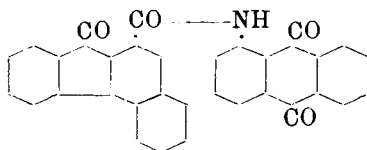


6. Darstellung eines Säureamids aus 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäurechlorid und 1-Amino-anthrachinon,



Es erschien interessant, zu untersuchen, welchen Einfluß das an sich intensiv rot gefärbte 1-Amino-anthrachinon in dem Säureamid der Allochrysoketon-carbonsäure ausüben würde. Wir haben daher 1 Mol. Säurechlorid mit 1 Mol. 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol gekocht und erhielten dabei das Amid als gut krystallisierendes, gelb gefärbtes Pulver. Die Lösung in alkalischem Natriumhydrosulfit ist violettrot und erzeugt auf Baumwolle gelbe Töne. Hier hat also offenbar infolge der Schwere des Substituenten am Stickstoff die Fähigkeit zur Bildung einer zweiten, stärker gefärbten Form ebenfalls wie beim Diphenylderivat des Säureamids aufgehört.

**153. Franz Fischer und Wilhelm Glund: Die Ergiebigkeit der Kohlenextraktion mit Benzol.**

[Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung,  
Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 15. Mai 1916.)

Zur Beschaffung von Ausgangsmaterial für die wissenschaftliche Erforschung der Kohle hat man bisher die Kohle entweder destilliert oder mit Lösungsmitteln extrahiert. Die Destillationsmethode lieferte bisher die größere Ausbeute, und daher sind die auf diesem Wege erhaltenen Produkte auch bei weitem besser untersucht, als die Extrakte, die man mit Lösungsmitteln aus der Kohle gewinnt. Wohl gibt das Pyridin auch eine reiche Ausbeute an Extrakt, aber gegen seine Verwendung als Extraktionsmittel zur Beschaffung von Ausgangsmaterial für die wissenschaftliche Erforschung der Kohle erheben sich so mannigfache Bedenken, daß man dem Benzol, obgleich es nur kleinere Mengen aus der Kohle herauslöst, dennoch den Vorzug gegeben hat<sup>1)</sup>. Wir haben uns nun bemüht, die Ausbeute bei der Benzol-Extraktion zu verbessern, und es ist uns gelungen, insbesondere bei der Steinkohle Ausbeuten zu erzielen, die ebenso groß sind, wie man sie durch irgend eine der Destillationsmethoden erhält. Damit erhält die Kohlenextraktion eine ganz andere Bedeutung, als sie bisher gehabt hat, und wenn auch die erhaltenen Produkte andere

<sup>1)</sup> Vergl. Pictet und Ramseyer, B. 44, 2486 [1911].

sind, als man sie bei der Destillation gewinnt, so können sie trotzdem doch ebenso wertvoll, vielleicht noch wertvoller sein, als die Bestandteile des Teers.

Um uns zu orientieren, haben wir unsere Versuche auf Repräsentanten der drei wichtigsten Kohlentypen: Steinkohle, Braunkohle und bituminöse Kohle (deutsche Cannelkohle) ausgedehnt; wir haben dabei Temperatur und Druck über die bisher im Laboratorium üblichen Grenzen hinaus bis in das Gebiet der kritischen Konstanten des Lösungsmittels gesteigert (etwa  $288^{\circ}$  und ca. 50 Atm.<sup>1)</sup>). Da die auf diese Weise erhaltenen Ausbeuten an Extrakt die bisherigen so erheblich übertreffen, daß sich hierdurch, abgesehen vom wissenschaftlichen Interesse, unter den gegenwärtigen Verhältnissen vielleicht auch in technischer Richtung Anregung ergibt, so möchten wir diese Resultate schon jetzt in der vorliegenden Form der Öffentlichkeit übergeben.

Die Ergebnisse lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Aus Steinkohle, die bei  $80^{\circ}$  nur 0.1—0.15 % Lösliches an Benzol abgab, erhielten wir über  $6\frac{1}{2}$  % Extrakt.

Aus Braunkohle, die bei der Extraktion im Soxhlet 11 % Extrakt gab, erhielten wir 25 % Extrakt.

Aus Cannelkohle, die bei  $80^{\circ}$  etwas über 1 % Lösliches an Benzol abgab, erhielten wir 4 % Extrakt.

In wissenschaftlicher Beziehung ist die Steigerung der Ausbeute bei der Steinkohle am bemerkenswertesten, da hierdurch die Extraktionsmethode den verschiedenen Destillationsmethoden, die auch nur 4—6 % Teer liefern<sup>2)</sup>, gleichwertig wird; griffen doch seinerzeit Pictet und Ramseyer<sup>3)</sup> nur deshalb zur Vakuumdestillation, weil ihnen die Benzolextraktion mit einer Ausbeute von 1 pro Mille nicht genug Material liefern konnte. Weiterhin hat es den Anschein, als wenn durch die Erhöhung der Ausbeute nicht nur mehr Substanz aus der Kohle herausgenommen wird, sondern daß in den  $6\frac{1}{2}$  %, um die unsere Ausbeute die von Pictet und Ramseyer übersteigt, auch wesentlich andere Substanzen, außer den von Pictet erhaltenen, vorhanden sind, denn auffallend ist, daß unsere Extrakte etwa zur Hälfte feste Produkte enthalten. In technischer Beziehung dürfte

<sup>1)</sup> Landolt-Börnsteins Tabellen, S. 442.

<sup>2)</sup> Als durchschnittliche technische Teerausbeute nimmt man in der Regel 4% an, die Ausbeute an Vakuumteer geben Pictet und Bouvier (B. 46, 3344 [1913]) mit ca. 4 %, Wheeler, der bituminöse Kohle benutzte, mit etwa  $6\frac{1}{2}$  % an (Soc. 105, 140 [1914]).

<sup>3)</sup> Vergl. hierzu Pictet und Bouvier, l. c., S. 3343.

die Verbesserung der Ausbeute bei der Braunkohle vielleicht ins Gewicht fallen, weil hier die Benzolextraktion bereits eine in die Technik eingeführte Methode ist.

In Übereinstimmung mit den Angaben Wheelers<sup>1)</sup>, der auch die beginnende Zersetzung der Steinkohle erst über 270° beobachtet, haben wir bei unseren Extraktionen bis zu dieser Temperatur bei Stein- und Cannelkohle beim Öffnen der erkalteten Bombe kein Entweichen von Gasen feststellen können. Auch Geruch von Schwefelverbindungen, der sonst das erste Anzeichen für beginnende Zersetzung ist, konnte bei den Extrakten von Stein- und Cannelkohle nicht wahrgenommen werden. Anders bei der Braunkohle, die schon bei der ersten Extraktion recht deutliche Mengen Schwefelwasserstoff abgab.

Wir glauben daher, daß bei den von uns eingehaltenen Bedingungen bei Stein- und Cannelkohle noch keine wesentliche Zersetzung erfolgt, und daß man in den Extrakten auch einen Teil der ursprünglich in der Kohle enthaltenen Substanzen unverändert wiederfinden wird. Andererseits sind wir uns bewußt, daß die Steigerung von Temperatur und Druck auf manchen der löslichen Bestandteile der Kohle wohl nicht ohne Einfluß sein wird, und insbesondere jedweder Neigung zur Polymerisation Vorschub leistet; trotzdem glauben wir, daß auch für die wissenschaftliche Erforschung speziell der Steinkohle diese Methode der Extraktion mindestens gleich geeignet ist, wie die Vakuumdestillation, zumal die von uns in Anwendung gebrachte Temperatur gegen die Höchsttemperatur der Vakuumdestillation noch um mehr als 150° zurückbleibt.

Will man ohne Rücksicht auf etwaige Zersetzungen der Kohle die Extraktion möglichst weit treiben, so scheint uns das Naphthalin als Lösungsmittel sehr geeignet, da es nicht so starken Druck entwickelt und doch mit dem Benzol die Beständigkeit gegen höhere Temperatur teilt; allerdings hat es den Nachteil, daß es sich nicht so leicht aus dem Extrakt wieder entfernen läßt.

Über die Benzolextraktion der Kohle bei hoher Temperatur und hohem Druck scheint bislang nur eine Angabe und zwar über westfälische Steinkohle von O. Rau<sup>2)</sup> vorzuliegen, der bei 200° und 14 Atm. Druck gearbeitet hat, aber nur 1—1½ % Extrakt erhielt, während wir über 6 % Ausbeute gewinnen konnten. Leider macht Rau gar keine näheren Angaben, sodaß ein Vergleich nicht möglich ist. Nach unseren Erfahrungen ist die Kohle durch einmalige Extraktion

<sup>1)</sup> Soc. 104, 130—140 [1914].

<sup>2)</sup> Stahl und Eisen 1910, 1236.

auch bei so hoher Temperatur und selbst dann, wenn keine an Extrakt gesättigte Lösung entsteht, noch lange nicht erschöpft. Vielleicht ist die Angabe Raus dahin zu verstehen, daß sie nur auf die einmalige Anwendung der Extraktion Geltung haben soll; in diesem Falle würde sie sich der Größenordnung nach mit unserem Befund wohl in Einklang bringen lassen. Wir haben die Extraktion der Kohle so oft wiederholt, bis die aufs neue in Lösung gegangenen Mengen nicht mehr wesentlich waren, was in der Regel nach 4—5 Malen der Fall war.

Wahrscheinlich werden wir unsere Extraktausbeute noch weiter steigern können, wenn wir die Kohle in sehr viel feinerer Verteilung dem Lösungsmittel darbieten, und auch eine Anordnung nach dem Prinzip des Soxhlet-Apparates, bei der dem Extraktionsgut stets frisches Lösungsmittel zugeführt wird, in Anwendung bringen. Wegen der konstruktiven Schwierigkeiten eines solchen Apparates für Drucke von 50—60 Atm. mußten wir diese Versuche indessen einstweilen verschieben. Mit der Verarbeitung der Extrakte sind wir, soweit es die Verhältnisse gestatten, beschäftigt, und geben daher vorläufig hierüber nur einen summarischen Bericht.

#### Experimentelles.

Als Apparat diente uns eine stählerne Bombe von 12 cm lichter Weite, 62 cm Länge und 2 cm Wandstärke. Sie war mit Manometer versehen und bis auf 200 Atm. geprüft. Im Innern der Bombe war ein Drahtnetzinsatz (9 qmm Maschenweite) so eingehängt, daß er mit allen Teilen etwa  $1-1\frac{1}{2}$  cm von der inneren Wandung entfernt blieb. Berührung der Kohle mit der heißen Wandung war so vermieden. In diesen Drahteinsatz wurde die Kohle in Form von etwa haselnußgroßen Brocken untergebracht. Von der schwereren Cannelkohle ließen sich auf diese Weise bequem fast 2 kg, von der leichteren Braunkohle dagegen nur 1 kg auf einmal extrahieren. An Lösungsmittel wurden jedesmal  $3-3\frac{1}{2}$  l Benzol angewendet<sup>1)</sup>, damit war die Kohle schon in der Kälte an allen Teilen mit Lösungsmittel bedeckt, Um eine bessere Durchspülung des Extraktionsgutes zu gewährleisten, ward in das Innere des Drahteinsatzes konzentrisch noch ein Drahtzylinder von gleicher Länge und etwa 2 cm lichter Weite eingesetzt, der als Kanal für das Lösungsmittel wirken konnte. Das Anheizen geschah durch direkt unter die Bombe gestellte, kräftige Teclu- oder Dreibrenner, deren Hitze noch durch einen die Bombe konzentrisch

<sup>1)</sup> Die Anwendung von mehr Lösungsmittel verbot sich durch die außerordentlich starke Ausdehnung, die flüssiges Benzol mit der Temperatur erfährt.

umgebenden Eisenblechmantel, der als Schornstein wirkte, zusammengehalten wurde. Die Dauer des Erhitzens war verschieden. Im allgemeinen wurde bis auf ca. 275° und etwa 55 Atm. angeheizt, die Temperatur etwa eine Stunde lang gehalten, dann ruhig erkalten gelassen, das Benzol auf dem Wasserbade abdestilliert, zuletzt unter einem Druck von 200 mm, und der zurückbleibende Extrakt gewogen. Die Temperaturmessung geschah an einem Rohr, das vom Deckel der Bombe in das Innere hinein bis auf 9 cm vom Boden geführt war; sie wurde teilweise mit Thermoelement, teils mit einem langen Stielthermometer ausgeführt.

#### Steinkohle.

Die für die Versuche verwendete »fette« Steinkohle (Koksrückstand 78 %) <sup>1)</sup> von der Zeche Osterfeld (Flöz Albert, 585 m Teufe) war uns für diese und andere Versuche vom Aktien-Verein für Bergbau und Hüttenbetrieb »Gutehoffnungshütte« in Oberhausen in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt. Bei mehrmaligem Auskochen mit Benzol unter Rückfluß gab die feingepulverte Kohle insgesamt etwas mehr als 1 pro Mille Extrakt.

Zur Ausführung der Druckversuche benutzten wir frisch geförderte Kohle und brachten nur die Teile der zerkleinerten Kohle zur Extraktion, die ein Sieb von 1 qcm Lochgröße passierten und auf einem Siebe von 9 qmm Lochgröße blieben. 1300 g Kohle wurden mit 3½ l Benzol in der obenbeschriebenen Apparatur angeheizt. Die Steigerung von Temperatur und Druck während der ersten Stunde sind in der Tabelle für die erste und zweite Extraktion wiedergegeben. Daneben sind die Zahlen gestellt, die an der gleichen Apparatur für reines Benzol (4½ l) beobachtet wurden.

I. Extraktion.		II. Extraktion.		Benzol allein.	
Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
141°	5 Atm.	141°	5 Atm.	147°	5 Atm.
190°	15 »	193°	15 »	199°	15 »
230°	25 »	235°	25 »	238°	25 »
251°	35 »	251°	35 »	258°	35 »
265°	45 »	270°	45 »	270°	45 »
275°	55 »	275°	55 »	275°	55 »

Wenn diese Zahlen auch keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen und nur die Werte angeben, die wir an unseren technischen Instrumenten abgelesen haben, so geben sie doch ein ungefähres Bild dessen, was sich im Innern der Bombe abspielt, und zeigen deutlich, daß von einer Gasentwicklung in nennenswertem Umfang (anders als von okkludierten Gasen herrührend) keine Rede sein

<sup>1)</sup> Nach Bestimmung durch Hrn. Dr. Gröppel im hiesigen Institut.

kann. Die erreichte Höchsttemperatur wurde eine Stunde innegehalten und dann die Apparatur abkühlen gelassen. Die erhaltene Benzollösung ist eine im auffallenden Licht stark grün fluoreszierende, in dicker Schicht undurchsichtige und in dünner Schicht tief portweinfarbene Flüssigkeit, die keinen anderen Geruch als den des Benzols erkennen läßt. Beim Eindampfen hinterbleibt ein tiefdunkler, ziemlich beweglicher und in der Hitze dünnflüssiger Extrakt: 40 g von ausgesprochen an Petroleum erinnerndem Geruch.

Die zweite, in gleicher Weise durchgeführte Extraktion gab 22 g Extrakt, der äußerlich dem ersten völlig glich, allerdings etwas weniger beweglich war.

Die dritte Extraktion lieferte 11.5 g.

Die vierte Extraktion ergab 8 g Extrakt.

Die fünfte Extraktion lieferte endlich noch 5.5 g.

Die Gesamtausbeute aus 1300 g Kohle beträgt also 86 g oder 6.6 %.

Die drei letzten Extrakte sind sehr viel schwerer beweglich, als die beiden ersten. Die Farbe der Benzollösung ist auch beim letzten Extrakt noch fast ebenso intensiv wie beim ersten, trotzdem die gelöste Menge erheblich viel kleiner war. Die extrahierte Kohle wird äußerlich durch die fünfmalige Extraktion nicht in auffallender Weise verändert. Immerhin verliert sie beträchtlich an Glanz und auch sehr an innerer Festigkeit. Für den erhaltenen Extrakt ist sein großer Gehalt an festen Substanzen charakteristisch. Er wurde zur vorläufigen Orientierung über die Natur seiner Bestandteile folgendermaßen behandelt:

Die vereinigten Extrakte wurden in wenig Benzol gelöst, so daß die Masse eben einigermaßen dünnflüssig war und in dünnem Strahl langsam in 500 ccm Petroläther eingegossen. Dabei schieden sich 45 g eines braunen, in trockenem Zustande staubfeinen Pulvers ab<sup>1)</sup>. Die Petrolätherlösung wurde im Vakuum verdampft und dabei ein öliges Produkt, aus dem etwa die Hälfte mit Wasserdampf abgetrieben werden konnte, erhalten. Das zurückbleibende Öl wurde wieder mit Petroläther ausgezogen, wobei der größte Teil in Lösung geht und durch Verdampfen daraus als rötlich-gelbes, dickflüssiges, fettiges Öl wiedergewonnen wird (Ausbeute etwa 12 g). Alle diese Produkte unterliegen selbstverständlich zurzeit genauerer Untersuchung.

#### Braunkohle.

Die angewandte Braunkohle stammte aus der Fabrik Webau der Riebeck'schen Montan-Werke A.-G. Zur Extraktion im Soxhlet

<sup>1)</sup> Gegen 140° beginnt dasselbe zu schwinden und zu erweichen, fließt aber erst bei 180° zu einer schwarzen Schmelze zusammen.

wurde die Kohle fein gepulvert und die Extraktion 6 Stunden betrieben. Nach dieser Zeit lief der Extrakt farblos ab und gingen keine merklichen Mengen mehr in Lösung (Ausbeute 11 %).

Für die Versuche bei hoher Temperatur ward 1 kg der in haselnußgroße Stücke zerkleinerten Kohle mit 3 l Benzol in der obenbeschriebenen Apparatur erhitzt. Im Verlauf einer Stunde war eine Temperatur von 260° erreicht, und das Manometer zeigte einen Druck von 60 Atm.; von da ab wurde erkalten gelassen. Beim Öffnen der Bombe entwich beträchtlich Gas von starkem Schwefelwasserstoffgeruch, und auch der Extrakt hatte einen unangenehmen Geruch nach Schwefelverbindungen. Er stellte eine gesättigte Lösung dar und hatte bereits während der Abkühlung reichlich Substanz wieder ausgeschieden, die sich wieder auf der Kohle niedergeschlagen hatte. Durch Filtrieren wurden aus dem tiefroten Extrakt 35 g hellbrauner und in trockenem Zustande pulveriger Substanz abgetreunt. Beim Eindampfen hinterließ das Filtrat 97 g in der Wärme flüssiger, beim Erkalten wachsartig fester Masse. Die Gesamtausbeute der ersten Extraktion stellt sich damit auf 132 g. Da das im Handel befindliche rohe Montanwachs, das im wesentlichen den Benzolextrakt der Braunkohle darstellt, auch nur eine Löslichkeit von etwa 4 g in 100 ccm Benzol von Zimmertemperatur zeigt, so konnte keine höhere Ausbeute im ersten Extrakt erwartet werden.

Die Braunkohle wird nun in genau gleicher Weise ein zweites Mal wieder mit Benzol erhitzt. Hierbei wurde keine Ausscheidung von in der Hitze gelöst gewesener Substanz mehr beobachtet. Als Extrakt wurden jetzt 84 g, die dem ersten Produkt äußerlich glichen, erhalten.

Die dritte Extraktion lieferte nur noch 35 g eines äußerlich wieder völlig gleichen Produktes.

Infolge des starken Abfalles der Ausbeute wurde von einer vierten Extraktion abgesehen. Die Gesamtausbeute stellt sich also auf  $132 + 84 + 35 = 251$  g oder 25 % der angewandten Kohle.

Da die Benzolextraktion der Braunkohle bereits technische Bedeutung hat, soll über die Aufarbeitung des von uns erhaltenen Extraktes, soweit wir bislang vorläufig orientierende Versuche angestellt haben, berichtet werden, um einen ungefähren Vergleich mit den bisherigen Erfahrungen zu ermöglichen. Zur Verarbeitung wurden Extrakt 1 und 2 vereint, ersterer abzüglich der zuerst abgeschiedenen 35 g (also 97 g + 84 g). Die Masse wird in wenig Benzol gelöst und langsam in 1 l kaltes Benzin (Sdp. 90—100°) eingegossen; auf diese Weise wurden 70 g feste Substanz zur Abscheidung gebracht. (Dieses Produkt besteht zu etwa  $\frac{3}{4}$  aus alkohollöslicher Substanz.

Ca.  $\frac{1}{4}$  wird von heißem Alkohol ohne weiteres nicht aufgenommen. Von der gelösten Menge scheidet sich beim Erkalten etwas mehr als die Hälfte in Form eines staubfeinen Pulvers vom Schmp.  $80-81^{\circ}$  wieder aus. Dieser Teil dürfte danach rohes Montanwachs sein. Der Rest der in Alkohol gelösten Substanz wird durch Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen und stellt im Gegensatz zu den wachsartigen Produkten eine ausgesprochen harzige Masse dar.) Die Benzinlösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand, der noch das unangenehm riechende Prinzip enthält, von diesem durch Wasserdampf-Destillation befreit. Der Träger des Geruches geht hierbei als wasserbelles, leicht bewegliches Öl, das leichter als Wasser ist, in einer Menge von etwa 10 ccm über. (Dies Öl scheint optisch nicht, oder höchstens nur sehr schwach aktiv zu sein.) Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation ist eine dunkle, feste, glänzende Masse, die mit heißem Aceton gelöst wird. Beim Erkalten fallen aus dieser Lösung etwa 7 g einer fein krystallisierten Substanz, die nach der Analyse offenbar eine sauerstoffhaltige Verbindung ist, aus. Die Hauptmenge verbleibt in der Acetonlösung und stellt eine in der Kälte feste, schellack- oder harzähnliche Masse dar.

#### Cannelkohle.

Über die Benzolextraktion der Cannelkohle liegen u. a. sehr sorgfältige Arbeiten von Watson Smith vor<sup>1)</sup>, der Cannelkoble aus den verschiedensten Weltteilen im Soxhlet 14 Tage lang extrahiert hat. Nach seinen Erfahrungen ist die auf diese Weise in Lösung zu bringende Menge nicht höher als  $\frac{1}{2}-1\%$ . Für unsere Versuche diente eine deutsche Cannelkoble von der Zeche Rhein I in Wehofen (Flöz V, Überbau), die uns von der Thyssenschen Handelsgesellschaft in Hamborn-Bruckhausen zur Verfügung gestellt wurde. Zur Größe von Vogelschrot zerkleinert, wurde dieselbe dreimal je 20 Stunden mit je 100 ccm Benzol unter Rückfluß gekocht. An Extrakt wurde so erhalten 0.72 % bei einmaliger, 0.29 % bei der zweiten und 0.1 % bei der dritten Extraktion. Im ganzen also 1.1 %.

Für die Versuche in der Bombe wurden 1820 g Cannelkohle zu walnußgroßen Brocken zerkleinert und mit  $3\frac{1}{2}$  l Benzol jedesmal 3 Stunden lang bei  $250-255^{\circ}$  gehalten. Die durch drei solcher Extraktionen derselben Kohle nach einander erhaltenen Mengen waren 35 g, 12 g, 9 g, im ganzen also etwa 3 % der angewandten Kohle. Trotz ihres Reichthums an Bitumen steht also die Cannelkohle bei unserem Verfahren der Steinkohle an Ergiebigkeit durchaus nach. Offen-

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 10, 975 [1891]. Watson Smith und Chorley, Journ. Soc. Chem. Ind. 11, 591 [1892].



bar sind die in Anwendung gebrachten Temperaturen nicht hoch genug. Eine Bestätigung für diese Vermutung lieferte uns das Verhalten der Cannelkohle bei noch höherer Temperatur. Erhitzt man nämlich die Cannelkohle im Druckgefäß bis etwa 350° mit Naphthalin und entfernt Lösungsmittel nebst gebildetem Extrakt durch Chloroform-Extraktion im Soxhlet, so hinterbleibt eine blättrige, aus vielen feinsten Schichten bestehende, lockere Masse, die äußerlich kaum noch an die ursprüngliche Cannelkohle erinnert. Durch Bestimmung dieses Rückstandes ließ sich feststellen, daß 25—30 % des Gewichts der Cannelkohle an das Lösungsmittel abgegeben war. Allerdings dürfte hierbei schon merkliche Zersetzung in der Kohle stattgefunden haben, da eine beträchtliche Menge eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases beobachtet wurde. Immerhin scheint es uns, daß der Punkt, bei dem Cannelkohle mit Lösungsmitteln wirklich wirksam und ihrem Bitumengehalt entsprechend aufgeschlossen wird, über 275° liegt.

Für eine vierte und fünfte Extraktion der schon dreimal extrahierten Kohle wurden nur 700 g unter Anwendung von 3 l Benzol benutzt, die Temperatur bis 275° gesteigert und 1 Stunde dabei gehalten. Die im ganzen durch die vierte und fünfte Extraktion erhaltene Menge betrug 1 %, sodaß sich die Gesamtausbeute bei fünfmaliger Extraktion auf 4 % stellt.

Die fünfmal mit Benzol bis 275° extrahierte Cannelkohle ist in ihrem Äußeren auch verändert. Sie zeigt zahlreiche parallele Risse, die eine deutliche Schichtenbildung erkennen lassen. Auch die ursprüngliche große Festigkeit der Kohle ist erheblich herabgesetzt. Die Benzollösung der Extrakte zeigte im Vergleich zu denen der Steinkohle sehr viel schwächere Fluoreszenz und statt der roten Farbe der Steinkohlenextrakte mehr bräunliche Färbung.

Mit Petroläther läßt sich der aus der Benzollösung erhaltene Extrakt in zwei Teile zerlegen: einen unlöslichen, festen und in trockenem Zustande feinpulverigen, kakaoähnlichen, der etwa ein Drittel der Gesamtmenge ausmacht, und in einen petrolätherlöslichen Teil. Aus letzterem konnte neben anderen Produkten durch mehrmalige Extraktion mit Aceton ein schön krystallisierter, fast farbloser Körper gewonnen werden, der nach dem Ergebnis der Analyse eine sauerstofffreie Verbindung zu sein scheint und noch genauer untersucht wird.