

wasserstoffsäure, welche sehr unbequem gewesen wäre, wurde verzichtet, statt dessen wurde das unveränderte Hydrazin durch Oxydation in stark alkalischer Lösung mit ätzalkalischer Bromlösung und Messung des entwickelten Stickstoffs bestimmt, was nach Kontrollversuchen auch bei Gegenwart von Stickstoffnatrium hinreichend genaue Resultate liefert. Nach 10—11-stündigem Erhitzen auf 150° wurden so 93% des Hydrazins als unverändert nachgewiesen; bei Zusatz von 1 Mol. Ätznatron oder $\frac{1}{65}$ Mol. Hydrazinsulfat waren es nur noch 83—84%.

453. S. M. Losanitsch: Über die Elektrosynthesen. III¹⁾.

(Eingegangen am 6. Juli 1908.)

In der letzten Mitteilung²⁾ habe ich gezeigt, was für komplizierte Produkte aus Äthylen, Acetylen usw. durch die dunkle elektrische Entladung entstehen. Bei der Weiterverfolgung dieser Versuche habe ich noch Benzol und Ammoniak in den Kreis der Untersuchung gezogen und bin dabei auf ähnliche Erscheinungen wie früher gestoßen. Die Produkte des kondensierten Benzols besitzen die Eigenschaft, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, und weisen eine ähnliche empirische Zusammensetzung auf, wie diejenigen des kondensierten Acetylens, mit dem Unterschiede, daß bei dem ersteren der flüssige, lösliche Anteil, bei dem zweiten der feste, unlösliche Anteil vorwiegend ist.

Hr. Dr. M. J. Losanitsch hat die Molekulargewichte dieser Substanzen nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in benzolischer Lösung bestimmt, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

I. Versuche mit Benzol.

Benzol allein. In Gegenwart von Luft kondensiert sich Benzol zu einer dicken, dunklen, stickstoffhaltigen Substanz, so daß die Durchführung dieser Versuche nur im Vakuum möglich war, da sonst die für gewöhnlich als indifferent geltenden Gase regelmäßig in Reaktion treten. Zu diesem Zweck wurde das bis 80 cm verlängerte Ableitungsrohr des Elektrisators in Quecksilber eingetaucht; das Zuleitungsrohr hatten wir, nachdem der Elektrisator mit etwas Benzol beschickt war, an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und längere Zeit evakuiert, um die Luft durch die Benzoldämpfe vollständig zu ver-

¹⁾ Auszug aus der Mitteilung der Serbischen Akademie der Wissenschaften.

²⁾ Diese Berichte 40, 4656 [1907].

drängen. Bei der Einwirkung der dunklen Entladung bilden sich zunächst an den Wänden des Gefäßes kleine, gelbliche Öltröpfchen, die in das Benzol herunterfließen. Bei guter Dichtung der Hähne und des Schliffes verbleibt der Druck im Apparate auch nach stundenlangem Durchschicken des Stromes konstant, es findet also bei dieser Reaktion keine Wasserstoffabspaltung statt. Nach dreitägiger Einwirkung des Stromes sind die Wände des Apparats mit einer unbedeutlichen Menge einer festen, weder in Benzol noch in Äther löslichen Substanz überzogen (Analyse III); die am Boden des Gefäßes sich befindende, dunkelgelb gefärbte, benzolische Lösung liefert nach dem Abdampfen des Benzols auf dem Wasserbade einen Rückstand, der aus zwei Teilen besteht, der eine ist flüssig (I) und löst sich in Äther und Benzol auf, der andere ist fest (II), in Äther unlöslich, aber löslich in Benzol. Alle drei Körper haben schon etwas Sauerstoff aufgenommen und besitzen folgende Zusammensetzung:



Ber. C 87.54, H 7.60, O 4.86 (Diff.)

Gef. » 87.69, 86.72, 90.30, » 7.62, 7.60, 7.98, » 4.69, 5.68, 1.72.

Durch Umrechnen dieser Analysen, unter Weglassen des Sauerstoffs, auf Kohlenstoff und Wasserstoff selbst wurden folgende Werte erhalten:

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}$ Ber. C 92.04, H 7.96.

Gef. » 92.11, 91.94, 91.88, » 7.89, 8.06, 8.12.

Alle drei Kohlenwasserstoffe enthalten also etwas mehr Wasserstoff als Benzol (7.7 %) selbst. Eine Molekulargewichtsbestimmung des flüssigen Teiles (I) ergab folgende Werte:

0.3142 g Sbst. in 10.15 g Benzol: $d = 0.486^\circ$.

0.3142 g » » 13.80 g » : $d = 0.359^\circ$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}$. Ber. Mol.-Gew. 329. Gef. Mol.-Gew. 319, 317.

Die beiden andern festen Körper sind offenbar höher molekular.

Benzol und Wasserstoff. Bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf das sich im Elektrisator in einer trocknen Wasserstoffatmosphäre befindende Benzol scheidet sich eine gelbliche, ölige Flüssigkeit unter Wasserstoff-Absorption ab. Dieser wurde zeitweise aus einem Kippschen Apparat zugeführt. Das gebildete Produkt löst sich in Äther und Benzol auf und verpufft beim Verbrennen mit Kupferoxyd, wie auch manche andere elektrokondensierten Benzolprodukte. Der entstandene Körper enthält C 88.60, H 9.21 und O 2.19 %, dem Kohlenwasserstoffe selbst würde also folgende Zusammensetzung entsprechen:

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}$. Ber. C 90.80, H 9.20.

Gef. » 90.59, » 9.41.

Die Molekulargewichtsbestimmung des obigen Produkts, das noch 2.2 % Sauerstoff enthält, aber keineswegs an diesem schon gesättigt ist, ergab Werte, die unzweifelhaft auf $C_{28}H_{34}$ hinweisen.

0.2261 g Sbst. in 9.4 g Benzol: $A = 0.327^{\circ}$.

0.2261 g » » 12.7 g » : $A = 0.248^{\circ}$.

$C_{28}H_{34}$. Ber. Mol.-Gew. 370. Gef. Mol.-Gew. 368, 359.

Benzol und Methan. Aus Benzol und trockenem Methan bildet sich durch die dunkle Entladung eine dicke, eigentümlich riechende, gelbrote Flüssigkeit, indem Methan verschwindet. Dieses Produkt löst sich in Äther und Benzol auf und enthält C 85.23, H 9.24 und O 5.53 %. Dem Kohlenwasserstoff selbst kommt folgende Zusammensetzung zu:

$C_{28}H_{36}$. Ber. C 90.32, H 9.68.

Gef. » 90.22, » 9.78.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Werte:

0.2925 g Sbst. in 9.0 g Benzol: $A = 0.430^{\circ}$.

0.2925 g » » 13.5 g » : $A = 0.297^{\circ}$.

$C_{28}H_{36}$. Ber. Mol.-Gew. 372. Gef. Mol.-Gew. 378, 365.

Benzol und Äthylen kondensieren sich bei der Einwirkung der dunklen Entladung, unter Volumenverminderung, zu einer braunroten, dicken, eigentümlich riechenden Flüssigkeit, die sich mit Äther und Benzol mischt und Sauerstoff an der Luft aufnimmt. Gef. C 84.62, H 8.70, O 6.68 %.

Durch Umrechnung dieser Analyse auf Kohlenstoff und Wasserstoff werden folgende Werte erhalten:

$C_{28}H_{34}$. Ber. C 90.80, H 9.20.

Gef. » 90.68, » 9.32.

Dieser Kohlenwasserstoff ist seiner Zusammensetzung nach gleich mit dem Kondensationsprodukte aus Benzol und Wasserstoff und mit dem flüssigen Anteile — $(C_8H_{10})_5$ — des elektrokondensierten Acetylen.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Werte:

0.3068 g Sbst. in 10.0 g Benzol: $A = 0.410^{\circ}$.

0.3068 g » » 13.4 g » : $A = 0.315^{\circ}$.

$C_{28}H_{34}$. Ber. Mol.-Gew. 370. Gef. Mol.-Gew. 374, 363.

Benzol und Acetylen. Bei der Einwirkung der dunklen Entladung auf Benzol und Acetylen scheidet sich an den Wänden des Gefäßes, unter Absorption von Acetylen, eine gelbbraune, feste Masse aus, die zum Teil in Benzol löslich (I), zum Teil unlöslich (II) ist. Wenn die benzolische Lösung der löslichen Teile eingedampft wird, so ist das ausgeschiedene Produkt in Benzol nicht mehr löslich. Beim Erhitzen verpuffen beide Körper.

$C_{48}H_{46}O_8$.	Ber. C 76.80, H 6.13.
	Gef. » 77.47, » 6.33.
$C_{48}H_{46}O_{15}$.	Ber. C 66.82, H 5.34.
	Gef. » 67.13, » 5.42.

Durch Umrechnen dieser Analyse auf Kohlenstoff und Wasserstoff werden folgende Werte erhalten:

$C_{48}H_{46}$.	Ber. C 92.60,	H 7.40.
	Gef. » 92.45, 92.55,	» 7.55, 7.48.

Diese Kohlenwasserstoffe sind also der prozentischen Zusammensetzung nach gleich mit dem festen Anteile des elektrokondensierten Acetylen. Das hier beschriebene unlösliche Produkt (II) ist seinem äußeren Aussehen nach identisch mit dem elektrokondensierten Acetylen, das flüssige Produkt (I) aber ein anderer Körper. Für den letzteren war es unmöglich, die Größe des Moleküls festzustellen, da er an der Luft zu rasch fest und unlöslich wird.

Benzol und Kohlenoxyd kondensieren sich durch die dunkle Entladung zu einer dicken, dunklen, riechenden Flüssigkeit, die sich mit Äther bis auf einen kleinen Rest mischt, der leicht von Benzol aufgenommen wird. Der in Äther lösliche (I) und unlösliche Teil (II) haben folgende Zusammensetzung:

$C_{22}H_{22}O_2$.	Ber. C 83.00,	H 6.90.
	Gef. » 83.33, 82.36,	» 6.73, 6.56.
$C_{20}H_{20}O_3$.	Ber. C 77.90, H 6.40.	
	Gef. » 77.98,	» 6.26.

Es ist wahrscheinlich, daß diese Körper Sauerstoff zweier verschiedener Bindungsformen enthalten, der eine stammt aus dem Kohlenoxyd, der andere aus der Luft. Durch die Umrechnung obiger Analysen werden folgende Werte erhalten:

$C_{22}H_{22}$.	Ber. C 92.31,	H 7.69.
	Gef. » 92.53, 92.62, 92.57,	» 7.49, 7.38, 7.43.

Die Molekulargewichtsbestimmung der flüssigen Teile ergab folgende Werte:

0.3523 g Subst. in	9.1 g Benzol:	$\Delta = 0.583^\circ$.
0.3523 g	» » 13.7 g	: $\Delta = 0.400^\circ$.

$C_{22}H_{22}O_2$.	Ber. Mol.-Gew. 318.	Gef. Mol.-Gew. 332, 321.
---------------------	---------------------	--------------------------

Aus Benzol und Schwefelkohlenstoff wird durch die dunkle Entladung ein fester, dunkel gefärbter und unlöslicher Körper (I) erhalten, der seinem äußerem Aussehen und der Zusammensetzung nach an ein aus Acetylen und Schwefelkohlenstoff früher gewonnenes Produkt (II) erinnert.

C_8H_{10} , 6 CS_2 .		
Ber. C 29.88,	H 1.78,	S 68.34.
Gef. » 30.35, 29.82, 29.93, 30.35,	» 1.98, 1.80, 1.70, 1.71,	» 68.42, 67.87.

Versuche mit Ammoniak.

Äthylen und Ammoniak. Das Gemisch gleicher Raumteile beider Komponenten kondensiert sich unter der Einwirkung der dunklen Entladung zu einer gelben, öligen, stark riechenden Flüssigkeit mit basischen Eigenschaften, die in Äther, Benzol oder verdünnten Säuren leicht löslich, in Wasser unlöslich ist; sie enthält C 64.06, H 10.60, N 22.51 und O 2.83 %. Durch die Umrechnung dieser Analyse werden folgende Werte erhalten:

$C_{10}H_{21}N_3$. Ber. C 65.60, H 11.50, N 22.90.

Gef. » 65.92, » 10.91, » 23.17.

Die Molekulargewichtsbestimmung bestätigte die obige Formel:

0.3151 g Sbst. in 9.5 g Benzol: $d = 0.876^\circ$.

0.3151 g » » 13.2 g » : $d = 0.616^\circ$.

$C_{10}H_{21}N_3$. Ber. Mol.-Gew. 183. Gef. Mol.-Gew. 191, 194.

Acetylen und Ammoniak. Das Gemisch gleicher Raumteile beider Komponenten kondensiert sich zu einer dunkelroten, öligen, stark riechenden Flüssigkeit, die basische Eigenschaften besitzt, in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Alkohol oder Äther auflöst und C 68.89, H 9.47, N 17.36 und O 4.28 enthält. Durch die Umrechnung dieser Analyse ergeben sich folgende Werte:

$(C_9H_{15}N_2)_2$. Ber. C 71.52, H 9.93, N 18.55.

Gef. » 71.97, » 9.89, » 18.14.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Werte:

0.3687 g Sbst. in 8.9 g Benzol: $d = 0.690^\circ$.

0.3687 g » » 14.3 g » : $d = 0.440^\circ$.

$C_{18}H_{30}N_4$. Ber. Mol.-Gew. 302. Ber. Mol.-Gew. 300, 293.

Benzol und Ammoniak. Die Kondensation wurde ausgeführt, indem der mit etwas Benzol beschickte Elektrisator, aus welchem die Luft durch trocknes Ammoniak verdrängt war, der dunklen Entladung ausgesetzt wurde. Das verschwindende Ammoniak wurde immer ersetzt. Die entstandene Base ist rotbraun, ölig, stark riechend, löst sich in Alkohol und Äther auf und enthält C 77.01, H 9.85, N 11.24 und O 1.90 %. Durch die Umrechnung dieser Analyse wurden für das Amin folgende Werte erhalten:

$(C_8H_{12}N)_2$. Ber. C 78.69, H 9.83, N 11.48.

Gef. » 78.41, » 10.04, » 11.55.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Werte:

0.3682 g Sbst. in 9.7 g Benzol: $d = 0.746^\circ$.

0.3682 g » » 18.4 g » : $d = 0.398^\circ$.

$(C_8H_{12}N)_2$. Ber. Mol.-Gew. 244. Gef. Mol.-Gew. 254, 251.

In einer von W. Loeb¹⁾ gemachten Mitteilung wird behauptet, ohne Angabe analytischer Ergebnisse, daß meine Analysen des elektro-

¹⁾ Diese Berichte 41, 87 [1908].

kondensierten Acetylen, Äthylens usw. von denjenigen des Verfassers stark abweichen. Über diese nicht genügend präzisierete Bemerkung kann ich mich nicht mit Bestimmtheit äußern, sondern will nur bemerken, daß die Analysen eines elektrokondensierten Produkts nur dann mit einander übereinstimmen, wenn die Präparate vollständig mit Sauerstoff gesättigt sind, wofür unter Umständen ein mehrmonatliches Verweilen an der Luft erforderlich ist. Der Verfasser meint ferner, daß zwischen meinen Analysen des kondensierten feuchten Acetylen und seinen Analysen des kondensierten feuchten Methans eine etwas bessere Übereinstimmung vorhanden ist, eine Ansicht, der ich mich nicht anschließen kann, da unsere Analysenergebnisse zu weit aus einander liegen (z. B. Loeb's Präparat enthält 10.7 % H und meines nur 6.5). Diese Analysen können auch nicht übereinstimmen, da mein Produkt eine Sauerstoffverbindung von $C_n H_{2n-2}$ und das Loeb'sche von $C_n H_{2n-2}$ ist, wo n im ersten Falle den Wert 48 im zweiten 6 besitzt.

Loeb schreibt dem elektrokondensierten feuchten Methan die Formel $(C_9 H_{15} O)_x$ zu, die meiner Ansicht nach durch $((C_6 H_{10})_3 O_2)_n$ zu ersetzen wäre, wenn wir das elektrokondensierte Produkt als ein Sauerstoffadditionsprodukt des Kohlenwasserstoffs $(C_6 H_{10})_n$ auffassen. Mit dieser Formel stimmen auch die Loeb'schen Analysen, nachdem sie unter Weglassen des Sauerstoffs auf 100 umgerechnet werden.

$C_6 H_{10}$. Ber. C 87.8, H 12.2.
Gef. » 87.6, 88.0, » 12.4, 12.0.

Dieser Kohlenwasserstoff hat dieselbe Zusammensetzung wie derjenige, den ich durch die Kondensation von Acetylen und Methan oder von Acetylen und Wasserstoff gewonnen habe, und welchem die Formel $(C_6 H_{10})_2$ entspricht. Aus Gründen, welche ich an anderer Stelle angeben werde, ist dieser Kohlenwasserstoff cyclisch und enthält zwei Doppelbindungen; deswegen hat er die Fähigkeit, zwei Atome Sauerstoff zu fixieren und in die Verbindung $(C_6 H_{10} O)_2$ überzugehen¹⁾. Auch das Loeb'sche Präparat wird, glaube ich, Sauerstoff aus der Luft anziehen und in eine ähnliche Verbindung $(C_6 H_{10} O)_n$ übergehen. Dafür ist schon ein Zeichen in der zwar kleinen, aber immerhin außerhalb der analytischen Fehler liegenden Differenz von 0.7 % (Sauerstoff) der angeführten Loeb'schen Analysen zu erblicken.

Chem. Laboratorium der Universität zu Belgrad.

¹⁾ Meine Mitteilung über diesen Gegenstand ist bereits am 19. Juni d. J. von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Wiener Akademie der Wissenschaften zum Abdruck in ihren Sitzungsberichten bestimmt worden.