

Die Analysen stimmen also ziemlich gut mit der Formel $C_8 H_{17} CN$.

Ein Versuch in die secundäre Reihe zu gelangen, missglückte gänzlich, da bei der Behandlung von Iodoctyl mit alkoholischem Kali nicht Octylen, sondern Octylalkohol gebildet wurde.

Vorstehende Untersuchungen sind im Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Breslau ausgeführt worden. Die Anregung hierzu ging von Hrn. Prof. Poleck aus und spreche ich demselben, meinem hochverehrten Lehrer, hierdurch für seine freundliche Leitung und Unterstützung meinen wärmsten Dank aus.

Breslau, den 12. April 1879.

480. Alexander Adler: Ueber die Rectificationsrückstände der Braunkohlentheerdestillation und einige neue Derivate des Chrysens¹⁾.

[Mittheilung aus d. Laborat. des pharmaceut. Instituts d. Univers. zu Breslau.]
(Eingegangen am 19. September.)

Die bedeutenden Braunkohlenlager, welche sich besonders in der Gegend zwischen Zeitz und Weissenfels in der Provinz Sachsen hinziehen, hatten schon lange die Idee angeregt, dieselben zu technischen Zwecken zu verwerthen. Nach vielen missglückten Versuchen gelang es endlich zu Anfang der funfziger Jahre eine lohnende Verarbeitung derselben auf Photogen, Paraffin, Solaröl, Asphalt und Schmieröl aufzufinden. Als vorzüglichstes Rohmaterial dieser sächsischen Mineralöl- und Paraffinfabrikation dient eine zwar erdige, aber zur Erzeugung von Leuchtstoffen ganz vorzügliche Braunkohle, von Kennigott Pyropissit genannt. Dieses Mineral ist im trocknem Zustande gelblich weiss, leicht zerbröckelnd, von matt erdigem Bruche, bei 170° schmelzend und an der Lichtflamme entzündet, mit heller, russender Flamme brennend. Nach der Analyse von Grouven²⁾ enthielt es in 100 Theilen

66.24 pCt. C, 10.55 pCt. H, 13.34 pCt. O, 0.01 pCt. N und 9.86 pCt. Asche.

Die Schweel- oder Paraffinkohle wird in stehenden oder liegenden Retorten der trocknen Destillation unterworfen. Während man bei vorsichtiger Destillation aus Glasretorten bei reinstem Pyropissit im Mittel 66 pCt. Theer erhält, erzielt man aus dem jetzt zur Verfügung stehendem Rohmaterial bei gut geleitetem Process selten mehr als

¹⁾ Inauguraldissertation, Breslau im Juni 1879.

²⁾ Grotowsky, der derzeitige Stand der Paraffin- und Mineralölgewinnung in der Provinz Sachsen. Separatabdruck aus der Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate, Bd. XXIV.

10 pCt. Theer. Die Zersetzung der Braunkohlen beginnt bei 112° C., bei $150-200^{\circ}$ gewinnt man die grösste Menge Theer und es entwickeln sich weniger Gase. Man zieht die Destillation aus stehenden Retorten vor, da sie, abgesehen von der Raumersparniss, einen continuirlichen Betrieb bei leichterer Bedienung gestatten, ferner eine fünfmal grössere Leistungsfähigkeit besitzen als die liegenden Retorten und eine grössere Theerausbeute von besserer Qualität gewähren.

Der aus dem Pyropissit erhaltene Theer ist von gelblich brauner Farbe, bei gewöhnlicher Temperatur von fester, butterähnlicher Consistenz. Er schmilzt bei $15-30^{\circ}$ und besitzt ein spez. Gewicht von $0.820-0.935$. Der Theer wird nun zunächst entwässert und dann rectificirt, und zwar wird er entweder für sich destillirt und das erhaltene Paraffin mit Natron und dann mit Schwefelsäure gereinigt; oder man behandelt ihn mit Schwefelsäure, wäscht mit Wasser aus und destillirt dann über Kalk. Am vortheilhaftesten setzt man nach Grotowsky ¹⁾ dem Theer $\frac{1}{4}$ pCt. Calciumhydroxyd zu, unterwirft ihn einer einmaligen Destillation und behandelt den als Paraffinmasse übergehenden Antheil mit Schwefelsäure. Um die bei der Rectification stets auftretende Gasentwicklung zu beschränken, wird mit einfacher oder doppelter Dampfzuführung destillirt. Je nach der Qualität des Theers bleibt ein sehr kohlenstoffreicher Rückstand, $1-5$ pCt., welcher meist als Brennmaterial Verwendung findet. Es setzt sich ferner theils im Retortenhalse, theils im Schlangenrohr ein Sublimationsrückstand ab, welcher jedesmal nach beendigter Destillation durch Eintreiben von Wasserdampf entfernt wird.

Dieser Sublimationsrückstand war Gegenstand meiner Untersuchung. Er stammte aus der Paraffinfabrik zu Köpsen bei Weissenfels in der Provinz Sachsen, deren Director, Herr Grotowsky, mit grosser Liberalität dem pharmaceutischen Institut der Universität in Breslau eine Reihe der in der genannten Fabrik erzeugten Produkte zur Verfügung gestellt hatte.

Dieser Rückstand war eine poröse, in grösseren Stücken oft harzige Masse von grüner Farbe und eigenthümlich theerähnlichen Geruch. Sie verbrannte auf dem Platinblech mit stark russender Flamme und hinterliess dabei einen nur unbedeutenden Rückstand. Was ihre Zusammensetzung anlangt, so bestand sie aus ca.

17 pCt. in kaltem Schwefelkohlenstoff löslichen Theilen,

78 pCt. einer gelben Substanz und

5 pCt. unlöslichen Rückstand.

Die siebzehn Procente in kaltem Schwefelkohlenstoff lösliche Theile waren harzige Massen, aus denen sich keine homogene Verbindung isoliren liess und die fünf Procente unlösliche Rückstände Kohle und zu meist anorganischer Natur.

¹⁾ l. c.

Die Hauptmasse stellte eine gelbe, in Nadeln krystallisirende Substanz dar, deren Identität mit Chrysen durch ihr chemisches und physikalisches Verhalten, ferner durch die Elementaranalyse und durch die Darstellung einiger charakteristischer Substitutionsprodukte nachgewiesen werden konnte.

Der gelbe Körper löste sich fast gar nicht in Alkohol, äusserst schwer in kaltem Aether und Schwefelkohlenstoff, etwas mehr lösten kochendes Benzol, Eisessig und heisser Schwefelkohlenstoff. Alle Lösungen fluorescirten schön blau. Aus Eisessig schied er sich in den von Liebermann ¹⁾ beschriebenen Krystallen von dieser Gestalt



aus. Der Schmelzpunkt lag bei 247—248°. Sein chemisches Verhalten stimmte völlig mit dem von Liebermann beschriebenen Verhalten des Chrysens überein. Die von Berthelot als charakteristisch für das Chrysen beschriebene Doppelverbindung mit Pikrinsäure erhielt ich bei Anwendung einer Benzollösung in Gestalt von bräunlichorange gefärbten Nadeln.

Die Analysen gaben nachstehende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C ₁₈	94.73 pCt.	93.56 93.68 pCt.
H ₁₂	5.27 -	6.45 5.59 - .

Zur weiteren Bestätigung der Identität dieser Substanz mit Chrysen wurde das charakteristische Chinon dargestellt. Das nach den Angaben von Liebermann erhaltene Chrysochinon besass alle von diesem Forscher beschriebenen Eigenschaften, es löse sich, wenn auch nicht gerade leicht, so doch besser als das Chrysen in kochendem Alkohol, aus welchem es sich in rothen Nadeln ausschied, ferner in Eisessig und Benzol. In kalter Schwefelsäure löste es sich mit der charakteristischen, schönen, blauen Farbe. Der Schmelzpunkt schien zwischen 225 und 230° zu liegen.

Die Analyse gab nachstehende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C ₁₈	83.72 pCt.	84.34 82.89 pCt.
H ₁₀	3.88 -	4.25 4.31 -
O ₂	12.40 -	— — .

Bei der überaus schweren Verbrennlichkeit des Chrysens und Chrysochinons wurde bei den Analysen eine von Hrn. Gissmann vorgeschlagene Methode benutzt. Die Substanz wurde mit grob zerriebenem, eisenfreien Bergkrystall gut gemischt und dann im Sauerstoffstrom verbrannt. Man nimmt bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen eine ebenso lange Verbrennungsröhre, wie bei Anwendung von Kupferoxyd, bei leichter verbrennlichen genügt ein kürzeres Rohr.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 299 ff.

Man bringt an das hintere Ende des Rohrs einen Asbestpfropfen und eine 6—7 cm lange Quarzschicht, dann die mit Quarz innig gemischte Substanz und vor dieser eine 35—40 cm lange Quarzschicht und schliesslich wieder einen Asbestpfropfen. Man leitet nun Sauerstoff durch das Rohr, bis alle Luft verdrängt ist und erhitzt dann zunächst die vordere, den Absorptionsapparaten zunächst liegende Schicht und dann die hintere Quarzschicht zum Glühen, so dass der Sauerstoff heiss mit der Substanz in Berührung kommt. Man nähert sich nun mit der Flamme der Mischung, welche die Substanz erhält und diese verbrennt dann unter lebhaften Erglühen. Für gewöhnlich genügt ein Bunsen'scher Brenner zur vollständigen Verbrennung der Substanz und ihrer Regulirung. Die Verbrennung geht ganz gleichmässig von statten, es wird keine Kohlensäure mit fortgerissen, da in einem dem Kaliapparate vorgelegten Kölbchen keine Spur einer Trübung nachgewiesen werden konnte. Sie ist beendet, wenn der Quarzsand völlig weiss gebrannt ist und der Sauerstoff gleichmässig durch die Kugeln des Kaliapparats hindurch geht. Die Methode ist für schwer verbrennliche Substanzen sehr zu empfehlen. Controlanalysen mit anderen Substanzen gaben gute Resultate.

Das nach den Methoden von Liebermann dargestellte Mono- und Tetranitrochrysen besaßen die von diesem Forscher angegebenen Eigenschaften. Die Analyse, bei welcher die Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode ausgeführt und der Stickstoff als Gas gemessen wurde, bestätigten ihre Identität.

Mononitrochrysen.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₈	79.12 pCt.	78.72 pCt.
H ₁₁	4.03 -	4.75 -
N	5.42 -	5.42 -
O ₂	11.11 -	—

Tetranitrochrysen.

	Berechnet	Gefunden
N	13.73 pCt.	14.09 pCt.

Ausgehend von diesen bekannten Derivaten des Chrysens versuchte ich einige neue darzustellen.

Bibromchrysochinon, C₁₈H₈Br₂O₂.

Liebermann ¹⁾ hatte gefunden, dass Brom in Schwefelkohlenstoff fast gar nicht auf Chrysochinon einwirkt. Ich liess Brom ohne Verdünnung direct auf das Chinon einwirken. Es trat eine mässige

¹⁾ l. c.

Reaction ein und das Gemisch erwärmte sich merklich unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Nach einiger Zeit wurde das überschüssige Brom durch Erwärmen im Wasserbade verjagt und das entstandene Substitutionsprodukt mit Schwefelkohlenstoff, in welchem es sich nicht allzuschwer löste, aufgenommen.

Beim Verdunsten schieden sich kleine, rothe Krystallblättchen aus, welche sich in Alkohol, Benzol, weniger in Aether lösen. Beim Erhitzen zersetzte sich die Verbindung unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Durch Kochen mit alkoholischem Kali entstand kein Chinon, aus der dunkelbraunen Lösung wurden durch Säuren rothe Flocken ausgefällt, welche jedoch in kalter, concentrirter Schwefelsäure sich nicht mit blauer Farbe lösen. Concentrirte Schwefelsäure löste das Bibromderivat mit schön rother Farbe, welche unter Zersetzung bald in schmutzig braun überging. Der Schmelzpunkt schien zwischen 160—165° zu liegen.

Die Analyse ergab nachstehende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C ₁₈	51.92 pCt.	51.21 pCt.
H ₈	1.92 -	2.27 -
Br ₂	38.46 -	39.33 -
O ₂	7.69 -	—

Dinitrochrysochinon, C₁₈H₈(NO₂)₂O₂.

Ich versuchte zunächst auf Grund der Analyse des Chrysens mit dem Anthracen ein Mononitrochinon darzustellen, aber es gelang nicht, wie dies auch bereits Liebermann gefunden hatte. Da die Einwirkung von Salpetersäure auf in Alkohol gelöstes Chrysochinon eine sehr stürmische war und sich nur wenig Nitrochinon bildete, so lies ich reine Salpetersäure von sp. Gew. 1.4 direct auf Chrysochinon einwirken. Das Chinon löste sich darin mit prachtvoll rother Farbe völlig auf und aus dieser Lösung fällte Wasser eine orangefarbige Verbindung aus, welche sich in kochendem Alkohol und Eisessig nicht gerade leicht, aber noch schwieriger in Benzol und Aether löste. Aus der Lösung in Eisessig und Alkohol scheiden sich beim Verdunsten nadelförmige, rothe Krystalle aus, welche beim Trocknen aus Gelbroth ins Dunkelrothe übergingen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 230°. Erhitzt, sublimirten sie nur schwierig und verkohlten unter leichter Verpuffung.

Die Analyse, bei welcher der Stickstoff nach der Methode von Dumas bestimmt wurde, gab nachstehende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C ₁₈	61.06 pCt.	60.89 pCt.
H ₈	2.32 -	2.41 -
N ₂	8.04 -	7.04 -
O ₆	28.58 -	—

Tribrombinitrochrysen, $C_{18}H_7(NO)_2Br_3$.

Von der Thatsache ausgehend, dass in den aromatischen Verbindungen die Nitrogruppen durch die Halogene verdrängt werden, versuchte ich dies auch bei dem Tetranitrochrysen. Ich liess auf diese Verbindung Brom einwirken, ohne es mit Schwefelkohlenstoff zu verdünnen. Es trat eine lebhafte Reaction ein, die Substanz erwärmte sich ziemlich stark und es entwickelte sich Bromwasserstoff in ganz beträchtlicher Menge. Nach Verjagung des überschüssigen Broms löste sich das erhaltene Substitutionsprodukt ziemlich leicht in kochendem Alkohol, aus welcher Lösung es sich beim Erkalten in gelbrothen Nadeln ausschied. In Benzol und Aether war es weniger leicht löslich. Getrocknet sah die Verbindung roth aus. Der Schmelzpunkt liess sich nicht bestimmen. Durch alkoholische Kalilösung wurde sie nicht zerlegt.

Die Analyse, bei welcher der Stickstoff nach Dumas bestimmt wurde, gab nachstehende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C_{18}	38.91 pCt.	39.52 pCt.
H_7	1.26 -	2.08 -
Br_3	43.20 -	{ 44.00 } - { 43.46 } -
N_2	5.04 -	4.56 -
O_4	11.59 -	— .

Die Reductionsversuche der Nitroverbindungen gaben kein günstiges Resultat. Bei Einwirkung der verschiedensten Reductionsmittel auf Tetranitrochrysen verharzte stets die Substanz.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Tetranitrochrysen in alkoholischer Lösung wurden durch Säuren aus der dunkelbraunen Lösung rothbraune, wie frisch gefälltes Eisenhydroxyd aussehende Flocken ausgeschieden. Dieselben Flocken werden bei Behandlung des Tetranitrochrysens mit Kaliumhydroxyd erhalten, wobei eine lebhafte Ammoniakentwicklung constatirt wurde. Der so erhaltene Körper stellte ein braunes, in Alkohol sehr schwer lösliches, in Aether und Benzol fast unlösliches Pulver dar. Die Analyse wies einen stickstoffhaltigen Körper nach, für welchen jedoch keine Formel aufgestellt werden konnte.

Chrysochinonbisulfosaures Barium, $C_{18}H_8O_9(SO_3)_2Ba$.

Dieses Salz wurde erhalten durch Sättigen der betreffenden Sulfosäure mit Bariumcarbonat. Die Lösung wurde im luftverdünnten Raum concentrirt. Das Salz krystallisirte in regulären Oktaedern. Es war sehr unbeständig, zog an der Luft Wasser an und zersetzte sich unter Rothfärbung.

Die Analyse ergab nachstehenden Bariumgehalt:

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.74 pCt.	22.81 pCt.

Da monosulfosaures Barium 16.88 pCt. Barium enthält, so ist die Annahme wohl berechtigt, dass hier kein Gemisch von zwei Sulfosäuren, sondern nur chrysochinonbisulfonsaures Barium vorliegt, um so mehr als so schöne Krystalle erhalten worden waren. Es mangelte leider an Substanz, um die Analyse wiederholen zu können.

Vorstehende Untersuchung wurde im pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau und unter Leitung des Herrn Professor Poleck ausgeführt.

Breslau, im Juni 1879.

481. Robert Hare: Die Serpentinmasse bei Reichenstein und die darin vorkommenden Mineralien.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 19. September.)

In meiner Inauguraldissertation über vorstehend genannten Gegenstand, deren mineralogischer Theil im mineralogischen Museum der Universität, während der chemische Theil im Laboratorium des pharmaceutischen Instituts ausgeführt wurde, habe ich einige Analysen von schlesischen Gebirgsarten und Mineralien veröffentlicht, deren Mittheilung auch an diesem Orte von Interesse sein dürfte.

Die Umgebung von Reichenstein im schlesischen Gebirge gleichen Namens ist durch die Mannigfaltigkeit der petrographischen Ausbildung ihrer Gesteine ausgezeichnet. Wie aus der geognostischen Karte von Beyrich, Rose u. s. w. ersichtlich ist, treten westlich von Reichenstein Hornblendeschiefer, Syenit und Gneiss wechsellagernd neben einander auf und werden nordwestlich von Granit und dem silurischen Granwackengebirge und südöstlich von Glimmerschiefer begrenzt. G. Rose unterscheidet hier zwei Varietäten von Hornblendeschiefer und vier verschiedener Varietäten von Syenit nach Farbe, Glanz und Bestandtheilen und weist jeder derselben ein lokales, scharf begrenztes Vorkommen zu.

Ich habe nur durch meine Beobachtungen an zwei neu aufgeschlossenen Steinbrüchen im Syenit und in dem Hornblendeschiefer einmal nachgewiesen, dass alle von G. Rose aufgeführten Gesteinsvarietäten Uebergänge bilden, welche sich sämmtlich in einem und demselben Steinbruch nachweisen lassen, so zwar, dass der Syenit des erstgenannten Steinbruchs durch Zunahme der Hornblende und des Glimmers in ein dunkles, feinkörniges Gestein übergeht, welches in seinem Aussehen und seiner inneren Beschaffenheit der feinkörnigen