

Als bemerkenswerte Tatsache sei noch erwähnt, daß es mit der Dehydrase der Milch nicht gelungen ist, molekularen Wasserstoff zu aktivieren, d. h. es ist nicht möglich, Methylenblau in Wasserstoff-Atmosphäre zu entfärben. Ein vergleichender Versuch, einmal in Stickstoff, das andre Mal in Wasserstoff, auf den Zeitraum von 6 Stunden ausgedehnt, führte für den Wasserstoffversuch zu einer kaum merkbar rascheren Entfärbung geringer Farbstoffmengen.

Auf die wichtigen Zusammenhänge, in denen eine Reihe grundlegender biologischer Arbeiten, wie die von Schmiedeberg, von P. Ehrlich »Über das Sauerstoff-Bedürfnis des Organismus«<sup>1)</sup>, die schon angeführten von Palladin über die Atmung der Pflanzen, die von Unna<sup>2)</sup> über Oxydationen und Reduktionen in der Zelle, endlich die zahlreichen über das Problem der alkoholischen Gärung und noch manche andre, zu den hier behandelten Fragen stehen, möchte ich erst in einer späteren Abhandlung eingehen.

Der Königl. Bayerischen Akademie der Wissenschaften spreche ich meinen ergebenen Dank dafür aus, daß sie mir aus den Zinsen der A. v. Baeyer-Jubiläumsstiftung einen ansehnlichen Betrag für die vorliegende Untersuchung zur Verfügung gestellt hat.

#### **430. Amé Pictet und Maurice Bouvier: Über die Destillation der Steinkohle unter vermindertem Druck.**

(Eingegangen am 9. Oktober 1913.)

Durch Extrahieren einer Steinkohle von Montrambert (Loire) mit siedendem Benzol erhielt vor zwei Jahren der eine von uns in Gemeinschaft mit L. Ramseyer<sup>3)</sup> ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen der hydroaromatischen Reihe, unter denen ein Hexahydrofluoren,  $C_{12}H_{16}$ , in reinem Zustande isoliert und charakterisiert werden konnte. Beim Destillieren durch ein rotglühendes Rohr wurde dieser Körper dehydriert und in Fluoren übergeführt. Unter der Voraussetzung, daß die übrigen, in der Steinkohle nachgewiesenen, hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe sich bei hoher Temperatur ebenso verhalten würden, wurde die Vermutung ausgesprochen, daß sich in diesem Prozeß eine Erklärung für die Bildung der aromatischen Bestandteile des Steinkohlenteers findet; sie sollten, zum Teil wenigstens,

<sup>1)</sup> Berlin 1885. Verlag A. Hirschfeld. Vergl. auch A. Herter, H. 42, 493 [1904].

<sup>2)</sup> Waldeyer-Festschrift 1912.

<sup>3)</sup> B. 44, 2486 [1911].

durch Wasserstoff-Abspaltung aus primär gebildeten oder in der Kohle bereits vorhandenen höher hydrierten Verbindungen entstehen.

Zur Stütze dieser Anschauung wäre es nötig gewesen, weitere Extraktionsversuche mit andren Kohlesorten und andren Solvenzien vorzunehmen. Wegen der großen Umständlichkeit einer solchen in kleinem Maßstabe auszuführenden Arbeit wurde sie jedqch auf eine spätere Gelegenheit verschoben und nach einer andren Methode, die auch zum Ziel führen konnte, nämlich der Destillation der Kohle unter vermindertem Druck, gegriffen. Am Ende der zitierten Abhandlung berichteten Pictet und Ramseyer über einen Vorversuch in dieser Richtung; es gelang ihnen, durch Vakuumdestillation der Steinkohle von Montrambert, ebenfalls ein Gemisch hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe zu erhalten, unter denen sich dasselbe Hexahydro-fluoren vorfand. Dadurch war bewiesen, daß diese zweite Methode auch dazu geeignet war, gewisse Bestandteile der Kohle in unverändertem Zustande zu isolieren. Überdies war sie der Extraktion mit Benzol praktisch insofern überlegen, als sie rascher zum Ziel führte, bessere Ausbeuten ergab und über den Mechanismus der Teerbildung interessante Angaben liefern konnte.

Aus diesen Gründen erschien es uns angezeigt, als wir die Fortsetzung der Untersuchung von Pictet und Ramseyer in Angriff nahmen, vor allem die Methode der Vakuumdestillation in einem etwas größeren Maßstabe anzuwenden. Vorliegende Mitteilung bezweckt, die ersten Resultate, die wir dabei gewonnen haben, kurz zu beschreiben.

Der Apparat, dessen wir uns bedienten, war ein sehr einfacher. Er bestand aus einer kleinen, zylindrischen, vertikalen Retorte aus Gußeisen und von ca. 10 l Inhalt, welche durch einen aufgeschliffenen, dicken, gußeisernen Deckel mittels eines Ringes aus Asbestpappe und drei starken Schraubzwingen luftdicht verschlossen werden konnte. Dieser Deckel trug drei Öffnungen für Thermometer, Manometer und Ableitungsrohr.

Die Retorte war in einer Entfernung von 3 cm von einem Mantel aus dünnem Eisenblech umgeben, das eine Art Luftbad bildete und von unten sowie seitwärts von einer Reihe Bunsenbrenner erwärmt wurde. Das ganze war noch zur besseren Konzentration der Wärme von einem zweiten Mantel aus Äternitplatten umgeben. Auf diese Weise konnte im Innern der Retorte eine gleichmäßige Temperatur von 450—500° erhalten werden.

Das Ableitungsrohr war der Reihe nach mit einem Wasserkühler, mehreren mit Eis und Kochsalz gekühlten Vorlagen, einem zweiten Manometer und drei stark wirkenden Wasserstrahlpumpen verbunden. Nach Beschickung der Retorte wurden alle Fugen mit konzentrierter Wasserglaslösung verkittet. In 8 Minuten konnte ein Vakuum von 15—17 mm Druck im ganzen Apparat erzeugt werden.

Zur Anwendung kam dieselbe Steinkohle von Montrambert, die zuvor in nußgroße Stücke zerschlagen worden war. Es erwies sich als zweckmäßig, die Retorte mit nur 2–5 kg auf einmal zu beschicken. Jede Operation dauerte, beim allmählichen Steigern der Temperatur bis auf 450°, ca. 5 Stdn. Am Ende der Destillation erhöhte sich der innere Druck bis auf etwa 40 mm. Die Temperatur der entweichenden Dämpfe überstieg nicht 230°. Im ganzen wurden 30 kg Kohle verarbeitet.

Die von uns erhaltenen Produkte bestanden aus:

1. Gasen. Bei der beschriebenen Versuchsanordnung konnten diese naturgemäß weder aufgefangen noch gemessen werden. Sie entweichen mit dem Wasser der Pumpen. Es konnte nur beobachtet werden, daß sie diesem Wasser einen eigentümlichen Geruch mitteilen, welcher von dem des Leuchtgases sehr verschieden ist und vielmehr an Butadien und Isopren erinnert<sup>1)</sup>.

2. Wasser (ca. 1.5% des Gewichtes der Kohle). Dieses zeigt eine saure Reaktion und enthält kein Ammoniak, auch nicht in Form von Salzen.

3. Teer (ca. 4%).

4. Koks. Derselbe ist lockerer und leichter verbrennbar als der gewöhnliche Koks und ähnelt mehr dem Petroleumkoks. Er ist übrigens nicht vollständig erschöpft und gibt noch beim Glühen an der Luft brennbare Gase ab.

Von diesen Produkten wurde bisher nur der Teer, von welchem wir ca. 1 kg gesammelt hatten, näher untersucht. Dieser Vakuumteer, wie wir ihn nennen möchten, hat ganz andre Beschaffenheit und Eigenschaften, als der gewöhnliche Steinkohlenteer. Er ist hellbraun mit schwach grüner Fluoreszenz, halb durchsichtig, leichter als Wasser und von ausgesprochenem Petroleum-Geruch. Mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, gibt er ihr nichts ab (Abwesenheit von Phenolen); verdünnte Säuren entziehen ihm dagegen beträchtliche Mengen von basischen Bestandteilen, unter denen sekundäre Basen vorzuherrschen scheinen. Nach der Behandlung mit Alkali und Säuren wurde der Teer zweimal unter 15 mm Druck, dann 7-mal unter gewöhnlichem Druck, schließlich von 5° zu 5° fraktioniert. Dabei wurde Folgendes beobachtet:

1. Der Vakuumteer stellt ein sehr komplexes Gemisch dar. Es war uns nicht möglich, durch bloße fraktionierte Destillation, auch unter Anwendung der stark wirkenden Vigreuxschen Kolben, einigermaßen einheitliche und konstant siedende Körper zu isolieren. Unter

<sup>1)</sup> Wie wir aus einer kurzen Angabe von Staudinger im vorletzten Hefte der B. 46, 2470 [1913] ersehen, hat er beim Destillieren von 100 g Saarkohle im Vakuum geringe Mengen von Butadien erhalten.

Atmosphärendruck fängt das Gemisch bei 120° zu siedeln an. Die ersten Fraktionen sind farblose, schwach hellblau fluoreszierende, sehr bewegliche und petroleumartig riechende Flüssigkeiten. Bei ca. 200° wird das Destillat gelblich, nimmt einen Geruch nach Terpenen und Menthol an und zeigt Neigung, sich an der Luft dunkler zu färben. Von 250° an wird das Produkt immer dickflüssiger und leichter oxydierbar. Bei 300° hört die Destillation auf, unter Zurücklassung eines schwarzen Pechs.

2. Wie bei den Versuchen von Pictet und Ramseyer erfolgt bei wiederholtem Destillieren, wenigstens der höher siedenden Anteile, eine allmähliche Polymerisation der Substanz durch die Wärme, indem bei jeder Operation die höheren Fraktionen auf Kosten der niedrigeren wachsen und der undestillierbare Rückstand an Menge zunimmt.

3. Alle Fraktionen, und zwar bis 300°, obgleich sie in den Grenzen von 5° gesammelt sind, bleiben in der Kälte flüssig und keine von ihnen scheidet Krystalle ab. Daraus folgt unzweifelhaft die Abwesenheit irgend welcher beträchtlicher Mengen von Naphthalin, Anthracen oder andern festen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

4. Mehrere dieser Fraktionen wurden von uns mittels Kaliumpermanganat in alkalischer oder schwefelsaurer Lösung oxydiert. Als Produkte erhielten wir durchwegs nur Säuren der Fettreihe (Essig-, Propion-, Butter- und Oxalsäure wurden nachgewiesen), niemals aber eine aromatische Säure.

Nach diesen ersten Ergebnissen ist man berechtigt anzunehmen, daß der Vakuumteer keine oder fast keine aromatischen Verbindungen enthält. Seine physikalischen und chemischen Eigenschaften deuten vielmehr auf ein Gemisch hydroaromatischer, naphthenartiger Kohlenwasserstoffe hin. Dadurch gewinnt die Ansicht von Pictet und Ramseyer, er könne ein intermediäres Produkt bei der Bildung des gewöhnlichen Steinkohlenteers sein, an Wahrscheinlichkeit.

Um zuerst diese Ansicht experimentell zu prüfen, und ehe wir zur genaueren Untersuchung des Vakuumteers vorschritten, wurde folgender Versuch gemacht:

#### Pyrogene Zersetzung des Vakuumteers.

100 g roher, mit Alkali und Säuren noch nicht behandelter Vakuumteer wurden durch ein eisernes, zur hellen Rotglut erhitztes Rohr bei gewöhnlichem Druck destilliert. Zur besseren Nachahmung der Verhältnisse, die in den Gasretorten herrschen, war das Rohr zuvor mit Koksstücken gefüllt worden<sup>1)</sup>. Wir erhielten folgende Produkte:

<sup>1)</sup> Staudinger (loc. cit.) hat bei seinen vor kurzem mitgeteilten Versuchen über die pyrogene Zersetzung des Isoprens ebenfalls und zum gleichen Zwecke eine mit Koks beschickte Glas- oder Quarzröhre angewendet.

1. Eine bedeutende Menge (15—20 l) Gase. Diese brennen mit schwach leuchtender Flamme, besitzen den Geruch des Leuchtgases und enthalten hauptsächlich Wasserstoff und gesättigte Kohlenwasserstoffe der Methanreihe neben einer kleinen Menge Äthylen; Acetylen ist nicht vorhanden.

2. Wasser mit alkalischer Reaktion, viel Ammoniak enthaltend.

3. Einen dunklen Teer vom Geruch des gewöhnlichen Steinkohlenteers. Dieser wurde zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Erstere entzog ihm eine bedeutende Menge von durch Kohlensäure wieder fällbaren Phenolen, letztere Spuren von pyridin-artig riechenden Basen. Das zurückbleibende Öl wurde getrocknet und fraktioniert; die niedrigen Fraktionen riechen nach Benzol-Kohlenwasserstoffen, die höheren werden beim Erkalten teilweise fest. In der ersten Fraktion (unter 100°) konnten wir mit Leichtigkeit, durch Nitrieren und Überführen in Anilin, die Anwesenheit von Benzol feststellen. In der Fraktion 200—220° erwiesen sich die abgeschiedenen Krystalle (durch Schmelzpunkt und Mischprobe) als Naphthalin, und in der Fraktion über 300° (durch Überführung in Anthrachinon) als Anthracen.

Da alle diese Körper im ursprünglichen Vakuumteer nicht nachweisbar sind, so wird durch den vorliegenden Versuch die von Pictet und Ramseyer aufgestellte Hypothese bestätigt: Der Wasserstoff und das Methan des Leuchtgases, das Ammoniak der Gaswässer, die Phenole und die aromatischen Kohlenwasserstoffe des Teers sind, ihrer Hauptmenge nach, keine unmittelbaren Produkte der trocknen Destillation der Steinkohle. Sie entstehen erst bei hoher Temperatur durch pyrogene Zersetzung komplizierterer, flüchtiger Verbindungen, die in einer ersten Reaktionsstufe und bei niedrigerer Temperatur aus der Kohle erzeugt werden. Diese primär gebildeten Verbindungen vermag man zu fassen, indem man die Kohle unter vermindertem Druck und bei einer 450° nicht übersteigenden Temperatur destilliert; ihr Gemisch bildet unseren sogenannten Vakuumteer.

Da das Gewicht dieses Vakuumteers 4% der angewandten Kohle ausmacht, so bezieht sich unsere Erklärung offenbar auf die Bildungsweise der Hauptmenge der Destillationsprodukte der Steinkohle. Daß daneben, aber nur in untergeordneter Menge, gewisse Bestandteile des gewöhnlichen Teers einen andren Ursprung, z. B. die pyrogene Kondensation direkt aus der Kohle entstammender einfacher Gase (Acetylen, Äthylen, Butadien) im Sinne der Ansichten von Berthelot, Rich. Meyer, Staudinger haben können, bleibt selbstverständlich nicht ausgeschlossen.

Jedenfalls bietet nach dem Vorhergesagten das gründliche Studium des Vakuumteers für die Theorie der Bildung des gewöhnlichen Teers ein großes Interesse. Dieses Studium haben wir bereits begonnen. Wegen der großen Komplexität des zu untersuchenden Materials wird es aber voraussichtlich nur langsam vorschreiten können. Wir möchten es uns daher für einige Zeit reserviert wissen. Bei der weiteren Fortsetzung unserer Untersuchung werden wir uns indessen der wertvollen Hilfe der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel zu erfreuen haben, welche auf unsere Bitte die Vakuumdestillation verschiedener Kohlesorten im großen vorgenommen hat, wodurch unsere Arbeit in dankenswerter Weise gefördert werden wird.

Im Folgenden seien unterdessen die Resultate, die wir bisher mit dem selbsterzeugten Produkte gewonnen haben, mitgeteilt.

#### Über einige Bestandteile des Vakuumteers.

Nachdem wir zu der Überzeugung gekommen waren, daß es nicht möglich ist, aus dem zuvor mit Alkali und Säuren behandelten Vakuumteer durch bloße fraktionierte Destillation zu definierten Verbindungen zu gelangen, suchten wir dieses Ziel auf chemischem Wege zu erreichen. Die Analyse einiger der erhaltenen Fraktionen lehrte zuerst, daß diese nicht ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen bestehen, sondern auch nennenswerte Mengen von sauerstoff-haltigen Verbindungen enthalten. Um diese zu isolieren, wurde jede Fraktion für sich unter Rückfluß mit Natrium gekocht. Es entweicht dabei Wasserstoff, und es bildet sich in der Flüssigkeit ein allmählich zunehmender, fester, weißer oder hellgelber Bodensatz. Nach beendeter Reaktion wurden die so gebildeten Natriumverbindungen durch Dekantieren abgetrennt, mit trockenem Äther oder Petroleumäther sorgfältig gewaschen, durch Zusatz von wenig absolutem Alkohol vom überschüssigen metallischen Natrium befreit und mit kaltem Wasser versetzt. Sie werden dabei hydrolytisch zerlegt, und es entstehen über den alkalischen Lösungen schwimmende Öle.

Die so abgesonderten Körper lassen sich durch Destillation unter gewöhnlichem Druck reinigen. Sie sieden in denselben Temperaturgrenzen wie die ursprünglichen Fraktionen, aus denen sie entstanden sind, und bleiben sämtlich beim Erkalten flüssig. Ihre Mengen waren aber bis jetzt nicht groß genug, um ihre vollständige Untersuchung zu erlauben. Wir beobachteten nur, daß sie die Eigenschaften von Alkoholen zeigen. Sie besitzen angenehmen, meist an Menthol erinnernden Geruch, lösen sich in Wasser schwer, in Alkalien nicht, und entwickeln mit Acetyl- und Benzoylchlorid Salzsäure unter Bil-

nung von flüchtigen, wohlriechenden Estern, die mit Natrium nicht mehr reagieren.

Es lag die Vermutung nahe, daß diese im Vakuumteer enthaltenen Alkohole der hydroaromatischen Reihe angehören und als Muttersubstanzen der Phenole des gewöhnlichen Teers anzusehen sind, welche sie bei hoher Temperatur durch Dehydrierung liefern sollten. Diese Voraussetzung haben wir dadurch prüfen wollen, daß wir einige Fraktionen unserer Alkohole durch zur Rotglut erhitzte Verbrennungsröhren destillierten. Die Resultate entsprachen aber unserer Erwartung nicht; in den erhaltenen Destillaten waren keine Phenole nachzuweisen, sondern nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Bei den von uns innegehaltenen Versuchsbedingungen war also die pyrogene Zersetzung der Alkohole unter Wasser- und nicht Wasserstoff-Abspaltung verlaufen. Es ist immerhin möglich, daß in den Gasretorten die Reaktionsverhältnisse andre sind und zu andren Ergebnissen führen. Wir werden uns bemühen, diesen Widerspruch zu erklären, sobald wir im Besitze von genügendem Material sind.

Das Gemisch von Kohlenwasserstoffen, welches nach der Behandlung der einzelnen Fraktionen des Vakuumteers mit Natrium zurückbleibt, entfärbt augenblicklich in der Kälte Kaliumpermanganat in schwach schwefelsaurer Lösung, sowie in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom. Es enthält demnach ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Daneben konnten aber auch gesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden sein, und es schien uns vor allem angezeigt, letztere zu isolieren.

Es wurde jede Fraktion mit einem Gemisch von 2 Vol. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 und 1 Vol. rauchender, 7% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure bei ca.  $+5^{\circ}$  (bei höherer Temperatur tritt Schwefeldioxyd auf) längere Zeit geschüttelt und das Produkt auf Eis gegossen. Dabei scheiden sich überschwimmende Schichten aus, die aus den unangegriffenen, gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen. Diese Operation wurde solange wiederholt, bis die erhaltenen Flüssigkeiten sich gegen Permanganat als vollständig bewiesen. Dann wurden die einzelnen Fraktionen, um etwaige durch die Schwefelsäure hervorgerufene Oxydationsprodukte zu binden, wieder mit Natrium gekocht und mehrmals rektifiziert. Die Ausbeuten an reinen gesättigten Kohlenwasserstoffen schwankten je nach der behandelten Fraktion zwischen 22 und 40% der ursprünglichen Flüssigkeitsmengen.

Da es uns interessierte, in unserem Produkte die Muttersubstanz des Naphthalins des Steinkohlenteers aufzufinden, suchten wir zuerst darin nach der Anwesenheit des Dekahydro-naphthalins. In der Literatur ist sein Siedepunkt verschieden angegeben und schwankt

zwischen 173—180° (Wreden) und 189—191° (Ipatiew). In diesem Temperaturbereiche lagen in unserem scharf fraktionierten Material zwei Hauptfraktionen vor, nämlich 172—174° und 189—191°. Diese wurden deshalb zuerst näher untersucht. Ihre Analysen führten für beide Fraktionen zu derselben Zusammensetzung, der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n}$  entsprechend. Damit wird die Anwesenheit des Dekahydro-naphthalins  $C_{10}H_{18}$  im Vakuumteer ausgeschlossen, dagegen aber bewiesen, daß beide Kohlenwasserstoffe, da sie gesättigt sind, nur der Klasse der Cyclo-paraffine angehören können. Durch Bestimmung ihres Molekulargewichtes wurden darauf die empirischen Formeln  $C_{10}H_{20}$  und  $C_{11}H_{22}$  festgestellt. Die beiden Körper sind farblose, nicht fluoreszierende, schwach nach Petroleum riechende Flüssigkeiten; sie sind in Wasser so gut wie unlöslich, mit den üblichen organischen Lösungsmitteln dagegen in jedem Verhältnis mischbar.

Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$  (Sdp. 172—174°).

0.1964 g Sbst.: 0.6163 g  $CO_2$ , 0.2533 g  $H_2O$ . — 0.1603 g Sbst.: 0.5009 g  $CO_2$ , 0.2088 g  $H_2O$ .

$C_nH_{2n}$ . Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. » 85.58, 85.30, » 14.43, 14.58.

Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch in Benzol:

0.2782 g Sbst.: 8.34 g Benzol. 1.16° Erniedrigung.

$C_{10}H_{20}$ . Mol.-Gew. Ber. 140. Gef. 143.

Dichte  $\frac{20}{40} = 0.7765$ .  $n_D^{20} = 1.4196$ .

Molekularrefraktion:  $C_{10}H_{20}$ . Ber. 46.03. Gef. 46.58.

Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{22}$  (Sdp. 189—191°).

0.1922 g Sbst.: 0.6046 g  $CO_2$ , 0.2547 g  $H_2O$ .

$C_nH_{2n}$ . Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. » 85.77, » 14.72.

Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch in Benzol:

0.1828 g Sbst.: 7.8 g Benzol, 0.78° Erniedrigung.

$C_{11}H_{22}$ . Mol.-Gew. Ber. 154. Gef. 151.

Dichte  $\frac{20}{40} = 0.7838$ .  $n_D^{20} = 1.4234$ .

Molekularrefraktion:  $C_{11}H_{22}$ . Ber. 50.63. Gef. 50.07.

## Über die Beziehungen zwischen den Kohlenwasserstoffen des Vakuumteers und denen des Petroleums.

Es schien uns interessant zu untersuchen, ob die von uns aus dem Vakuumteer isolierten Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{20}$  und  $C_{11}H_{22}$ , welche Zusammensetzung und Eigenschaften von Naphthenen aufweisen, sich auch im kaukasischen Petroleum auffinden ließen.



Zu diesem Zwecke wurden von der Firma Nobel in Baku direkt bezogene Naphtha-Öle der fraktionierten Destillation unterzogen und die zwischen 160° und 200° übergehenden Anteile derselben Behandlung mit metallischem Natrium und rauchender Schwefelsäure wie der Vakuumteer unterworfen. Sie verhielten sich dabei sehr analog, doch waren die durch Natrium abtrennbaren Bestandteile nur in sehr geringer Menge vorhanden und die Quantität der in Schwefelsäure löslichen ungesättigten Kohlenwasserstoffe viel kleiner (12%). Nach dieser Behandlung wurden die zurückbleibenden gesättigten Kohlenwasserstoffe von 5 zu 5° mehrmals fraktioniert und mit den entsprechenden Fraktionen des Vakuumteers in Bezug auf ihre Dichten verglichen. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Siedepunkt unter 733 mm	Vakuumteer		Petroleum von Baku	
	Hauptbestandteil	$D_{40}^{20}$	Hauptbestandteil (nach Markownikoff)	$D_{40}^{20}$
160—165°	—	0.7699	—	0.7791
165—170°	—	0.7734	$C_{10}H_{20}$	0.7871
170—175°	$C_{10}H_{20}$	0.7750	—	0.7876
175—180°	—	0.7760	—	0.7899
180—185°	—	0.7792	$C_{11}H_{22}$	0.7938
185—190°	$C_{11}H_{22}$	0.7850	—	0.7940

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß eine volle Übereinstimmung in den Eigenschaften der gesättigten Kohlenwasserstoffe des Vakuumteers und des kaukasischen Petroleums nicht vorhanden ist. Bei gleichem Siedepunkte sind die Dichten beim Petroleum höher, bei gleicher Zusammensetzung sind die Siedepunkte niedriger. Möglicherweise handelt es sich hier um isomere Reihen.

Die Übereinstimmung wird aber eine vollständige, wenn man den Vakuumteer nicht mehr mit der kaukasischen Naphtha, sondern mit Erdölen andrer Herkunft vergleicht. Bekanntlich verdankt man Mabery<sup>1)</sup> umfangreiche Untersuchungen über die Erdöle von Nord-Amerika; diese Untersuchungen haben unter andrem gelehrt, daß die Petroleumsorten von Ohio, Canada und Kalifornien sich von denen von Pennsylvanien dadurch unterscheiden, daß sie neben den Kohlenwasserstoffen der Reihe  $C_nH_{2n+2}$  auch solche der Reihen  $C_nH_{2n}$  und  $C_nH_{2n-6}$  enthalten. Sie nähern sich in dieser Hinsicht dem kaukasischen Petroleum. Mit peinlichster Sorgfalt hat Mabery die meisten Glieder dieser drei Reihen isoliert und

<sup>1)</sup> Am. Soc. 19, 374, 419, 796 [1897]; 25, 253 [1901]; 33, 251 [1905]

ihre empirischen Formeln und Haupteigenschaften festgestellt. Was insbesondere die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  betrifft, hat es sich dabei ergeben, daß diejenigen des kalifornischen Petroleums im allgemeinen den Naphthenen der kaukasischen Naphtha entsprechen; namentlich sind die Glieder  $C_{10}H_{20}$  und  $C_{11}H_{22}$  mit dem Dekanaphthen und dem Hendekanaphthen von Markownikoff identisch.

Im canadischen Petroleum dagegen sind andre (offenbar isomere) Kohlenwasserstoffe derselben Reihe  $C_nH_{2n}$  enthalten. Sie sind wie die Naphthene gesättigt, besitzen aber bei gleichem Siedepunkte ein niedrigeres spezifisches Gewicht. Unter den Hauptfraktionen, die Mabery aus diesem Petroleum absonderte, finden sich zwei vor, deren Siedepunkte  $173-174^\circ$  und  $189-191^\circ$  mit denjenigen unserer Kohlenwasserstoffe aus dem Vakuumteer zusammenfallen. Vergleicht man nun die von Mabery angegebenen Eigenschaften dieser beiden Fraktionen mit denen unserer Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{20}$  und  $C_{11}H_{22}$ , aus dem Vakuumteer, so sieht man, daß sie sich ebenfalls fast genau decken.

	Fraktion	Formel	Mol.-Gew.	Dichte	$n_D$
Petroleum von Canada . .	173—174°	$C_nH_{2n}$	144	0.7770 bei 20°	1.4149
Vakuumteer . .	172—174°	$C_nH_{2n}$	143	0.7765 bei 23°	1.4196
Petroleum von Canada . .	189—191°	$C_nH_{2n}$	154	0.7832 bei 20°	1.4231
Vakuumteer . .	189—191°	$C_nH_{2n}$	151	0.7838 bei 22°	1.4234

Die Übereinstimmung ist eine so gute, daß man daran nicht zweifeln kann, daß es sich hier nicht mehr um isomere, sondern um identische Körper handelt und daß im canadischen Petroleum und im Vakuumteer der Steinkohle von Montrambert dieselben Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{20}$  und  $C_{11}H_{22}$  vorhanden sind. Mit andren Worten werden durch Vakuumdestillation gewisser Steinkohlen Körper gewonnen, die sich anderswo als Bestandteile gewisser Erdöle vorfinden. Somit ist zum ersten Mal ein chemischer Zusammenhang zwischen den beiden Naturprodukten auf experimentellem Wege dargestellt.

Wir sind der Ansicht, daß die zwei hier angeführten Beispiele nicht genügen, um die Grundlage irgendwelcher Hypothese über die möglichen genetischen Beziehungen, die zwischen Steinkohle und Petroleum existieren können, zu bilden. Bevor eine solche, in geologischer wie chemischer Hinsicht so wichtige Frage diskutiert werden kann, muß ein größeres Beobachtungsmaterial gesammelt und vor

allem weitere vergleichende Untersuchungen anderer Steinkohlen und anderer Petroleumarten ausgeführt werden. Wir enthalten uns deshalb jeder übereilten Schlußfolgerung über diesen Gegenstand und beschränken uns bis auf weiteres auf die bloße Darlegung unserer tatsächlichen Beobachtungen.

#### Zur Konstitution des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{20}$ .

Von Mabery liegen keine Versuche zur Konstitutionsbestimmung der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  des canadischen Petroleums vor. Wir haben versucht, durch Dehydrierung und Überführung in bekannte aromatische Verbindungen die Struktur des Kohlenwasserstoffes  $C_{10}H_{20}$  des Vakuumteers zu bestimmen. Wie oben bereits erwähnt, bewirken Oxydationsmittel die Aufspaltung des Ringes und liefern nur aliphatische Säuren. Brom, im flüssigen oder gelösten Zustand, wirkt schon in der Kälte heftig ein unter massenhafter Entwicklung von Bromwasserstoff; das Produkt ist aber stark bromhaltig und scheint ein sehr komplexes Gemisch zu sein. Jod greift den Kohlenwasserstoff erst bei gelindem Erwärmen an; es entweicht lange Zeit hindurch Jodwasserstoff, und nach beendigter Reaktion bekommt man feste Körper, die zwar kein Jod mehr enthalten, aber Kondensationsprodukte der ursprünglichen Substanz zu sein scheinen. Schwefel löst sich ebenfalls im kochenden Kohlenwasserstoff unter Bildung von Schwefelwasserstoff auf, die Reaktion ist aber träge und führt nur zu schwefelhaltigen, schmierigen Substanzen. Keines dieser Mittel erwies sich also als geeignet, uns zum Ziel zu führen. Bessere Resultate wurden dagegen bei den zwei folgenden Versuchen erhalten:

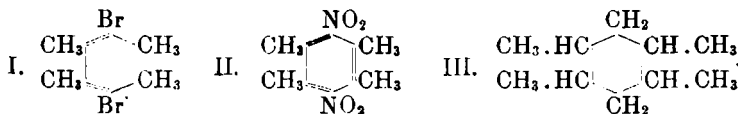
1. Läßt man auf den Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$  Brom in Dampfform und in der Kälte einwirken, indem man beide Substanzen neben einander in einem verschlossenen Exsiccator stehen läßt, so füllt sich letzterer allmählich mit Bromwasserstoff, und nach genügender Zeit findet man an Stelle des flüssigen Kohlenwasserstoffes schöne, lange, farblose Nadeln. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmelzen diese konstant bei  $202^\circ$ . Dies ist nach Friedel und Crafts<sup>1)</sup> der Schmelzpunkt des Dibrom-durols von Formel I.

2. Werden die Dämpfe des Kohlenwasserstoffes  $C_{10}H_{20}$  über zu dunkler Rotglut erhitztes Eisenoxyd geleitet, so erhält man ein flüssiges, nach Benzol-Homologen riechendes Destillat. Es wurde direkt mittels Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 nitriert und ein hellgelber Körper erhalten, welcher, aus einem Gemisch von Toluol und Petroleumäther umkrystallisiert, bei  $202^\circ$  (unkorr.) schmolz. Nach Nef<sup>2)</sup> liegt der Schmelzpunkt des Dinitro-durols von Formel II bei  $205^\circ$ .

<sup>1)</sup> A. ch. [6] 1, 515.

<sup>2)</sup> A. 237, 4 [1887].

Obwohl wir diese zwei Versuche nicht als zur vollen Identifizierung hinreichend hinstellen möchten, glauben wir dennoch, da sie ein übereinstimmendes Resultat ergeben haben, daraus den Schluß ziehen zu dürfen, daß der Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$  des Vakuumteers mit großer Wahrscheinlichkeit als Hexahydro-durol (1.2.4.5-Tetramethyl-cyclohexan) (Formel III) anzusprechen ist. Dieses wäre alsdann die Muttersubstanz des Durols des Steinkohlenteers:



Ähnliche Dehydrierungsversuche mit dem zweiten Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{22}$  haben bis jetzt zu keinem günstigen Resultat geführt. Seine Eigenschaften sind aber denjenigen des Kohlenwasserstoffes  $C_{10}H_{20}$  derart ähnlich, daß man nicht umhin kann, ihn als sein wahres Homologes zu betrachten, und da äthylierte Homologe des Benzols im Steinkohlenteer so gut wie abwesend sind, so wären wir geneigt, im Kohlenwasserstoffe  $C_{11}H_{22}$  des Vakuumteers das Hexahydrür des Pentamethyl-benzols zu sehen.

Genf, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

#### 481. Alfred Stock, Kurt Friederici und Otto Priess: Borwasserstoffe. III.<sup>1)</sup>

##### Feste Borwasserstoffe; zur Kenntnis des $B_2H_6$ .

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]  
(Eingegangen am 13. Oktober 1913.)

Erhitzt man den gasförmigen Borwasserstoff  $B_4H_{10}$  auf  $100^\circ$ , so zersetzt er sich unter Bildung gasförmiger, flüssiger und fester Substanzen. Wir zeigten in der vorigen Mitteilung, daß das Gas aus Wasserstoff und dem Borwasserstoff  $B_2H_6$  besteht. Heute berichten wir über die nicht flüchtigen Produkte der Reaktion und über einige neue, die Verbindungen  $B_4H_{10}$  und  $B_2H_6$  betreffende Beobachtungen. Mit letzteren sei begonnen.

Durch ultravioletttes Licht wird  $B_4H_{10}$  ähnlich zersetzt wie durch Erwärmen auf  $100^\circ$ , nur langsamer. 66.1 ccm  $B_4H_{10}$ <sup>2)</sup> ver-

<sup>1)</sup> I. Stock und Massenez, B. **45**, 3539 [1912]; II. Stock und Friederici, B. **46**, 1959 [1913].

<sup>2)</sup> Alle Gasvolumina sind wieder auf  $0^\circ$  und 760 mm reduziert.