

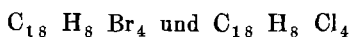
322. O. Burg: Ueber Braunkohlen-Theer.

Es war meine Absicht, die schweren hochsiedenden Oele des Braunkohlentheers, aus welchem das Paraffin herauskrystallisirt ist, und die unter dem Namen Rothöle als Abfallsprodukt bei der Braunkohlentheer-Destillation gewonnen werden, näher zu untersuchen. Diese Oele haben ein spezifisches Gewicht von 0.830—0.875 und eine dem rohen Baumöl ähnliche Consistenz. Die Farbe schwankt von Dunkelgelb bis zu dunkler Ruffarbe. Durch fractionirte Destillation lassen sich dieselben, da der Siedepunkt über dem des Quecksilber liegt, nicht trennen. Die Oele die früher übergehen, enthalten den, von mir aus den hochsiedenden Oelen isolirten Körper nicht.

Es wurde daher versucht, das Oel auf dem von Fritzsche beim Steinkohlentheer eingeschlagenen Weg durch eine Lösung von Pikrinsäure in Benzol in seine Bestandtheile zu zerlegen. Hierbei schieden sich reichlich rothbraune über Centimeter lange Nadeln einer Pikrinsäure-Verbindung ab, welche an der Luft sich allmählig zersetzten.

Dieselben wurden mit Benzin leicht gewaschen, dann mit Ammoniak zersetzt, und das sich ausscheidende Oel so lange mit Wasser geschüttelt, bis es keine Pikrinsäure mehr enthielt. Auch der Siedepunkt dieser Oele lag über dem des Quecksilbers, so dass dieselben nicht sicher als reine Verbindung erkannt werden konnten. Das so erhaltene Oel gab, wenn es in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst war, auf Zusatz von Brom oder beim Hineinleiten von Chlor unter Entwicklung von sehr bedeutenden Mengen Brom resp. Chlorwasserstoffsäure, einen Niederschlag, der indess erst erschien, wenn die ganze Masse des Oels mit Brom oder Chlor gesättigt war. Dieser Niederschlag ist eine Brom- resp. Chlorverbindung eines Kohlenwasserstoffs, von hellgelber Farbe unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Er löst sich nur in Xylol oder in den hochsiedenden Oelen des Steinkohlentheers bei längerem Kochen auf. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten die Verbindung in kleinen nadelförmigen Krystallen aus.

Die Analysen ergaben die folgenden Zahlen, aus denen sich etwa die Formeln



berechnen lassen.

A. Brom-Verbindung.

	Gefunden.	Berechnet.	
	I	II	
C	41.08	40.10	C 39.70
H	1.99	H 1.82	H 1.47
Br	57.44	Br 57.54	Br 58.82

B. Chlor-Verbindung.

Gefunden.	Berechnet.
C 59.06	C 59.00
H 2.37	H 2.18
Cl 39.20	Cl 38.80

Später zeigte es sich, dass diese Verbindungen auch direkt durch Brom oder Chlor aus dem rohen Oele erhalten werden konnten. Es wurden deshalb grössere Mengen dieser Chlor-Verbindung dadurch hergestellt, dass in das rohe Oel, welches mit Benzin etwas verdünnt war, unter gutem Abkühlen ein continuirlicher Chlorstrom geleitet wurde. Die ganze Masse wird hierbei dunkelbraun und nimmt eine syrupartige Consistenz an. Nach längerem Stehen setzt sich die Verbindung als Niederschlag zu Boden, der durch Filtration von dem Oele getrennt, und mit Benzin, Alkohol und Aether ausgewaschen wird.

Es gelang nicht durch Behandlung mit Natriumamalgam, das Brom oder Chlor der Verbindungen durch Wasserstoff zu resubstituieren. Auch Kali erwies sich als unwirksam.

Um nun zu dem zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu kommen, wurde die Brom- oder Chlor-Verbindung mit Zinkstaub im Glasrohr erhitzt. Hierbei entstand ein in schönen Blättern krystallisirender Kohlenwasserstoff, welcher in Alkohol, Eisessig und Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löslich ist, grüngelb fluorescirende Lösungen liefert, und bei 122° C. schmilzt. Sein Siedepunkt liegt über 360° C. und die Analysen führen zu der Formel $C_{18}H_{12}$.

Gefunden.		Berechnet.
I	II	
C 94.68	C 94.69	C 94.74
H 5.46	H 5.49	H 5.26

Um zu erfahren, ob dieser Kohlenwasserstoff mit jenem identisch ist, welcher zur Entstehung der Brom- und Chlor-Verbindung aus dem Oele Anlass gegeben hatte, wurde in ähnlicher Weise wie früher, aus dem durch Zinkstaub erhaltenen Kohlenwasserstoff nachdem er vorher in Chloroform gelöst war, die Brom-Verbindung dargestellt. Dieselbe ist gelblich weis, und fällt sofort aus dem Lösungsmittel in welchem der Kohlenwasserstoff gelöst war. Sie ist der früheren sehr ähnlich, aber im Allgemeinen leichter löslich als jene, so löst sie sich z. B. schon in kochendem Benzol, und fällt beim Erkalten aus demselben, in kleinen, der vorigen Verbindung ähnlichen Nadeln aus.

Die Analyse ergab Zahlen die auf die Formel $C_{18}H_9Br_3$ stimmen, so dass ebenfalls hier eine Substitution eines Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{12}$ angenommen werden kann. Es wäre nicht unmöglich, dass der feste Kohlenwasserstoff ein Bestandtheil des mit Pikrinsäure erhaltenen Oeles ist; die Bildung des Trisubstitutionsprodukts in einem, die

des Tetraprodukts im andern Fall würde durch die in dem einen Fall vorhandenen Beimengungen erklärt werden können.

Gefunden.	Berechnet.
C 46.73	C 46.45
H 2.51	H 1.94
Br 51.07	Br 51.61

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ging der Kohlenwasserstoff in einen chinonartigen Körper über, von rothbrauner Farbe löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform. Er konnte nicht in Krystallen erhalten werden, und besitzt den Analysen zufolge die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_2$.

Gefunden.		Berechnet.
I	II	
C 75.57	C 75.40	C 75.81
H 4.09	H 4.29	H 3.80
O 20.34	O 20.31	O 20.39

Zinkstaub verwandelt das Chinon zwar wieder in einen Kohlenwasserstoff, aber die erhaltene Menge war zu gering um denselben weiter zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit wurde vorläufig aufgegeben, weil sich das Eindringen in die Natur des Braunkohlentheer's auf diesem Wege als zu schwer erwies. Auf die, aus den Analysen berechneten Formeln, kann deshalb kein grosser Werth gelegt werden, weil jede Controlle des Molekulargewichts, in Folge der Unmöglichkeit eine Dampfdichtebestimmung auszuführen fehlt. Vielleicht können aber diese Notizen bei späteren Arbeiten über diesen Gegenstand einen Fingerzeig darbieten.

Berlin. Organ. Labor. der Gewerbe-Akademie.

323. Karl Garzarolli-Thurnlak: Ueber die Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorbuttersäure.

(Vorläufige Mittheilung.)
(Eingegangen am 3. August.)

Wird Trichlorbuttersäure (aus Butylchloralhydrat durch Oxydation gewonnen) mit etwa der doppelten zur Sättigung der Säure erforderlichen Menge von Kalilauge längere Zeit gekocht, so scheidet sich beim Versetzen der Flüssigkeit mit Salzsäure ein dunkel gefärbtes Oel aus, das nach einiger Zeit erstarrt.

Gleichzeitig bildet sich auch eine kleine Menge eines sehr angenehm riechenden Oeles, das sich aber sehr bald unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt. Die aus der Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle, durch Sublimation gereinigt, zeigen alle Eigenschaften einer Säure.