die Beeinflussbarkeit seiner Umlagerung oder weiteren Reduktion nennenswerte Zweifel nicht bestehen, gewährt der Aufbau z. B. des Butylalkohols mehreren Auffassungen Spielraum. Man kann sich denken, daß der Formaldehyd unter den gegebenen Umständen sich gleich zu höheren Gebilden kondensieren kann unter gleichzeitiger Reduktion. Klarer scheint uns aber das Bild zu werden, wenn man den weiteren Aufbau vom Methylalkohol aus sich vollzogen denkt.

5. Aufbau durch Kohlenoxyd-Anlagerung an die Alkohole.

Ebenso wie sich Kohlenoxyd mit Wasser zu Ameisensäure vereinigen kann, so ist es auch denkbar, daß es sich mit methyliertem Wasser, nämlich mit Methylalkohol, zu Essigsäure vereinigt. Anmerkungen in der Literatur, die etwas Derartiges möglich erscheinen lassen, finden sich bei Geuther¹⁸⁾, der Kohlenoxyd bei 190° auf Na-Äthylat einwirken ließ und dabei u. a. Natriumpropionat erhielt. Ferner existiert eine Angabe von Ljubawin¹⁹⁾, daß Äthylacetat im Einschlußrohr bei Gegenwart von Calciumoxyd als Hauptprodukt in Buttersäure sich umlagert. Diese Notiz hat insofern Interesse, als man sich auch vorstellen kann, daß aus Kohlenoxyd und den Alkoholen nicht zunächst die Säuren, sondern Alkylformiate²⁰⁾ entstehen, die sich erst nachträglich in Berührung mit unserm alkalischen Kontakt in die Säuren umwandeln.

Nimmt man nun an, daß vom Methylalkohol aus, entweder direkt oder über das Methylformiat Essigsäure entsteht, so macht es keine Schwierig-

¹⁷⁾ Wie das Kohlenoxyd sofort weiter auf den Methylalkohol unter abermaliger Volumveränderung einwirkt, wird weiter unten gezeigt werden.

¹⁸⁾ A. 202, 290 [1880]; vergl. auch van't Hoff, B. 6, 1107 [1873].

¹⁹⁾ H. 12, 131 [1880]; Ref.: Bl. [2] 34, 679 [1880]; Soc. 40, 249 [1881].

²⁰⁾ vergl. Stähler, B. 47, 580 [1914]; F. Fischer und H. Tropsch, Abh. Kohle 6, 382 [1921].

keiten, durch die stufenweise Reduktion der Essigsäure das Auftreten von Acetaldehyd und Äthylalkohol zu erklären, wobei die wasserstoff-übertragende Eigenschaft des Metall-Kontaktes wesentlich ist. Keinerlei Bedenken hat es auch, das Auftreten des Acetons durch katalytischen Zerfall der Essigsäure an den Basen oder Salzen des Kontaktes²¹⁾ zu erklären, ebenso wenig den Übergang des Acetons in Isopropylalkohol durch Wasserstoff-Anlagerung.

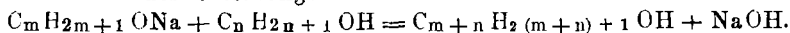
Verfolgen wir nun weiter die Geschicke des durch Reduktion der Essigsäure entstandenen Äthylalkohols, so würden wir konsequenterweise durch Kohlenoxyd-Anlagerung Bildung von Propionsäure, durch Reduktion derselben Propionaldehyd und *n*-Propylalkohol annehmen müssen. Daß aus der Propionsäure katalytisch Diäthylketon oder aus 1 Mol. Propionsäure und 1 Mol. Essigsäure Methyl-äthylketon entstehen können, ist einleuchtend, ebenso die Bildung entsprechender Iso-alkohole durch Wasserstoff-Anlagerung an diese Ketone. In der Weise fortfahrend macht es keine Schwierigkeiten, das Auftreten aller der Produkte zu erklären, die wir gefunden haben.

Wie wir aus der Analyse des öligen Anteiles sahen, geht die Kondensation nicht beliebig hoch, sondern nur ungefähr bis zu 7–8 C-Atomen; denn bei der Temperatur von 400° und darüber sind die höheren Glieder der aliphatischen Reihe nicht mehr beständig; man braucht nur an das Cracking-Verfahren zur Herstellung leichtsiedender Kohlenwasserstoffe aus hochsiedenden zu denken.

Wenn nun auch bei den Versuchen von Geuther und von Ljubawin, die wir zur Erläuterung der direkten oder indirekten Bildung von C-reicheren Säuren aus Alkoholen angeführt haben, Bedingungen herrschen, die in unserem Apparat nicht gegeben sind, z. B. völlige Abwesenheit von Wasser, so kann es doch andererseits sein, daß der hohe Druck, unter welchem wir arbeiten, Kondensationsreaktionen, die unter Volumverkleinerung vor sich gehen, so begünstigt, daß bei diesem hohen Druck die Gegenwart von Wasserdampf nicht stört, während sie bei gewöhnlichem Druck stören würde. Tatsächlich bekommt man auch, soviel man sich bemühen mag, bei gewöhnlichem Druck unter Anwendung des ganz gleichen Eisen-Kaliumcarbonat-Kontaktes keinen Alkohol und kein Öl, wie Versuche von v. Philippovich²²⁾ gezeigt haben. Der hohe Druck ist also zur Durchführung der Reaktion unbedingt notwendig. Man kann seine Notwendigkeit leicht verstehen, wenn man daran denkt, daß die Anlagerung von Kohlenoxyd an Alkohol unter Verringerung der Molekülzahl auf die Hälfte stattfindet.

6. Aufbau höherer Alkohole durch Wasser-Abspaltung.

Guerbet²³⁾ hat gezeigt, daß, wenn man Na- oder Ba-Alkoholate mit Alkoholen unter Druck längere Zeit auf Temperaturen von 200–250° erhitzt, dann eine Wasser-Abspaltung in der Weise stattfindet, daß höhere Alkohole entstehen nach der Gleichung:



²¹⁾ Bei der Untersuchung eines gebrauchten Kontaktes findet man stets, daß ein Teil der Basen nicht an Kohlensäure, sondern an Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure usw. gebunden ist.

²²⁾ Bisher noch nicht veröffentlichte Arbeit aus dem hiesigen Institut.

²³⁾ A. ch. [7] 27, 67 [1902]; Bl. [3] 27, 581 [1902].

Er hat auf diese Weise eine ganze Anzahl höherer Alkohole aus niedrigeren synthetisiert, z. B. *n*-Butylalkohol, 2-Methyl-pentanol-(1), Dibutylalkohol usw. Der Weg vom Methylalkohol zum Äthylalkohol ist ihm allerdings nicht gelungen. Bei dem entstehenden Druck sind ihm bei diesen letzteren Versuchen die Einschlußröhren immer geplatzt, und zwar infolge starker Gasentwicklung durch Zerfall von Methylalkohol. Wir haben die Versuche mit Methylalkohol in Stahl-Autoklaven wiederholt und bekamen durch 24-stdg. Erhitzen auf 240° beträchtliche Mengen Dimethyläther. Bei höheren Temperaturen (400—430°) erhielten wir dagegen bei Anwesenheit des Alkali-Eisen-Kontaktes höher siedende ölige Reaktionsprodukte; es fand dabei aber eine so weitgehende Zersetzung von Methylalkohol in Wasserstoff und Kohlenoxyd statt, daß die Versuche für unsere Zwecke nicht beweisend sind; denn man kann sich ebenso gut vorstellen, daß die höher siedenden Produkte aus den entwickelten Gasen mit Hilfe des Kontaktes entstanden sind, wie bei den Versuchen, deren Chemismus wir erklären wollen.

Auch Guerbet hat wie Geuther bei Abwesenheit von Wasser gearbeitet, nämlich mit den trocknen Alkoholaten. Für die Heranziehung der Guerbetschen Versuche zur Erklärung des Aufbaues höherer Alkohole aus niedrigeren in unserem Kontaktapparat gelten dieselben Bemerkungen, die wir für die Verwendung der Geutherschen Versuche gemacht haben. Man müßte annehmen, daß die fragliche Reaktion, die bei niedrigen Drucken nur bei Abwesenheit von Wasser sich vollzieht, bei hohem Druck auch bei Gegenwart von Wasser noch möglich ist.

7. Andere Erklärungsmöglichkeiten.

Ohne uns für eine der bisher beschriebenen Erklärungsweisen jetzt schon entscheiden zu wollen, da ja die verschiedensten Bildungsweisen nebeneinander verlaufen können²¹⁾, erscheint uns doch der Aufbau durch Kohlenoxyd-Anlagerung an die Alkohole am durchsichtigsten und am einheitlichsten, weil hier dauernd nur aufgebaut wird, nicht aber zwischendurch wieder Wasserstoff abgespalten wird, wie man annehmen müßte, wenn man z. B. die Entstehung der Säuren durch die Einwirkung der Alkohole auf die Salze des Kontaktes nach Art der Hellschen Reaktion unter Wasserstoff-Abspaltung erklären wollte, oder wenn man die Bildung des Acetons durch Wasserstoff-Abspaltung aus dem vorher entstandenen Isopropylalkohol verständlich zu machen suchte.

Wenig wahrscheinlich scheint uns ein Erklärungsversuch, bei dem man eine Reduktion des Kohlenoxyds bis zur CH_3 -Gruppe, eine Vereinigung solcher Gruppen zu Olefinen und eine Hydratisierung dieser Olefine zu Alkoholen annehmen würde; denn man müßte dann zur Erklärung der gefundenen Aldehyde und Säuren Wasserstoff-Abspaltung zugeben, ein Vorgang, der bei der wasserstoff-anlagernden Tendenz des Arbeitens unter hohem Wasserstoff-Druck nicht wahrscheinlich ist. Wahrscheinlicher wäre, wenn der Aufbau von CH_3 -Gruppen zu Olefinen stattfände, daß z. B. etwa gebildetes Hexylen durch Hydrierung in Hexan überginge. Tatsächlich haben wir aber so gut wie keine flüssigen Kohlenwasserstoffe in unsern Reaktionsprodukten vorgefunden.

²¹⁾ Eine Synthese der gefundenen Produkte, ausgehend von Eisen-carbonyl durch Reduktion desselben unter Abspaltung des Eisens, ist nicht wahrscheinlich, obwohl gerade Eisen, Nickel und Kobalt solche Carbonyle bilden.

Wie wir zu Beginn dieser Veröffentlichung gesagt haben, war ursprünglich unsere Absicht gewesen, die Produkte, die man sonst durch Darstellung von Formiaten aus Kohlenoxyd und durch thermische Zersetzung dieser Formiate, wie z. B. von Lithiumformiat, erhält, in einem kontinuierlichen Prozeß zu gewinnen, und wir hatten daher bei den ersten Versuchen unsern Apparat mit Lithiumcarbonat auf Bimsstein gefüllt in der Hoffnung, auf dem Wege über abwechselnde Bildung und Zersetzung von Lithiumformiat die flüssigen Reduktionsprodukte des Kohlenoxyds zu erhalten. Wir haben später die Versuche mit Kaliumhydroxyd auf Bimsstein wiederholt, aber feststellen müssen, daß ohne die Gegenwart wasserstoffübertragender Metalle die erwartete Wirkung nicht erzielt wird. Eine Erklärung der Vorgänge in unserm Apparat durch einfache intermediäre Formiat-Bildung erscheint daher nicht angängig.

Wir möchten deshalb diesen Abschnitt über die Theorie der Synthol-Bildung damit schließen, daß wir einstweilen dem Aufbau durch Kohlenoxyd-Anlagerung an die Alkohole den Vorzug unter den möglichen Erklärungsweisen geben, ohne zu behaupten, daß wir ihn schon endgültig bewiesen haben.

Schluß.

Wir haben im Laufe der Darstellung unserer Arbeitsergebnisse, um nicht immer weitschweifig von den »Gemischen der wasser-schwerlöslichen oder wasser-unlöslichen, aus Alkoholen, Ketonen, Aldehyden usw. bestehenden Reaktionsprodukte« sprechen zu müssen, für dieses Gemisch den Namen »Synthol« verwendet, von der Erkenntnis ausgehend, daß es sich weder um eine einheitliche chemische Verbindung, noch um eine einheitliche Klasse von chemischen Verbindungen handelt, und in der Absicht, durch die Art des Namens zum Ausdruck zu bringen, daß synthetische Substanzen ölartiger Natur vorliegen. Die Berechtigung, den Namen für dieses Gemisch von unserer Seite vorzuschlagen, leiten wir daher, daß auch von unserer Seite die Aufklärung über seine Zusammensetzung stammt, die sich von der jener Produkte wesentlich unterscheidet, welche nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gewonnen werden und nach deren Angaben vorzugsweise aus Kohlenwasserstoffen bestehen, während das nach unserer Arbeitsweise erhaltene Gemisch nur verschwindende Mengen solcher enthält.

Wir haben ferner festgestellt, daß die wasser-löslichen Produkte Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol und Aceton die Vorstufen zur Bildung der wasser-unlöslichen, ölartigen Stoffe, also des eigentlichen Synthols sind. Wir nennen deshalb das wasser-unlösliche Gemisch der Vorstufen »Prosynthol«.

Spätere Arbeiten von uns haben gezeigt, daß beim Erhitzen des Synthols im Autoklaven unter Druck bei Abwesenheit von Kohlenoxyd, wenn also keine Möglichkeit einer weiteren Kohlenoxyd-Anlagerung mehr vorliegt, das Synthol größtenteils in ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit ausgesprochenem Petroleum-Geruch unter Abscheidung von Wasser übergeht. Vermutlich gehen hierbei die höheren Alkohole unter Wasser-Abspaltung in Olefine und diese unter Ringschließung in Naphthene über. Für das auf diese Weise in Petroleum bzw. Benzin umgewandelte Synthol schlagen wir den Namen »Synthin« vor, so daß die Produkte des von uns aus dem Kohlenoxyd durchgeführten Aufbaues genetisch geordnet die Reihe: Prosynthol, Synthol und Synthin ergeben, von denen die ersten beiden sauerstoff-haltig, das letztere sauerstoff-frei ist, oder falls es nicht ganz umgewandelt, wenigstens sauerstoff-ärmer ist.

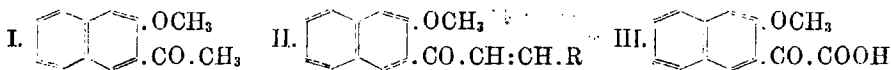
Es wird noch vieler Arbeit bedürfen, um die technische Herstellung von Synthol soweit zu verbessern, daß sie wirtschaftlich wird; wir glauben aber diese Möglichkeit angesichts der Fortschritte, die wir gemacht haben, zu erkennen. Zweifellos wäre es von weittragender Bedeutung, wenn es gelänge, ausgehend von Kohle, der man erst durch trockene Destillation den Urteer entzogen hat — falls sie sich auf Grund ihres Bitumen-Gehaltes dazu eignet —, auf dem Wege über die Vergasung des Halbkokes zu Wassergas, durch die Umwandlung des Wassergases zu Synthol, also zu leichtsiedenden Motoren-Betriebsstoffen in beliebigem Ausmaße zu gelangen in Ländern, die kein Erdöl, aber Kohle haben. Das Verarbeitungsschema der Kohle würde sich dann wie folgt darstellen. Aus der Kohle zunächst: Halbkoks, Urteer, Urbenzin und Urgas; aus dem Halbkoks: Wassergas, Ammoniak, Schwefelwasserstoff; aus dem Wassergas: Prosynthol, Synthol und evtl. Synthin.

417. W. Dilthey und G. Lipps: 3-Methoxy-naphthalin-2-ketocarbonsäure.

(Eingegangen am 27. September 1923.)

Bei Gelegenheit einer zu anderem Zweck vorgenommenen Untersuchung haben wir die bisher noch unbekannte Keto-säure III darstellen können.

Wie Fries¹⁾ gezeigt hat, führt die Acetylierung des β -Naphthol-methyläthers (Nerolin) nicht zu 1-Acetyl-, sondern sehr wahrscheinlich zu 2(3)-Acetyl-3(2)-methoxy-naphthalin (Acetyl-3-nerolin, I), wie dies schon O. N. Witt und v. Braun²⁾, allerdings auf irrtümlicher Voraussetzung fußend, angenommen hatten. (Da Stellung 1 und 4 ausgeschlossen sind, und die Acetylgruppe nicht in den unsubstituierten Naphthalin-Kern eintritt, bleibt nur die 3-Stellung übrig, womit die Tatsache, daß *o*-Kondensationen möglich sind, übereinstimmt.) Wir glaubten nun, durch Oxydation des Acetyls zu Carboxyl zu der zur Zeit unserer Arbeit noch unbekannten 3-Methoxy-naphthalin-2-carbonsäure kommen zu können, womit der Stellungsbeweis vervollständigt würde. Diese Hoffnung erwies sich aber als trügerisch; wir stellten uns daher Kondensationsprodukte der Acetylverbindung mit Aldehyden her (II) und versuchten diese an der Lücke oxydativ zu spalten.



Es gelang uns auch ohne Schwierigkeiten, allerdings in mäßiger Ausbeute, durch Oxydation mit Permanganat zu einer Säure zu kommen, die sich aber als eine Keto-carbonsäure, und zwar, wenn die obigen Ausführungen richtig sind, als 3-Methoxy-naphthalin-2-ketocarbonsäure (III) erwies. Die Säure schmilzt, auch nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, bei 163° unter Gasentwicklung, während der Schmelzpunkt der isomeren, das Keto-carboxyl in 1-Stellung aufweisenden Säure bei 151° liegt. Alle Versuche, diese Keto-carbonsäure zur Carbonsäure weiter zu oxydieren, schlugen nun fehl: Wir erzielten entweder keine Einwirkung des Oxydationsmittels oder beseitigten bei energischer Behandlung die ganze Gruppe unter Rückbildung von Nerolin. Da wir jedoch als Nebenprodukt bei der Gewinnung der Keto-säure stets eine zweite, prächtig krystallisierende Carbonsäure erhielten, die bei 142—143° schmolz und gegen 170°

¹⁾ B. 54, 709 [1921].

²⁾ B. 47, 3225 [1914].