

600. Eug. Bamberger und Ludw. Strasser: »Ueber den Fichtelit«.

(II. Mittheilung) ¹⁾.

[Aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 31. December.)

Der Eine von uns hat vor einiger Zeit ²⁾ mitgetheilt, dass alle Versuche, auf analytischem Wege Einblick in die Natur des in der Ueberschrift genannten Kohlenwasserstoffs zu gewinnen, fehlgeschlagen sind — ihm selbst nicht weniger wie allen früheren Bearbeitern des Gegenstandes ³⁾.

Am Ende dieser Mittheilung ist aber bereits eine Reaction des Fichtelits angedeutet worden, deren genauere Verfolgung der Verfasser in Aussicht stellte, weil er an die Möglichkeit dachte, dass darin der Schlüssel zum Verständniss der Natur des Fichtelits gefunden sei. Diese Erwartungen sind in der That nicht getäuscht worden. Indess wäre es gleichwohl schwerlich gelungen, dem Fichtelit seinen Platz in unserem Structursystem anzuweisen, wenn nicht inzwischen eine Arbeit von Liebermann und Spiegel erschienen wäre, welche sich in glücklichster Weise mit unseren analytischen Versuchen begegnete und mit einem Schlage Licht über dieselben verbreitete.

Die Geschichte des Fichtelits übergehe ich; dieselbe ist in der Dissertation des Einen von uns sorgfältig zusammengestellt.

Formel des Fichtelits.

Soviel Bearbeiter des Fichtelits, soviel Formeln! Um auf sicherem Boden zu stehen, war es daher vor allem nöthig, empirische Zusammensetzung und Moleculargrösse vollkommen zuverlässig festzustellen.

Die bisher mitgetheilten analytischen Zahlen sind — bis auf diejenigen von Mallet ⁴⁾, welche erheblich von allen übrigen abweichen — in folgender Tabelle vereinigt:

¹⁾ Nachstehend mitgetheilte Versuche waren bereits im Sommer 1888 abgeschlossen; sie wurden in der Julisitzung des letzten Jahres der hiesigen chemischen Gesellschaft vorgetragen.

²⁾ Bamberger, diese Berichte XXII, 635.

³⁾ Hell, diese Berichte XXII, 498.

⁴⁾ Diese Berichte V, 817.

Gefunden		Berechnet		für	Analytiker
C pCt.	H pCt.	C pCt.	H pCt.		
87.13	12.88	87.27	12.73	C ₄ H ₇	Clark
86.9	13.2	86.53	13.47	C ₁₅ H ₂₈	} Hell
86.7	13.5	87.38	12.62	C ₁₅ H ₂₆	
87.0	13.2	86.96	13.04	C ₃₀ H ₅₄	
86.9	13.3	—	—	—	
87.0	12.9	87.1	12.9	C ₁₃ H ₃₂	Bamberger.

So viele, gut untereinander übereinstimmende Zahlen durch erneute Analysen zu vermehren, schien zwecklos. Die Entscheidung konnte nur von einer Moleculargewichtsbestimmung und von Abbau-producten erwartet werden.

Um über die Grösse des Moleküls zunächst wenigstens eine annähernde Vorstellung zu gewinnen, war vor allem die Kenntniss des Siedepunkts nothwendig. Da derselbe bisher nicht bestimmt worden ist, so unterzogen wir uns dieser Aufgabe unter Anwendung eines Zincke'schen Thermometers und beobachteten:

355.2°	bei 719 mm	} Quecksilberfaden im Dampf.
235.6°	» 43 »	
233.6°	» 42 »	

Diese Zahlen schliessen die Möglichkeit (an welche Hell dachte), dass in dem Fichtelit ein Tetra- resp. Dihydrosesquiterpen vorliegt, wie es die Molecularzahlen C₁₅H₂₈ und C₁₅H₂₆ repräsentiren, ein für alle Mal aus, denn der Siedepunkt der Sesquiterpene bewegt sich um etwa 250° und der eines Hydrürs sollte noch niedriger sein.

Um auch die Berechtigung der ebenfalls von Hell in Erwägung gezogenen Formel C₃₀H₅₄ zu prüfen, war die sorgfältige Bestimmung der Gasdichte nöthig. Zwar ist dieselbe bereits früher ermittelt worden

von Hell	zu 7.37 — 7.77	} bei 440°,
» Bamberger	» 7.6 — —	

allein die Beobachtung, dass der Fichtelit nach Beendigung der Dichtebestimmung sich nicht mehr völlig farblos auflöste, ferner der unscharfe Endpunkt der Dampfbildung veranlassten uns, die Operation in gänzlich sauerstofffreiem (über glühendes Kupfer geleitetem) und mit Phosphorperoxyd getrocknetem Stickstoff zu wiederholen. In der That fanden wir wesentlich höhere Zahlen. Die Bestimmung verlief unter diesen Umständen völlig normal.

I. 0.1000 g verdrängten 10.3 ccm Stickstoff von 20.5° bei 713 mm.

II. 0.1238 g verdrängten 12.5 ccm Stickstoff von 17° bei 713 mm.

Dichte:

Gefunden		Ber. für C ₁₃ H ₃₂
I.	II.	
8.66	8.72	8.58

Diese Zahlen wurden noch durch die sogleich mitzutheilenden des Dehydrofichtelits bestätigt. Sie stimmen mit der Molecularformel $C_{18}H_{32}$ gut überein.

Bedenkt man nun, dass dieses die Formel eines vierzehnfach hydrirten Retens ist und dass beide Kohlenwasserstoffe, Fichtelit und Reten, nebeneinander im Torf vorkommen, ferner dass beide höchst wahrscheinlich fossile Umwandlungsproducte früheren Baumharzes sind¹⁾, so liegt der Gedanke einer constitutionellen Zusammengehörigkeit beider Substanzen ausserordentlich nahe. Dieser Gedanke drängte sich dem Einen von uns in der That sofort auf, als er das Vorkommen der Mineralien im Torf vor Jahren zum ersten Mal beobachtete — allein er wies denselben mit Entschiedenheit zurück, weil ihm die paraffinartigen Eigenschaften des Fichtelits mit einer solchen Annahme im Widerspruch zu stehen schienen²⁾.

Inzwischen aber ist aus Untersuchungen Liebermann's und seiner Mitarbeiter hervorgegangen, dass hochmoleculare Kohlenwasserstoffe durch erschöpfende Hydrirung den Charakter von Fettkörpern annehmen, so dass die ursprünglich vermutheten Beziehungen zwischen Reten und Fichtelit jetzt im chemischen Verhalten des letzteren unzweifelhafte Bestätigung erhalten. Wollte man auf Grund der Liebermann'schen Arbeiten die Eigenschaften eines vollkommen hydrirten Retens im Voraus bestimmen, sie könnten in der That nicht anders sein, als sie beim Fichtelit in Wirklichkeit beobachtet worden sind.

Neben anderen Kohlenwasserstoffen haben Liebermann und Spiegel auch Reten mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei hohen Temperaturen behandelt, haben aber gerade in diesem Falle kein Perhydroderivat (14 fach hydrirtes), sondern nur ein Dodekahydrür erhalten. Sonst wäre die hier erörterte Identitätsfrage bereits durch die genannten Forscher entschieden worden.

Diese Entscheidung schien gleichwohl leicht zu treffen, da der Eine von uns dem Fichtelit durch Behandeln mit Jod zwei Atome Wasserstoff entzogen hatte, es also bloss eines Vergleichs zwischen diesem »Dehydrofichtelit« und dem Retendodekahydrür von Liebermann und Spiegel bedurfte, um über die Natur des Minerals Gewissheit zu erlangen.

¹⁾ Bamberger: Artikel Reten im neuen Handwörterbuch der Chemie; auch diese Berichte XX, 236.

²⁾ Damals. Jetzt weiss man bestimmt, dass ringförmige Systeme durch hinreichende Zufuhr von Wasserstoff aliphatische Functionen auch bei Erhaltung der Ringform annehmen. Ich selbst habe diese Thatsache in einer kürzlich an die Redaction von Liebig's Annalen abgesandten Abhandlung experimentell und theoretisch erörtert.

Dehydrofichtelit, $C_{18}H_{30}$.

Zunächst angestellte Versuche, dem Fichtelit durch Erhitzen mit Schwefel die additionellen Wasserstoffatome zu entziehen, blieben ohne Erfolg. Als man gleiche Mengen beider Substanzen auf dem Asbestteller kochte, entwichen Ströme von Schwefelwasserstoff; nach zehn Stunden — als die Entwicklung nur noch schwach war — gewährte der Gefässinhalt den unerquicklichen Inhalt einer schwarzen, theerartigen Masse, welcher durch Dampfdestillation nur äusserst geringe Mengen eines weingelben, zähflüssigen Oeles entzogen werden konnten. Die Löslichkeitsverhältnisse desselben sind ungefähr die des Fichtelits. Zu wenig, um eine Trennung in die Bestandtheile auch nur versuchsweise auszuführen, wurde es direct der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig unterworfen und lieferte dabei neben sehr viel unverändertem Ausgangsmaterial eine Spur rubinrother Nadelchen, welche zwar die Witt'sche und Bamberger'sche Reaction der Orthodiketone zeigten, gleichwohl eine sichere Identificirung mit Retenchinon nicht zulassen.

Die nämlichen Resultate wurden erhalten, als man die Temperatur im Oelbad auf 240° erhielt.

Auch die Destillation mit Bleioxyd führte nicht zum Ziel; erhält man dasselbe bei eben beginnender Rothgluth, so greift es den Fichtelit nicht an; erhitzt man wesentlich höher, so verwandelt es ihn in ein Gemenge unentwirrbarer Oele.

Da die Methode der Zinkstaubdestillation sich bei Hofmann's Versuchen zur Wasserstoffentziehung beim Coniin bewährt hatte, wandten wir sie auch beim Fichtelit an. Während sich brenzlich riechende, mit leuchtender Flamme brennende Dämpfe entwickelten, destillirten kleine Mengen eines naphtalinartig riechenden Oeles, welches sich im Grossen und Ganzen wie das durch Erhitzen mit Schwefel gewonnene verhielt und wie dieses, einige rothe Nadelchen bei der Oxydation lieferte, die ihren Reactionen nach unzweifelhaft als Orthodiketon erkannt wurden.

Auch die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure, welche ja in die Chemie des Piperidins zum ersten Male Licht gebracht hatte, wurde nicht ununtersucht gelassen. 25 g derselben wurden mit 5 g Fichtelit im Oelbad auf $160-170^{\circ}$, zum Schluss auf $190-200^{\circ}$ erhitzt. Nachdem die Entwicklung der schwefligen Säure nachgelassen hatte, stellte das Reactionsproduct eine schwarze, spröde, verkohlte Masse dar, aus welcher mittelst kohlensaurem Baryum vergeblich auch nur Spuren einer Sulfosäure herauszubringen versucht wurden. Der Fichtelit widersteht der Schwefelsäure auch bei 180° so lange, dass grosse Mengen desselben in prächtigen Nadeln in den Luftkühler sublimirten.

Ausserordentlich glatt verläuft dagegen die Einwirkung von Jod, wenn dasselbe in richtig bemessener Quantität zur Anwendung gelangt. Auf 27 g des letzteren werden 25 g Fichtelit genommen. Bei 120° beginnt die Entwicklung von Jodwasserstoff, welche bei 150° äusserst lebhaft wird. Man erhält die Schmelze auf dieser Temperatur bis zum Nachlassen der Gasentwicklung und vervollständigt die Reaction noch durch kurzes Erhitzen auf 200°. Der Kolbeninhalt, ein dunkles, grün fluorescirendes Oel, wird mit Natronlauge durchgeschüttelt und mit Aether extrahirt, welcher das Dehydrirungsproduct mit dunkelrother Farbe und intensiver, gelbgrüner Fluorescenz aufnimmt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde es unter einem Druck von 38 mm destillirt. Die gesammte Menge — 24 g — gingen bei 224—225° über. Bei Atmosphärendruck — 714 mm — liegt der Sdp. bei 344—348° (Quecksilberfaden im Dampf).

Dehydrofichtelit ist ein wasserhelles, farbloses, zähflüssiges Oel ohne Geruch, welches eine prächtige, hellblaue Fluorescenz besitzt. Unter gewöhnlichem Druck in Luft destillirt, zersetzt es sich — wenn auch nur minimal; dafür spricht wenigstens die eintretende — allerdings sehr unbedeutende — Gelbfärbung und der Siedintervall von vier Graden, welchen die (im Vacuum innerhalb eines Grades überdestillirende) Substanz zeigt.

In kaltem Eisessig und Alkohol ist der Kohlenwasserstoff ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

	Gefunden				Berechnet für $C_{18}H_{30}$
	I.	II.	III.	IV.	
C	87.41	87.89	87.8	—	87.80 pCt.
H	12.75	12.84	12.3	12.45	12.19 »

Die Gasdichtebestimmungen, in Luft bei der Temperatur des siedenden Schwefels ausgeführt, gaben auch hier zu niedrige Zahlen.

- I. 0.1024 g verdrängten 18 ccm Luft bei 20° und 714 mm.
- II. 0.0854 g verdrängten 10.5 ccm Luft bei 17° und 717.5 mm.
- III. 0.1113 g verdrängten 13.2 ccm Luft bei 20° und 716 mm.
- IV. 0.0796 g verdrängten 8.5 ccm Luft bei 15° und 715 mm.

Daraus berechnen sich die Dichten:

I.	II.	III.	IV.
6.15	7.12	7.47	8.16

Wieder zeigte sich an dem unscharfen Endpunkt der Dampfbildung und der Gelbfärbung der ätherischen Lösung geringe Zersetzung an. Wir wiederholten daher den Versuch unter Anwendung reinen Stickstoffs. Unter diesen Umständen ist die Vergasung normal.

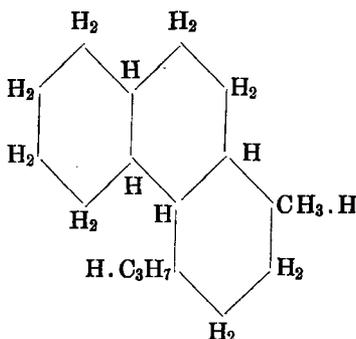
- I. 0.1028 g verdrängten 10.5 ccm Stickstoff bei 17° und 715 mm.
 II. 0.1776 g verdrängten 11.7 ccm Stickstoff bei 17° und 713 mm.

Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{30}$
I.	II.	
8.59	8.85	8.51.

Dehydrofichtelit besitzt also procentische Zusammensetzung und Moleculargrösse des Retendodekahydrürs. Dass es auch die Eigenschaften dieses Körpers hat, beweist ein Vergleich mit den Angaben, welche Liebermann und Spiegel über Retendodekahydrür gemacht haben. Sie treffen sämmtlich auch für den Fichtelit zu. Die scheinbare Differenz im Siedepunkt, welchen die genannten Forscher 10° niedriger fanden als wir, verschwindet, wenn man berücksichtigt, dass diese mit herausragendem Quecksilberfaden (»uncorr.«), wir mit Zincke'schem Thermometer (F. i. D.) arbeiteten.

Das einzige Bedenken erregt die Thatsache, dass wir aus dem Dehydrofichtelit zwar einen Kohlenwasserstoff erhielten, welcher oxydirt ein Orthodiketon lieferte, dass wir aber weder Reten noch Retenchinon mit Sicherheit als solches identificiren konnten. Indess geben Liebermann und Spiegel an, dass Retendodekahydrür — über Zinkstaub destillirt — »in mangelhafter Ausbeute« Reten erzeugt. Möglich, dass uns der sichere Nachweis desselben bei Verarbeitung grösserer Substanzmengen geglückt wäre.

Obwohl wir der Ansicht sind, dass der Fichtelit durch die mitgetheilten Versuche fast mit Sicherheit als Perhydroreten



erkannt ist, haben wir dennoch den weiteren Abbau des Dehydrofichtelits bis zum Reten auszuführen versucht, da die Eigenschaften derartig indifferenten Kohlenwasserstoffe zu wenig prägnant sind, um die alleinige Grundlage eines wichtigen Identitätsbeweises zu bilden.

Leider hatten unsere Bemühungen nicht den gewünschten Erfolg. Dehydrofichtelit widerstand allen Versuchen zur schrittweisen Niederlegung seines Moleküls ebenso hartnäckig wie Fichtelit.

Zwar gelang eine weitere Abspaltung zweier Wasserstoffatome nach derselben Methode, welche für das erste Paar benutzt war. Der von uns erhaltene Detetrahydrofichtelit ist dem Dedihydroproduct im Aussehen und Verhalten äusserst ähnlich, nur siedet es um wenig niedriger, nämlich unter einem Druck von 38 mm bei 230°. Als man aber die Methode der stufenweisen Wasserabspaltung fortsetzte, verharzte die Substanz mit jeder weiteren Operation mehr, so dass zum Schluss nur eine schwarze, asphaltähnliche Masse hinterblieb, aus welcher Aether sehr geringe Mengen eines zähen, braungrün fluorescirenden, auch nach Monaten nicht erstarrenden Oeles anzog.

Ebenso erfolglos waren unsere Bemühungen, dem Fichtelit auf ein Mal durch Anwendung der berechneten Menge Jod (36 g auf 5 g Fichtelit) sämmtliche 14 additionellen Wasserstoffatome zu entziehen.

Auch die üblichen Oxydationsmittel — Salpetersäure, Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat, Chromsäure — versagten den Dienst.

Die Zinkstaubdestillation führte zu ähnlichen Producten wie beim Fichtelit.

Als garnichts helfen wollte, suspendirten wir Platinschwamm in kochendem Dehydrofichtelit und leiteten einen Sauerstoffstrom durch die Flüssigkeit. Unter reichlicher Entwicklung brennbarer Gase verwandelte sich dieselbe in ein braunes, zähes, nach rohem Holzessig riechendes Liquidum. Durch abgestufte Destillation liess sich daraus ein bei etwa 330° übergehendes, schwerflüssiges, nahezu geruchloses Oel isoliren, welches sich leicht in Eisessig löste und durch Chromsäure zu einem in rothen Nadelchen krystallisirenden Orthodiketon oxydirt wurde, dessen Identität mit Retenchinon bei der winzigen Menge jedoch nicht nachzuweisen war.

Die einzige Methode, welche uns Aussicht auf definirbare Abbauprodukte gewährte, ist die Behandlung des Dehydrofichtelits in der Kälte mit Brom. Nach wochenlangem Stehen hatten sich prachtvoll glasglänzende, flache Prismen abgeschieden, welche Brom in additioneller Form zu enthalten scheinen. Wenn das Material ausreichen sollte, so werden wir versuchen, auf diesem Wege weiter zu gelangen.

Die einfachste und eleganteste Bestätigung unseres analytischen Befundes wäre natürlich die Synthese des Fichtelits aus Reten. Wir hoffen, dass dieselbe von Seiten der Herren Liebermann und Spiegel erbracht werden wird, welche sich die Behandlung des Retens mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor vorbehalten haben¹⁾.

Die chemischen Beziehungen zwischen Fichtelit und Reten werfen ein neues Licht auf die gemeinsame Provenienz beider Mineralien. Man trifft sie in den vertorften Wurzelstöcken der Hochmoore an

¹⁾ Diese Berichte XXII, 780.

denselben Stellen, an welchen sich im lebenden Baum die Harzgänge befinden, und es ist gewiss nicht überraschend, dass man die im Harz vorhandene Cymolgruppe in seinen Fossilisationsproducten, dem Reten und Fichtelit, wiederfindet.

In welcher Weise die Entstehung beider Substanzen zu deuten ist, ob dieses aus jenem oder jenes aus diesem hervorgeht, oder ob beide einer gemeinsamen Quelle entstammen, entzieht sich vorläufig unserer Beurtheilung.

Wir halten es für bemerkenswerth, dass auch im Petroleum die aromatischen Kohlenwasserstoffe von ihren Perhydrüren — den »Naphenen« Markownikoff's — begleitet werden ¹⁾.

Die bisher bekannt gewordenen Bildungsweisen des Retens deuten darauf hin, dass es seine Entstehung stets der Anwesenheit von Baumharz verdankt. Es ist auch zuerst — von Knauss ²⁾ — in einem Theeröl gefunden worden, welches aus »sehr harzreichem« Holz bereitet wurde. Auch die neuerdings patentirte Darstellung des Retens aus Harzöl ³⁾ — den über 360° destillirenden Fractionen des Colophoniums — lässt es als Zersetzungsproduct von Baumharz erscheinen.

Man möchte glauben, dass hydrirte Retene einen normalen Bestandtheil des letzteren bilden.

¹⁾ Beilstein und Kurbatow, diese Berichte XIII, 1818, 2028; Markownikoff und Oglobin *JK* 15, 237, 307; Lachowisz, Ann. Chem. Pharm. 220, 188; Krämer und Böttcher, »Ueber die deutschen Rohpetrole, deren Untersuchung und Verarbeitung«, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses, S. 7.

²⁾ Fehling J. B, 1858, 439; Ann. Chem. Pharm. 106, 388.

³⁾ Durch Destillation mit Schwefel, D. R.-P. 43802, 17. September 1887, Kl. 12. — Diese Berichte XXI, 553.
