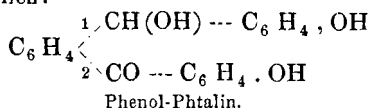


Diese Structurformel des Phtalins weicht von der Baeyer's auch noch darin ab, dass an jedem CO ein H angelagert ist. Dadurch ist der Liebermann-Schwarzer'schen Reaction Rechnung getragen, bei welcher Salicylaldehyd, also die Gruppe COH wirksam auftritt, ohne zu weitgehenden Atomwanderungen greifen zu müssen. Baeyer's Formel ist bekanntlich:



Was die übrigen von P. Gukassianz gemachten Wahrnehmungen über die Bildung des Corallins anbetrifft, so habe ich, der ich mich vor Allem mit diesem Gegenstande beschäftigt und die Ausbeute von 17 auf 70 pCt. gesteigert habe, ebenfalls gefunden, dass die entweichenden Gase aus Kohlensäure und Kohlenoxyd zu gleichen Theilen bestehen, somit aus der Zersetzung der Oxalsäure durch Schwefelsäure hervorgehen. Es wäre indess ein Irrthum, daraus den Schluss zu ziehen, dass der Rest der Oxalsäure gänzlich zur Farbstoffbildung verwandt wird.

Erzeugt man Corallin in einer mit einem Kühler versehenen Retorte und fängt die überdestillirende Flüssigkeit auf, so scheidet sich dieselbe in 2 Schichten, von denen die eine aus Phenol besteht, die andere wässriger Natur ist und eine saure Reactein zeigt. Sättigt man letztere mit kohlensaurem Baryt, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher beim Verdunsten Krystalle anschliessen, die aus ameisensaurem Baryt bestehen; ein Beweis, dass die Zerlegung der Oxalsäure auch in anderer Weise stattfindet.

Brünn, Laborat. f. chem. Technol. a. d. k. k. techn. Hochsch.

369. M. Salzmann u. H. Wichelhaus: Ueber die Herstellung von Benzol aus Braunkohlentheeröl.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

Im Anschlusse an unsere Notiz über die Verwandlung gewisser Antheile des Braunkohlentheers in Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe auf S. 802 dieses Jahrgangs theilen wir hierdurch unsere weiteren Erfahrungen über den Gegenstand mit.

Sucht man die Frage ganz allgemein zu beantworten, wie Benzol aus den Kohlenwasserstoffen solcher Reihen, die verhältnissmässig weniger Kohlenstoff und mehr Wasserstoff enthalten, entstehen kann, so ergeben sich drei Möglichkeiten: es kann nämlich entweder Kohlenstoff aufgenommen, oder Wasserstoff entzogen, oder eine Spaltung in kohlenstoffreichere und kohlenstoffärmere Verbindungen bewirkt werden.

Die erstere Möglichkeit ist von den HH. Liebermann und Burg¹⁾ bereits besprochen worden; je länger wir uns mit dem Gegenstand beschäftigt, desto mehr haben wir die Aufnahme von Kohlenstoff für ausgeschlossen halten müssen, weil man unter den übrigens verschiedensten Umständen immer die Abscheidung von Kohlenstoff bei dem Umwandlungsprocesse beobachtet.

Um ferner die Wasserstoffentziehung zu Wege zu bringen, haben wir die Dämpfe der Theeröle mit Luft und mit Sauerstoff gemengt und dann erhitzt. Bei Anwendung von Luft war immer die Bildung von Wasser zu constatiren; doch ist dies offenbar nur ein secundärer Vorgang und wird *ceteris paribus* die Ausbeute dadurch nicht verbessert, wie die nachfolgende tabellarische Zusammensetzung zeigt. Der Erfolg von Sauerstoffzumischung (bei Beschickung des Glührohrs mit Bimsstein) konnte nicht genauer festgestellt werden, weil immer unbedeutende, aber regelmässig wiederkehrende Explosionen eintraten.

Demnach muss die Erklärung des Vorgangs in einer Spaltung der Kohlenwasserstoffe gefunden werden, bei welcher das auftretende Gas das wasserstoffreichere Produkt ausmacht. Unter diesen Umständen kommt Alles auf die Substanz an, welche die Spaltung bewirkt. Nun sind als Contactsubstanzen ausser Bimsstein, Holzkohle u. dgl. noch Platinschwamm und Knochenkohle durch ihre Wirkungen hervorragend. Platin ist bereits von Letny²⁾ in Form von platinirter Kohle zur Anwendung gebracht worden; wir haben platinirten Asbest gewählt und ausserdem 2 Sorten Knochenkohle hinzugezogen. Die eine der letzteren hat sich dann schliesslich als die wirksamste von allen erwiesen, wie der Vergleich der nachstehend mitgetheilten Zahlen ergibt. Das leere Rohr gab, wie auch Burg und Liebermann sowie Letny (l. c.) fanden, durchweg schlechte Resultate.

Das benutzte Oel vom spec. Gewicht 0.8711 bei 18° war unter dem Namen „helles Braunkohlentheeröl, Gasöl“ aus Rehmsdorf bezogen. Dasselbe beginnt bei 170° C. Dämpfe zu entwickeln und fängt bei 250° C. zu sieden an. Die dritte Fraction (über 340° siedend) erstarrt bei Zimmertemperatur zum grossen Theil.

Das angewandte schmiedeeiserne Rohr von 2.5 cm Seele und 1 m Länge wurde auf dem Verbrennungsofen zur eben sichtbaren Rothgluth erhitzt. Die Dauer eines jeden Versuches war bei Anwendung von 500 g Material 8 Stunden, und sind die Zahlen in den Tabellen die Mittel aus mehreren dieser gut übereinstimmenden Versuche.

Sowohl der Platinasbest, wie die verschiedenen Kohlen und der Bimsstein zeigten sich nach dem Versuche durch und durch mit harter, glänzender Kohle bedeckt.

¹⁾ Diese Berichte XI, 723.

²⁾ Diese Berichte XI, 1210 und 342; ebendasselbt X, 412 sowie Journ. d. russ. chem. Ges. Februar-Heft 1877 und Dingl. polyt. Journ. 227, S. 82.

Prüfung der drei Fractionen des Gasöls vom spec. Gew. 0.8711 bei 18° C. unter Anwendung von Holzkohle auf ihre Ausbeute an Theer. Jeder Versuch mit 500 g Oel beendet in 8 Stunden.

Versuch	Fractionen des Rohöls		Zusammensetzung des erhaltenen Theers						
	spec. Gew. bei 18° C.	Ausbeute in pCt.	spec. Gew. bei 18° C.	Gesamtausbeute in pCt. von Rohöl	I 75—120° C.	II 120—220° C.	III 220—320° C.	IV über 320° C.	V flüssiger Rückstand
I	250—300°	0.8623	75 pCt.	59	3.5	7.5	33.0	8.0	7.0
II	300—340	0.8768	15	70	2.8	6.4	26.0	20.8	13.6
III	über 340	0.9144	10	65	2.2	6.8	12.6	18.6	24.8

T a b e l l e II.

Prüfung des anzuwendenden porösen Materials unter Benutzung von Fraction I (Siedepunkt 250—300°; spec. Gew. 0.8623 bei 18° C.) des Rohöls vom spec. Gewicht 0.8711 bei 18° C. Jeder Versuch mit 500 g beendet in 8 Stunden.

Versuch	angewandtes Material	Gesamtausbeute		Fractionen in Procenten des Rohöls					V flüssiger Rückstand 1.0151	
		spec. Gew. bei 18° C.	in pCt. von Rohöl	I 75—120° C.	II 120—220° C.	III 220—320° C.	IV über 320° C.			
I	Bimsstein	0.9240	55 pCt.	4.0	9.0	32.0	0.8207	0.9178	4.2	5.8
II	Holzkohle	0.9029	60 -	3.5	7.5	33.0			8.4	7.0
III	Thierkohle, kleinkörnig	0.8859	65 -	3.6	9.1	33.2			9.2	10.0
IV	- grosskörnig	0.9281	45 -	4.5	11.0	23.5			2.0	3.5
V	Platinasbest	0.9018	60 -	3.9	8.5	25.2			13.0	9.8
VI	- mit Luft ¹⁾	0.8869	67 -	3.0 ²⁾	6.0	48.2			1.0	8.6
VII	Thierkohle, grossk. ¹⁾	0.9316	43 -	3.2 ²⁾	10.2	21.5			2.1	5.6
VIII	Bimsstein ¹⁾	0.9090	60 -	3.5 ²⁾	9.8	34.5			4.4	8.2

¹⁾ Es wurden in 8 Stunden 30 Liter trockene Luft durchgeleitet.

²⁾ Hiervon war über 1 pCt. Wasser.

Das erhaltene Gas brannte, selbst im Bunsen'schen Brenner, mit stark leuchtender, röthlichweisser Flamme.

Das benutzte poröse Material war:

- 1) Langfaseriger Asbest, in bekannter Weise mit Platinschwamm beladen,
- 2) Holzkohle in erbsgrossen Stücken,
- 3) Knochenkohle in doppelt so grossen Stücken,
- 4) Bimsstein in gleichgrossen Stücken,
- 5) Knochenkohle in linsengrossen Stücken.

Selbstredend spielt bei allen diesen Versuchen die Temperatur, auf die das Rohr erhitzt wird, wie auch Atterberg¹⁾ erwähnt, eine bedeutende Rolle.

Bemerkt sei ferner noch, dass wir aus Fraction I (Siedepunkt 75° bis 120° C.) beim Refractioniren Körper vom Siedepunkt 50—80° C. gewannen, welche sich als Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe erwiesen, da wir bei ihrer Oxydation Buttersäure und ihre Homologen nachweisen konnten. Dieselben niedrig siedenden Produkte haben auch Letny sowie Atterberg beobachtet, während der von den HH. Liebermann und Burg erhaltene Theer nichts unter 80° Siedendes enthielt.

Zum Schluss sei es uns noch gestattet einige Analysen anzuführen, welche deutlich die Wasserstoffabnahme im gewonnenen Produkt erkennen lassen. Die zur Analyse verwendeten Körper sind zur Entfernung von Basen und Säuren mit Lauge und Säure behandelt, gewaschen und getrocknet worden.

	Rohöl A	I. Fraction bis 80°	erhaltener Theer nach Versuch II
C	87.29	87.16	88.88
H	12.26	12.30	10.18

Berlin, im Juli 1878.

370. C. Liebermann: Ueber Dioxybenzophenon aus Rosanilin.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Im Anschluss an ihre schönen Untersuchungen über die Constitution des Rosanilins und der Rosolsäure²⁾ theilen Caro und Graebe³⁾ in der letzten Nummer dieser Berichte mit, dass sie auch die aus Aurin mit Wasser bei hoher Temperatur entstehende Verbindung untersucht und sie als identisch mit dem kürzlich von Städel und Gail⁴⁾ beschriebenen Dioxybenzophenon erkannt hätten. Gleich-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1222.

²⁾ Ebendasselbst XI, 1116.

³⁾ Ebendasselbst XI, 1348.

⁴⁾ Ebendasselbst XI, 746.