

418. Richard Meyer und August Tanzen: Pyrogene Acetylen-Kondensationen.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 13. Oktober 1913; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. R. Meyer.)

Vor etwa Jahresfrist wurde über die ersten Ergebnisse einer Untersuchung berichtet¹⁾, welche bezweckte, M. Berthelots Acetylen-Kondensationen in größerem Maßstabe und mit den heute zur Verfügung stehenden vollkommeneren Hilfsmitteln fortzuführen. Übereinstimmend mit Berthelot hatten wir als Kondensationsprodukte beträchtliche Mengen von Benzol und Naphthalin erhalten, daneben geringere Mengen Biphenyl und Anthracen. Das nach Berthelot zugleich entstehende Styrol konnten wir damals nicht isolieren, erhielten aber statt seiner das gleichfalls ungesättigte, zur Zeit von Berthelots Untersuchungen noch unbekannte Inden. Außerdem gewannen wir aus dem »Acetylen-Teer« Toluol, Fluoren, Pyren und Chrysen.

Somit waren durch Acetylen-Kondensation 9 Bestandteile des Steinkohlenteers synthetisch erhalten worden, und wir schlossen schon damals, daß die Teer-Kohlenwasserstoffe diesem Vorgang, wenn nicht ausschließlich, so doch jedenfalls zum großen Teile ihre Entstehung verdanken.

Inzwischen haben wir unsere Versuche fortgesetzt. Sehr wesentlich wurden sie dadurch gefördert, daß uns die Jubiläums-Stiftung der deutschen Industrie in großzügiger Weise Mittel zur Verfügung stellte, um den Maßstab unserer Arbeit noch beträchtlich gegen früher zu vergrößern. Dem geehrten Kuratorium der Stiftung sprechen wir für dieses freundliche Entgegenkommen auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aus. Auch Hr. Dr.-Ing. e. h. Friedr. Schott hat uns durch eine sehr dankenswerte Spende unterstützt.

So war es uns möglich, eine vergrößerte, übrigens gegen früher beträchtlich vereinfachte Apparatur herzustellen. Mit ihrer Hilfe wurden bisher etwa 6 kg eines teerartigen Produktes gewonnen, von dem Berthelot kaum Gramme in Händen gehabt hat.

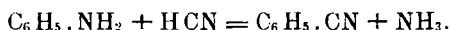
Dieser Teer ist erst zum kleineren Teil verarbeitet worden. Er lieferte uns bisher außer den früher erhaltenen die folgenden Kohlenwasserstoffe: Phenanthren, Acenaphthen, ferner doch noch kleine Mengen Styrol und Hexylen. Während die drei erstgenannten schon lange als Bestandteile des Steinkohlenteers bekannt

¹⁾ R. Meyer, B. 45, 1609 [1912].

sind, war ein Hexylen bisher nur aus den Destillaten der Boghead-Kohle und der bituminösen Schiefer isoliert worden¹⁾.

Wir haben die Versuche ferner auf die Synthese stickstoff- und sauerstoffhaltiger Verbindungen ausgedehnt. Wie in der früheren Abhandlung schon angedeutet werden konnte, ist es uns gelungen, ein Gemisch von Acetylen und Blausäure-Dampf zu Pyridin zu kondensieren. Als wir dann das Acetylen statt mit Wasserstoff mit dem an Methan reichen Leuchtgas verdünnten, erhielten wir bei der Kondensation mit Blausäure ein Basengemenge, welches nach der Analyse seines Chloroplatinates Homologe des Pyridins enthielt, ohne daß es möglich gewesen wäre, eine einzelne dieser Basen im reinen Zustand abzuscheiden und schärfer zu charakterisieren.

Wir haben ferner Ammoniak und Benzol-Dampf gemeinsam durch einen elektrisch geheizten Röhrenofen geleitet und erhielten Anilin, ein Vorgang, der sich übrigens als umkehrbar erwies. Zugleich war durch weitere Kondensation des zuerst gebildeten Anilins Carbazol entstanden, sowie eine gewisse Menge Benzonitril. Die Bildung dieses Körpers beim Überhitzen von Anilin wurde schon vor langer Zeit von A. W. Hofmann beobachtet²⁾. Er erklärte sie durch die Einwirkung der durch Zersetzung des Anilins entstandenen Blausäure auf noch unverändertes Anilin:



Versuche, aus Acetylen oder Benzol und Wasser, sowie aus Anilin und Wasser Phenol zu erhalten, hatten noch keinen Erfolg. Sie werden aber fortgesetzt.

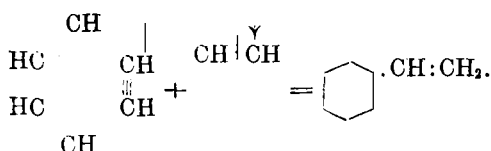
Demnach wurden bisher die folgenden 17 Körper als Produkte pyrogener Acetylen-Kondensation nachgewiesen: Benzol, Toluol, Biphenyl, Styrol, Inden, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Fluoren, Acenaphthen, Chrysen, Hexylen, Pyridin, Anilin, Carbazol, Benzonitril, welche sämtlich, mit Ausnahme des Hexylens, schon früher aus dem Steinkohlenteer abgeschieden waren. Unser Schluß, daß die Acetylen-Kondensation eine wesentliche Quelle der Bildung von Benzolkörpern in der Gasretorte ist, gewinnt nun eine erhöhte Sicherheit.

Die Bildung der neu aufgefundenen Kondensationsprodukte wird durch folgende Symbole erläutert.

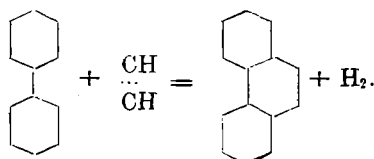
¹⁾ C. G. Williams, A. 108, 384 [1858]; A. Brochet, C. r. 114, 601 [1892].

²⁾ J. 1862, 335.

Styrol entsteht aus 4 Mol. Acetylen durch direkte Polymerisierung:

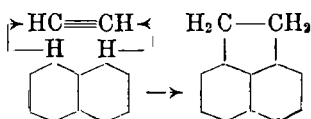


Der Bildung des Phenanthrens geht vermutlich die Kondensation von 2 Benzolmolekeln zu Biphenyl voraus, welches sich dann weiter mit Acetylen kondensiert:



Lagert sich noch ein weiteres Mol. Acetylen an, so entsteht in der früher formulierten Weise Pyren.

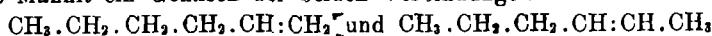
Acenaphthen geht aus der Anlagerung von Acetylen an Naphthalin in Peristellung hervor:



Die Bildung des Hexylens steht in einem gewissen Gegensatz zu der der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Während diese entweder durch einfache Polymerisation oder durch Kondensation unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasserstoff entstehen, erfolgt die Hexylen-Bildung unter Aufnahme von Wasserstoff, welcher in dem der Kondensation unterworfenen Mischgas immer in beträchtlicher Menge vorhanden ist:



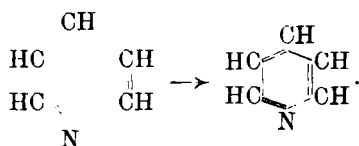
Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex unseres Produktes stimmten mit den von uns noch kontrollierten Konstanten des Hexylens aus Mannit; es liegt also jedenfalls ein normales Hexylen vor. Seine ungesättigte Natur wurde durch Darstellung und Analyse des Bromids bewiesen. Ein Zweifel bleibt nur über die Stellung der Doppelbindung. Nach den vorliegenden Untersuchungen¹⁾ scheint das Hexylen aus Mannit ein Gemisch der beiden Verbindungen



¹⁾ Ida Welt, B. 30, 1494 [1897].

zu sein. Ob unser Hexylen einheitlich oder ein ähnliches Gemisch ist, konnte bei der geringen uns zur Verfügung stehenden Menge nicht entschieden werden.

Treten 3 Mol. Acetyl zusammen, ohne daß etwas dazu oder davon kommt, so entsteht in der bekannten Weise Benzol. Ebenso liefert der Zusammenschluß von 2 Mol. Acetylen und 1 Mol. Blausäure das Pyridin:



Wie in der ersten Abhandlung erwähnt, hat schon vor längerer Zeit W. Ramsay angegeben, beim Durchleiten eines Gemenges von Acetylen und Blausäure durch ein rotglühendes Rohr Pyridinbasen erhalten zu haben¹⁾. N. Ljubawin, welcher diesen Versuch mehrmals unter wechselnden Bedingungen wiederholte, war es aber nicht gelungen, auch nur Spuren solcher Basen nachzuweisen²⁾. Auch Ramsay konnte immer nur wenige ölige Tropfen gewinnen, welche sich aber durch den charakteristischen Geruch als Pyridinbasen zu erkennen gaben. Er stellte auch ein Chloroplatinat dar, in dem er 34.6% Platin fand, und schließt, da er für das Pyridinsalz 35.4% berechnet, daß er ein Gemisch homologer Basen in Händen hatte. Hierbei ist ihm aber ein Rechenfehler unterlaufen, da das Pyridinsalz in Wahrheit 34.3% Platin enthält. Legt man das damals gültige Atomgewicht des Platins 198 — statt des heutigen 195.2 — zugrunde, so berechnet sich auch nur 34.7%. Ramsays Analyse weist also auf reines Pyridin hin.

Wir haben diese Base in ziemlich reichlicher Menge erhalten und bestimmt als solche charakterisiert, wie im speziellen Teile ausgeführt ist.

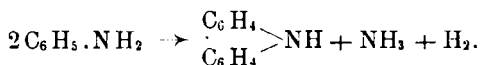
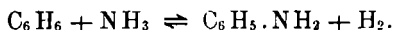
Eine überraschende Beobachtung, welche bei dieser Synthese gemacht wurde, sei gleich hier erwähnt. Während sich für die Bildung der Benzol-Kohlenwasserstoffe ein Temperatur-Optimum von etwa 650° ergeben hatte, erfolgte die Pyridin-Bildung erst bei etwa 800°. Merkwürdigerweise konnte das Gemisch von Acetylen, Wasserstoff und Blausäure-Dampf auf diese Temperatur erhitzt werden, ohne daß Entflammung eintrat, welche unter gleichen Bedingungen ohne Beimischung des Blausäure-Dampfes unfehlbar erfolgt wäre. Vermutlich sind bei

¹⁾ Philos. Mag. [5] 2, 269 [1876]; 4, 24 [1877].

²⁾ B. 18 Ref., 431 [1885].

der plötzlichen Zersetzung des Acetylens katalytische Einflüsse im Spiel, auf welche die Blausäure als »Gift« hemmend einwirkt.

Die Bildung von Anilin und Carbazol ist leicht zu verstehen:



Daß der erstere Vorgang umkehrbar ist, wurde schon erwähnt. Als Wasserstoff mit Anilindampf gesättigt, und das Gemisch durch einen glühenden Röhrenofen geleitet wurde, entstand Benzol und Ammoniak neben einer gewissen Menge durch Kondensation des Anilins gebildeten Carbazol. Die Umkehrbarkeit ist wohl die Ursache, daß sich im Steinkohlenteer nur so geringe Mengen Anilin finden. Wahrscheinlich ist unter den in der Retorte herrschenden Bedingungen das Gleichgewicht stark nach der linken Seite der Gleichung verschoben. Auch durch die Carbazol-Bildung wird ja ein Teil des zuerst entstehenden Anilins wieder beseitigt.

Das Phenol des Steinkohlenteers konnte der Einwirkung von Wasserdampf auf fertiges oder nascierendes Benzol, im Sinne der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5.\text{OH} + \text{H}_2$ seine Entstehung verdanken. Mehr Wahrscheinlichkeit hatte vielleicht die Annahme, daß es durch Umsetzung von Anilin und Wasserdampf gebildet wird: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5.\text{OH} + \text{NH}_3$. In beiden Richtungen angestellte Versuche hatten jedoch keinen Erfolg, so daß für die Frage nach der Bildung der Phenole bei der Steinkohlen-Destillation bisher kein Anhalt gewonnen wurde.

Thiophen erhielt vor kurzem W. Steinkopf¹⁾ durch Überleiten von Acetylen über erhitzten Pyrit. Da dieses Mineral ein regelmäßiger Bestandteil der Steinkohlen ist, so darf wohl angenommen werden, daß es zur Bildung des Thiophens und seiner Homologen bei der Kohlendestillation Veranlassung gibt. Es könnten aber auch Schwefelkohlenstoff oder Schwefelwasserstoff an der Thiophen-Bildung beteiligt sein.

Die Apparatur. Gewinnung und Verarbeitung des Teers.

Zur Entwicklung des Acetylens dient ein größerer Apparat *A* (s. die beiliegende Skizze) von E. Schichtmeyer in Charlottenburg, wie er für Beleuchtungsanlagen hergestellt wird. Bei *E* befindet sich der Einwurf für Calciumcarbid. Um den Apparat in Betrieb zu setzen, läßt man ihn durch Öffnen des Hahnes *f* voll Wasser laufen; Luft entweicht durch den geöffneten Hahn *d* in das Dunstrohr *D*. Ist das Entwicklungsgefäß ganz mit Wasser gefüllt, so wird der Hahn *f* geschlossen und Hahn *c* des Überlaufrohres *ü*

¹⁾ W. Steinkopf und G. Kirchhoff, D. R.-P. 252375, 20. 7. 11.

geöffnet. Das bei *E* eingeworfene Carbid fällt durch die weite Röhre *F* auf den schief liegenden Rost *r*. Um die letzten Reste Luft zu entfernen, läßt man den Hahn *d* nach Einwurf des ersten Carbids noch einige Zeit offen. Damit das hierbei entweichende Acetylen durch das Dunstrohr *D* möglichst schnell ins Freie gelangt, ist in *D* kurz vor dem Eintritt ins Freie ein kleiner elektrisch angetriebener Exhaustor *M* (der jetzt viel gebrauchte Haartrockner »Föhn«) eingebaut.

Sobald in wenigen Augenblicken die Luft durch das Acetylen verdrängt ist, wird *d* geschlossen und dafür die beiden Hähne *a* und *b* geöffnet. Das Acetylen strömt dann durch die 1 Zoll weite Röhre *R*₁ in den mit Wasser beschickten Wäscher *w* und dann durch *R*₂ in den 800 l fassenden Gasbehälter *G*₁. Ist dieser ganz mit Acetylen gefüllt, so taucht das Rohr *e*₁ nicht mehr in das Sperrwasser ein, und dem überschüssigen Acetylen ist Gelegenheit zum Entweichen gegeben. Zugleich öffnet *e*₁, indem es mit seinem oberen Ende *b* gegen *Kl* stößt, eine dort befindliche Klappe, es stellt somit selbsttätig eine Verbindung mit dem Entlüftungrohr *D* her, das überschüssige Acetylen wird durch *M* abgesaugt und ins Freie befördert.

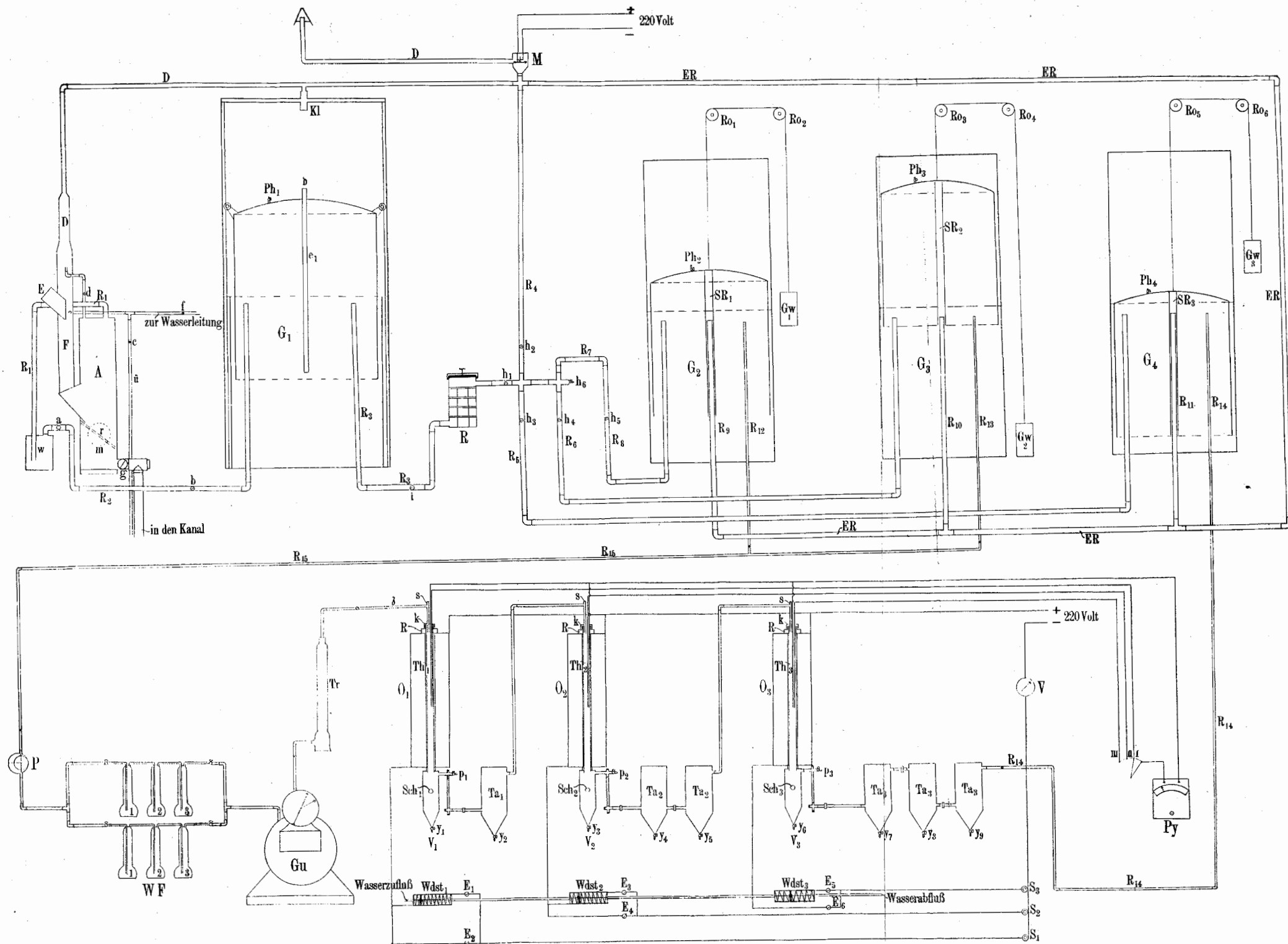
Da bei der Entwicklung des Acetylen der Druck in *A* ziemlich stark wird, und infolgedessen das Wasser im Rohr *F* emporsteigt, so ist das Wasser-Zuleitungsrohr durch ein *T*-Stück zugleich als Überlauf eingerichtet. Es braucht nur Hahn *c* geöffnet zu werden und das Wasser geht durch *ü* in den Abzugskanal.

Sobald der Gasbehälter *G*₁ gefüllt, oder sonst die Gasentwicklung beendet ist, werden die Hähne *a* und *b* geschlossen und *g* geöffnet. Hierdurch wird der gebildete Kalkschlamm durch ein weites Rohr in den Kanal geführt. Es wird nun Hahn *c* geschlossen, *r* und *g* geöffnet. Durch das einströmende Wasser wird der Entwicklungs-Apparat schnell gereinigt, wovon man sich durch Öffnen des Mannlochs *m* überzeugen kann. Nach Schließung von *m* und *c* ist der Apparat für eine neue Entwicklung bereit.

Aus dem Vorratsbehälter *G*₁ tritt das Acetylen durch das Rohr *R*₃ in den mit »Azagin« (Mischung von Chlorkalk und gelbem Natriumchromat) gefüllten Trockenreiniger *R*, und darauf, je nach Bedarf in die Gasbehälter *G*₂ und *G*₃. In diesen wird es mit dem gleichen Volumen Wasserstoff und im Verlaufe des Betriebes mit den, den Apparat verlassenden Restgasen gemischt. Zur Aufnahme der letzteren dient der Gasbehälter *G*₄. — Die Hähne *h*₁, *h*₂, *h*₃, *h*₄, *h*₅ gestatten, die drei Behälter *G*₂, *G*₃, *G*₄ nach Belieben mit einander, oder mit dem Exhaustor *M* in Verbindung zu setzen, so daß nötigenfalls ein solcher Behälter in ganz kurzer Zeit entleert werden kann.

Die drei Behälter *G*₂, *G*₃, *G*₄ wurden aus 1 mm starkem, verbleitem Eisenblech hergestellt, sie haben einen Gasraum von je 500 l. Durch die Gewichte *Gw*₁, *Gw*₂, *Gw*₃, deren Drahtseile über die Rollen *Ro*₁—*Ro*₆ laufen, sind sie ausbalanciert. — Zum Entlüften und zur Entnahme von Gasproben dienen die Hähne *Ph*₁—*Ph*₄.

Sind die Behälter gefüllt, so entweicht das überschüssige Gas nicht wie bei *G*₁, sondern durch die Röhren *R*₉, *R*₁₀ oder *R*₁₁. Um dies zu erreichen, liegen diese Röhren innerhalb der etwas weiteren Röhren *SR*₁, *SR*₂, *SR*₃,



welche gasdicht in die Glocken der Gasbehälter eingelötet sind. An ihrem unteren Ende sind sie von einer großen Anzahl Löcher durchbohrt. Ist nun ein Behälter gefüllt, wie es in der Skizze für G_2 dargestellt ist, so dringt das Gas durch die Löcher, welche sich über den Wasserspiegel erhoben haben, in das Rohr SR_2 , dann in R_{10} , von wo es über ER dem Exhaustor M zugeführt wird.

Die bisher beschriebenen Rohrleitungen sind, mit Ausnahme des Wasserzufluß- und des Schlamm-Abflußrohres, 1 Zoll stark; die im Folgenden erwähnten dagegen sind sämtlich aus $\frac{1}{4}$ -zölligem Gasrohr hergestellt.

Von den Behältern G_2 und G_3 wird das Mischgas durch R_{12} und R_{13} , dann R_{15} , nach einer weiteren Reinigung den elektrischen Öfen zugeführt.

Da der Druck in den Gasbehältern, auch wenn die Gegengewichte fortgenommen sind, nicht genügt, um das Gas durch drei Waschflaschen hindurchzutreiben, so wurde in die Rohrleitung eine kleine, elektrisch betriebene Kapselpumpe P eingebaut. Ihr Gang wird durch Änderung der Umdrehungszahl mittels eines Lampen-Widerstandes geregelt. Durch zwei T -Stücke sind zweimal drei Waschflaschen WF eingeschaltet; die eine Batterie wird benutzt, während die andre frisch beschickt wird. In den Flaschen 1 und 2 wird das Gas durch salzsaure Kupferchlorür-Lösung von etwa noch anhaftendem Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff befreit; die Flaschen 3 enthalten verdünnte Natronlauge, um aus 1 und 2 mitgerissene Salzsäure zurückzuhalten. Das Gas passiert darauf die Gasuhr Gu und wird schließlich in dem Chlorcalcium-Turm Tr getrocknet. Bei einiger Erfahrung kann man an dem Gang der Gasuhr leicht beurteilen, ob stärkere oder geringere Gaszufuhr erforderlich ist.

Nachdem das Mischgas so gereinigt und getrocknet ist, geht es nach einander durch drei senkrecht stehende, elektrisch geheizte Öfen O_1 , O_2 , O_3 . Es sind dies Öfen mit Bewicklung aus unedlem Metalldraht nach L. Ubbelohde¹⁾. Diese ist, um die Oxydation des Drahtes zu verhindern, in fein gepulverte Lindenholzkohle eingebettet, welche von Zeit zu Zeit durch eine Verschraubung nachgefüllt werden muß. In den Öfen sind Röhren aus »Marquardtscher Masse« angebracht, an deren oberem und unterem Ende je ein mit Gewinde versehener Ring R mittels eines, aus Talkum und Wasserglas bestehenden Kittes befestigt ist. Auf jeden der oberen Ringe ist eine Kappe K aufgeschraubt. In diese Kappe ist ein unten geschlossenes Quarzrohr eingekittet, welches zur Aufnahme eines Le Chatelierschen Thermoelementes dient; ferner geht durch sie das Gaszuführungsrohr z , welches ein T -Stück besitzt, dessen obere Öffnung durch ein rundes, starkes Glas s verschlossen ist. Durch dieses Glas können die Vorgänge im Innern des Ofens beobachtet werden. — Auf die unteren Ringe sind die aus Zinkblech hergestellten Vorlagen V_1 , V_2 , V_3 aufgeschraubt, welche mit den Schau-

¹⁾ Z. El. Ch. 17, 1002 [1911]; 18, 143 [1912]. Zu beziehen durch Franz Hugershoff in Leipzig.

gläsern Sch_1 , Sch_2 , Sch_4 versehen sind, denen ebensolche, durch Glühlampen beleuchtete Gläser gegenüberstehen. Dadurch ist man in der Lage, die Bildung von Teernebeln im Innern der Vorlagen, sowie bei zu hoher Temperatur der Öfen die Abscheidung von Ruß zu beobachten. Der größte Teil des Teers verdichtet sich in den Vorlagen V und kann aus diesen durch die Hähne y_1 , y_3 , y_6 abgelassen werden. Die hier noch nicht verdichteten Nebel werden in 6 weiteren Vorlagen Ta_1 , Ta_2 , Ta_3 verdichtet.

Da sich die Rohrleitungen hinter den Vorlagen leicht verstopfen, besonders wenn im Ofen Rußbildung stattgefunden hat, so sind an den Winkeln der Verbindungsröhren durch Verschraubungen verschlossene Kreuzstücke angebracht, derart, daß die Röhren mittels kleiner Bürsten leicht gereinigt werden können. Die freien horizontalen Enden dieser Kreuzstücke sind durch Hähne verschlossen, durch deren Öffnung man sich von Zeit zu Zeit von der Nebelbildung oder etwaiger Rußabscheidung überzeugt.

Geheizt werden die Öfen durch einen Strom von 220 Volt. Jeder Ofen hat eine besondere Sicherung S_1 , S_2 , S_3 . Durch die Schalter E_1 — E_6 können die Öfen zum Anheizen direkt an die Leitung angeschlossen werden. Zur Messung der Temperatur ist in jedem der drei Öfen ein Le Chateliersches Thermoelement eingesetzt, deren jedes durch Umschalter I , II , III mit dem Galvanometer Py in Verbindung gesetzt werden kann. An diesem wird die in dem betreffenden Ofen herrschende Temperatur ohne weiteres abgelesen. Zur Regelung der Stromstärke dienen kleine Gleitwiderstände mit Wasserkühlung von Ruhstrat in Göttingen, Wdst. 1—3.

Die den dritten Ofen verlassenden Restgase, die im wesentlichen aus Wasserstoff, Methan und etwas Acetylen bestehen, werden durch das Rohr R_{14} dem Gasbehälter G_4 zugeführt, und wie erwähnt später statt reinen Wasserstoffs zur Verdünnung des Acetylens verwendet.

Die Ubbelohde-Öfen haben sich bis zu Temperaturen von 1000°, soweit wir bisher urteilen können, auch bei längerer Benutzung sehr gut bewährt. Abweichend von den Platinöfen lassen sie sich bei geringem Stromverbrauch sehr schnell anheizen: man kann sie gleich von vornherein unmittelbar, ohne Abdrösselung, an die 220 Volt-Leitung anschließen. Erst wenn die gewünschte Temperatur erreicht ist, hält man diese durch Drosselung konstant.

Der folgende Heizversuch, der mit einem der Öfen angestellt wurde, gibt Aufschluß über das Ansteigen der Temperatur und den Stromverbrauch während des Anheizens:

Zeit	Stromstärke Ampère	Temp.	Zeit	Stromstärke Ampère	Temp.
0'	10.5	20°	25'	8.5	870°
5'	9.5	200°	30'	8.5	930°
10'	9.0	530°	35'	8.5	970°
15'	8.6	720°	40'	8.5	1000°
20'	8.5	800°			

Die Diagramme auf S. 3191 machen das noch deutlicher.

Im ersten Ofen wurde die Temperatur während des Betriebes auf etwa 600° gehalten; im zweiten auf 650°, im dritten konnte sie ohne Gefahr der Entflammung auf 800° gesteigert werden.

Die Ausbeuten an Teer schwankten sehr. Nach einer längeren Betriebsperiode waren aus 26000 l Mischgas, entsprechend 13000 l Acetylen, 4500 g Teer erhalten worden. Da 1 l Acetylen bei 15° etwa 1.1 g wiegt, so gaben $13000 \times 1.1 = 14300$ g Acetylen 4500 g Teer, entsprechend einer Ausbeute von 31.5 %.

Bei zwei weiteren Ausbeutestimmungen wurde gefunden:

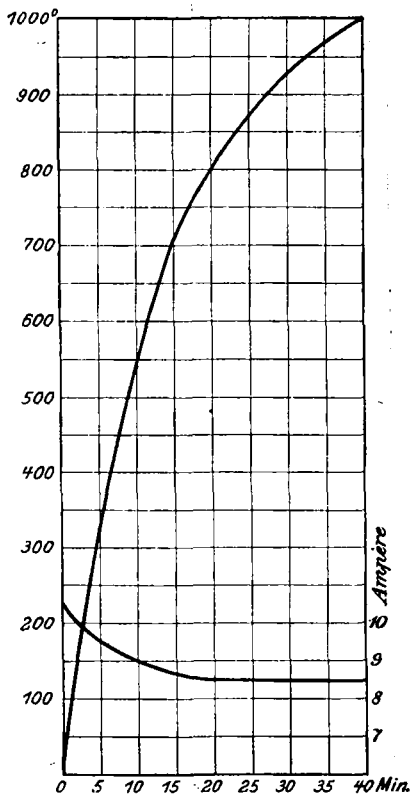
I. 900 l Mischgas = 450 l oder 495 g Acetylen gaben 132 g Teer, entsprechend 26.7 %;

II. 500 l Mischgas = 250 l oder 272 g Acetylen gaben 156 g Teer, entsprechend 56.7 %.

In einem früheren Versuche mit der ursprünglichen Apparatur war eine Ausbeute von 63.1 % erzielt worden¹⁾.

Die drei Öfen sind an den Ausbeuten in verschiedenem Grade beteiligt. So gab in einem Falle der erste Ofen 450 g, der zweite 600 g, der dritte 400 g Teer. Daß der zweite Ofen mehr Teer lieferte als der erste, hatte wohl seine Ursache in der höheren Temperatur (s. o.). Auch die Beschaffenheit des Teers aus den drei Öfen war verschieden. Der aus dem ersten Ofen hatte durchschnittlich eine Dichte 1.020; der aus dem zweiten Ofen 1.050 und aus dem dritten Ofen 1.072.

Bei der fraktionierten Destillation lieferten die drei Teere die folgenden Ergebnisse:



¹⁾ B. 45, 1623 [1912].

Destillat	Teer aus Ofen I %	Teer aus Ofen II %	Teer aus Ofen III %
50—150°	30.4	26.7	23.5
150—250°	25.4	26.8	27.9
250—350°	15.6	16.7	20.8
350—520° }	28.6	29.8	27.8
Verluste und Pech }			
	100.0	100.0	100.0

In folgender Tabelle sind einige gasanalytische Daten gegeben, die zeigen, welche Veränderungen das Gas beim Durchgang durch die Ofen erleidet:

	Gasgemisch vor den Ofen	Nach dem ersten Ofen	Nach dem zweiten Ofen	Nach dem dritten Ofen
Schwere Kohlenwasserstoffe .	50.6	29.0	12.8	8.8
CO	5.4	5.6	6.2	8.0
O ₂	0.2	0.3	0.3	0.5
CH ₄	15.7	24.0	35.8	36.8
H ₂	22.3	34.4	38.0	38.5
N ₂	5.6	6.7	6.9	7.4
	100.0	100.0	100.0	100.0

Die Bestimmung des Wasserstoffs geschah durch Absorption mittels Pikrinsäure und Palladiumsol nach O. Brunck¹⁾.

Als eine unangenehme Erfahrung ist zu erwähnen, daß die dauernde Arbeit an dem Kondensationsapparate bei dem einen von uns (T.) Erkrankungserscheinungen hervorrief: heftige Kopfschmerzen, Benommenheit und sogar zeitweilige Bewußtlosigkeit. Ob dies auf Einatmung von Acetylen oder von Dämpfen der Kondensationsprodukte zurückzuführen ist, steht dahin. Bettruhe und Einatmung von Sauerstoff erwiesen sich als wirksame Gegenmittel. Übrigens zeigte sich, daß die schädliche Einwirkung durchaus individueller Natur ist, da sie bei einem andren Mitarbeiter ausblieb. Immerhin ist bei solchem Massenbetrieb Vorsicht geboten.

Die bei der ersten rohen Fraktionierung des Teers erhaltenen Destillate wurden durch wiederholte Destillationen, die niederen Fraktionen schließlich unter innerer Erhitzung durch die elektrisch geheizte Drahtspirale²⁾ weiter zerlegt. Aus den so gewonnenen Anteilen

¹⁾ Ch. Z. 1910, 148.

²⁾ Vergl. die frühere Abhandlung S. 1625.

wurden bisher, außer den früher beschriebenen, die folgenden Kohlenwasserstoffe abgeschieden.

Styrol. Die Fraktion 130—155° wurde nochmals mit elektrischer Widerstandsheizung destilliert und das zwischen 140—150° übergehende besonders aufgefangen. Da seine Menge gering war, so wurde auf völlige Reindarstellung des Kohlenwasserstoffs verzichtet, und dieser durch Schütteln mit Bromwasser und Zusatz von Brom, solange noch Entfärbung eintrat, in das Bromid übergeführt. Aus verdünntem Alkohol wurde es in Nadeln erhalten. Schmp. 75°.

0.3012 g Sbst.: 0.4274 g AgBr.

$C_8H_8Br_2$. Ber. Br 60.6. Gef. Br 60.4.

Der Körper ist identisch mit dem von A. W. Hofmann und Blyth¹⁾ dargestellten.

Acenaphthen. Die zwischen 265—275° übergehende Fraktion bildete eine gelbliche, krystallinische Masse, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein war. Nadeln. Schmp. 95°.

0.1680 g Sbst.: 0.5762 g CO_2 , 0.1002 g H_2O .

$C_{12}H_{10}$. Ber. C 93.5, H 6.5.

Gef. » 93.5, » 6.7.

Das Vorliegen von Acenaphthen wurde noch durch Darstellung des Pikrats bestätigt. Es wurde aus Alkohol in hoch rotgelben Nadelchen erhalten. Schmp. 162°.

Phenanthren. Die Fraktion 300—350° wurde nach dem Auskrystallisieren mit Ligroin übergossen und in einem Standzylinder unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen gelassen. Dabei geht Phenanthren in Lösung, während Anthracen zurückbleibt. Die Lösung wurde filtriert und zur Trockne verdampft, der Rückstand mehrmals aus heißem Alkohol, unter Ausspritzen mit Wasser umkrystallisiert bis zum konstanten Schmp. 100°. Der Kohlenwasserstoff wurde so in farblosen Blättchen erhalten.

0.2090 g Sbst.: 0.7240 g CO_2 , 0.1050 g H_2O .

$C_{14}H_{10}$. Ber. C 94.4, H 5.6.

Gef. » 94.5, » 5.6.

Zur weiteren Identifizierung wurde eine Probe des Kohlenwasserstoffs in das Pikrat übergeführt, eine andre in das Chinon.

Die alkoholische Phenanthren-Lösung schied auf Zusatz gesättigter Pikrinsäure-Lösung bald goldgelbe Nadeln ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren bei 145° schmolzen.

Zur Darstellung des Chinons wurde das Phenanthren in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert. Das Oxydationsprodukt krystallisierte aus Eisessig in rotgelben Nadeln vom Schmp. 206°. Schließlich wurde das Phenanthren-

¹⁾ A. 53, 306 [1845]; vergl. die frühere Abhandlung S. 1628.

chinon noch durch die überaus charakteristische Eurhodin-Reaktion¹⁾ identifiziert: Die Eisessig-Lösung des Chinons wurde mit einer Lösung von 1.2.4-Triamino-benzol²⁾ versetzt, worauf sie sich tief rot färbte. Mit verdünnter Natronlauge fiel darauf ein rotbrauner Niederschlag, der beim Schütteln mit Äther sich in diesem mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz löste.

Anthracen. Der bei der Lösung des Phenanthrens in Ligroin bleibende Rückstand wurde mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert. Anfangs zeigte die Lösung starke blaue Fluoreszenz, die aber allmählich schwächer wurde. Schließlich wurde das Produkt in der Sonne gebleicht. Der Schmelzpunkt der rein weißen, zart bläulich fluoreszierenden Blättchen war 213°.

0.2622 g Subst.: 0.9062 g CO₂, 0.1322 g H₂O.

C₁₄H₁₀. Ber. C 94.4, H 5.6.

Gef. » 94.3, » 5.6.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wurde Anthrachinon erhalten, das durch den Schmp. 283° und die Oxanthranol-Reaktion identifiziert wurde.

Hexylen. Aus dem Vorlauf der Teer-Fraktionierung wurde ein Kohlenwasserstoff isoliert, der bei etwa 70° siedete und die Dichte 0.6999 bei 15° zeigte. Er wurde nach Dennstedts Verfahren zum Verbrennen leicht flüchtiger Substanzen analysiert und dadurch die Zusammensetzung C_nH_{2n} festgestellt; die Dampfdichte nach V. Meyer ergab die Molekularformel C₆H₁₂.

0.2852 g Subst.: 0.8954 g CO₂, 0.3680 g H₂O.

0.0914 g Subst. verdrängten 26.4 ccm Luft von 18° und 760.5 mm Hg.

C₆H₁₂. Ber. C 85.6, H 14.4, M 84.

Gef. » 85.6, » 14.4, » 84.3.

Durch Schütteln mit Bromwasser und Zusatz von Brom solange noch Entfärbung eintrat, wurde ein öliges Produkt erhalten, welches durch Wasserdampf übergetrieben und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Es siedete bei etwa 160°.

0.3046 g Subst.: 0.4674 g AgBr.

C₆H₁₂Br₂. Ber. Br 65.5. Gef. Br 65.3.

Es lag also unzweifelhaft ein Hexylen vor. Zur näheren Charakterisierung wurde noch der Brechungsindex des Kohlenwasserstoffs bestimmt.

Im Pulfrichschen Refraktometer wurde bei 19.5° n_D zu 1.39585 ermittelt. Ein von Kahlbaum bezogenes Hexylen, offenbar aus Mannit ge-

¹⁾ O. N. Witt, B. 19, 445 [1886].

²⁾ Erhalten durch reduzierende Spaltung von Chrysoidin mit Zinkstaub in Eisessig-Lösung.

wonnen, ergab bei 19.5°: $n_D = 1.39439$. W. Brühl¹⁾ fand für ein Präparat des gleichen Ursprungs bei 23.3°: $n_D = 1.39446$ ($d_{23.3} = 0.6792$).

Pyridin. In zwei Gasbehältern von je 45 l Inhalt wurden Acetylen und Wasserstoff im Volum-Verhältnis 1:1 gemischt, das Gemenge nach der Reinigung mit Natronlauge, Kupferchlorid und verdünnter Schwefelsäure durch Chlorcalcium getrocknet und durch flüssige, wasserfreie Blausäure²⁾ geleitet. Diese befand sich in einer Waschflasche, welche in ein Gefäß mit Wasser eingesetzt war, dessen Temperatur mittels zweier elektrischer Glühlampen konstant auf 18° gehalten wurde (der Siedepunkt der Blausäure liegt bei 26.5°). Das Gasgemisch durchströmte dann 2 elektrische Öfen, darauf die Vorlagen; die noch stark blausäurehaltigen Restgase wurden aber ihrer Giftigkeit halber nicht aufgefangen, sondern ins Freie geleitet.

Beim ersten Versuch wurde die Temperatur des ersten Ofens auf 650° gehalten, die des zweiten auf 900°. Aber obwohl beträchtliche Mengen von Gas verarbeitet wurden, konnte in dem noch viel Blausäure enthaltenden Teer kein Pyridin nachgewiesen werden. Darauf wurden die Öfen mit Nickeldrahtnetz gefüllt, von dem eine katalytische Wirkung erwartet wurde, doch auch jetzt erfolgte keine Pyridinbildung, wohl aber starke Rußabscheidung. Dagegen erwiesen sich Tonscherben als wirksam, sie saugen aber viel Teer ein und wurden deshalb wieder entfernt. Durch Steigerung der Temperatur im ersten Ofen auf 800°, im zweiten auf 950° wurde schließlich auch ein pyridin-haltiger Teer gewonnen.

In einem Versuche wurden 1800 l Mischgas verwendet, entsprechend 900 l Acetylen. Die Zusammensetzung des Gases in den verschiedenen Stadien zeigt die folgende Tabelle, deren Spalten bedeuten:

	I Mischgas aus dem Gasbehälter, II » nach dem Sättigen mit Blausäure, III » nach dem ersten Ofen, IV » nach dem zweiten Ofen.			
	I	II	III	IV
Schwere Kohlenwasserstoffe . .	49.6	48.2	20.8	18.2
Wasserstoff	45.2	44.6	68.8	70.4
Methan	1.6	1.4	4.4	5.2
Blausäure ³⁾	—	2.4	1.2	0.8
Stickstoff	2.8	2.6	2.8	3.0
Sauerstoff	0.8	0.8	1.2	1.4
Basen	—	—	0.8	1.0

Vergleicht man diese Zahlen mit den bei der einfachen Acetylen-Kondensation erhaltenen (S. 3192), so fällt auf der beträchtlich

¹⁾ J. pr. [2] 49, 240 [1894].

²⁾ Dargestellt durch Zersetzung von Ferrocyankalium mit Schwefelsäure nach Erdmann, Anorgan. Chemie, 5. Aufl., S. 470.

³⁾ Bestimmt durch Absorption mit Kali.

größere Gehalt an Wasserstoff, das Fehlen des Kohlenoxyds, der geringe Methan- und Stickstoffgehalt. Dies rührt daher, daß bei den Versuchen mit Blausäure die Restgase nicht mit verwendet, sondern zur Verdünnung nur frischer Wasserstoff benutzt wurde.

Die 1800 l Mischgas lieferten 250 g Teer, welcher stark nach Blausäure roch. Zu ihrer Entfernung wurde er mit starker Natronlauge geschüttelt, wodurch eine schmierige, nach Pyridin riechende Emulsion entstand.

Um dieser das Pyridin zu entziehen, wurde sie mehrere Male mit Benzol geschüttelt, welches, wie ein besonderer Versuch lehrte, Pyridin aus seiner wäßrigen Lösung aufnimmt. Die benzolischen Auszüge wurden filtriert und im Scheidetrichter mit wäßriger Salzsäure ausgeschüttelt. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis die Benzollösung beim Versetzen mit Natronlauge keinen Pyridin-Geruch mehr erkennen ließ.

Die salzsauren Auszüge wurden filtriert und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Da der sehr hygroskopische Rückstand noch braun gefärbt war, wurde er mit Natronlauge übersättigt und die Basen im Dampfstrom abdestilliert. Wegen ihrer Leichtflüchtigkeit wurde der Kühler mit einem Vorstoß verbunden, der in Salzsäure tauchte. Die jetzt rein weiße salzsaure Lösung wurde abermals auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, darauf mit absolutem Alkohol behandelt. Hierbei sollte das Pyridin-Chlorhydrat in Lösung gehen, etwa vorhandener Salmiak aber zurückbleiben. So wurden 4 g eines trocknen pulvrigen Rückstandes erhalten, der sich in der Tat als Chlorammonium erwies. Zur Bestätigung wurde er in das Chloroplatinat übergeführt, welches die bekannten Eigenschaften und die Zusammensetzung des Platinsalmiaks besaß.

1.1028 g Sbst.: 0.4842 g Pt.

$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 43.9. Gef. Pt 43.9.

Die alkoholische Lösung wurde zur Trockne verdampft, sie hinterließ eine farblose, krystallinische, sehr hygroskopische Masse. Diese wurde in wenig Wasser aufgenommen und mit Platinchlorid versetzt. Es schieden sich hoch rotgelbe, breite Nadeln aus, deren Gewicht nach dem Trocknen 5 g betrug. Sie schmolzen in der Capillare bei 262—264° unter Zersetzung.

0.1660 g Sbst.: 0.1288 g CO_2 , 0.0314 g H_2O , 0.0570 g Pt. — 1.0142 g Sbst.: 0.3480 g Pt. — 1.0000 g Sbst.: 0.3430 g Pt.

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. C 21.14, H 2.11, Pt 34.33.

Gef. » 21.16, » 2.10, » 34.34, 34.31, 34.30.

Zum Vergleich wurde das Chlorhydrat und das Platinsalz aus reinem Pyridin von Kahlbaum dargestellt. Ersteres zeigte dieselbe Hygroskopizität wie das unsrige; letzteres krystallisierte ebenfalls in rotgelben, breiten Nadeln, welche in der Capillare bei 262—264° unter

Zersetzung schmolzen. (W. Königs ¹⁾) gibt an, daß das Salz bei 236° schmilzt und sich wenige Grade höher zersetzt; nach A. Ladenburg ²⁾ schmilzt es bei 240—242° ohne merkliche Zersetzung.)

Durch Kondensation von Acetylen und Blausäure unter Verdünnung mit Wasserstoff hatten wir also Pyridin erhalten, aber keine Homologen desselben. Auch bei den früheren Versuchen waren, neben viel Benzol, nur verhältnismäßig kleine Mengen Toluol gewonnen worden. Dieses verdankte seine Entstehung offenbar dem durch Zersetzung des Acetylens gebildeten Methan, welches mit den Restgasen immer wieder in den Betrieb zurückgeführt wurde. Bei einmaligem Durchgang der Gase durch die Öfen wird, wie die obigen Gasanalysen zeigen, nur wenig Methan gebildet. Es war zu erwarten, daß bei Anwesenheit größerer Methanmengen sich homologe Pyridinbasen nachweisen lassen würden. Deshalb wurde bei den folgenden Versuchen Leuchtgas als Verdünnungsmittel benutzt, welches vorher durch verdünnte Schwefelsäure gewaschen worden war, um etwa vorhandene Spuren von Ammoniak und organischen Basen zu entfernen.

Folgendes war die Zusammensetzung des verwendeten Leuchtgases (I) und des der Kondensation unterworfenen Mischgases (II):

	I	II
Schwere Kohlenwasserstoffe	3.8	52.2
Wasserstoff	52.4	26.0
Methan	26.0	13.2
Kohlenoxyd	8.0	4.0
Kohlendioxyd	1.6	0.8
Stickstoff	7.2	3.2
Sauerstoff	1.0	0.6

Es wurden etwa 2000 l Mischgas verarbeitet und daraus ca. 300 g Teer gewonnen, der ebenso wie bei den früheren Versuchen viel Blausäure enthielt. Die Verarbeitung geschah wie oben. Neben Salmiak wurden wieder organische Basen isoliert, welche 4.5 g Platinsalz lieferten. Dieses glich äußerlich dem früher erhaltenen, zeigte aber weniger ausgebildete Krystallisation. Der Schmelzpunkt war nicht scharf, er lag zwischen 175—210°. Auch die Analyse führte zu dem Ergebnis, daß kein einheitliches Produkt vorlag:

0.3490 g Sbst.: 0.1120 g Pt. — 0.3150 g Sbst.: 0.1010 g Pt.

(C₅H₅N, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 34.3.

(C₆H₇N, HCl)₂PtCl₄. » » 32.7.

(C₇H₉N, HCl)₂PtCl₄. » » 31.25.

Gef. » 32.1, 32.06.

¹⁾ B. 14, 1857 Anm. [1881].

²⁾ A. 247, 5 [1888].

Der gefundene Wert liegt zwischen Picolin- und Lutidinsalz. Offenbar haben sich also Homologe des Pyridins gebildet. Zu ihrer Trennung reichte aber die erhaltene Menge nicht hin.

Anilin und Carbazol. Ammoniakgas, welches aus einer Bombe entnommen war, wurde behufs Beobachtung des Gasstromes durch wäßrige konzentrierte Ammoniaklösung geleitet und in einem Kalkturm getrocknet; darauf ging es durch auf 75° erwärmtes Benzol. Das so mit Benzoldampf gesättigte Ammoniak passierte dann einen auf 550° erhitzten elektrischen Röhrenofen. In der an diesen angeschlossenen Vorlage sammelte sich eine braune Flüssigkeit, welche der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Bis 80° gingen beträchtliche Mengen Benzol über, dann stieg das Thermometer schnell auf 160°. Die zwischen 160—190° übergehende Fraktion wurde besonders aufgefangen. Auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure krystallisierte daraus ein weißes Salz. Die aus einer Probe mit Natronlauge abgeschiedene Base gab mit Chlorkalk die Anilinreaktion. — Aus dem Chlorhydrat wurde das Chloroplatinat dargestellt und dieses analysiert.

0.3210 g Sbst.: 0.1050 g Pt.

(C₆H₅.NH₂.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 32.72. Gef. Pt 32.71.

Durch Steigerung der Temperatur wurde versucht, die sehr geringe Ausbeute an Anilin zu erhöhen, es zeigte sich aber, daß dann überhaupt kein Anilin gebildet wird. Dies hat seine Ursache darin, daß, wie erwähnt, der Vorgang der Anilinbildung umkehrbar ist, und daß ferner Anilin durch Überhitzung zu Carbazol kondensiert wird¹⁾.

Um den ersteren Vorgang festzustellen, wurde Anilin auf etwa 180° erhitzt und Wasserstoff in langsamem Strom hindurchgeleitet. Das mit Anilindampf beladene Gas wurde durch einen elektrischen Röhrenofen geleitet. Bei etwa 600° traten geringe Mengen von Ammoniak und andren Basen auf. Bei 850° erreichte diese Zersetzung, ohne daß größere Mengen von Kohle abgeschieden wurden, ihren Höhepunkt. Bei 900° zeigte sich reichlich Kohle, welche bald das ganze Rohr verstopfte.

Bei 850° wurden so 200 g Anilin verarbeitet. Die öligen Kondensationsprodukte wurden in zwei gläsernen Vorlagen aufgefangen; die Gase gingen durch mit Salzsäure beschickte Waschflaschen und darauf ins Freie.

Es wurden 130 g Öl erhalten, die der fraktionierten Destillation unterworfen wurden. Bei 80° ging Benzol und Ammoniak über. Letzteres wurde durch verdünnte Salzsäure aufgenommen. Mit dem

¹⁾ C. Graebe, B. 5, 376 [1872]. A. 167, 125 [1873]. Die Carbazolbildung aus Anilin hat wahrscheinlich schon vorher A. W. Hofmann beobachtet (J. 1862, 335).

schon hinter dem Ofen aufgefangenen wurden etwa 40 g Chlorammonium erhalten. — Als alles Benzol, 27 g, abdestilliert war, stieg das Thermometer rasch auf 180°, bei welcher Temperatur etwa 50 g Anilin abdestillierten. Das Thermometer blieb dann bei 192° einige Zeit stehen, und es gingen 5 g Benzonitril über, welches durch Überführung in Benzoesäure identifiziert wurde. Schließlich destillierten bei 330° noch 10 g Carbazol, das, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 238° zeigte. — Im Destillierkolben verblieben 22 g einer pechartigen Masse.

419. D. Vorländer und Otto Nolte: Zwei isomere Formen des wasserfreien Natriumacetats.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1913.)

Das wasserfreie Natriumacetat wird als Kondensationsmittel gewöhnlich im »frisch geschmolzenen« Zustande empfohlen und angewendet. Auch im Handel befindet sich »geschmolzenes Natriumacetat«. Die Entwässerung des käuflichen Natriumacetat-Trihydrats durch Schmelzen mag zwar den Vorteil bieten, daß möglichst rasch und sicher alles Wasser vertrieben wird — das Trihydrat schmilzt bekanntlich unterhalb 100° zunächst in Krystallwasser, erstarrt dann während der Entwässerung und schmilzt zuletzt als wasserfreies Salz bei 320° —, aber notwendig ist das Schmelzen des wasserfreien Salzes keinesfalls. Das Trihydrat verliert sein Wasser allmählich schon im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure, sehr rasch bei 90–150°, und man könnte auch dieses wasserfreie Salz, welches nicht »geschmolzen« ist, als Kondensationsmittel verwenden. Bei dem Schmelzen erfolgt stets eine geringe Zersetzung und Braunfärbung des wasserfreien Salzes. Ob das entwässerte Salz in mehreren krystallinisch-festen Formen existiert, deren Verschiedenheit bei der Verwendung als Kondensationsmittel vor oder nach dem Schmelzen bemerkbar werden könnte, war bisher nicht untersucht worden.

Außer dem Trihydrat und dem durch völliges Entwässern bei niederer oder höherer Temperatur erhaltenen wasserfreien Natriumacetat kennt man noch ein drittes Salz, welches beim Schmelzen oder Krystallisieren des Trihydrats entsteht und von einigen Forschern als wasserärmeres Hydrat (Jeannel 1866, Zettnow 1871, Pickering 1882, Lescoeur 1888, Duleski 1909, Gernez 1909), von andren als wasserfreies Salz (Reischauer 1860, Baumbauer 1868,