

gemeinen, wenn das Thermoelement 350° zeigt, und ist praktisch beendet, wenn es 500° zeigt. Während die zuerst übergehenden Öle leichter sind als Wasser, sind die gegen Ende übergehenden spezifisch schwerer. Das Gemisch beider hat in der Regel ein spezifisches Gewicht, das um eine Spur höher ist als 1. Der Teer selbst stellt ein in dünner Schicht goldrotes Öl dar, das je nach der Kohlenart mehr oder weniger dickflüssig ist.

Die hier beschriebene Apparatur gestattet, bis zu 20 kg Kohle in der kurzen Zeit von 1—2 Stunden nach den Gesichtspunkten zu destillieren, die eingehalten werden müssen, um den wahren Tieftemperaturteer zu erhalten. Da je nach der Kohlensorte etwa 3—30 % Teer erhalten werden, so kann man schon in kurzer Zeit ganz erhebliche Mengen darstellen. Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß auch ganz große Apparate dieser Art gebaut und betrieben werden können, so daß sich damit die Möglichkeit eröffnet, ein hochinteressantes und technisch wertvolles Ausgangsmaterial zu beschaffen.

#### 115. W. Glud: Das Steinkohlenparaffin.

[Mitteilung a. d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Kohlenforschung, Mülheim a. Ruhr.]  
(Eingegangen am 4. April 1917.)

Daß Steinkohle ein als Paraffin angesprochenes Produkt zu liefern vermag, ist schon von den verschiedensten Forschern, die sich mit der Tieftemperatur-Verkokung der Kohle beschäftigt haben, beobachtet worden; erwähnt seien hier nur z. B. Börnstein<sup>1)</sup> und Wheeler. Eine genauere chemische Untersuchung ist bislang aber noch nicht durchgeführt worden, wohl aber sprechen Jones und Wheeler auf Grund einer Molekulargewichtsbestimmung und des Schmp. von 52.5—54° die Vermutung aus, daß es sich dabei wahrscheinlich um einen Kohlenwasserstoff mit etwa 26 oder 27 Kohlenstoffatomen handle<sup>2)</sup>.

Das Vorhandensein des Steinkohlen-Paraffins im Teer gibt sich sehr leicht zu erkennen. In der Regel scheidet sich das Paraffin aus den Teeren der Gasflammkohlen bereits sehr bald nach der Darstellung in feinen, weichen, in der ganzen Masse des Teeres verteilten Krystallschuppen aus. Die Teere aus Fettkohle zeigen diese Ausscheidung nicht in dem Maße.

Bei der Destillation der Teere, so wie sie von Franz Fischer und W. Glud<sup>3)</sup> beschrieben ist, sammelt sich das Paraffin in der

<sup>1)</sup> B. 39, 1238 [1906]; Journ. f. Gasbel. 1906, 627, 648, 667.

<sup>2)</sup> Soc. 105, 151 [1914]; vergl. auch Soc. 109, 713 [1916].

<sup>3)</sup> vgl. die voranstehende Arbeit.

Fraktion der hochviskosen Öle an, und kann, da es sich hieraus in sehr viel besser ausgebildeten Krystallen als aus dem Teer absondert, im Laboratorium leicht durch Aufnehmen der Öle mit Aceton abgetrennt werden. Seine Menge beträgt bei Fettkohle etwa 0.4%, bei Gasflammkohle etwa 1—1½% des Teeres.

Für die vorliegende Untersuchung diene zunächst ein technisches Produkt, von dem wir durch das freundliche Entgegenkommen der Gewerkschaft Deutscher Kaiser (Hamborn-Bruckhausen) und insbesondere des Hrn. Dr. Heckel eine größere Menge erhielten. Das Paraffin entstammte dem Teer einer Mondgas-Anlage, die mit der in den früheren Arbeiten schon mehrfach benutzten Gasflammkohle von der Zeche Lohberg bei Diislaken (Rheinland) betrieben wird. Das Paraffin scheidet sich aus diesem Teer, ebenso wie aus dem Tief-temperaturteer, aus der Fraktion der hochviskosen Öle ab. Das uns zur Verfügung gestellte Material bestand im wesentlichen aus dieser Fraktion und enthielt daher nur etwa 15% Paraffin. Die nähere Untersuchung hat dann ergeben, daß in dem Steinkohlen-Paraffin, das die Gasflammkohle liefert, nicht ein einzelner Kohlenwasserstoff vorliegt, sondern daß hier, ganz analog wie Krafft<sup>1)</sup> es für das Braunkohlen-Paraffin zeigen konnte, eine Mischung der höheren Grenzkohlenwasserstoffe mit gerader Kette vorliegt, von denen allerdings zwei, nämlich das Hexa- und das Heptakosan, der Menge nach überwiegen. Im Gegensatz zum Braunkohlen-Paraffin scheint indes die Reihe der vorhandenen Kohlenwasserstoffe sehr wesentlich kürzer zu sein und mit  $C_{29}H_{60}$  ihren Abschluß zu finden. Das von Pictet und Bouvier beschriebene Melen,  $C_{30}H_{60}$ <sup>2)</sup>, wurde daher nicht angetroffen, wofür sich aber hinreichende Erklärungsmöglichkeiten finden lassen. In reiner Form isoliert wurden die Kohlenwasserstoffe  $C_{24}H_{50}$ ,  $C_{25}H_{52}$ ,  $C_{26}H_{54}$ ,  $C_{27}H_{56}$ ,  $C_{28}H_{58}$  und  $C_{29}H_{60}$ . Als Kriterium für die Identität der aus dem Steinkohlen-Paraffin isolierten Kohlenwasserstoffe diene beim Hexakosan, Heptakosan und Oktakosan der direkte Vergleich mit synthetisch hergestellten Präparaten. Die Bestimmung von Schmelzpunkt, Siedepunkt im Vakuum, Brechungsexponenten usw. wurde unter genau gleichen Bedingungen wie mit dem Vergleichspräparat durchgeführt. Bei den übrigen Kohlenwasserstoffen wurde auf die synthetische Bereitung von Vergleichspräparaten verzichtet, und die Angaben der Literatur zum Vergleich zu Grunde gelegt, wobei vollständige Übereinstimmung gefunden wurde. Die Bestimmung des Brechungsexponenten gestattete dann, Reinheit und

1) B. 21, 2256—2265 [1888]; 40, 4779 [1907].

2) B. 48, 926 [1915].

Identität des Präparates noch weiter zu kontrollieren, so daß über die Natur der Produkte kein Zweifel mehr bestehen kann. Der Gang der Untersuchung war zunächst der, daß durch Krystallisation die Abscheidung eines einheitlichen Individuums durchgeführt wurde. Nach zahlreichen Operationen gelang es in der Tat, einen Körper rein zur Abscheidung zu bringen und ihn als Heptakosan zu erkennen. Daraufhin wurde das gesamte Paraffin der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die Abscheidung der lückenlosen Kette von  $C_{23}H_{48}$  bis  $C_{29}H_{60}$  gelang. Niedere und höhere Glieder und andersartige Produkte scheinen in dem untersuchten Steinkohlen-Paraffin in nennenswertem Umfange nicht vorhanden zu sein. Ihr Vorkommen im Tieftemperaturteer überhaupt ist damit aber noch nicht ausgeschlossen, da durchaus die Möglichkeit besteht, daß sie unter den dargebotenen Bedingungen aus der Schmieröl-Fraktion nicht abgeschieden werden können, oder aber in anderen Fraktionen in Lösung gehalten werden.

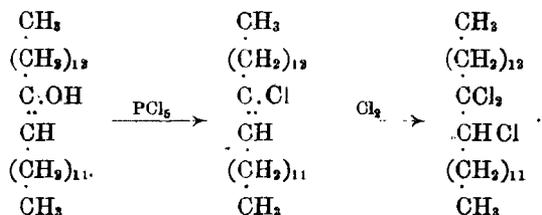
Ein abschließendes Urteil darüber, ob verschiedene Kohlenarten und Kohlen verschiedener Distrikte bei der Tieftemperatur-Verkokung unter gleichen Bedingungen entsprechend zusammengesetzte Paraffine geben, kann vorerst noch nicht gefällt werden. Die im experimentellen Teil gegebenen Einzelheiten lassen dies indessen für verschiedene Gasflammkohlen als durchaus nicht unwahrscheinlich erscheinen. Ebenso wenig kann schon jetzt ein endgültiger Entscheid darüber gegeben werden, ob das Paraffin als solches in der Kohle vollständig vorgebildet enthalten ist. Die Erfahrungen von Wheeler und Jones, die ein Paraffin durch Extraktion der Kohle mit Pentan isolierten<sup>1)</sup>, sprechen allerdings dafür. Die im Folgenden beschriebene Benzol-Extraktion der Gasflammkohle von der Zeche Lohberg läßt es aber wahrscheinlich erscheinen, daß wenigstens zu einem Teil das Paraffin erst durch sekundäre Prozesse entsteht.

Wie oben erwähnt, wurde das Heptakosan synthetisch nach der Vorschrift von Krafft<sup>2)</sup> bereitet. Das Bariumsalz der Myristinsäure wurde trocken destilliert, das entstehende Keton, das Myriston, mit  $PCl_5$  in das Chlorid verwandelt und dieses mit Jodwasserstoff zum Paraffin reduziert. Hierbei gelang es, das Chlorid, über das Krafft hinweg gearbeitet hat, in krystallisierter Form zu fassen. Es zeigte sich dabei, daß die bislang gemachte Annahme, daß dieser Körper das normale Dichlorid sei, nicht zutrifft, sondern daß das Produkt drei Chloratome enthält. Wahrscheinlich wird bei

<sup>1)</sup> Soc. 109, 713 [1916].

<sup>2)</sup> B. 15, 1713 [1882].

den übrigen entsprechend gebauten hohen Ketonen die Reaktion ähnlich verlaufen. Der Eintritt von 3 Chloratomen erklärt sich ohne weiteres, wenn man die Annahme zuläßt, daß das Myriston zunächst in der Enol-Form reagiert, so daß ein Chlor an die Stelle der OH-Gruppe tritt. Mit dem Steigern der Temperatur bis zur beginnenden Dissoziation des Phosphorpentachlorids wird dann wahrscheinlich die Anlagerung der beiden anderen Chloratome ohne weiteres erfolgen. Der Reaktionsverlauf könnte also folgendermaßen formuliert werden:



Zur Darstellung des Oktakosans stand noch keine Vorschrift zur Verfügung, offenbar ist es noch nicht synthetisch bereitet. Für seine Darstellung nach dem schönen elektrolytischen Verfahren von Petersen<sup>1)</sup> hätte die Säure  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{COOH}$  als Ausgangsmaterial dienen müssen; da diese aber nicht leicht zugänglich ist, wurde versucht, sie durch eine Mischung der leichtzugänglichen Säuren mit 14 und 16 Kohlenstoffatomen zu ersetzen. Das Experiment hat dieser Erwartung vollkommen entsprochen. Allerdings konnte hier nur eine Ausbeute von 50 % an Oktakosan erwartet werden, da gleichzeitig nebenher 25 % Hexakosan und 25 % Triakontan entstehen müssen. Durch diese Erweiterung wird die Petersensche Synthese der höheren Paraffine sehr viel ergiebiger, und es wird wahrscheinlich gelingen, durch geeignete Mischung von Säuren mit gerader und ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen die ganzen höheren Paraffine lückenlos aufzubauen. Versuche hierüber sind bereits im Gange.

Im experimentellen Teil ist dann noch eine ausführliche Zusammenstellung der beobachteten Brechungsindices der Paraffine für die Linien C, D und F gegeben, die für manche Zwecke nützlich sein kann. Im allgemeinen ist der Unterschied zwischen zwei Paraffinen von der Größenordnung  $\text{C}_{23}$  bis  $\text{C}_{29}$  etwa 0,001 oder etwa 10' bei der Ablesung des beobachteten Winkels, ein Unterschied, der sich bei reinen Präparaten noch mit vollkommener Sicherheit erkennen läßt, so daß durch die Messung der Brechung eine Unterscheidung der einzelnen Paraffin-Kohlenwasserstoffe durchaus möglich ist. Die an-

<sup>1)</sup> Z. El. Ch 12, 144 [1906].

gegebenen Zahlen schließen sich in guter Übereinstimmung den Werten an, die Eykman<sup>1)</sup> für die Paraffine mit 17—23 Kohlenstoffatomen gefunden hat.

### Versuche.

(Bearbeitet von Fr. Dr. Henny Hövermann.)

#### Abscheidung von Heptakosan durch Krystallisation.

Das technische Paraffin, das als Ausgangsmaterial diente, war ein dickflüssiges, tief dunkelbraunes, mit Paraffinschuppen durchsetztes Öl und entstammte einer Gasflammkohle von der Zeche Lohberg bei Dinslaken (Niederrhein). 1000 g hiervon wurden in 1 l Aceton gelöst und beim Abkühlen daraus 200 g noch grün bis braun gefärbtes Rohparaffin erhalten. Nach zweimaligem Umlösen aus etwa je der dreifachen Menge Aceton ist das Produkt reinweiß und silberglänzend; die Ausbeute geht dabei auf etwa 150 g zurück. Das so erhaltene Produkt schmilzt bei etwa 55—57°. Zur weiteren Reinigung wird es aus 450 ccm Benzol umgelöst und so 87 g eines in großen, fünf- bis sechseitigen, perlmutterglänzenden Schuppen krystallisierenden Produktes erhalten. (Besonders schön, oft bis 1 qcm groß, bilden sich diese Krystalle aus Xylol bei langsamem Abkühlen im Eisschrank.) Das Produkt schmolz jetzt gegen 58—59°. Da zunächst auf das von Pictet und Bouvier<sup>2)</sup> kürzlich aus der Steinkohle isolierte Melen gefahndet wurde, wurden Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt. Die beim Melen durchgeführte Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol war hier schon nicht möglich. Wechselnde Konzentrationen gaben stark schwankende, durchaus von der Konzentration abhängige Werte, da das Paraffin mit dem Benzol gleichzeitig ausfriert. (Synthetisches Heptakosan zeigt das gleiche Verhalten.) Bei ziemlich genauer Einhaltung der von Pictet und Bouvier bei ihrer Bestimmung des Molekulargewichts des Melens gewählten Konzentration wurden zwar ganz entsprechende Zahlen erhalten, doch wurden diese bei wachsender Konzentration rapide größer, bei fallender Konzentration kleiner und schließlich zu stark durch die Ablesungsfehler beeinflußt. Die dann ausgeführte Bestimmung in geschmolzenem Naphthalin gab bei verschiedenen Konzentrationen unter sich übereinstimmende Werte und läßt auf eine Molekulargröße von 400—420 schließen; doch kann diesen Bestimmungen, die nur zur vorläufigen Orientierung dienten, kein besonderer Wert beigemessen werden, da das angewandte, zwar als rein bezeichnete Naphthalin vorher keiner besonderen Reinigung und Kontrolle unter-

<sup>1)</sup> R. 15, 52 [1896].

<sup>2)</sup> B. 48, 926 [1915].

zogen wurde. Die mit Mengen von etwa 30 g durchgeführte Bestimmung des spez. Gew. gab folgende Zahlen:

$$D^{25} = 0.9169^1) \quad D^{65} = 0.7730^2) \quad D^{100} = 0.7523^3);$$

für das Melen fanden Pictet und Bouvier

$$D^{25} = 0.9128 \quad D^{65} = 0.7931 \quad D^{100} = 0.7620;$$

für Heptakosan fand Krafft<sup>3)</sup>

$$D^{59.5} = 0.7796 \quad D^{99} = 0.7545.$$

Diese Zahlen zeigen, daß das vorliegende Paraffin von dem von Pictet und Bouvier gefundenen Melen nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch sonst verschieden ist. Weitgehende Übereinstimmung besteht indessen auch nach dem Schmelzpunkt mit dem von Krafft für das Heptakosan angegebenen Zahlen. Durch mehrmaliges Umlösen des Produktes aus Petroläther und Aceton, das mit großen Verlusten verknüpft war, gelang es, den Schmelzpunkt noch etwas in die Höhe zu treiben, so daß schließlich ein Produkt erhalten wurde, das mit synthetischem Heptakosan übereinstimmend bei 59.5° schmolz. Durch einen besonderen Versuch wurde auch geprüft, daß dieses Produkt nicht optisch-aktiv war. Zur weiteren Identifikation mit inzwischen zum Vergleich bereiteten, synthetischem Heptakosan wurde noch der Siedepunkt des Präparates bei 15 mm Druck bestimmt und ebenfalls in Übereinstimmung mit dem synthetischen Produkt gefunden. Mischproben, die aus diesem Präparat durch Auflösen in Aceton, Verdunstenlassen und Trocknen hergestellt waren und die einen Zusatz von synthetischem Heptakosan in wechselnden Mengenverhältnissen enthielten, zeigten keinen Unterschied im Schmelzpunkt gegen die Einzelbestandteile.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts wurde der Beckmannsche Apparat<sup>4)</sup> mit Heizung durch strömenden Dampf benutzt. Wegen der großen Substanzmengen, die bei so hoch molekularen Körpern erforderlich sind, wurde auf Serienablesung verzichtet und durch nachheriges Herauspipettieren die Menge Lösungsmittel bestimmt. Aus einer Reihe von Bestimmungen bei verschiedener Konzentration seien hier die folgenden angegeben:

0.4022 g Sbst., 14.2502 g Benzol: 0.18° Sdp.-Erhöhung. — 0.6879 g Sbst., 14.2273 g Benzol: 0.33° Sdp.-Erhöhung. — 1.0216 g Sbst., 12.9555 g Benzol: 0.50° Sdp.-Erhöhung. — 1.3024 g Sbst., 13.6720 g Benzol: 0.65° Sdp.-Erhöhung.

$C_{27}H_{56}$ . Ber. Mol.-Gew. 380. Gef. Mol.-Gew. 409, 382.4, 411.6, 382.5.

1) Nach der Schwebe-Methode bestimmt.

2) Im Pyknometer bestimmt.

3) B. 15, 1713 [1882].

4) Ph. Ch. 40, 150 [1902].

Die bei 65° ausgeführte Bestimmung des Brechungsindex gab bei verschiedenen in der oben beschriebenen Weise gereinigten Präparaten aus Steinkohlenparaffin folgende Zahlen:

$n_D^{65^\circ}$	$n_C^{65^\circ}$	$n_F^{65^\circ}$
1.43443	1.43217	1.43991
1.43463	1.43257	1.44031
1.43423	1.43208	1.43982

Synthetisches  $C_{27}H_{56}$  gab folgende Zahlen:

1.43453	1.43228	1.43992
---------	---------	---------

Analyse: 0.1392 g Sbst.: 0.4349 g  $CO_2$ , 0.1874 g  $H_2O$ . — 0.1491 g Sbst.: 0.4641 g  $CO_2$ , 0.1975 g  $H_2O$ .

$C_{27}H_{56}$  (380). Ber. C 85.26, H 14.74.  
Gef. » 85.21, 84.89, » 15.06, 14.82.

Mit dieser Übereinstimmung in Schmelzpunkt, Siedepunkt bei 15 mm Druck, spez. Gew. und Refraktion darf die Identität beider Körper für erwiesen gelten.

Um die Frage zu entscheiden, ob man auch aus anderen Kohlenarten und Kohlen anderer Distrikte dasselbe Paraffin isolieren könnte, wurden die Paraffine, die aus der schon mehrfach erwähnten Arbeit von Franz Fischer und W. Glud noch zur Verfügung standen, durch Krystallisation in gleicher Weise gereinigt. Wenn auch kein abschließendes Resultat erzielt wurde, da infolge der großen Verluste die Produkte bei der Reinigung sehr zusammenschmolzen, so scheint es doch sehr wahrscheinlich, daß weitgehende Übereinstimmung zwischen den Produkten aus den verschiedenen Kohlen besteht. Die Präparate waren gewonnen aus Tieftemperaturteer, der im hiesigen Institut hergestellt und mit überhitztem Wasserdampf destilliert worden war. Aus der Fraktion der hochviskosen Öle war das Paraffin durch Aceton zur Abscheidung gebracht.

Paraffin aus Gasflammkohle der Zeche Lohberg, Schmp. 59—60°:

$$n_D^{65^\circ} = 1.43654; n_C^{65^\circ} = 1.43388; n_F^{65^\circ} = 1.44160.$$

Paraffin aus Gasflammkohle aus Merlenbach (Saargebiet)<sup>1)</sup>, Schmp. 58—59.5°:

$$n_D^{65^\circ} = 1.43544; n_C^{65^\circ} = 1.43321; n_F^{65^\circ} = 1.44141.$$

Paraffin aus Cannelkohle von der Zeche Lohberg, Schmp. 60—61°, Paraffin aus Fettkohle von der Zeche Osterfeld (Flöz Albert)<sup>2)</sup>, Schmp. 60—61° (nach Sintern von 57° ab). Dieses Prä-

<sup>1)</sup> Vergl. auch B. 50, 111 [1917].

<sup>2)</sup> B. 49, 1460 [1916]; vergl. auch die eingangs dieser Abhandlung in der Fußnote erwähnten Arbeiten.

parat setzte der Reinigung besondere Schwierigkeiten entgegen und unterschied sich äußerlich auch etwas von den vorhergehenden Produkten. Bei dem hohen Alter gerade dieser Kohle wäre es nicht verwunderlich, wenn man hier Abweichungen begegnete. Eine genauere Untersuchung wird daher noch durchgeführt werden müssen.

#### Benzol-Extraktion von Gasflammkohle.

Zum Entscheid, ob das aus dem technischen Mondgasteer und aus Tieftemperaturteer gewonnene Paraffin als solches in der Kohle enthalten ist oder erst durch die Vorgänge bei der trocknen Destillation der Kohle infolge sekundärer Prozesse entsteht, wurde die gleiche Kohle von der Zeche Lohberg in der von Franz Fischer und W. Gluud beschriebenen Art<sup>1)</sup> mit Benzol bei 250° und 50 Atm. Druck extrahiert. Da bisher nur die Extraktion einer Fettkohle, die von Gasflammkohle infolge des höheren Alters sehr wesentlich verschieden ist, beschrieben wurde, seien hier die mit Gasflammkohle erhaltenen Resultate etwas ausführlicher mitgeteilt.

Als Apparatur diente die l. c. beschriebene Bombe. 1300 g zu Erbsengröße zerkleinerte Kohle wurden mit 3½ l Benzol 2 Stunden lang bei 260–270° und ca. 50 Atm. Druck gehalten, dann das Benzol filtriert und verdampft, zuletzt unter Anlegung eines schwachen Vakuums. Der zurückbleibende Extrakt, etwa 52 g, ist ein tief goldrotes, ziemlich bewegliches Öl von schwach phenolischem Geruch (Unterschied gegen Fettkohle). Die Ausbeute stellt sich also für die einmalige Extraktion auf 4% vom Gewicht der Kohle und ist damit etwas höher als bei der Fettkohle. Die Operation wurde mit frischer Kohle noch zweimal wiederholt und so im ganzen ca. 150 g Extrakt erhalten. Die vereinigten Extrakte werden mit 50 ccm Benzol verdünnt und in 750 g Petroläther eingegossen, wobei ein braunes Pulver ausfällt. Es wird für sich noch einmal mit der gleichen Menge Petroläther verrieben, bis es ganz feinkörnig geworden ist, dann abgesaugt und trocken gelassen: 61 g. Die Petroläther-Lösung wird mit Wasserdampf vom Lösungsmittel und leicht siedenden Bestandteilen befreit und hinterläßt ein tief rotes schweres Öl. Dies wird wieder mit etwas Petroläther aufgenommen, mit Alkali geschüttelt, mit Wasser gewaschen, abgehoben, verdampft und als Rückstand 50 g dunkelrotes, hochviskoses, etwas klebriges Öl erhalten. (Die alkalische Lösung gibt beim Ansäuern und Kochen deutlichen Phenolgeruch, ein Zeichen, daß anscheinend auch Phenole als solche in der Kohle vorgebildet enthalten sind.) Man löst in 200 ccm kaltem Aceton, filtriert von etwas ungelöster Schmiere und kühlt stark ab. Das ausfallende Pulver, etwa 1½ g, enthält das Paraffin, das daraus durch etwa zehnmaliges Umkrystallisieren aus Aceton und Benzol in einer schließlichen Ausbeute von

<sup>1)</sup> Siehe Fußnote 2 auf voriger Seite.

nur 0.8 g erhalten wurde. Dies noch immer schwach gelblich gefärbte Produkt schmolz zum allergrößten Teil bei 57–59° (ein kleiner Rest aber erst gegen 65°), war also trotz der wiederholten Reinigung noch immer nicht ganz einheitlich.

Die Ausbeute bleibt der Größenordnung nach hinter der, aus dem Tieftemperaturteer beträchtlich zurück, da die Kohle durch Tieftemperatur-Verkokung etwa 1‰ an Paraffin zu liefern vermag. Bei der Kleinheit der durch Extraktion erzielten Ausbeute war es aber nicht möglich, die Reinigung noch weiter zu treiben und vollständig zu machen. Es muß daher hier genügen, es wahrscheinlich gemacht zu haben, daß das Paraffin zu geringem Betrag auch wohl als solches vorgebildet in der Kohle enthalten zu sein scheint und nicht ganz ausschließlich erst sekundären Prozessen bei der Destillation seine Entstehung verdankt. Es sei aber noch ausdrücklich bemerkt, daß der beschriebene Versuch nicht als ein endgültiger Entscheid angesehen wird.

#### Fraktionierte Destillation des Steinkohlen-Paraffins.

Nachdem die obigen Reinigungsversuche, die zur Isolierung des Heptakosans geführt hatten, die Vermutung nahe legten, daß die Bausteine des Steinkohlen-Paraffins der Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe angehörten, wurde mit sehr viel mehr Erfolg als bei der Kristallisation die Zerlegung des Paraffins in seine Bestandteile mittels der fraktionierten Destillation durchgeführt. Beim Arbeiten unter 15 mm Druck ist die Differenz der Siedepunkte zweier benachbarter Paraffine von der Größenordnung  $C_{26}$  oder  $C_{27}$  etwa 8–9°, so daß ihre Trennung durch fraktionierte Destillation durchaus möglich schien. Als Ausgangsmaterial wurden 300 g des eingangs erwähnten, grün bis braun gefärbten Rohparaffins, das durch einmaliges Umlösen aus dem öligen, technischen Rohprodukt erhalten war, benutzt. Es wurde noch zweimal aus Aceton umgelöst und so 236.2 g rein weißes, silberglänzendes Präparat erhalten; dieses wurde dann der fraktionierten Destillation unterworfen.

Zum Konstanthalten des Vakuums (Gaede-Pumpe) schalteten wir eine 3 l-Flasche, die durch Quetschhahn mit der Außenluft verbunden war, zwischen Pumpe und Destillationskolben. Die Destillation wurde in einem gewöhnlichen Fraktionierkolben, an dessen Abflußrohr eine Kugel zur Aufnahme des Destillates angeblasen war, ausgeführt. Als Heizbad diente ein mit Messingspänen gefüllter Eisentopf. Die Aussonderung der einzelnen Fraktionen geschah zunächst in der Weise, daß die Fraktionen um die Siedepunkte der einzelnen Normalparaffine herum gesondert aufgefangen wurden. Dabei wurde jedesmal, nachdem ein bestimmter Siedepunkt erreicht war,

etwas abkühlen gelassen, dann wieder angeheizt und nochmals die bis zu diesem Siedepunkt erneut wieder übergehenden Anteile aufgesammelt. Nach dem Abkühlen wurden dann die erhaltenen Fraktionen ausgeschmolzen und die nächste in die Vorlage gesammelt. Die erhaltenen Fraktionen stellten sich dann ihrer Menge nach folgendermaßen:

Vorlauf . . . . .	241—260°	56.0 g
Fraktion 1 . . . . .	etwa 260—268°	87.0 »
» 2 . . . . .	» 268—276°	53.2 »
» 3 . . . . .	» 274—282°	21.7 »
» 4 . . . . .	» 282—292°	15.5 »
Rückstand (braun und hart) . . . . .		2.5 »

235.9 g (Angew. 236.2 g).

Das gesamte Paraffin geht also in einem Intervall von etwa 50° über. Die erhaltenen Fraktionen waren in der Kälte von etwas glasigem Aussehen und zeigten schwach gelblichen Schimmer, waren aber an der Bruchfläche bereits deutlich krystallinisch. Durch weiteres Fraktionieren und geeignetes Vereinen der Vorläufe und Nachläufe mit der nächsttieferen resp. nächsthöheren Fraktion gelang es dann, um den treffenden, von Krafft in seiner Arbeit über das Braunkohlen-Paraffin<sup>1)</sup> benutzten Ausdruck zu gebrauchen, das Paraffin in seine Bestandteile »auseinander zu rollen«. Nachdem auch noch der Vorlauf in der gleichen Weise fraktioniert wurde und geringe Mengen von Zwischenfraktionen ausgesondert waren, waren die innerhalb eines Grades scharf übergehenden Mengen schließlich folgende:

bei 243/4°	253/4°	262°	270°	278°	286°
5 g	11.2 g	31.2 g	22.2 g	9.5 g	12 g

Die Schmelzpunkte dieser Präparate waren gegen die synthetischen Kohlenwasserstoffe  $C_{26}H_{54}$ ,  $C_{27}H_{56}$  und  $C_{28}H_{58}$  und gegen die Angaben der Literatur jetzt noch fast durchweg  $1-1\frac{1}{2}^{\circ}$  zu niedrig. Die einzelnen Fraktionen wurden daher für sich aus Aceton umgelöst und nochmals destilliert und dabei ohne jede Rücksicht auf Ausbeute nur das mittelste Destillat aufgefangen. Die so erhaltenen Präparate waren rein weiß, in geschmolzenem Zustande wasserhelle Flüssigkeiten und zeigten nach dem Erstarren denselben typisch großkrystallinen Bruch wie die synthetischen Produkte. Es scheint, daß das Verschwinden jedweden glasigen Aussehens, das man in der Regel am Paraffin gewohnt ist, ein sehr gutes Kriterium für dessen Einheitlichkeit ist. Die Schmelzpunkte wichen jetzt von den Vergleichspräparaten kaum mehr ab.

<sup>1)</sup> B. 40, 4779 [1907].

	Synthetische Präparate		Aus Steinkohlen-Paraffin	
	Schmelzpunkt	Schp. bei 15 mm	Schmelzpunkt	Schp. bei 15 mm
$C_{24}H_{50}$	(nach Krafft <sup>1)</sup> 50.7—51.3°	243°	sintern bei 49.5°	243/44°
$C_{25}H_{52}$	(nach Krafft <sup>1)</sup> 53.8—54°	—	sintern bei 52°, völlig geschmolzen bei 53.5—54°	254°
$C_{26}H_{54}$	sintern bei 55.5°, völlig geschmolzen bei 56.5°	262°	sintern bei 55.5°, völlig geschmolzen bei 56.5°	262°
$C_{27}H_{56}$	sintern bei 58.5°, völlig geschmolzen bei 59.5°	269 bis 270°	sintern bei 58.5°, völlig geschmolzen bei 59°	270°
$C_{28}H_{58}$	sintern bei 61°, geschmolzen bei 62°	278°	sintern bei 61°, geschmolzen bei 62°	ca. 278°
$C_{29}H_{60}$	(nach Krafft <sup>2)</sup> 63.4—64.1°	—	sintern bei 61.5° geschmolzen bei 63.5°	ca. 286°

Die Schmelzpunktsbestimmung geschah bei sehr langsamem Erhitzen (Sparflämmchen des Bunsen-Brenners in etwa 5—10 cm Abstand vom Schmelzpunktskolben) und wurde, soweit Vergleichspräparate vorhanden waren, stets direkt neben diesen ausgeführt. Zum Vergleich wurde ferner noch von allen Präparaten der Brechungsindex bestimmt; die erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle (S. 1050) zusammengestellt.

Die gefundenen Zahlen schließen sich durchaus an die von Eykman für die Paraffine von  $C_{17}$  bis  $C_{23}$  gefundenen Zahlen an<sup>3)</sup>.

#### Hexakosan.

Die Darstellung des Hexakosans geschah in einfachster Weise nach der schönen Vorschrift von Petersen<sup>4)</sup>. Das so erhaltene Produkt ist indessen noch nicht ganz rein, wie sich beim Destillieren unter 15 mm Druck zeigt, da dabei noch eine nicht unbeträchtliche Menge niedrig siedender Vorlauf abtrennbar ist. Der Schmelzpunkt des nicht destillierten Produktes liegt bei der üblichen Art der Schmelzpunktbestimmung bei 56.6°, wie auch Petersen angegeben hat; bei sehr langsamem Erwärmen, so wie es bei den Paraffinen

<sup>1)</sup> B. 40, 4779 [1907].

<sup>2)</sup> L. c.

<sup>3)</sup> R. 15, 52 [1896].

<sup>4)</sup> Z. El. Ch. 12, 144 [1906].

	Brechungs- winkel für D-Licht (65°)	$n_D^{65}$	$n_C^{65}$	$n_F^{65}$	$n_D^{80}$	$n^{80}$	$n_F^{80}$
$C_{24}H_{40}$	— 49° 19.5'	— 1.43026	— 1.42793	— 1.43556	— 1.42448	— 1.42217	— 1.42971
$C_{25}H_{52}$	— 49° 02.0'	— 1.43202	— 1.42972	— 1.43745	— 1.42624	— 1.42387	— 1.43152
$C_{26}H_{54}$	48° 49.0' 48° 47.0'	1.43332 1.43353	1.43096 1.43117	1.43851 1.43892	1.42774 1.42815	1.42534 1.42575	1.43293 1.43332
$C_{27}H_{56}$	48° 37.0' 48° 38.0'	1.43453 1.43442	1.43228 1.43217	1.43992 1.43981	1.42874 —	1.42636 —	1.43411 —
$C_{28}H_{58}$	48° 28.5' 48° 27.0'	1.43539 1.43553	1.43309 1.43318	1.44071 1.44091	1.42971 1.42946	1.42787 1.42707	1.43501 1.43480
$C_{29}H_{60}$	— 48° 18.5'	— 1.43640	— 1.43404	— 1.44171	— 1.43061	— 1.42818	— 1.43596

) Durch Krystallisation gereinigt.

nötig ist, aber tiefer und erst nach der Destillation auch bei dieser Art der Schmelzpunktsbestimmung bei etwa 56.5°. Für das Aussehen des reinen Produktes gilt das Gleiche wie für das im Folgenden beim Heptakosan Gesagte. Um die Identität des Produktes sicherzustellen, wurde noch eine Analyse ausgeführt. Die optischen Daten sind bereits oben gegeben. Für diese letztere Bestimmung diente das destillierte und wieder erstarrte Produkt, um Verunreinigungen von anhaftenden Lösungsmitteln auszuschließen.

0.1386 g Sbst.: 0.4327 g CO<sub>2</sub>, 0.1854 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>54</sub> (366). Ber. C 85.2, H 14.8.

Gef. • 85.15, • 14.97.

### Heptakosan.

Zur Darstellung des Heptakosans wurde im wesentlichen die schöne und sorgfältige Vorschrift Kraffts befolgt<sup>1)</sup>. Ausgangsmaterial bildete von Merck bezogene Myristinsäure. Für die Darstellung des Myristons war es nötig, sie vorher aus Alkohol umzulösen, wobei ein allerdings nicht unerheblicher Verlust in Kauf genommen werden mußte; andernfalls gelingt es nicht, das Chlorprodukt in kristalliner Form zu gewinnen. Auch die Bereitung des Myristons durch trockne Destillation des Bariumsalses wird durch das vorherige Reinigen der Säure sehr erleichtert. Da keine Retorten aus schwer schmelzbarem Glas, die bei sehr hoher Zersetzungstemperatur des Bariumsalses noch den Atmosphärendruck tragen können, zur Verfügung standen, wurden mit gutem Erfolg einfache Verbrennungsrohre benutzt und diese in den kürzlich beschriebenen Frerichs-Normanschen Verbrennungsöfen<sup>2)</sup>, der eine sehr gute Temperaturregulierung gestattet, eingelegt. Etwa je 20 g Bariumsals, mit Siedesteinchen gemischt, wurden in diese Rohre eingefüllt und bei etwa 1—2 mm Druck destilliert. Bei Anwendung nicht umkristallisierter Myristinsäure schmolz hierbei regelmäßig die Masse zusammen und bewirkte durch Zusammenfließen nach dem Austrittsende des Rohres jedesmal Verstopfung desselben, während bei Anwendung gereinigter Säure die Masse nicht in Fluß gerät; auch war in diesem Falle das erhaltene Myriston in geschmolzenem Zustande sogleich wasserhell. Nach dem Umlösen aus Alkohol schmolz das Präparat bei langsamem Erhitzen bei 77—78°. Ausbeute 85 % der Theorie. Die von Kipping<sup>3)</sup> angegebene Vorschrift lieferte keine guten Resultate und wurde daher nicht weiter befolgt.

<sup>1)</sup> B. 15, 1713 [1882]. <sup>2)</sup> Z. Ang. 29, I 367 [1916]. <sup>3)</sup> Soc. 63, 458

13, 14, 14-Trichlor- $\pi$ -heptakosan,  
 $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{11} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{CH}_3$ .

4.5 g Myriston wurden mit der dem Volumen nach etwa gleichen Menge gepulvertem  $\text{PCl}_5$  gemischt und in eine mit Vorlage versehene Retorte eingefüllt. Diese wird in einem Heizbad von Messingspänen allmählich auf  $190^\circ$  angeheizt und diese Temperatur eine halbe Stunde lang gehalten, erkalten lassen und der Inhalt in Eiswasser eingegossen. Es scheiden sich dann bald zu weißen Massen erstarrende Öltröpfchen ab; sie werden abfiltriert, mit kalter verdünnter Kalilauge behandelt, kalt filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol und dann aus Aceton umgelöst. Man erhält so 3 g in schönen, oft zu Bündeln vereinigten Nadeln krystallisiertes Präparat, das gegen  $30^\circ$  schmilzt. Die Analyse gab die folgenden Zahlen, die darauf schließen lassen, daß das Produkt zwar vielleicht noch nicht den höchsten Grad der Reinheit erreicht hat, aber einwandfrei beweisen, daß bei der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf das hochmolekulare Keton ein Trichlorkörper und nicht, wie man bisher angenommen hat, ein Dichlorderivat erhalten wird.

0.1420 g Sbst.: 0.3424 g  $\text{CO}_2$ , 0.1320 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1417 g Sbst.: 0.3414 g  $\text{CO}_2$ , 0.1396 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1700 g Sbst.: 0.1475 g  $\text{AgCl}$  (nach Carius).

$\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{Cl}_3$  (483.8). Ber. C 66.97, H 11.04, Cl 21.99.  
 Gef. > 65.76, 65.71, > 10.40, 11.02, > 21.47.

Trotz des hohen Interesses, das dieser Körper bot, wurde er als außer dem Rahmen dieser Arbeit liegend nicht weiter untersucht. Zur Umwandlung in Heptakosan wurde nach den Angaben Kraftits verfahren. Auf 2 g Chlorprodukt pro Einschlußrohr wurden 3.5 ccm Jodwasserstoffsäure ( $D = 1.7$ ) angewandt und die Temperatur 7—8 Stdn. lang auf  $220\text{—}230^\circ$  gehalten. Die Ausbeute betrug etwa 75 % des angewandten Chlorkörpers. Für die optischen Bestimmungen, die oben angegeben sind, diente ein destilliertes Produkt, das frei von anhaftenden Lösungsmitteln war; es war rein milchweiß, von derbem krystallinen Bruch und nicht glasig im Aussehen, erinnerte vielmehr im Aussehen an die derben krystallinen weißen Krusten des käuflichen Traubenzuckers.

#### Oktakosan.

Zur Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs wurde die Elektrolyse in einem äquimolekularen Gemisch von Myristinsäure und Palmitinsäure unter sonst gleichen Bedingungen wie beim Hexakosan durchgeführt. Neben 25 % Hexakosan und 25 % Triakontan konnten hierbei nur 50 % Ausbeute an Oktakosan erwartet werden. Die Ausbeute an reinem Produkt blieb hinter dieser Menge aber zu-

rück infolge hartnäckig anhaftender Verunreinigungen, welche die käufliche Palmitinsäure mit in das Reaktionsgemisch herein brachte und die nicht in einfacher Weise zu beseitigen waren. Die Ausbeute an reinem, mehrmals destilliertem Produkt betrug 4.3 g; dasselbe wurde noch durch die Analyse kontrolliert. Für die optische Bestimmung diente ein zweimal destilliertes und dann noch aus Aceton umkrystallisiertes Präparat.

0.1420 g Sbst.: 0.4433 g CO<sub>2</sub>, 0.1906 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>58</sub> (394). Ber. C 85.3, H 14.7.

Gef. » 85.14, » 15.02.

Zum Schluß sage ich Frl. E. Kolkman für die bei dieser Arbeit geleistete, sehr wertvolle Hilfe meinen herzlichsten Dank.

### 116. Franz Fischer und W. Glud: Benzin aus Steinkohle.

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

(Eingegangen am 30. April 1917.)

In der vorliegenden Abhandlung werden die niedrig siedenden, leichtesten Fraktionen, die die Tieftemperatur-Verkokung zu liefern vermag, näher beschrieben. Bei der Größe des zu durchforschenden Gebietes, das an Reichtum von Einzelverbindungen durchaus mit dem Rohpetroleum in einer Linie steht, war es einstweilen noch nicht Ziel dieser Untersuchung, chemische Einzelindividuen heraus zu isolieren und diese ihrer Konstitution nach aufzuklären. Vielmehr war es notwendig, zunächst einmal das ganze große Gebiet in breiten Linien zu umreißen, zu sichten und festzustellen, wieviel die Kohle von den einzelnen Gruppen der Kohlenwasserstoffe überhaupt zu liefern imstande ist.

Das wichtigste Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist nun der Nachweis, daß die Kohle sehr wohl imstande ist, recht beträchtliche Mengen leichter Kohlenwasserstoffe (Benzine), die uns bisher fast ausschließlich aus dem Petroleum zur Verfügung standen, zu liefern. Besonders bemerkenswert ist, daß bei der Tieftemperatur-Verkokung ganz entsprechend wie bei der Vakuum-Destillation<sup>1)</sup> der Kohle, Benzol entweder gar nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maßstabe entsteht, und daß Benzine der Art, wie sie das Erdöl zu liefern vermag, an seine Stelle treten. Die Anschauung, daß das Benzol, das ein so wesentliches Produkt der Kokerei und Leuchtgas-Industrie ist, ein typisches und ursprüngliches Destillationsprodukt der

<sup>1)</sup> Jones und Wheeler, Soc. 105, 145 [1914].