

Brom-(3)-nitro-(3)-pentan angestellt; es scheint, dass das dabei entstandene Dinitroparaffin flüssig ist; die Untersuchung dieser Flüssigkeit ist im Gange.

Versuche mit anderen Metallen (anstatt Silber) haben gezeigt, dass auch mit Zink und Eisen die Reaction stattfindet; aber die Ausbeute an Dinitroparaffinen ist sehr klein, und zwar besonders klein bei Zink, etwas besser bei Eisen.

Warschau, 24. Februar 1906.

## 182. E. Börnstein: Beobachtungen an gewissen Steinkohlentheeren.

(Eingegangen am 8. März 1906.)

Vor einigen Jahren<sup>1)</sup> berichtete ich über die Auffindung von Brenzcatechin in Theerwässern, die durch Zersetzung bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur aus einigen deutschen Steinkohlensorten erhalten waren. Bei derselben Untersuchung<sup>2)</sup> wurden auch Theere erhalten, die sich in allen Eigenschaften wesentlich von den, bei der Leuchtgasfabrication entstehenden, bekannten Steinkohlentheeren unterscheiden und den, besonders von Watson Smith<sup>3)</sup> beschriebenen, Theeren aus Jameson-Cokesöfen nähern. Es sind klare, von suspendirtem Kohlenstoff freie Flüssigkeiten mit spec. Gewichten von 0.95—0.98, die kein Naphtalin und Anthracen, dagegen Mengen von 0.5—2.1 pCt. Paraffin enthalten und damit Abweichungen von den Eigenschaften der Gastheere zeigen, die auf die niedrige Entstehungstemperatur dieser Theere sich zurückführen lassen.

Nur einer dieser Theere verhielt sich anders als alle anderen, dessen Ausgangsmaterial im Gegensatz zu den fetten Flamm- und Gas-Kohlen, die jene geliefert hatten, eine magere westphälische Steinkohle, Esskohle der Zeche Altendorf, bildete. Diese Kohle zeigte bei der Muck'schen Tiegelprobe einen Cokesgehalt von 82.5 pCt., während die entsprechenden Zahlen für die übrigen Sorten sich zwischen 61.7 und 76.2 pCt. (auf aschefreie Substanz berechnet) bewegen. Schon die Ausbeute an Theer durch die bei allen Kohlen bis 450°

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 4324 [1902].

<sup>2)</sup> Ein ausführlicher Bericht darüber erscheint demnächst im Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung.

<sup>3)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 1883, 495. Dingler's polytechn. Journ. 252, 36.

getriebene Erhitzung war bei der Esskohle mit durchschnittlich 9 g pro Kilogramm Kohle viel geringer, als bei den fetten, die 30–82 g lieferten. Des weiteren zeigte der Esskohlentheer das höhere spec. Gew. von 1.03 und einen geringeren Wasserstoff- und Sauerstoff-Gehalt (88.3 pCt. C, 7.8 pCt. H, 2.2 pCt. O gegen 82–86 pCt. C, 8.8–9.8 pCt. H und 2.6–7 pCt. O). Die Paraffinbestimmung nach Holde verlief negativ, bei der fractionirten Destillation war auch hier Naphthalin nicht nachweisbar, dagegen bildete sich in den über 350° übergehenden Antheilen, die bei den anderen Theeren durch Paraffinausscheidung breiartig zu erstarren pflegten, zwar ebenfalls eine feste Ausscheidung, doch unterschied sich dieselbe von Paraffin schon auf den ersten Blick. Sie bestand aus feinsten, grünlichgelben Blättchen, die dem an sich dickflüssigen, rothgelben und stark grün fluorescirenden Oele eine honigartige Consistenz verliehen. Die Trennung dieser Krystalle von dem umhüllenden Oele gestaltete sich zunächst schwierig, weil bei geringstem Anwärmen und der Anwendung von Lösungsmitteln sich sofort alles in eine homogene klare Flüssigkeit verwandelte; so musste das breiartige Gemenge auf poröse Thonteller gestrichen werden, die in einigen Tagen das Oel einsogen und eine sehr dünne Haut der gelben, festen Substanz zurückliessen. Erst später, nach Beschaffung von etwas mehr Material, in welchem die festen Ausscheidungen sich compacter gestalteten, ermöglichte sich auch die Trennung durch ein Lösungsmittel.

Die erwähnte Krystallhaut löste sich leicht in heissem Alkohol zu einer gelben, grün fluorescirenden Flüssigkeit, aus der beim Erkalten feine, gelbe Blättchen anschossen, während die nur noch schwach gefärbte Mutterlauge nun eine blauviolette Fluorescenz zeigte. Dieses Verhalten deutete auf das Vorhandensein eines Gemisches, dessen einer Bestandtheil durch einen qualitativen Oxydationsversuch alebald als das von früherer Bearbeitung<sup>1)</sup> her mir wohlbekannte *iso*-Methyl-anthracen erkannt wurde.

Zur Durchführung der sich so als nöthig erweisenden Trennung war aber die Verfügung über mehr Material Grundbedingung. Es wurden also neue Steinkohlenmengen destillirt und dabei die Erhitzungstemperatur bis auf 500° getrieben, nachdem festgestellt war, dass die Natur des dabei erhaltenen Theeres auch bei der höheren Abspaltungstemperatur keine Aenderung aufwies. Das ergab eine Ausbeute auf je 1 kg Kohle von ca. 20.6 g Theer, von denen knapp 30 pCt. über 350° destillirten, und von diesen Fractionen war wiederum nach der angewandten Methode nicht mehr als 1 pCt. des festen Rohgemisches zu gewinnen. Danach ist es erklärlich, dass der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1821 [1882]; 16, 2610 [1883].

Gesamtaufwand an Esskohle der Zeche Altendorf, deren Beschaffung ich dem freundlichen Entgegenkommen des Rheinisch-Westfälischen Kohlen-Syndicats verdanke, sich auf 190 kg belief, die in dem angewandten Apparat in Portionen von je 5 kg zersetzt wurden.

Das zur Reinigung und Erkennung der vorliegenden Verbindungen eingeschlagene Verfahren war nun das Folgende: Die halbfesten, gelblichbraunen Theerfractionen wurden durch Wärme verflüssigt, mit dem 10 fachen Gewicht an absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt und die klare Lösung erkalten gelassen. Danach und bei folgendem Einengen durch theilweises Abdestilliren schieden sich gelblichweisse Krystallwarzen aus, zunächst noch reichlich mit Oeltropfen vermischt, von denen sie sich aber durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol befreien liessen. Durch weiteres Umkrystallisiren des so gewonnenen gelbgrauen Krystallpulvers aus siedendem Eisessig entstand ein schwerer löslicher, gelber, mikrokrySTALLINISCHER Antheil neben einem aus der Mutterlauge nach Verjagen des Eisessigs sich abscheidenden grauweisen Rückstande. Durch weiteres systematisches Krystallisiren aus Eisessig und — besonders für die leichter löslichen Theile — aus Alkohol wurde die Schmelztemperatur des gelben, schwerer löslichen Körpers von ca. 200° immer höher bis über 300° hinausgerückt, während die der leichtlöslichen, weissen Substanz, die unrein etwa bei 170—180° schmolz, sich um 200° festlegte.

Nach vollkommener Reinigung, am besten durch Krystallisation aus Methylalkohol, präsentirt sich die löslichere Verbindung in der Form von völlig weissen, aneinander haftenden Blättchen, die bei 202—204° schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar sind, mit Pikrinsäure in Benzollösung eine rothe Verbindung bilden und in den üblichen organischen Lösungsmitteln sich leicht und mit blauvioletter Fluorescenz lösen. Die Analyse gab genügende Zahlen für ein Methylanthracen.

$C_{15}H_{12}$ . Ber. C 93.75, H 6.25.

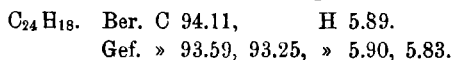
Gef. » 93.42, » 6.47.

Den vollen Beweis für die Natur der vorliegenden Verbindung lieferte aber das Ergebniss der Oxydation. Dafür wurde die Substanz in heissem Eisessig gelöst und Chromsäure in kleinen Mengen dazu gegeben, so lange noch Reduction derselben stattfand; dann fiel auf Zusatz von Wasser ein weisser Niederschlag aus, der theilweise in Ammoniak löslich war. Der darin unlösliche Theil des Oxydationsproductes zeigte durch seine Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure eine für 2-Methyl-anthrachinon und durch das Auftreten einer rothen Lösung beim Behandeln mit Natronlauge und Zinkstaub eine für Anthrachinon charakteristische Reaction. Die ammoniakalische

Lösung des anderen Bestandtheils erlitt beim Kochen mit viel überschüssigem Zinkstaub eine vorübergehende Rothfärbung und liess nach dem Filtriren und Uebersättigen des farblosen Filtrats mit Schwefelsäure einen weisslichen Niederschlag einer organischen Säure fallen, die durch die intensiv blaue Fluorescenz ihrer alkalischen Lösung sich als  $\gamma$ -Anthracen-carbonsäure zu erkennen gab. Dieses ganze Verhalten lässt nun den vorliegenden Kohlenwasserstoff unzweideutig als das an der oben angeführten Stelle genau so charakterisirte *iso*-Methylantracen erkennen.

Der schwerer lösliche Körper liess sich vollständig vom Methylantracen trennen und reinigen durch wiederholtes Auflösen in heissem Benzol und vorsichtigen Zusatz von absolutem Alkohol, worauf beim Erkalten flimmernde Kryställchen anschossen, die nach dem Auswaschen mit Alkohol sich vom Filter in zusammenhängender Haut abzulösen pflegten. Der Körper bildet glänzende, rhombenförmige Blättchen von tiefgelber, grün schimmernder Farbe, die sich leicht und mit sehr starker, grüner Fluorescenz in Benzol und Chloroform, schwer in siedendem Eisessig, sehr wenig in siedendem Alkohol lösen und bei  $309-310^{\circ}$  schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die ganz reine Verbindung in der Kälte nur schwer, in gelinder Wärme leicht mit indigoblauer Farbe auf, während der auch nur wenig verunreinigte Körper sich darin schon kalt leicht mit gelbgrüner Farbe löst, die erst gegen den Siedepunkt der Schwefelsäure sich in blau verwandelt.

Alle diese Eigenschaften weisen auf den Kohlenwasserstoff Cracken,  $C_{24}H_{18}$ , hin, der von Klaudy und Fink<sup>1)</sup> aus den in den Helmen der Crack-Kessel österreichischer und ungarischer Petroleumraffinerien angesetzten Sublimaten isolirt und beschrieben wurde. Auch die — leider nicht einwandsfreien — Ergebnisse der Analysen lassen sich auf diese Verbindung deuten:



Endlich erhielt ich durch die grosse Freundlichkeit des Hrn. J. Klaudy-Wien auf meine Bitte ein Probchen seines Crackens, das er aus vorhandenem Rohmaterial für mich abgeschieden hatte, aber selbst als nicht rein bezeichnete. Auch der Vergleich damit sprach für die Identität meines Präparats, dessen Menge für weitere Versuche nicht mehr hinreichte.

Es erhob sich nun die Frage, ob die so beobachtete Thatsache, dass der bei langsamer Temperatursteigerung aus der Altendorfer Esskohle erhaltene Theer, im Gegensatz zu den Zersetzungsproducten

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chem. 21, 118.

der fetteren Kohlen, wasserstoffarm ist und kein Paraffin, an dessen Stelle aber die hochmolekularen, aromatischen Kohlenwasserstoffe  $C_{15}H_{12}$  und  $C_{24}H_{18}$  enthält, nur für diese einzelne Kohlenart gilt, oder bei allen entsprechend mageren Steinkohlensorten zutrifft. Zur Beantwortung derselben wurden Proben zweier anderer nahestehenden westfälischen Kohlen von der Gewerkschaft Baaker Mulde und von Zeche Hamburg der Gewerkschaft Hamburg und Franciska mit einer Cokesausbeute der Tiegelprobe von 85.5 resp. 82.2 pCt. in gleicher Weise destilliert und gaben ganz analoge Theere von einem wenig über 1 liegenden spec. Gewicht, deren Verhalten bei der fractionierten Destillation: Abwesenheit von Paraffin und Auftreten kleiner Mengen fester, aromatischer Kohlenwasserstoffe, durchaus den beim Altendorfer Theer gemachten Beobachtungen entsprach.

Wir sind also gezwungen, es als allgemeine Regel zu betrachten, dass an Stelle der schweren, wasserstoffarmen und an aromatischen Kohlenwasserstoffen reichen Theere, die wir bei den hohen Temperaturen der Leuchtgas- und üblichen Cokes-Oefen aus den Steinkohlen sich bilden zu sehen gewohnt sind, bei schwacher, gerade zur Aufrechterhaltung der Zersetzung hinreichender Erhitzung aus den gebräuchlichen Fett- und Flamm-Kohlen mit Cokesausbeuten bis zu ungefähr 80 pCt. leichte, wasserstoffreiche und paraffinhaltige Theere entstehen, während erst die mageren und geologisch älteren Kohlen mit Cokesausbeute über 80 pCt. Theere liefern, die wasserstoffarm, frei von festem Paraffin sind und kleine Mengen von hohen, aromatischen Kohlenwasserstoffen enthalten. Die Umwandlung leichter, hauptsächlich aus Paraffinen und Olefinen bestehender Theere durch hohe Temperatur in schwere, an aromatischen Kohlenwasserstoffen reiche, unter Abspaltung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, freiem Wasserstoff und freiem Kohlenstoff ist eine bekannte Reaction<sup>1)</sup>. Das beschriebene verschiedene Verhalten der verschiedenen Kohlensorten deutet darauf hin, dass der hohe Druck, der im Erdinnern vielleicht um Jahrtausende länger auf die älteren Kohlenlager gewirkt hat, als auf die jüngeren, in dieser langen Zeit die Zusammensetzung und Constitution der Steinkohlen in analoger Weise verändert hat, wie wir es durch die hohen Temperaturen unserer Oefen bei den Theeren in kurzer Zeit erreichen.

Charlottenburg, Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, im März 1906.

---

<sup>1)</sup> Vergl. Liebermann und Burg, diese Berichte 11, 723 [1878].

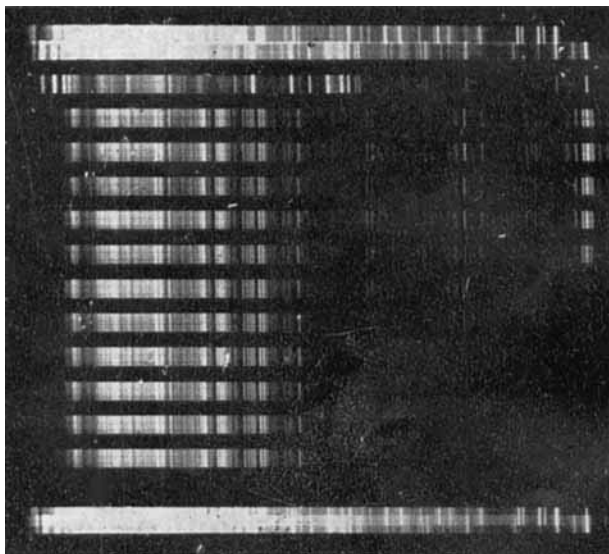


Fig. IIa.

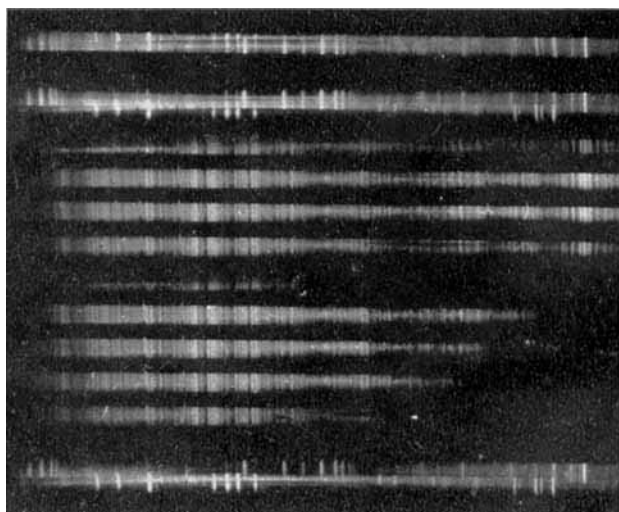


Fig. II b.

Beilage zu No. 183 von A. Byk.