

200° noch nicht übergegangene Menge wurde einer erneuten Destillation im Vakuum (bei 6—7 mm) unterzogen.

I.	Sdp.	60—78°; 0.9 g;	starker Ketongeruch.
II.	»	78—100°; 1.2 »;	»      »      .
III.	»	100—170°; 5.8 »;	schwacher      »      .

Aus I. und II., die gemischt worden waren, wurde das Semicarbazon dargestellt, welches, aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 103—105° schmolz. Zelinsky<sup>1)</sup> gibt für das Semicarbazon des Cyclononanons den Schmp. ca. 105° an.

0.0358 g Sbst.: 6.5 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{10}H_{19}N_3O$ . Ber. N 21.32. Gef. N 21.21.

Es lag also das Semicarbazon des von Zelinsky erhaltenen Cyclononanons vor, das sich allerdings in sehr geringer Menge gebildet hatte.

Versuche, die Ausbeute an dem Keton durch trockne Destillation der Sebacinsäure bei Gegenwart von Stoffen, welche die Wasserabspaltung erleichtern, nämlich Zinkchlorid, Aluminiumoxyd bezw. Kaliumbisulfat, zu steigern, ergaben eine noch schlechtere Ausbeute, indem starke Verharzung unter Dunkelfärbung eintrat.

## 210. Richard Meyer: Pyrogene Acetylen-Kondensationen.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 7. Mai 1912.)

In den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts führte Berthelot seine berühmten Acetylen-Kondensationen aus<sup>2)</sup>. Durch Einwirkung einer Temperatur, »bei der das Glas erweicht«, polymerisiert sich dieser Kohlenwasserstoff und bildet als Hauptprodukt Benzol. Daneben entstehen, unter weiterer Kondensation und gleichzeitiger Abspaltung von Wasserstoff, Naphthalin und Anthracen. Berthelot hält diese aber nicht für direkte Kondensationsprodukte, sondern er glaubt, daß Acetylen zunächst zu Naphthalin- und Anthracen-hydrür polymerisiert wird und darauf erst die Wasserstoffabspaltung erfolgt. Die hydrierten Kohlenwasserstoffe konnte er jedoch nicht isolieren.

<sup>1)</sup> B. 40, 3277 [1907].

<sup>2)</sup> C. r. 62, 905; 63, 479, 515 [1866]; A. ch. [4] 9, 445 [1866]; 12, 52, 64 [1867]; 16, 143, 172 [1869] usw. — Vergl. auch Berthelot, Traité élémentaire de Chimie organique, Paris, 1872, 45; Die chemische Synthese, Leipzig 1877, 238.

— Außerdem gibt er an, dabei Styrol und einen leichtflüchtigen Koblenwasserstoff  $C_4H_4$  erhalten zu haben. Das Benzol soll etwa die Hälfte, Styrol ungefähr ein Fünftel des Kondensationsproduktes ausmachen.

Nach Berthelots Ansicht würden sich demnach diese pyrogenen Reaktionen in einer einfachen Stufenfolge abspielen:

- $2C_2H_2 = C_4H_4 \dots \dots \dots$  Diacetylen,
- $3C_2H_2 = C_6H_6 \dots \dots \dots$  Triacetylen, Benzol,
- $4C_2H_2 = C_8H_8 \dots \dots \dots$  Tetraacetylen, Styrol,
- $5C_2H_2 = C_{10}H_{10} \dots \dots \dots$  Pentaacetylen, Naphthalinhydrür,
- $7C_2H_2 = C_{14}H_{14} \dots \dots \dots$  Heptaacetylen, Anthracenhydrür.

Ein Hexaacetylen erwähnt er nicht<sup>1)</sup>; über das »Diacetylen« fehlen nähere Angaben, und es ist nicht in den »Beilstein« und »Richter« übergegangen. Übrigens scheint Berthelots Meinung dahin zu gehen, daß bei der Bildung der kondensierten Koblenwasserstoffe zunächst Benzol entsteht, und Styrol, Naphthalinhydrür und Anthracenhydrür aus diesem durch weitere Kondensation mit Acetylen hervorgehen.

Außer den angeführten Verbindungen erhielt er das Biphenyl, welches aber, wie er selbst gezeigt hat, einer Selbstkondensation zweier Mol. Benzol unter Abspaltung von Wasserstoff seine Entstehung verdankt.

Da Berthelot das Acetylen durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff im elektrischen Flammenbogen dargestellt hat, so bedeuten seine pyrogenen Kondensationen eine Totalsynthese der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus den Elementen. — Diese Kohlenwasserstoffe sind aber zugleich Bestandteile des Steinkohlenteers, und Berthelot hat die Ansicht vertreten, daß sie in der Gasretorte durch Kondensation des primär gebildeten Acetylens entstehen; eine Annahme, die lange wohl allgemein geteilt wurde, in neuerer Zeit aber auch einige Gegner gefunden hat. (Vergl. weiter unten.)

Die Versuche Berthelots sind mit sehr primitiven Hilfsmitteln und in kleinem Maßstabe durchgeführt worden. Es ist vielleicht von Interesse, ihn darüber selbst zu hören. In seiner Chimie organique schreibt er a. a. O.:

»Synthèse de la benzine. On y parvient en chauffant l'acétylène au rouge sombre. Le gaz doit être renfermé dans une cloche courbe de verre vert, placée sur le mercure et dont l'orifice inférieur est fermé par un bouchon de liège. Au bout de quelques minutes, la cloche se remplit de

<sup>1)</sup> Er gibt aber an, einen Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{12}$  durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Acenaphthen erhalten zu haben (C. r. 65, 509 [1867]).

»vapeurs blanches, lesquelles ne tardent pas à se condenser en un liquide, à la surface du mercure contenu dans le col de la cloche. Après une demi-heure environ l'acétylène est transformé. On laisse refroidir la cloche, on la débouche sur le mercure; celui-ci s'y élève aussitôt et la remplit presque entièrement. On introduit une nouvelle proportion d'acétylène et l'on recommence l'opération, et ainsi de suite jusqu'à dix ou douze fois.«

Es war anzunehmen, daß außer den von Berthelot isolierten Produkten noch eine Anzahl anderer Kohlenwasserstoffe entstehen, vor allem solche, die bereits als Bestandteile des Steinkohlenteers bekannt sind, vielleicht aber auch noch andere, die im Steinkohlenteer bisher noch nicht aufgefunden wurden. Ohne Zweifel ist diese Frage von großem Interesse, einerseits um ihrer selbst willen, dann aber auch für die Theorie der Teerbildung. Da das rohe Kondensationsprodukt des Acetylens nach Berthelot ungefähr 50% Benzol enthält, der Steinkohlenteer dagegen nur etwa 1%, so könnte man auch die Frage nach einer technischen Verwertung der Benzol-Synthese in Betracht ziehen. Bei den jetzigen Preisverhältnissen ist freilich an eine solche nicht zu denken. Dies könnte aber vielleicht anders werden, wenn es einmal gelingen sollte, Acetylen viel billiger herzustellen, z. B. durch Ausgestaltung seiner Bildung aus den Elementen. Noch mehr gilt dies wohl für andere wertvolle Kohlenwasserstoffe, wie Anthracen u. dergl.

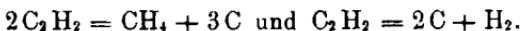
Von diesen verschiedenen Gesichtspunkten aus erschien es wünschenswert, die Versuche Berthelots in größerem Maßstabe und mit modernen Hilfsmitteln wieder aufzunehmen. Vorversuche hatten gezeigt, daß die Erhitzung reinen Acetylens außerordentlich leicht zu Entflammung unter Abscheidung von Koble führt, was bei der endothermen Natur des Acetylens nicht überraschen kann. Um sie zu vermeiden, erwiesen sich zwei Mittel als geeignet: Beimengung eines inerten Gases und Einhaltung ganz bestimmter Temperaturen.

Auf meinen Wunsch hat Hr. Klaus Schlie eine Apparatur ausgebildet, welche es ermöglicht, beträchtliche Mengen von Acetylen der Kondensation zu unterwerfen.

Ihr Hauptteil besteht aus 2 vertikal gestellten, hinter einander geschalteten, elektrischen Röhrenöfen, deren Temperatur durch ein elektrisches Widerstandsthermometer gemessen und konstant erhalten wird, nebst geeigneten Vorlagen. Durch diese Vorrichtung wurde ein aus etwa 50% Acetylen und 50% Wasserstoff bestehendes Gasgemenge geleitet, wodurch beträchtliche Mengen eines hellbraunen, aromatisch riechenden Teers erhalten wurden. Für den ersten Ofen wurde das Temperatur-Optimum zu 640—650° ermittelt; die Schwankungen durften höchstens 25° betragen, wenn möglichst ausgiebige Kon-

densation erreicht und zugleich Entflammung vermieden werden sollte. Letzteres war im zweiten Ofen, infolge des viel geringeren Acetylengehaltes der Gase, nicht mehr zu befürchten; die Temperatur konnte in ihm bis auf etwa 800° gesteigert werden.

Selbst bei dieser Arbeitsweise ist aber ein die Kondensation begleitender Zerfall des Acetylens nicht zu vermeiden. Die den Apparat verlassenden Restgase enthalten immer, neben Wasserstoff, beträchtliche Mengen Methan, und in den Heizrohren setzt sich Kohlenstoff ab, der sie nach längerem Betriebe verstopft, so daß von Zeit zu Zeit behufs Reinigung die Arbeit unterbrochen werden muß. Der Zerfall des Acetylens, welcher vielleicht an den heißen Röhrenwandungen vorherrscht, erfolgt offenbar im Sinne der beiden Gleichungen:



Die Restgase wurden zur Verdünnung neuer Mengen Acetylen benutzt, und so ein Kreislauf hergestellt, der sich durch einen für diesen Zweck konstruierten Apparat selbsttätig regelte.

Die Teer-Ausbeuten schwankten; in einem Fall wurden etwa 60% vom Gewicht des Acetylens an Teer erhalten. Die Menge des gewonnenen Benzols ist auf ungefähr  $\frac{1}{5}$  vom Gewicht des Teers zu schätzen.

Die Zerlegung des Teers in seine Bestandteile geschah im wesentlichen durch fraktionierte Destillation und Krystallisation. So konnten ohne weiteres beträchtliche Mengen von Benzol und Naphthalin in völliger Reinheit abgeschieden und identifiziert werden; ferner auch Anthracen, welches aber gegen jene bedeutend zurücktrat. — Styrol konnte bisher nicht nachgewiesen werden; dagegen gewannen wir einen andern ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Inden. Diese zur Zeit der Berthelotschen Arbeit noch unbekannte Verbindung, welche inzwischen als Bestandteil des Steinkohlenteers aufgefunden wurde, zeigt in ihrem Verhalten manche Ähnlichkeit mit dem Styrol, und es erscheint nicht ausgeschlossen, daß Berthelot das Inden in der Hand hatte und es für Styrol gehalten hat.

Weiter wurden aus dem Acetylen-Teer abgeschieden und scharf charakterisiert: Toluol, Biphenyl, Fluoren, Pyren, Chrysen. Das Toluol tritt gegen Benzol sehr zurück; es entsteht wohl durch Kondensation des nascierenden Benzols mit dem durch Spaltung des Acetylens gebildeten Methan.

Höhere Benzol-Homologe konnten bisher nicht bestimmt nachgewiesen werden. Ebenso hatten Versuche, die auf die Auffindung von Phenanthren gerichtet waren, noch keinen Erfolg. Doch ist zu erwarten, daß die Fortsetzung der Arbeit in dieser Richtung und auch sonst noch weitere Ergebnisse liefern wird. Es sind auch schon Ver-

suche in Angriff genommen, Acetylen mit einfachen Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen zu kondensieren, welche sich im rohen Steinkohlengas finden, um womöglich auch zu den entsprechend zusammengesetzten Teerbestandteilen zu gelangen. Vor längerer Zeit hat Will. Ramsay<sup>1)</sup> angegeben, daß aus Acetylen und Blausäure bei pyrogener Kondensation Pyridinbasen entstehen, was aber Ljubavin nicht bestätigen konnte<sup>2)</sup>). Ein von uns kürzlich angestellter Versuch scheint im Sinne Ramsays verlaufen zu sein<sup>3)</sup>.

Die bei der Erhitzung des Acetylens sich abspielenden Vorgänge sind, soweit sich dies bis jetzt beurteilen läßt, ohne Ausnahme exothermer Natur.

Die mol. Bildungswärme des Acetylens aus den Elementen beträgt — 51.4 Cal.<sup>4)</sup>, die des gasförmigen Benzols — 11.3 Cal. Für die Kondensation des Acetylens zu Benzol berechnet sich daher die Wärmetönung:  $+3 \times 51.4 - 11.3 = +142.9$  Cal. — Die Naphthalinbildung erfolgt im Sinne der Gleichung  $5 C_2 H_2 = C_{10} H_8 + H_2$ . Da die Bildungswärme des Naphthalins — 22.8 Cal. ist<sup>5)</sup>, so ergibt sich für seine Bildung aus Acetylen:  $+5 \times 51.4 - 22.8 = +234.2$  Cal.

Auch der Zerfall des Acetylens in Kohlenstoff und Wasserstoff, und in Methan und Kohlenstoff verläuft thermopositiv. Ersterer Vorgang liefert + 51.4 Cal.; letzterer, da die Bildungswärme des Methans + 18.9 Cal. beträgt:  $2 \times 51.4 + 18.9 = +120.7$  Cal.

Hierdurch erklärt es sich, daß bei der Erhitzung reinen Acetylens und bei unvollkommener Wärmeregulierung so leicht Entflammungen eintreten.

Durch die im Reaktionsraum entwickelte Wärme kann leicht die Temperatur so hoch steigen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Acetylens sich bis zur Explosion steigert. Es ist einleuchtend, daß die Beimengung eines an dem Vorgang unbeteiligten Gases und sorgfältige Temperatur-Regelung dem entgegenwirken muß.

Die Bildung der höher kondensierten Benzolkörper bietet dem Verständnis keine Schwierigkeiten. Naphthalin entsteht offenbar durch weitere Kondensation von Benzol mit Acetylen, unter Abspaltung von Wasserstoff,

<sup>1)</sup> Philos. Magazine [5] 2 (Juli-Dec. 1876), S. 269; [5] 4 (Juli-Dec. 1877), S. 241.

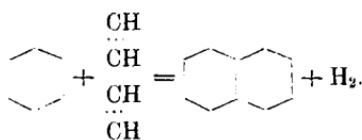
<sup>2)</sup> B. 18 Ref., 431 [1885].

<sup>3)</sup> Inzwischen haben wir Pyridin bestimmt nachgewiesen, worüber später berichtet werden soll.

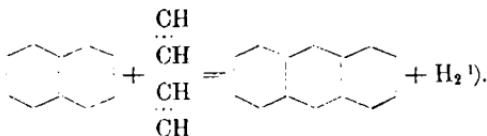
<sup>4)</sup> Diese und die folgenden thermochemischen Zahlen sind Landolt-Börnstein-Meyerhoffers physikal.-chem. Tabellen, 3. Aufl. [1905], S. 416 entnommen.

<sup>5)</sup> Für festes Naphthalin; die des gasförmigen Naphthalins ist nicht angegeben, offenbar mangels Kenntnis der Verdampfungswärme.

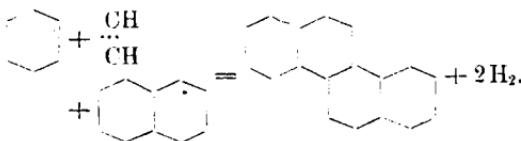
wobei es ziemlich gleichgültig ist, ob man das Benzol schon als vorgebildet, oder im naszierenden Zustand annimmt:



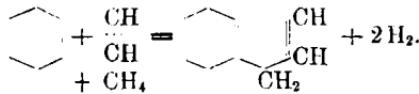
Ebenso entsteht aus Naphthalin und Acetylen Anthracen:



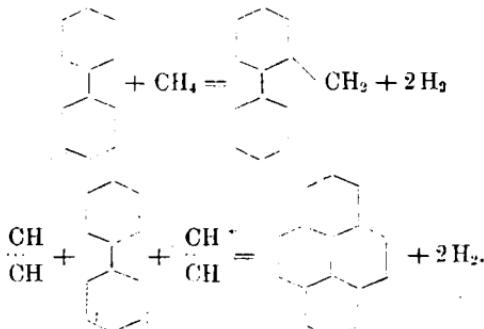
Chrysene erscheint als Kondensationsprodukt gleicher Moleküle Benzol, Naphthalin und Acetylen:



Die Inden-Bildung erklärt sich wohl am einfachsten durch die Annahme, daß sich 1 Mol. Benzol mit 1 Mol. Acetylen und 1 Mol. Methan kondensiert.



Biphenyl, welches durch Zusammentritt von 2 Mol. Benzol unter Abspaltung von 2 At. Wasserstoff entsteht, ist zugleich die Durchgangsstation für die Bildung von Fluoren und Pyren:



In entsprechender Weise bildet sich wohl ohne Zweifel auch Phenanthren, dessen Nachweis unter den Kondensationsprodukten des

<sup>1)</sup> Dieselbe Ansicht über die Bildung von Naphthalin und Anthracen hat schon R. Anschütz ausgesprochen (B. 11, 1215 [1878]).

Acetylens noch aussteht<sup>1)</sup>). Daß Toluol vermutlich aus Benzol und Methan entsteht, wurde schon oben ausgesprochen:



Berthelot hat diesen Kohlenwasserstoff zwar nicht bei seinen Acetylen-Kondensationen erhalten, auch durch Erhitzen von Benzoldampf und Acetylen konnte er ihn nicht gewinnen. Aber er stellte ihn synthetisch aus nascierendem Benzol und nascierendem Methan dar, nämlich durch trockne Destillation eines Gemisches von essigsaurem und benzoesaurem Natrium<sup>2)</sup>. Freilich sind die Bedingungen dieser an sich interessanten Synthese von denen der Acetylen-Kondensation so verschieden, daß ein Schluß von jenen auf diese kaum als sicher gelten kann. Diese Lücke ist durch unsere Versuche nun ausgefüllt.

Die Entstehung der Benzol-Kohlenwasserstoffe bei der trocknen Destillation der Steinkohlen ist vielfach Gegenstand der Erörterung gewesen.

Berthelot war der Ansicht, daß als primäre Produkte dabei die einfachen Kohlenwasserstoffe Methan, Äthylen und Acetylen auftreten, und daß diese sich dann unter dem Einfluß hoher Temperatur zu Benzol und dessen Homologen, zu Naphthalin, Anthracen und den übrigen höher kondensierten Körpern zusammenlagern<sup>3)</sup>). Diese Ansicht ist später von andern Seiten aufgenommen und weiter entwickelt worden<sup>4)</sup>). In der Folge aber machten sich abweichende Auffassungen geltend<sup>5)</sup>). Das Acetylen des Leuchtgases sollte sich aus dessen Hauptbestandteil, dem Methan, bilden; dieser Vorgang vollzieht sich aber erst bei Temperaturen von mindestens 1000° (Lewes), während die Hauptmenge des Teers aus der Gasretorte schon in den ersten Stadien der Destillation, bei viel niederen Temperaturen abdestilliert (Bunte). Man zog hieraus den Schluß, daß die Steinkohle ein aus aromatischen Bausteinen zusammengefügtes kompliziertes Gebilde darstellt, welches bei der Einwirkung hoher Temperatur in die einfacheren Bruchstücke Benzol usw. zerfällt. Die Bildung derselben wurde damit auf die aromatische Natur der Steinkohle selbst zurück-

<sup>1)</sup> Über Synthese von Phenanthren und Chrysen mittels Cumaron vergl. G. Kraemer und A. Spilker, B. 23, 84 [1890].

<sup>2)</sup> A. ch. [4] 12, 86 [1867]. <sup>3)</sup> A. ch. [4] 12, 81 [1867].

<sup>4)</sup> O. Jacobsen, B. 10, 854 [1877]. R. Anschütz, B. 11, 1213 [1878] u. A.

<sup>5)</sup> Eine Zusammenstellung und Besprechung der einschlagenden Arbeiten von V. B. Lewes, H. Bunte, F. Haber, Fr. Heusler, G. Krämer u. A. findet sich in Lunge-Köhlers Industrie des Steinkohlenteers, 4. Aufl., I., 234 ff. [1900]. Vergl. auch J. H. Vogel, Das Acetylen, S. 32 ff. [1911].

geführt<sup>1)</sup>). Doch ließ man die Annahme zu, daß neben diesem Spaltungsvorgang in der Gasretorte untergeordnet auch Berthelotsche Synthesen stattfinden könnten. Es wurde ferner darauf hingewiesen, daß die Menge des Acetylens im Leuchtgas nur gering sei und zur Bildung der Benzolkörper nicht ausreiche.

Die übrigens auch schon viel früher vertretene Ansicht von der aromatischen Konstitution der Steinkohle bat in jüngster Zeit eine tatsächliche Stütze durch eine wichtige Arbeit von A. Pictet und L. Ramseyer<sup>2)</sup> erhalten, welchen es gelang, aus einer französischen fetten Gaskohle ein Hexahydro-fluoren zu isolieren. Dieses zerfällt durch Hitze in Fluoren und Wasserstoff. Pictet und Ramseyer kommen zu dem Schluß, daß die von ihnen untersuchten Steinkohlen Kohlenwasserstoffe der hydroaromatischen Reihe enthalten, daß diese bei der Destillation zerfallen, und so einerseits die echten Benzolderivate des Teers, andererseits den Wasserstoff des Leuchtgases liefern. Damit wollen auch sie aber nicht bestreiten, daß neben diesem Zerfall auch Aufbaureaktionen im Sinne Berthelots erfolgen können.

Zu den vorstehend kurz wiedergegebenen Erörterungen ist Folgendes zu bemerken. Die Annahme, daß das Acetylen des Leuchtgases aus Methan entsteht, erscheint kaum als genügend begründet. Eher könnte gerade umgekehrt Acetylen das primäre Produkt sein und dieses bei der hohen Temperatur der Retorte in Kohlenstoff und Methan zerfallen, was dem tatsächlichen Verhalten viel besser entspricht. Die geringe Menge des im Leuchtgas enthaltenen Acetylens wäre dann auf seine Unbeständigkeit unter den obwaltenden Umständen zurückzuführen: es wäre eben nur noch der der Zersetzung entgangene Rest übrig geblieben. — Ich glaube aber, daß die Verhältnisse in der Gasretorte selbst einer möglichen Bildung von Acetylen aus Methan nicht unbedingt entgegenstehen. Heintz<sup>3)</sup> hat die Temperatur im Innern der Gasretorte in einem Falle nach der ersten Stunde der Destillation zu 420° bestimmt, nach 3 Stunden zu 960° und nach 5½ Stunden zu 1075°, während die Temperatur des Ofens selbst über 1400° betrug. Hieraus wurde geschlossen, daß sich Acetylen

<sup>1)</sup> Ganz kürzlich haben M. J. Burgess und R. V. Wheeler (Soc. 99, 649 [1911]; Ch. Z. 35, 465 [1911]) auf Grund ihrer Versuche über die Zusammensetzung der Gase, welche während der verschiedenen Stadien der Destillation entstehen, die Ansicht vertreten, »daß die Kohle ein Konglomerat ist, dessen Grundstoff die Abbauprodukte der Cellulose darstellen, und dessen Bindemittel die umgewandelten Harze und Gummiarten der Kohlenpflanzen sind.«

<sup>2)</sup> B. 44, 2486 [1911].

<sup>3)</sup> Journ. f. Gasbeleucht. 1886, 894.

in der ersten Phase der Destillation nicht bilden könne. Es ist aber zu bedenken, daß auch während dieser Zeit die Retortenwandung sicher eine viel höhere Temperatur hat, und daß an dieser wohl die Acetylenbildung aus Methan erfolgen könnte, vielleicht unter katalytischer Beeinflussung durch die Retortenwand. Möglicherweise finden beide Vorgänge, Bildung des Acetylens aus Methan und Zerfall zu Methan und Kohlenstoff nebeneinander statt, vorwiegend wohl der letztere.

Am schwächsten scheint mir der Hinweis auf die geringe Menge des Acetylens im Leuchtgas. Gerade wenn man annimmt, daß es in der Retorte zum großen Teil zu Benzolkörpern kondensiert wird, ist sie ohne weiteres verständlich. Der größte Teil des zunächst gebildeten Acetylens wird dann im weiteren Verlauf der Destillation teils durch Zerfall, teils durch Kondensation verbraucht — wie es bei unseren Versuchen tatsächlich der Fall war.

Schwerwiegender als diese Argumente scheint mir der Nachweis hydroaromatischer Verbindungen in der Steinkohle durch A. Pictet und Ramseyer. Hiernach ist es wohl sehr wahrscheinlich, daß wenigstens ein Teil der Benzolderivate des Teers aus diesen stammt. Nachdem aber nun bereits 9 aromatische Teerbestandteile als Produkte der Acetylen-Kondensation nachgewiesen worden sind, wird man dieses Zusammentreffen kaum für einen Zufall halten können. Vielmehr ist die Acetylen-Kondensation als eine wesentliche, wenn auch nicht als einzige Quelle der Benzolkörper im Gasteer anzusehen.

### Spezieller Teil.

#### Die Gewinnung des Teers. Beschreibung des Apparates und des Betriebes nach Klaus Schlie<sup>1)</sup>.

Zur ersten Orientierung wurde zunächst der Versuch Berthelots in der von ihm angegebenen Form wiederholt. Eine schwer schmelzbare Retorte von etwa 250 ccm Inhalt wurde über Quecksilber mit Acetylen gefüllt und mittels eines Dreibrenners bis zum beginnenden Erweichen erhitzt.

Der Versuch verlief ganz in der von Berthelot angegebenen Weise, aber die Menge des Teers war bei einmaliger Kondensation so gering, daß auf der Oberfläche des Quecksilbers nur ein Häutchen von Flüssigkeit zu bemerken war. Es ist bewunderungswürdig, wie Berthelot aus den offenbar sehr geringen Teermengen, die er sich selbst bei häufiger Wiederholung des Versuches verschaffen konnte,

---

<sup>1)</sup> Dissertation Braunschweig 1912.

überhaupt etwas zu isolieren vermochte. Auf dem Höhepunkt seiner Experimentierkunst aber zeigt er sich durch den folgenden Satz:

»Les formations de la nitrobenzine, de l'aniline et de la matière colorante bleue<sup>1)</sup> sont tellement sensibles, qu'elles permettent de constater la transformation de l'acétylène en benzine, en opérant sur 30 et même sur 10 centimètres cubes (12 milligrammes) d'acétylène, ce qui rend possible la démonstration de ce fait capital dans une expérience de cours, comme je m'en suis assuré<sup>2)</sup>. — Man weiß in der Tat nicht, ob man hier bewundern oder zweifeln soll!

Unsere Erfahrungen mit dem Berthelotschen Apparat führten zu der Überzeugung, daß größere Mengen Teer nur zu erhalten waren, wenn reichlichere Acetylenmengen in fortlaufendem Strom durch ein erhitztes Rohr geleitet wurden.

Wir verwendeten zuerst ein gewöhnliches Verbrennungsrohr, welches in einem Erlenmeyerschen Gasofen erhitzt wurde. Es traten aber häufige Entflammungen ein, und auch als das enge Glasrohr durch ein weiteres, mit Tonscherben gefülltes Porzellanrohr ersetzt wurde, ging die Sache nicht viel besser. Ein Fortschritt wurde erst erzielt, als statt des reinen Acetylen ein zur Hälfte aus Acetylen, zur Hälfte aus Wasserstoff bestehendes Gasgemisch durch den Apparat gesendet wurde, aber auch bei dieser Arbeitsweise waren Entflammungen und Abscheidung von Kohle, welche Verstopfungen bewirkten, nicht dauernd zu vermeiden.

Die Ursache dieser unregelmäßig auftretenden Erscheinung konnte nur in ungleichmäßiger Wärmezufuhr gesucht werden, und diese Überlegung führte dazu, die Gasheizung durch elektrische Heizung zu ersetzen. Es wurde eine Apparatur zusammengestellt, welche im Verlauf der Arbeit noch vielfach verbessert werden mußte und schließlich die nachstehend beschriebene Gestalt annahm<sup>3)</sup>.

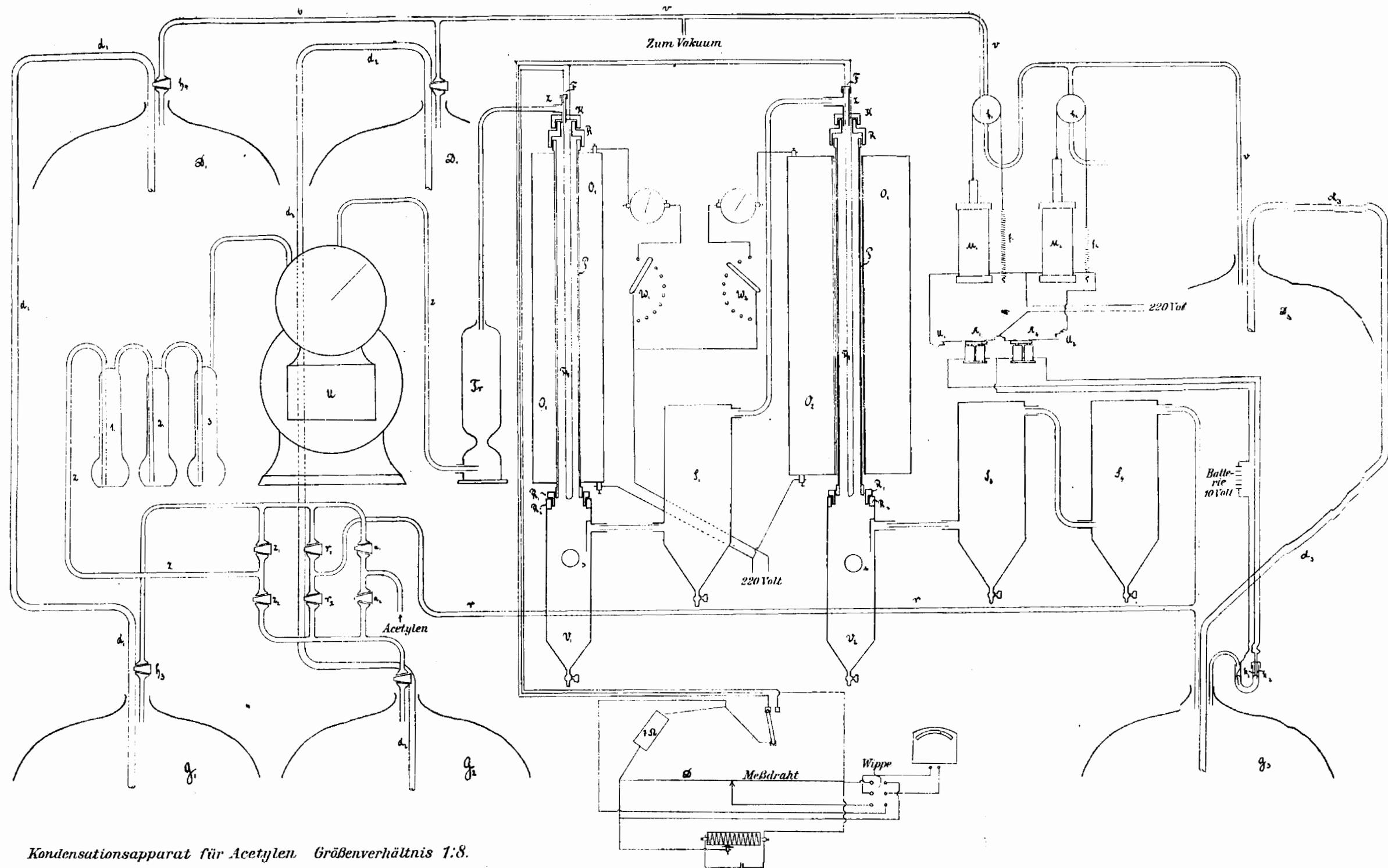
In der beigefügten Skizze ist die ganze Vorrichtung schematisch wiedergegeben.  $O_1$  und  $O_2$  sind die beiden Öfen. Zur Herstellung von  $O_1$  wurde ein innen glasiertes Porzellanrohr  $P$  von 650 mm Länge und 38 mm lichter Weite mit 0.5 mm starkem Nickeldraht umwickelt, so daß die einzelnen Windungen etwa  $\frac{1}{2}$  mm Abstand von einander hatten. Es wurde, zwecks Wärmeisolierung, in eine etwa 70 mm dicke Schicht von Magnesia eingebettet und das Ganze durch einen Blechmantel zusammengehalten. Die beiden Stirnwände wurden mit einem aus Wasserglas und Talkum zusammengerührten Kitt ausgegossen, der bald erstarrte<sup>4)</sup>. Auf das obere Ende von  $P$  wurde ein gußeiserner, nach oben rohrartig verlängerter Ring  $R$  gasdicht aufgekittet,

<sup>1)</sup> d. i. die violette Chlorkalk-Reaktion des Anilins.

<sup>2)</sup> A. ch. [4] 12, 55 [1867].

<sup>3)</sup> Die hier nur angedeuteten Vorversuche hat Hr. Schlie in seiner Dissertation ausführlich beschrieben.

<sup>4)</sup> Dieser Kitt hat den Vorzug, bei verhältnismäßig hoher Temperatur nicht zu reißen.



Kondensationsapparat für Acetylen Größenverhältnis 1:8.

Beilage zu Nr. 210 von Richard Meyer.

und auf diesen eine Kappe  $K$  nach Art einer Überwurfmutter aufgeschraubt. Diese trug das Gaszuleitungsrohr  $Z$ . Dadurch, daß  $K$  auf- und abgeschraubt werden konnte, war es möglich, den Ofen zwecks Reinigung nach Belieben zu öffnen und wieder zu schließen. Ferner war am oberen Ende von  $Z$  ein Guckfenster  $F$  angebracht, durch das man während des Betriebes die Vorgänge im Ofen beobachten konnte. — Unterhalb des Ofens war die Teervorlage  $V_1$  angeordnet, welche aus einem zylindrischen, unten trichterförmig zugespitzten und mit messinginem Ablaufhahn versehenen Blechgefäß bestand. Sie war durch 2 Messingringe  $R_1$  und  $R_2$  schraubbbar an  $P$  befestigt.  $R_1$  war mittels Wasserglas-Talkum-Kitt fest auf das Porzellanrohr  $P$  aufgekittet,  $R_2$  an die Vorlage  $V_1$  gelötet; zwischen  $R_1$  und  $R_2$  befand sich der Schraubengang.  $V_1$  war mit 2 gegenüberstehenden, von hinten durch eine Glühlampe beleuchteten Schaugläsern  $s$  versehen.

Der Ofen  $O_2$  war ebenso eingerichtet wie  $O_1$ , nur war hier das Porzellanrohr  $P$  nicht direkt mit dem Heizdraht bewickelt, sondern es war in einen Heräusschen Widerstandsofen eingeschoben, wie die Zeichnung erkennen läßt.

Zum Heizen diente ein Starkstrom von 220 Volt, der durch die Kurbelwiderstände  $W_1$  und  $W_2$  geregelt wurde.

Nach längerem Betriebe setzte sich an den glühenden Rohrwandungen beider Ofen eine feste, koksähnliche Kruste an, die schließlich die Rohre verstopfte und von Zeit zu Zeit entfernt werden mußte. Zu diesem Zwecke schrannte man die Teervorlage  $V$  und das Guckfenster  $F$  ab und brachte den Ofen auf schwache Rotglut. Nach 1— $1\frac{1}{2}$  Stunden war dann das Rohr rein gebrannt.

Zur Temperaturmessung war in jeden Ofen ein elektrisches Widerstandsthermometer  $T_h$  eingebaut. Es bestand aus einem 0,2 mm starken Platindraht, der in ein U-förmig gebogenes Rohr aus undurchsichtigem Quarzglas eingebettet war<sup>1)</sup>). Hierdurch erhielt der Draht den nötigen Halt und wurde zugleich vor abgeschiedener Kohle geschützt, wodurch Veränderung des Widerstandes vermieden wurde. Der Draht durchsetzte den Ofen der Länge nach und ragte mit seinen beiden Enden oben daraus hervor. Die Durchführung durch den Verschluß  $K$  geschah in der Weise, daß 2 Messingröhren in den Verschluß eingelötet waren, durch welche die Enden des Quarzrohres hindurchgesteckt und in denen sie dann mit Wasserglaskitt gasdicht befestigt wurden.

Zur Messung diente eine Wheatstonesche Brücke, bei welcher, abweichend von der gewöhnlichen Anordnung, an den beiden Enden des Meßdrahtes  $D$  bei der Messung stets dieselbe Spannung herrschte. Die zu messenden Widerstandsänderungen wurden am Galvanometer in der Brücke abgelesen, so daß die Ausschläge des Instruments die Temperaturänderungen anzeigen. — Als Galvanometer diente ein Siemens-Halskesches Millivoltmeter. Damit zu jeder Zeit die Spannung am Meßdraht bequem kontrolliert werden konnte, ließ sich das Galvanometer durch eine Wippe direkt an den Meßdraht schalten.

<sup>1)</sup> Draht und Quarzrohr sind nur als einfache Linien gezeichnet.

Spielte dann die Nadel auf denselben Punkt ein, auf den sie bei der Eichung (s. u.) zeigte, so war die richtige Spannung vorhanden. Andernfalls mußte die Spannung an dem Regulierwiderstand geändert werden. — Um beliebig in  $O_1$  oder  $O_2$  die Temperatur zu messen, konnte man durch den Umschalter entweder den ersten oder den zweiten Platinwiderstand in das System einschalten. Die beiden Platindrähte hatten den gleichen Widerstand, er war um ein geringes größer als der 7  $\Omega$  betragende Vergleichswiderstand, wodurch es möglich war, den Schleifkontakt ungefähr auf die Mitte einzustellen.

Diese Thermometereinrichtung mußte nun geeicht werden. Dazu diente ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodium als Normalelement.

Zur Eichung wurde die Lötstelle in die Mitte eines der Öfen gebracht. Zu diesem Zweck wurde das Guckfenster  $F$  entfernt und das in einem Schamottrohr befindliche Element durch das Gasleitungsrohr hineingebracht. Der Ofen wurde dann angeheizt. Die Ausschläge des Galvanometers in der Brücke und diejenigen des mit dem Thermoelement verbundenen Instruments wurden in ein Koordinatensystem eingetragen. Die daraus resultierende Kurve ergab dann die den abgelesenen Millivolt entsprechenenden Temperaturen.

Als Behälter für das zur Kondensation gemischte Gas dienten die mit Wasser gefüllten Gasometer  $G_1$  und  $G_2$ , gläserne Säureballons von etwa 45 l Inhalt. Sie standen durch die Rohre  $d_1$  und  $d_2$  mit den etwa 1.5 m höher gestellten Druckflaschen  $D_1$  und  $D_2$  in Verbindung. Um  $G_1$  und  $G_2$  mit Gas zu füllen, haben wir  $D_1$  und  $D_2$  mit einer Vakuumleitung verbunden und so das Wasser aus  $G_1$  und  $G_2$  nach  $D_1$  und  $D_2$  gesogen. Die Niveaudifferenz des Sperrwassers erzeugt dann den Druck, der erforderlich ist, um das Gas aus  $G_1$  und  $G_2$  durch die ganze Apparatur zu treiben.

Das Gas durchläuft nun folgenden Weg: Aus dem Gasometer  $G_1$  oder  $G_2$  strömt es durch die Hähne  $z_1$  oder  $z_2$  in die Zuleitung  $z$ , darauf durch die Waschflaschen 1, 2, 3, durch die Gasuhr  $U$  und die Trockenflasche  $Tr$  in den Ofen  $O_1$ . Die Waschflaschen 1 und 2 sind mit salzsaurer Kupferchlorärlösung gefüllt, um Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff zurückzuhalten; 3 mit verdünnter Natronlauge, um etwa mitgerissene Salzsäure aus 1 und 2 aufzunehmen. Die Trocknung mit Chlorcalcium erwies sich als zweckmäßig, da sich ohne diese in den Vorlagen und Verbindungsrohren im Laufe der Zeit eine dickflüssige Mischung von Teer und Wasser absetzt, die lästig und schwer zu entfernen ist.

In dem Ofen  $O_1$  wird das Gas größtenteils zu Teer verdichtet und es gelangt ein gelbbraunes Gemisch von Gas und Teernebeln in die Vorlage  $V_1$ . Hier schlägt sich ein großer Teil des Teers flüssig nieder, der Rest wird mit dem übrig gebliebenen Gas rechts oben durch ein weites Bleirohr in das Gefäß  $S_1$  geleitet, in dem sich weitere Teermengen absetzen. An dieses schließt sich noch ein zweites, genau gleiches Setzgefäß an, welches in der Zeichnung, um Raum zu sparen, fortgelassen ist. Aus diesem gelangt das nun völlig teerfreie Gas in den Ofen  $O_2$ , in welchem die Kondensation vollendet wird. Mit demselben ist, ebenso wie mit  $O_1$ , eine Vorlage verbunden, sowie 4 Setzgefäße, von denen in der Zeichnung nur 2 angegeben sind.

Von hier gelangt das Gas, welches jetzt im wesentlichen nur aus Wasserstoff, Methan und Äthylen besteht, in den Gasometer  $G_4$ , der ebenso wie  $G_1$  und  $G_2$  mit Druckflasche  $D_3$  verbunden ist. Dieser Gasometer dient zur Aufnahme des Restgases, welches wieder zur Verdünnung frischen Acetylens benutzt wird und jederzeit daraus entnommen werden kann.

Um das Gas in den Gasometer  $G_4$  hineinzudrücken und das Sperrwasser nach  $D_3$  zu heben, wäre ein beträchtlicher Druck des Gases erforderlich, der überdies auf der ganzen Apparatur lasten würde. Zu seiner Vermeidung war auch  $D_3$  mit der Vakuumleitung verbunden, derart, daß in  $G_3$  ein Druck von höchstens 2 mm Quecksilbersäule herrschte. Da in  $G_3$  ein langsamer und nicht immer gleichmäßiger Gasstrom eintrat, so mußte das Vakuum in  $D_3$  selbsttätig geregelt werden. Dies wurde durch die folgende Vorrichtung erreicht.  $h_1$  und  $h_2$  sind 2 Hähne;  $h_1$  wird geöffnet, wenn in  $D_3$  ein Vakuum erzeugt werden soll,  $h_2$ , wenn das Vakuum zu stark geworden ist und durch Zuströmen von Außenluft vermindert werden soll. Das Öffnen dieser Hähne geschieht auf elektrischem Wege. Dies wird dadurch erreicht, daß man durch einen geeigneten Strom (220 Volt) die aus sehr dünnem Draht hergestellten Spulen  $M_1$  und  $M_2$  magnetisch erregt, wodurch Weich-eisenkerne in die Spulen hineingezogen werden. Durch ein Stahlband, das über eine auf dem Hahnkükken befestigte Rolle läuft, wird der Hahn geöffnet. Geschlossen wird er durch die Zugkraft einer Spiralfeder  $f_1$  bzw.  $f_2$ , die am anderen Ende des Stahlbandes befestigt ist und durch den Kern, wenn er in die Spule gezogen ist, gespannt wird. Um nun zu bewirken, daß der Strom durch die Spulen gerade in dem Augenblick fließt, wenn der Druck in  $G_3$  zu groß oder zu klein geworden ist, wurde an  $G_3$  ein kleines Quecksilbermanometer angebracht. Das in ihm steigende oder fallende Quecksilber stellt Kontakte her, durch die zwei Relais  $A_1$  und  $A_2$  betätigt werden. Der Relaisstrom ist ein Schwachstrom von etwa 10 Volt, so daß der Öffnungsfunktion im Manometer nur gering ist. Die Relais öffnen und schließen dann den Starkstrom für die Spulen  $M_1$  und  $M_2$  an den Punkten  $U_1$  und  $U_2$ . Das Quecksilber befindet sich in der Null-Lage zwischen  $K_1$  und  $K_2$ , so daß bei gleichem Druck innerhalb und außerhalb  $G_3$  ein Schwachstrom fließt vom positiven Pol durch den linken Schenkel des Manometers zum rechten, von hier durch den Kontakt  $K_2$  zum Relais  $A_2$ , das erregt wird, und zurück zum negativen Pol der Batterie. Durch die Erregung von  $A_2$  wird ein Strom, der  $M_2$  erregen könnte, nicht geschlossen. Ein Strom, der  $A_2$  erregen könnte, ist nicht möglich, da zwischen dem Quecksilber und  $K_1$  kein Kontakt ist. Wird nun aber Gas in  $G_3$  hineingedrückt, so steigt das Quecksilber langsam, bis der Kontakt bei  $K_1$  hergestellt wird. Jetzt ist ein Stromkreis für das Relais  $A_1$  geschlossen. Der Anker von  $A_1$  wird angezogen und schlägt gegen  $U_1$ , wodurch der Starkstrom für die Spule  $M_1$  geschlossen wird. Der Eisenkern wird heruntergezogen und  $h_1$  geöffnet, wodurch  $D_3$  mit dem Vakuumreservoir verbunden wird, so daß Wasser von  $G_3$  durch  $d_3$  nach  $D_3$  gesogen wird. Infolgedessen sinkt der Gasdruck in  $G_3$ , bis das Manometer soweit gefallen ist, daß der Relaisstrom für  $A_1$  bei  $K_1$  wieder unterbrochen ist. Der Hahn  $h_1$  wird dann durch die Feder  $f_1$  wieder geschlossen und die saugende Wirkung in  $D_3$  hört auf. Ist einmal so stark evakuiert worden, daß das Queck-

silber bis unter  $K_2$  fällt, so wird der Relaisstrom für  $A_2$  unterbrochen, der Anker von  $A_2$  wird losgelassen, schlägt infolge seiner federnden Befestigung gegen  $U_2$  und schließt den Stromkreis für  $M_2$ . Hierdurch wird der Hahn  $h_3$  geöffnet, so daß Außenluft nach  $D_3$  gelangt. Jetzt strömt Wasser von  $D_3$  nach  $G_3$ , wodurch der vorher zu niedrige Druck in  $G_3$  langsam wieder erhöht wird. Steigt nun das Quecksilber bis zur Berührung von  $K_2$ , so hört das Einströmen von Wasser in  $G_3$  auf, und es stellt sich von selbst der Normalzustand ein.

Der Gang der Arbeit ist nun folgender. Nachdem durch Wasserstoff oder Leuchtgas die Luft aus allen Teilen des Apparates verdrängt ist, wird mit dem Anheizen der Öfen begonnen. Darauf müssen die Gasometer  $G_1$  und  $G_2$  mit der Gasmischung beschickt werden. Es sei in  $G_3$  noch genügend Restgas von früheren Kondensationen vorhanden. Soll nun  $G_1$  gefüllt werden, so stellt man in diesem ein genügendes Vakuum her, um das Gas aus  $G_3$  herüber zu saugen. Wie wir sahen, bleibt der Druck in  $G_3$  infolge der automatisch arbeitenden Hähne  $h_1$  und  $h_2$  nahezu konstant.  $G_1$  und  $G_3$  stehen nun durch die Rohrleitung  $r$  in Verbindung, wenn die Hähne  $h_3$  und  $r_1$  geöffnet sind. Das geringe Vakuum wird in  $G_1$  erzeugt, wenn man  $D_1$  durch Öffnen des Hahnes  $h_4$  evakuiert. Ist  $G_1$  auf diese Weise halb mit Restgas, zur anderen Hälfte noch mit Sperrwasser gefüllt, so wird  $r_1$  geschlossen und  $a_1$  geöffnet, wodurch reines Acetylen entweder aus dem Entwicklungsapparat oder einem nicht gezeichneten Vorratsgasometer nach  $G_1$  strömt. Ist so alles Wasser bis auf einen kleinen Rest aus  $G_1$  nach  $D_1$  gehoben, d. h.  $G_1$  ganz mit Mischgas gefüllt, so kann  $G_1$  unter Druck gesetzt werden. Zu diesem Zweck werden die Hähne  $h_3$ ,  $a_1$  und  $h_4$  geschlossen und man läßt durch einen nicht angegebenen Hahn Außenluft in  $D_1$  einströmen. Es wird nun Wasser durch  $d_1$  so lange nach  $G_1$  fließen, bis der Gasdruck in diesem gleich dem der Wassersäule zwischen  $G_1$  und  $D_1 = 1.50$  m ist. Dieser Druck treibt dann das Gas durch den ganzen Apparat.

Das Acetylen wurde in bekannter Weise durch Auftröpfen von Wasser auf Calciumcarbid erzeugt, wozu ein geräumiger Rundkolben benutzt wurde. Zur Reinigung von Ammoniak, Phosphor- und Schwefelwasserstoff usw., wurde es durch verdünnte Schwefelsäure, darauf durch salzaure Kupferchloridlösung gewaschen. Das so gereinigte Gas wurde dann entweder in einem Vorratsbehälter nach Art von  $G_1$  und  $G_2$  gesammelt, oder durch das Ansatzrohr direkt in die Gasometer geleitet.

Über die Kondensation ist noch Folgendes zu sagen. Heizt man die Öfen an, während das Gasgemisch hindurchgeleitet wird, so zeigen sich bei  $422^\circ$  die ersten Spuren der Kondensation durch das Auftreten eines feinen, weißen Nebels in der Vorlage  $V_1$ , was man

durch die Schaugläser deutlich beobachten kann. Bei etwa  $625^{\circ}$  werden die Nebel viel dichter, und bei  $640-650^{\circ}$  liegt das Optimum der Kondensation. Der Nebel hat jetzt eine eigelbe Farbe und füllt die Vorlage völlig aus. Ging man mit der Temperatur noch höher, so wurden die Nebel immer dunkler, bis schließlich im Heizrohr Entflammung eintrat. In die Vorlage wurde dann dicker Ruß geworfen, und das Acetylen wurde völlig zersetzt. Diese unerfreuliche Erscheinung trat zuweilen ein, wenn das Mischgas nicht die richtige Zusammensetzung hatte, oder die Temperatur ungenügend reguliert war, oder die Strömungsgeschwindigkeit des Gases die geeignete Grenze überschritt. Auf diese 3 Punkte ist daher die größte Aufmerksamkeit zu richten. Wurde in der Zeiteinheit dem Ofen eine zu große Gasmenge zugeführt, so war infolge der Wärmeentwicklung durch die sich in ihm abspielenden Reaktionen ein Überschreiten der günstigsten Temperaturgrenze nicht zu vermeiden. Bei normalem Gang passierten den Apparat etwa 40 l des Gasgemenges in der Stunde.

Hieraus läßt sich annähernd die Zeit berechnen, während welcher die Kondensation erfolgt. Der Inhalt des Heizrohrs beträgt 0.737 l. Es wird also der Rohrinhalt in 1<sup>h</sup> oder  $60' \cdot 40/0.737 = 54.27$ -mal erneuert. Jeder Wechsel dauert daher  $60/54.27 = 1.1'$ . Jedes Acetylen-teilchen wird also in jedem Ofen der in ihm herrschenden Temperatur 1.1 Minuten lang ausgesetzt. Dabei bleibt aber ungewiß, wie lange es dem Temperaturopimum ausgesetzt ist, da das Rohr offenbar in der Mitte heißer ist als an den Stirnwänden, und am Mantel heißer als in der Achse. Man muß deshalb für die Kondensation eine noch erheblich kürzere Zeit annehmen. Berthelot gibt an, er habe das in der Retorte abgeschlossene Gas eine halbe Stunde lang erhitzt.

Einen ungefähren Anhalt über die Teerausbeute, bezogen auf Acetylen, gibt die folgende Rechnung. In einem Falle lieferten 1732 l Mischgas = 866 l Acetylen 601 g Teer. 866 l Acetylen wiegen bei  $0^{\circ}$  und 760 mm:  $866 \times 1.162 = 1006.3$  g, bei  $15^{\circ}$ : 952 g. Da diese 601 g Teer lieferten, so entspricht dies einer Ausbeute von 63.1 %. Der Verlust von 36.9 % kommt wohl hauptsächlich auf Rechnung der neben der Kondensation erfolgenden Spaltungen in Methan, Wasserstoff und Kohlenstoff. In der Tat betrug das Volumen des Restgases immer mehr als 50 % des Mischgases, so daß von Zeit zu Zeit das überschüssige Restgas aus  $G_3$  in die Außenluft gelassen werden mußte, und in den Öten setzten sich stets beträchtliche Mengen Kohlenstoff ab. Außerdem werden an dem Verlust auch Undichtigkeiten des Apparates beteiligt sein.

Wie zu erwarten, liefert der erste Ofen mehr Teer als der zweite. In einem Falle wurden in derselben Zeit aus  $O_1$  785 g, aus  $O_2$  533 g

Teer erhalten. Auch die Qualität beider Teere war nicht gleich, wie weiter unten näher zu ersehen.

Einige gasanalytische Daten mögen noch beigefügt werden, um ein Bild zu geben, welchen Veränderungen das Gas beim Durchgang durch die Öfen unterliegt.

	Vor den Öfen	Hinter $O_1$	Hinter $O_2$
Schwere Kohlenwasserstoffe . . . . .	49.3	16.7	9.3
Kohlenoxyd . . . . .	4.2	5.4	6.8
Methan . . . . .	13.5	17.9	22.3
Wasserstoff . . . . .	22.7	41.5	41.0
Stickstoff . . . . .	10.3	18.5	20.3
Sauerstoff . . . . .	—	—	0.3
	100.0	100.0	100.0

Aus diesen Zahlen ersieht man, wie der Prozentgehalt an schweren Kohlenwasserstoffen im Laufe der Erhitzung schnell abnimmt, während der an Methan und Wasserstoff zunimmt.

**Verarbeitung des Teers. Nachweis von Benzol, Toluol, Naphthalin, Anthracen, Inden, nach Versuchen von Klaus Schlie.**

Der Teer war von dunkelbrauner Farbe, in sehr dünnen Schichten dunkelgelb, der Geruch angenehm aromatisch, nicht so durchdringend und scharf wie der des Gasteers, offenbar infolge der Abwesenheit von Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Das spezifische Gewicht des Teers aus dem ersten Ofen war 1.025, dasjenige aus dem zweiten Ofen 1.057.

Beide Teere wurden der ersten rohen Fraktionierung getrennt unterworfen und dadurch in 4 Teile zerlegt, welche von etwa 50—150°, 150—250°, 250—350° und 350° bis ca. 450° siedeten. Im Destillierapparat blieb eine pechartige Masse zurück. Die Verarbeitung der beiden, schon oben angeführten Teermengen von 785 g aus  $O_1$  und 533 g aus  $O_2$ , welche aus ein und derselben Versuchsreihe stammten, ergab folgende Prozentzahlen an den einzelnen Destillaten:

Destillat	Teer I aus $O_1$	Teer II aus $O_2$
50—150°	25.6	21.6
150—250°	19.8	24.4
250—300°	21.6	26.6
350° und darüber + Pech und Verlust	33.0	27.4
	100.0	100.0

Teer I ist leichtflüssiger und enthält mehr Leichtöl als II, während II reicher ist an den schwereren Kohlenwasserstoffen.

Die vereinigten Fraktionen 50—150° wurden nun mehrfachen Rektifikationen unter Anwendung eines Hempelschen Aufsatzes unterworfen, wobei der bei weitem größere Teil von 80—90° überging. Ein geringer Vorlauf von 50—80° blieb unberücksichtigt, das Destillat 90—150° wurde später verarbeitet. Da in der Fraktion 80—90° die Anwesenheit ungesättigter Verbindungen zu erkennen war, so wurde sie mit Bromwasser geschüttelt, bis dieses nicht mehr entfärbt wurde, darauf mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals rektifiziert. Es ging jetzt alles, bis auf einen kleinen Rest, zwischen 80—81° über. In einer Kältemischung erstarrte die Flüssigkeit fast vollständig. Die Krystalle wurden schnell abgesogen und so das Benzol rein erhalten.

Zur weiteren Identifizierung wurde ein Teil nitriert; das erhaltene Nitrobenzol ging fast vollständig bei 206° über. — Ein Teil des Nitrobenzols wurde dann noch mit Zinn und Salzsäure reduziert und so bei 182° siedendes Anilin erhalten, dessen Identität durch die violette Chlorkalkreaktion und die Darstellung des Chlorplatinats (durch A. Tanzen) bestätigt wurde. Dieses fiel aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mittels Platinchlorid in gelben Nadeln aus.

1.8764 g Sbst.: 0.6108 g Platin.

$(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 32.7. Gef. Pt 32.55.

Die Fraktion 90—150° konnte die Homologen des Benzols enthalten. Für ihre Untersuchung war es wünschenswert, eine feinere Methode der Fraktionierung anzuwenden. Hierfür erwies sich die innere Erwärmung der Flüssigkeit durch einen elektrisch geheizten Draht sehr förderlich.

In einem Fraktionierkolben von etwa 250 ccm Inhalt, welcher zur Aufnahme der Flüssigkeit dienen sollte, wurde eine Spule aus Nickelindraht von ungefähr 2 Ω Widerstand gebracht. Ihre Enden waren an Kupferdrähte gelötet, welche zur Zuführung des Stromes dienten und mittels Glasröhren isoliert durch den Verschlußkork geführt waren. In einem seitlich angeblasenen Tubulus befand sich das Thermometer. Die Anwendung eines Destillieraufsatzen erwies sich bei dieser Art der Heizung als überflüssig. Durch Regulierung des Stromes konnte so eine bestimmte Temperatur der übergehenden Dämpfe innegehalten werden. Die Einstellung war so empfindlich, daß die geringste Veränderung des Regulierwiderstandes sofort ein Steigen oder Fallen des Thermometers hervorrief.

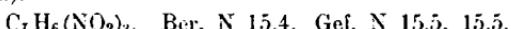
Nachdem aus der Fraktion 90—150° die ungesättigten Verbindungen durch Brom entfernt waren, wurde sie der elektrischen Destillation unterworfen. Ein großer Teil ging wieder bei 80—81° über, war also noch Benzol. Dann verstärkte man den Heizstrom, bis das Thermometer 100° zeigte, und ließ ihn nun längere Zeit unverändert. Bald ging nichts mehr über, obwohl die Flüssigkeit im Kolben weiter siedete, und das Thermometer fiel langsam auf 50°. Jetzt

wurde der Heizstrom ein wenig verstärkt, so daß bis 105° wieder etwas übergang, was für sich allein aufgefangen wurde. Die Temperatur wurde nun auf 115° gesteigert und der Widerstand nicht weiter geändert. Nachdem man bis zu dieser Temperatur alles hatte absieden lassen, wurde das Destillat weiter untersucht.

In den bei 105—115° übergegangenen Anteilen wurde Toluol vermutet. Da ihre Menge nicht groß war, so verzichtete man auf weitere Fraktionierung und erstrebte die Darstellung eines durch seine Eigenschaften gut zu charakterisierenden Derivats. Da bei der Mononitrierung des Toluols die *o*- und *p*-Verbindung nebeneinander entstehen, und diese erst von einander zu trennen waren, so arbeitete man gleich auf die Gewinnung von 2.4-Dinitro-toluol hin. Durch seinen Schmp. 70° war es leicht von dem bei 90° schmelzenden *m*-Dinitrobenzol zu unterscheiden. Nach einer Angabe von R. Möhlau und Bucherer<sup>1)</sup> wurde die Fraktion 105—115° stufenweise nitriert.

Das Produkt erstarre bald und konnte aus Alkohol umkristallisiert werden. Es bildete lange, breite Nadeln und schmolz bei 70°, gleichzeitig mit einem aus reinem Toluol von Kahlbaum in derselben Weise dargestellten Vergleichspräparat. Eine durch Zusammenreiben von Proben beider Präparate hergestellte Mischung schmolz ebenfalls genau bei 70°.

0.1184 g Sbst.: 15.8 ccm N (25°, 762 mm). — 0.2134 g Sbst.: 29.6 ccm N (24°, 761 mm).



Die Anwesenheit von Toluol im Acetyl-Teer war damit erwiesen.

Es wurde nun versucht, auch etwa vorhandene Xybole zu isolieren, wobei in Aussicht genommen war, die erhaltenen isomeren Kohlenwasserstoffe in die mit festen Schmelzpunkten versehenen Sulfamide überzuführen. Eine Fraktion 135—145°, welche die fraglichen Kohlenwasserstoffe enthalten konnte, ließ sich zwar abscheiden, ihre Menge war aber für die weitere Untersuchung, die nicht ohne Verluste durchführbar gewesen wäre, zu gering. Es muß daher erneuten Versuchen mit größeren Materialmengen vorbehalten werden, die Frage zur Entscheidung zu bringen.

Die bei der Isolierung des Benzols und Toluols übrig gebliebenen Fraktionen — 150° wurden mit den durch mehrfache Destillation gewonnenen, von 150—250° übergehenden Mittelölen vereinigt und die Mischung vorsichtig nochmals bis ca. 200° destilliert. Die so erhaltene Fraktion zeigte die Eigenschaft, Brom zu addieren, in noch höherem

<sup>1)</sup> Farbenchemisches Praktikum. Leipzig 1908, S. 19.

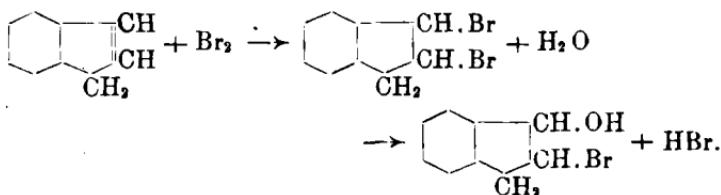
Maße als die früheren. Es wurde deshalb versucht, aus ihr ein Bromprodukt darzustellen. Zu dem Zwecke wurde die Fraktion in einem Stöpselzylinder mit dem 2—3-fachen Volumen Bromwasser geschüttelt. Da das freie Brom sofort verschwand, wurde nun unter kräftigem Schütteln so lange Brom hinzugefügt, bis eine schwache Braunfärbung sich mehrere Minuten lang hielt. In dem Wasser schwammen nun dicke, farblose Öltropfen, die sich unter dem Mikroskop von polarisierenden Krystallnadeln durchsetzt zeigten. Das Bromierungsgemisch wurde nun der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Zuerst gingen mit Krystallnadeln durchsetzte Öltropfen über; nach einigen Minuten folgte ein milchig getrübtes Wasser, aus dem sich in 24 Stunden lange, feine Nadeln ausschieden. Sie wurden mehrmals aus heißem Wasser bis zum konstanten Schmp. 129° umkrystallisiert. Eine Destillation hielt der Körper nicht aus, sondern zersetzte sich dabei unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Das Styrolbromid,  $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ , schmilzt bei 74°; ein Bromstyrolbromid,  $C_6H_5\cdot CBr_2\cdot CH_2Br$ , bei 37—38°; das *p*-Bromstyrol-dibromid,  $C_6H_4Br\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ , bei 60°. Ein Dibromstyrolbromid,  $C_6H_6Br_4$ , wird als zähes Öl beschrieben<sup>1)</sup>. Unser bei 129° schmelzendes Bromid mußte also etwas anderes sein. Es erwies sich als identisch mit einem von G. Krämer und A. Spilker<sup>2)</sup> aus dem Inden des Steinkohlenteers durch Bromieren und nachherige Einwirkung von Wasser erhaltenen Oxybromid, für welches die genannten den Schmp. 130—131° angaben. Hierzu stimmten auch die Analysen.

0.1285 g Sbst.: 0.2440 g  $CO_2$ , 0.0544 g  $H_2O$ . — 0.1529 g Sbst.: 0.2849 g  $CO_2$ , 0.0592 g  $H_2O$ . — 0.1281 g Sbst.: 0.1133 g AgBr (nach Carius). — 0.1184 g Sbst.: 0.1050 g AgBr (nach Carius).

$C_9H_9OBr$ . Ber. C 50.7, H 4.2, Br 37.55.  
Gef. » 51.8, 50.8, » 4.7, 4.3, » 37.6, 37.7.

Damit war die Anwesenheit von Inden bewiesen. Das Oxybromid bildet sich über das Bromid im folgenden Sinne:



In der obigen Formel des Inden-oxybromids kann die Stellung des Broms und der Hydroxylgruppe auch umgekehrt sein.

<sup>1)</sup> Über diese Körper s. Beilstein 2, 63.

<sup>2)</sup> B. 23, 3280 [1890].

Nachdem das Vorhandensein des Indens im Acetylen-Teer in dieser Form festgestellt war, schien es von Interesse, den Kohlenwasserstoff selbst aus dem ihn enthaltenden Destillat zu isolieren. Dies gelang über die Natriumverbindung  $C_9H_7.Na$  nach dem Verfahren von R. Weißgerber und A. Dombrowsky<sup>1)</sup>. So wurde eine kleine Menge reines Inden erhalten, welches bei  $179^{\circ}$  siedete. Der Siedepunkt des Indens wird zu  $179.5 - 180.5^{\circ}$  angegeben; Styrol siedet bei  $145 - 146^{\circ}$ .

Um die Tatsache, daß wir Inden und nicht etwa Styrol in Händen hatten, noch weiter sicher zu stellen, habe ich gemeinsam mit Hrn. A. Tanzen einige vergleichende Versuche mit von Kahlbaum bezogenem Inden und Styrol angestellt. Beide Kohlenwasserstoffe wurden unmittelbar vorher frisch destilliert und zeigten den richtigen Siedepunkt.

Durch Einwirkung von Bromwasser auf Styrol genau in der oben beschriebenen Weise erhielten wir kein Oxybromid, sondern — wie schon A. W. Hofmann und Blyth<sup>2)</sup> gefunden haben — gewöhnliches Styrol-dibromid,  $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ . Das Präparat stellte sich unter dem Mikroskop in breiten Nadeln dar, die gar keine Ähnlichkeit mit den haarfeinen Nadeln des Indenoxybromids zeigten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol hatte es den konstanten Schmp.  $75^{\circ}$ . Die Ausbeute war fast quantitativ. Der Körper löst sich leicht in Eisessig, Benzol und Äther, schwer dagegen in Alkohol.

Eine Brombestimmung bestätigte das Vorliegen von Styrolbromid; sie wurde nach Baubigny und Chavanne<sup>3)</sup> ausgeführt, unter Zersetzung der organischen Substanz durch Chromsäuremischung.

0.4298 g Sbst.: 0.6080 g Ag Br.

$C_8H_8Br_2$ . Ber. Br 60.6. Gef. Br 60.2.

Über die Gewinnung des »Styrols« aus dem Acetylen-Teer und seine Identifizierung äußert sich Berthelot folgendermaßen<sup>4)</sup>:

»Le point d'ébullition s'élève très rapidement de 90 à 135 degrés. Entre 135 et 160 degrés, j'ai receuilli le styrolène ou tétracetylène, que j'ai purifié par une seconde rectification. La proportion du styrolène s'élève au cinquième environ du produit total formé dans la condensation de l'acétylène. — Ce carburé m'a paru complètement identique avec le styrolène fourni par la décomposition du cinnamate de potasse, d'après les caractères suivants, étudiés par comparaison:

<sup>1)</sup> B. 42, 569 [1909]. <sup>2)</sup> A. 53, 306 [1845].

<sup>3)</sup> C. r. 136, 1197 [1903]; 138, 85 [1904]; Bl. [3] 31, 396 [1904]; vergl. H. Emde, Ch. Z. 1911, 450.

<sup>4)</sup> A. ch. [4] 12, 57 f. [1867].

1. Point d'ébullition vers 145 degrés; 2. Odeur; 3. Action de l'acide sulfurique concentré (transformation du carbure en polymères); 4. Action de l'acide nitrique fumant; 5. Action du brome (production d'un bromure cristallisé caractéristique); 6. Action de l'iode libre (transformation immédiate du carbure en polymères); 7. Action de l'iodure de potassium ioduré en solution aqueuse (formation immédiate et à froid, par la dilution de la liqueur, d'un iodure de styrolène en beaux cristaux, lesquels se détruisent spontanément en moins d'une heure, avec régénération d'iode et production d'un polymère). — J'ai vérifié tous ces caractères sur le tétracétylène, et notamment la formation spécifique du bromure et de l'iodure cristallisés.»

Um uns ein Urteil darüber zu bilden, ob diese Kennzeichen eine sichere Unterscheidung von Styrol und Inden ermöglichen, haben wir mit den Kahlbaumschen Präparaten die folgenden Versuche angestellt.

	Styrol	Inden
1. Siedepunkt . . .	145—146°	179—180°
2. Geruch . . . .	aromatisch	aromatisch
3. Konzentrierte Schwefelsäure .	starke Erwärmung, Bildung einer braunen, pflasterartigen Masse	wird sofort unter Erwärmung und Rotfärbung fest
4. Rauchende Salpetersäure . . .	allmähliche Erwärmung; nach einiger Zeit plötzliche Gasentwicklung und Emulsionsbildung	sofort starke Erwärmung; plötzlich heftige Gasentwicklung, worauf alles fest wird
5. Brom . . . .	heftige Erwärmung und Entfärbung des Broms; beim Erkalten erstarrte alles krystallinisch	reagiert unter Entfärbung weniger heftig, wird nicht fest
6. Jod . . . .	keine Wirkung	erwärmst sich allmählich und wird schließlich fest
7. Jod in Jodkalium .	dünne Emulsion	dicke Emulsion

Wie man sieht, ist, abgesehen vom Siedepunkt, das Verhalten beider Kohlenwasserstoffe — entsprechend ihrer ungesättigten Natur — ziemlich ähnlich; Inden reagiert meist etwas lebhafter als Styrol.

Weiter wurden nun die bei der Darstellung des Indenoxybromids abfallenden Kohlenwasserstoffe und die aus dem rohen Teer abgeschiedene Fraktion 250—350° verarbeitet. Durch erneute Destillation wurde eine Fraktion 200—300° und eine von 300° bis ca. 450° übergehende hergestellt. Beide setzten in wenigen Stunden reichliche Mengen krystallinischer Produkte ab. Beide Ausscheidungen wurden abgesaugt und die aus der Fraktion 200—300° erhaltene mit Wasser-

dampf destilliert, darauf mehrmals aus Alkohol umkristallisiert und abermals destilliert. Der Siedepunkt lag jetzt genau bei 218°; das feste erstarrte Produkt war schneeweiß. Es konnte nicht zweifelhaft sein, daß Naphthalin vorlag. Das Präparat besaß die bekannte hervorragende Sublimationsfähigkeit, das Sublimat schmolz bei 80° und zeigte die Blätterform und die sonstigen Eigenschaften des Naphthalins; so auch den charakteristischen Geruch, der aber weniger scharf war als der des gewöhnlichen Teer-Naphthalins, offenbar infolge seiner völligen Reinheit.

Eine Kohlenstoffbestimmung nach Messinger<sup>1)</sup> (ausgeführt von A. Tanzen) ergab den für Naphthalin berechneten Wert:

0.1026 g Sbst.: 0.3524 g CO<sub>2</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>. Ber. C 93.75. Gef. C 93.7.

Zur weiteren Bestätigung wurde das fein gepulverte Präparat in kalte Salpetersäure von d 1.3 eingetragen und das Gemisch mehrere Tage sich selbst überlassen, darauf abgesogen, mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destilliert. Das feste Destillationsprodukt wurde dann mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert und so reines α-Nitronaphthalin vom Schmp. 61° erhalten.

Die aus der Fraktion 300—450° stammende Krystallisation wurde gleichfalls mit Wasserdampf destilliert; darauf vielmals aus Eisessig umkristallisiert. Vor der Umkrystallisation war die Farbe rotgelb; sie wurde aber beim Umkrystallisieren immer mehr grün. Schließlich erhielt man zwei Produkte, deren eines smaragdgrün, das andere, aus den Mutterlaugen stammende, weniger rein grün gefärbt war.

In der rein grünen Substanz wurde Anthracen vermutet. Der Schmelzpunkt lag aber bei 190—195°, während reines Anthracen bei 213° schmilzt. Diese Differenz war offenbar durch die Anwesenheit der grünen Beimengung verursacht, welche sich aber durch Umkrystallisieren oder Destillieren nicht entfernen ließ. Um daher das Vorliegen von Anthracen sicherzustellen, wurde ein Teil der grünen Krystalle in Eisessiglösung durch Chromsäure, in der bei der Analyse des technischen Anthracens üblichen Weise oxydiert. Nach Beendigung der Oxydation wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Flocken abfiltriert, gewaschen, getrocknet und aus Eisessig krystallisiert. So wurden lange, gelbliche Nadeln erhalten, welche durch ihr Aussehen und den Schmp. 276—277° als Anthrachinon identifiziert wurden. Ein zum Vergleich herangezogenes reines Anthrachinon schmolz freilich ein wenig höher, nämlich bei 281—282°. Daß aber die aus dem Acetylenteer gewonnene Substanz wirklich Anthrachinon war, wurde noch weiter durch das Ein-

<sup>1)</sup> B. 21, 2910 [1888]; 23, 2756 [1890].

treten der roten Oxanthranol-Reaktion mittels Zinkstaub und Natronlauge bestätigt.

Biphenyl, Fluoren, Pyren, Chrysen, nach Versuchen von August Tanzen.

Die von den Naphthalin-Krystallen abgesaugte Flüssigkeit, welche zwischen 240—270° überging, wurde nochmals fraktioniert und der von 250—255° übergehende Anteil besonders aufgefangen, wobei das Thermometer bei 254°, dem Siedepunkt des Biphenyls, längere Zeit konstant blieb. Das Destillat erstarre krystallinisch, die Krystalle schmolzen bei 69°. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde es in Blättern erhalten; Schmp. 71°. Der Schmelzpunkt des Biphenyls wird zu 70.5° angegeben.

0.2172 g Sbst.: 0.7480 g CO <sub>2</sub> , 0.1296 g H <sub>2</sub> O.			
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> .	Ber. C 93.5.	Gef. C 93.9.	
» H 6.5.	» H 6.7.		
100.0.		100.6.	

Ein zwischen 255—265° übergehender Anteil, von dem vermutet wurde, daß er auch zum größten Teil aus Biphenyl bestand, wurde nach den Angaben von R. Fittig<sup>1)</sup> unter Wasser mit überschüssigem Brom behandelt. So wurde eine Substanz erhalten, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein weiße Prismen von anscheinend monoklinem Habitus bildete und bei 164° schmolz. Dies ist der von Fittig für das *p*-Dibrom-biphenyl, BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br angegebene Schmelzpunkt. Nach Shadwell kristallisiert es in monosymmetrischen Prismen<sup>2)</sup>. Brombestimmung nach Baubigny und Chavanne (s. o.):

0.4488 g Sbst.: 0.5448 g AgBr.			
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> .	Ber. Br 51.3.	Gef. Br 51.65.	

Die bei der weiteren Destillation gewonnene Fraktion 270—300° schied beim Stehen in der Kälte Krystalle aus, welche nach zweimaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt des Fluorens, 113° zeigten.

0.1914 g Sbst.: 0.6606 g CO <sub>2</sub> , 0.1070 g H <sub>2</sub> O.			
C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> .	Ber. C 94.0.	Gef. C 94.1.	
» H 6.0.	» H 6.1.		
100.0.		100.2.	

Zur weiteren Identifizierung wurde der Kohlenwasserstoff nach Fittig und Schmitz<sup>3)</sup> nitriert. Den Schmelzpunkt des Dinitro-fluorens geben Fittig und Schmitz zu 199—211° an; nach L. Barth und G. Gold-

<sup>1)</sup> A. 182, 140 [1864]. <sup>2)</sup> A. 203, 123 [1880]. <sup>3)</sup> A. 193, 140 [1878].

schmiedt<sup>1)</sup>) fängt dagegen der Körper schon unter 200° an sich braun zu färben und schmilzt bei 255—260° unter stürmischer Zersetzung. Ebenso sagt Barbier<sup>2)</sup>: »Chaussé avec précaution il fond au-dessus de 260° en s'altérant.« Unser Präparat bildete hochgelbe Nadeln. Beim Erwärmen im Capillarrohr verhielt es sich genau wie Barth und Goldschmidt angegeben haben: es fing bei etwa 190° an sich dunkel zu färben, bei weiterem Erhitzen wurde es immer dunkler, und bei 257° schmolz es unter plötzlicher, stürmischer Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Dieses Verhalten blieb nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig unverändert.

0.2314 g Sbst.: 0.5166 g CO<sub>2</sub>, 0.0666 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 60.9, H 3.1.

Gef. » 60.9, » 3.2.

Schließlich wurde noch das Dinitrofluoren durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung in Dinitro-fluorenon, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CO, übergeführt. Dies bildete nach dem Umkristallisieren aus Eisessig lange gelbe Nadeln und schmolz, übereinstimmend mit der Angabe von G. Schultz<sup>3)</sup>, bei 290°; übrigens unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung.

0.1972 g Sbst.: 0.4140 g CO<sub>2</sub>, 0.0402 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.8, H 2.2.

Gef. » 57.3, » 2.3.

Die höchstsiedenden Teerbestandteile wurden nach Ausscheidung des Anthracens von neuem destilliert und so eine Fraktion von über 360—450° erhalten, die gleich nach dem Erkalten krystallisierte. Da man in ihr Pyren und Chrysen vermutete, so wurde sie nach dem Verfahren von C. Graebe<sup>4)</sup> und C. Liebermann<sup>5)</sup> mit Schwefelkohlenstoff behandelt, welcher Pyren löst, Chrysen aber zurückläßt. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff hinterließ beim Abdestillieren des Lösungsmittels eine feste, gelblich braune Masse. Sie wurde bei etwa 50° mit Alkohol ausgezogen und die klare Lösung mit einer kalt gesättigten, alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Dabei fiel ein Pikrat in roten Nadelchen aus, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol bei 222° schmolzen. Graebe erhielt das Pyren-pikrat aus Alkohol in langen, glänzenden, roten Nadeln, und Hintz<sup>6)</sup> gibt den Schmelzpunkt zu 222° an. Die Analyse bestätigte das Vorliegen dieser Verbindung.

0.3616 g Sbst.: 0.8230 g CO<sub>2</sub>, 0.1090 g H<sub>2</sub>O. — 0.2530 g Sbst.: 0.5658 g CO<sub>2</sub>, 0.0774 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.HO. Ber. C 61.25, H 3.0.

Gef. » 62.1, 61.0, » 3.3, 3.4.

<sup>1)</sup> B. 11, 849 [1878].

<sup>2)</sup> A. ch. [5] 7, 479 [1855].

<sup>3)</sup> A. 203, 105 [1880].

<sup>4)</sup> A. 158, 285 [1871].

<sup>5)</sup> ib. 299.

<sup>6)</sup> B. 10, 2143 [1877].

Somit war das Vorhandensein von Pyren erwiesen.

Der Rückstand von der Extraktion des Pyrens mit Schwefelkohlenstoff wurde aus XyloL umkristallisiert, und so ohne weiteres rein weiße Blättchen erhalten, welche sich durch den Schmp. 250° als Chrysen zu erkennen gaben.

0.2156 g Sbst.: 0.7434 g CO<sub>2</sub>, 0.1072 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 94.7, H 5.3.

Gef. » 94.0, » 5.6.

Zur weiteren Identifizierung wurde 1 g Chrysen mit 10 g Eisessig fein zerrieben und mit 0.5 g Salpetersäure d = 1.4 einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Schließlich wurde die Masse rein gelb. Aus Alkohol umkristallisiert, schmolz sie bei 204°. Den Schmelzpunkt des Nitro-chrysens, C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>.NO<sub>2</sub>, gab E. Schmidt<sup>1)</sup> zu 209° an; Abegg<sup>2)</sup> fand ihn bei 205°, Bamberger und Burgdorf<sup>3)</sup> bei 205.5°; letztere vermuten, daß die Schmidtsche Zahl korrigiert ist. — Zur Analyse reichte die uns zur Verfügung stehende Menge nicht aus.

### 211. Eduard Buchner und Jakob Meisenheimer: Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung.

(V. Mitteilung.)

[Aus den Chem. Instituten der Universität Würzburg und der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 29. April 1912.)

Bei der zellfreien Gärung des Zuckers treten in manchen Fällen geringe Mengen von Milchsäure auf, in anderen wurde Milchsäure verbraucht. Von lebender Hefe wird Milchsäure nach unseren ausführlichen Versuchen aber weder gebildet noch vergoren. Letztere Tatsache hat uns dazu geführt, in der IV. Mitteilung<sup>4)</sup> die Auffassung dieses Körpers als Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung fallen zu lassen<sup>5)</sup> und an deren Stelle eine Vorstufe der Milchsäure, d. h. einen Stoff mit ebenfalls dreigliedriger Kohlenstoffkette, in Betracht zu ziehen, dessen Bildung aus dem Traubenzucker-Molekül unschwierig zu verstehen ist und der ferner leicht in jene Verbindung umgelagert

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 9, 281.      <sup>2)</sup> B. 23, 792 [1890].      <sup>3)</sup> ib. 2444.

<sup>4)</sup> B. 43, 1776 [1910]. Vergl. auch Buchner, Bl. [4] 7, XIV [1910], Conférence.

<sup>5)</sup> Die primitiven Versuche von A. Stator allein hätten uns entgegen dessen Annahme (B. 45, 44 [1912]) zu dieser Meinungsänderung nicht veranlassen können. Vergl. auch B. 39, 3201 [1906].