

# Über einen neuen aromatischen Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{18}$ aus Erdölen

von

dipl. Chem. **Josef Klaudy** und Dr. **Isidor Fink**.

Aus dem Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. December 1899.)

## I.

Bei der Refination des galizischen und russischen Erdöles in den österreichischen und ungarischen Mineralölraffinerien beobachtet man, gleichwie dies nach der Literatur bei der Destillation des Braunkohlentheers, sowie jener des deutschen, amerikanischen und japanischen Erdöles der Fall ist, in den Helmen und Abzugsröhren mancher Destillirblasen eigenthümliche Sublimate, welche gemeinlich als rothes Pech bezeichnet werden, bald fester, bald weicher sind und in der Regel eine klebrige Beschaffenheit haben. Sie bilden ein lästiges Abfallsproduct, welches sich nicht einmal leicht verheizen lässt, da es am Roste schmilzt und abtropft; daher wird es zumeist auf Halden geführt oder vergraben.

Beobachtet man die Bildungsbedingungen solcher Sublimate näher, so findet man, dass sie stets in jenen Apparaten auftreten, welche hoch erhitzte, trockene Metallflächen und gleichzeitig einen hochsiedenden, zähen und daher nur schwer strömungsfähigen Inhalt besitzen. Da diese Bedingungen aber gerade jene sind, welche die sogenannten pyrogenen Zersetzungen organischer, flüchtiger Stoffe begünstigen, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass auch die Bildungen des rothen Peches durch pyrogene Zersetzungen bedingt sind. Wir wollen an Stelle dieses Ausdruckles die Bezeichnung »pyrogene

Processe« gebrauchen, denn uns scheint es, dass die unter den genannten Bedingungen vor sich gehenden Vorgänge zweierlei, und zwar entgegengesetzter Art sind. In der Hauptsache können wir zwischen einem zersetzenden oder analytischen und einem aufbauenden oder synthetischen Process unterscheiden.

Der primäre Vorgang, die pyrogene Bildung von Dämpfen aus der zähen Flüssigkeit, ist ein zersetzender, denn bei diesem bilden sich stets niedrigermoleculare Producte und meist sogar reichlich kohlenstoffärmste. Im gegebenen Falle der Petroleumrückstandsdestillation entstehen nachweislich beträchtliche Mengen leichtflüchtiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe (Gase, Gasoline, Benzine und Kerosene), aber auch nicht unbedeutende Mengen aromatischer, wie besonders Benzol, Toluol etc. Der Nachweis des beträchtlichen Gehaltes der aus Rückständen gecrackten Gasoline und Benzine an Benzol (respective auch die Gewinnung des Benzols) kann nach unseren Versuchen am besten dadurch bewerkstelligt werden, dass man die Proben mit circa 20% concentrirter Schwefelsäure schüttelt und sodann einige Tropfen concentrirter Salpetersäure zusetzt. Nach kurzer Zeit verdünnt man mit Wasser und lässt vollständig klären. Es bilden sich drei Schichten, indem zwischen der verdünnten Säure und dem Kohlenwasserstoff eine braune ölige Schichte von intensivem Nitrobenzolgeruch entsteht. Wäscht man dieselbe im Scheidetrichter mit Wasser aus und lässt sie dann ab, so krystallisirt sie in der Kälte und kann als Dinitrobenzol identificirt werden.

Der secundäre Vorgang, die Veränderung der Dämpfe bei der Berührung mit den glühenden Wänden ist aber im Principe ein synthetischer. Treffen leichte Kohlenwasserstoffe allein oder gemischt auf glühende Wände, oder werden sie durch ein glühendes Rohr geführt, so bilden sich unter Wasserstoffabscheidung hochmoleculare Kohlenwasserstoffe (beziehungsweise kohlenstoffreichere). So entsteht z. B. aus Äthylen, sowie sogar aus Alkoholen und Äther — Acetylen, aus Acetylen, Terpentinöl oder Petroleum wieder Benzol, Styrol, Naphtalin, Reten etc. Diese Erscheinungen spielen bei der Leuchtgasbereitung, insbesondere beim Holzgase eine gewisse Rolle, wie

Pettenkofer 1849 praktisch bewiesen hat. Sie scheinen aber die Hauptrolle zu spielen bei der Bildung des rothen Peches. Nach den Untersuchungen von Schmidt, Schultz, Berthelot, Graebe und Anderen aggregiren sich nämlich die aromatischen Kohlenwasserstoffdämpfe immer weiter, indem aus Benzol und Toluol z. B. Diphenyl  $C_{12}H_{10}$ , Diphenylbenzole  $C_{18}H_{14}$ , Triphenylen  $C_{18}H_{12}$ , Naphtalin  $C_{10}H_8$ , Anthracen und Phenantren  $C_{14}H_{10}$ , Dibenzyl  $C_{14}H_{12}$ , Benzerythren  $C_{24}H_{18}$  etc. entstehen, so zwar, dass selbst an hochehitzten Helmen von Destillirblasen Condensate entstehen können, nämlich jener aromatischen Secundärproducte, welche entsprechend hohe Siedepunkte haben. Diese Condensate werden bis zu jenem Punkte im Abzugsrohre reichen, welcher bereits so kühl ist, dass sich an ihm schon eine Thauschicht flüssiger Condensate niederschlagen kann, welche dann lösend wirkt. Die Menge fester Condensate wird sich im Laufe des Betriebes durch Sublimation voraussichtlich vermindern, so zwar dass die praktische Ausbeute an solchen Condensaten, sowohl je nach dem Material zur Destillation, wie nach der Betriebsdauer (d. h. Destillationsgeschwindigkeit) und der Temperatur verschieden sein wird.

Natürlich könnten solche Sublimate auch primäre, unzersetzte Verdampfungsproducte oder Bildungen aus denselben an den glühenden Wänden enthalten. Solche hochsiedende feste Producte sind bekanntlich die Paraffine, deren Bildung insoferne gewiss auch als pyrogen zu bezeichnen ist, als sie im Rohöl als colloidale, im Destillate als krystallinische Substanz erscheinen. Die Paraffine sind aber leicht schmelzbar und dann sehr dünnflüssig, so dass sie in den hohen Temperaturen, welche an den Orten des Vorkommens des rothen Peches herrschen, abrinnen werden. Sie kamen in den von uns beobachteten Sublimaten auch thatsächlich nicht vor.

Bildungen rothen Peches treten in der Praxis namentlich in den Helmen und Abzugsröhren der sogenannten Crackkessel auf, d. i. in jenen Apparaten, deren technologische, d. h. Constructions- und Betriebsbedingung, die möglichste Förderung der pyrogenen Zersetzungen zwecks Erhöhung der Kerosenausbeute enthält, und zwar nur dann, wenn der Inhalt bis zur Coksbildung abgetrieben wird.

Wir stellten uns nun zur Aufgabe, die Beschaffenheit des beim Cracken entstehenden rothen Peches aus den österreichisch-ungarischen Petroleumraffinerien genau festzustellen.

Das Materiale und die entgegenkommendste Unterstützung fanden wir theils in der Apollo-Mineralölraffinerie in Pressburg, theils in der Mineralölraffinerie der Actiengesellschaft Wien-Floridsdorf.

Die Sublimate in den Helmen der Crackkessel erscheinen theils hellgelb, theils grün und im letzteren Falle oft wie krystallinisch. Die Farben erhalten sich jedoch beim Erkalten nicht und übergehen nach kurzer Zeit in braungelb. Eigens ausgesuchte grüne Theile wurden in Pressburg eines Tages verpackt und nach Wien gesandt, wo sie am zweiten Tage braungelb ankamen. Die Consistenz des rothen Peches ist selten fester, in der Regel die eines äusserst klebrigen Weichharzes. Auch das von uns zunächst bezogene, ganz frisch bereitete Materiale für unsere Untersuchungen war weich und klebrig.

Der Beschreibung unseres Untersuchungsverfahrens sei der Literaturnachweis vorangestellt, welcher auf die Arbeit Bezug haben konnte.

Berthelot 1856 und Graebe 1874 beschrieben bereits Zersetzungen von Benzol und Toluol in glühenden Röhren, welche Schmidt und Schultz (Lieb. Ann., 174 und 203, und Berl. Ber., 7) 1874—1880 weiter verfolgten, wobei sie auf den später zu erwähnenden Kohlenwasserstoff Benzerythren  $C_{24}H_{18}$  und andere kamen.

Im Jahre 1879 kam Prunier (Ann. d. chim. et phys., V, 17) zuerst auf die letzten Antheile einer bis zur Coksbildung getriebenen Destillation amerikanischen Petroleums, wobei das Destillat als eine grünliche feste Masse beschrieben wurde, und isolirte unter anderem einen unwahrscheinlichen Kohlenwasserstoff  $C_{24}H_8$ .

Später, 1880, beschäftigte sich Burg mit den Producten, welche bei der Destillation des pechartigen Rückstandes des Braunkohlentheers und des Petroleums als letztes Product vor der Coksbildung auftreten und isolirte aus dem Destillate, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Cumol einen Kohlen-

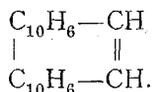
wasserstoff  $C_{22}H_{14}$ , den er Picen nannte (Berl. Ber., 13, 1834). Er beschrieb denselben als grosse, blau fluorescirende, farblose Blättchen vom Schmelzpunkte  $345^\circ C.$  und einem Siedepunkte von  $520^\circ C.$  Er ist in kochendem Benzol und Chloroform wenig löslich. In Vitriolöl löst er sich mit grüner Farbe.

Graebe und Walter (Berl. Ber., 14, 175) stellten im folgenden Jahre, 1881, dasselbe Picen aus californischem Rohöle her.

Im Jahre 1885 erhielten Divers und Nakamura aus den letzten Antheilen des Petroleums von Sagara in Japan (J. of chem. Soc., 47, 925) einen Kohlenwasserstoff  $(C_4H_3)_x$  vom Schmelzpunkt  $285^\circ C.$ , welcher kleine, in Chloroform, Ligroin, Benzol etc. lösliche Krystalle bildete.

Markownikow (Lieb. Ann., 234) isolirte im Jahre 1886 aus dem Petroleum von Baku aromatische Kohlenwasserstoffe vom Siedepunkte  $245\text{--}255^\circ C.$  und der Formel  $C_{11}H_{12}$  und  $C_{12}H_{14}$ .

Die interessanteste Arbeit auf dem Gebiete ist als Fortsetzung der Mittheilung von E. Bamberger auf der Naturforscherversammlung in Wiesbaden im Jahre 1887 in Lieb. Ann., 284, 52 vom Jahre 1895 von E. Bamberger und F. Chattaway unter dem Titel »Über das Picen« erschienen, in welcher die Burg'sche Formel  $C_{22}H_{14}$  bestätigt und die Constitution des Picens als  $\beta\beta$ -Dinaphtylenäthylen sichergestellt wurde zu:



Auch wurden zahlreiche Picenderivate dargestellt und beschrieben.

Die Analysen ergaben:

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{22}H_{14}$	I.	II.	III.
C.....	94.95	94.74	94.77	94.87
H.....	5.05	5.11	5.21	5.20

Das Rohmaterial für diese Arbeiten bildeten die rothen Producte von der Destillation des Braunkohlentheers sächsischer Provenienz, welche zunächst auf  $0^{\circ}$  abgekühlt und gepresst wurden. (Sie mussten also sehr weich sein.) Der Rückstand wurde mit heissem Petroläther ausgewaschen und dann aus Cumol so lange umkrystallisirt, bis die Farbe gelb wurde und der Schmelzpunkt  $300^{\circ}$  C. erreichte. Nach weiterem zwölfmaligen Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf  $342^{\circ}$  C. und bildete die Substanz mikroskopische gelbliche Krystalle. Durch Sublimiren und nachher noch achtmaliges Umkrystallisiren wurde die Farbe weiss, und der Schmelzpunkt erreichte constant  $350^{\circ}$  C. Denselben Schmelzpunkt zeigte auch das durch Reduction seines Chinons erhaltene reinste Product.

---

Unsere Untersuchungen wurden wie folgt durchgeführt: Zunächst versuchten wir das harzige Rohproduct durch fractionirte Destillation zu trennen. Dabei zeigte sich, dass, abgesehen von rund 6% mechanisch eingeschlossenem Wasser, nur minimale Destillatmengen unter  $500^{\circ}$  C. übergangen. Bei dieser Temperatur erfolgte zunächst ein lebhaftes Sieden, dann unter Schäumen ein Dickerwerden. Schliesslich wurde die Substanz unter theilweiser Verkohlung fest und bildeten sich trockene Destillationsproducte. In kleinen Mengen trat auch ein hellgelbes Sublimat auf, dessen Menge aber nicht für eine Analyse genügte.

Die allenfalls mögliche Vacuumdestillation wurde nicht versucht und ein neuer Weg, der Trennungsversuche durch Lösungsmittel, betreten.

Zur Orientirung wurden hier Lösungsfraktionen zum Vergleiche ihrer Zusammensetzung, respective zur Constatirung ihrer eventuellen chemischen Verschiedenheit der Elementaranalyse in grosser Zahl unterworfen. Die wesentlichsten Versuche ergaben: Aceton, Chloroform, sowie nach dem Erwärmen Cumol, Petroleum etc. lösten die Substanz völlig auf. Der kleine Rückstand enthielt nur fremde Verunreinigungen. Die Petroleumlösung lässt auf Zusatz von Benzin-Benzol-

mischung einen gelben Niederschlag fallen, welcher nach dem Waschen mit dem Fällungsmittel ergab:

0·2541 g Substanz ergaben 0·8733 g CO<sub>2</sub>, entsprechend  
 0·23817 g C = 93·72% C und 0·1369 g H<sub>2</sub>O, entsprechend  
 0·01522 g H = 5·99% H.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C . . . . .	93·72
H . . . . .	5·99

Eine fractionirte Lösung gestattete Petroläther. Derselbe löste in der Kälte nur einen Theil, der zweite grössere Theil löste sich beim Kochen und nur ein sehr kleiner Rest (etwa 0·1%) blieb in Form graugrüner krystallinischer Blättchen auch beim Kochen ungelöst. Die Lösungen wurden eingedampft.

Die Analyse des in kaltem Petroläther löslichen Theiles, welcher eine braune klebrige Masse darstellte, ergab:

- I. 0·2314 g Substanz ergaben 0·7963 g CO<sub>2</sub>, entsprechend  
 0·21719 g C = 93·86% und 0·1224 g H<sub>2</sub>O, entsprechend  
 0·01361 g H = 5·88%.
- II. 0·2111 g Substanz ergaben 0·7259 g CO<sub>2</sub>, entsprechend  
 0·19791 g C = 93·78% und 0·1136 g H<sub>2</sub>O, entsprechend  
 0·01262 g H, entsprechend 5·98%.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C . . . . .	93·86	93·78
H . . . . .	5·88	5·98

Die Analyse des erst in heissem Petroläther löslichen Theiles, welcher eine weiche, krystallinisch scheinende Masse darstellte, ergab:

0·218 g Substanz ergaben 0·750 g CO<sub>2</sub>, entsprechend 0·20455 g  
 C = 93·82% und 0·114 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·01266 g  
 H = 5·81%.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C . . . . .	93·82
H . . . . .	5·81

Aus der Lösung in heissem Petroläther schieden sich beim Erkalten an den Wänden kleine Krystallwärtzchen von bräunlicher Farbe ab, deren Analyse ergab:

0·2215 g Substanz ergaben 0·7628 g CO<sub>2</sub>, entsprechend 0·20801 g C = 93·91% und 0·1182 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·01313 g H = 5·93%.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C . . . . .	93·91
H . . . . .	5·93

Der unbedeutende und wohl auch nicht reine Rückstand, der in heissem Petroläther unlöslich war, ergab aus Petroleum umkrystallisirt:

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C . . . . .	92·43	92·38
H . . . . .	5·72	5·71
O . . . . .	1·85	1·91

Die weitere Reinigung unterblieb aus Materialmangel.

Verglich man die Zusammensetzung der verschiedenen Fractionen, so ergab sich dieselbe trotz der physikalischen Verschiedenheiten der Producte als übereinstimmend und führt dieselbe zur Formel (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>x</sub>, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

In 100 Theilen:

	Berechnet für (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>x</sub>	Gefunden
C . . . . .	94·12	93·72 bis 93·91
H . . . . .	5·88	5·81 » 5·99

Auch die chemischen Eigenschaften der Fractionen waren, soweit dieselben verglichen wurden, übereinstimmende. Alle Fractionen gaben ähnliche Nitroproducte, Bromsubstitutionsproducte, Sulfosäuren, Chinone etc., jedoch gestattete kein Derivat die Herstellung wohlcharakterisirter krystallisirender Producte.

Da trat nun, während die Untersuchungen monatelang fortgeführt wurden, eine selbstthätige Umwandlung des Ausgangsmateriales ein, wodurch die Untersuchungen eine neue Richtung gewannen.

Das ursprünglich klebrige Product wurde allmählig härter (nach einem Jahre sogar spröde) und gab nach sechs Monaten die Lösung desselben in heissem Benzol oder Essigäther beim Erkalten deutliche Krystalle, welche sich durch Umkrystallisiren leicht in grosse, gelbe, grün fluorescirende Blätter verwandeln liessen.

Die gereinigten Krystalle wurden analysirt.

- I. 0·1821 g Substanz ergaben 0·6269 g CO<sub>2</sub>, entsprechend 0·171 g C = 93·90% und 0·0962 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·0107 g H = 5·87%.
- II. 0·1816 g Substanz ergaben 0·6387 g CO<sub>2</sub>, entsprechend 0·1742 g C = 93·86% und 0·099 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·011 g H = 5·93%.

In 100 Theilen:

	Berechnet für (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C.....	94·12	93·90	93·86
H.....	5·88	5·87	5·93

Die Mutterlauge von der Krystallisation dieses Körpers wurde eingedampft und zeigte auch ein wesentlich anderes physikalisches Verhalten als die frische Rohsubstanz. Sie ergab einen dunkelbraunen, kaum klebrigen und auffallend stark elastischen Rückstand, der langsam weiter erhärtete. Die Analyse der Mutterlauge ergab:

0·2701 g Substanz ergaben 0·928 g CO<sub>2</sub>, entsprechend 0·253 g  
 C = 93·67%, und 0·1448 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·0161 g  
 H = 5·96%.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C . . . . .	93·67
H . . . . .	5·96

Auch diese Fractionirung der gealterten Substanz ergab sonach Fractionen gleicher procentischer Zusammensetzung unter sich und mit den Fractionen des frischen Materiales. Es tauchte nach diesem Resultate die Frage zunächst auf, ob Polymerisationen den Veränderungen zu Grunde liegen, und wurden zu diesem Zwecke sowohl von dem erhärteten Rohproduct, als von den Krystallen und von der Mutterlauge Moleculargewichtsbestimmungen in dem von Mautner modificirten Beckmann'schen Apparate, durch die Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung der Naphtalinlösung der Producte, ausgeführt.

- I. 15·3543 g Naphtalin und 1·251 g Rohproduct ergaben 1·95° C. Depression.
- II. 15·5653 g Naphtalin und 0·9755 g Krystalle ergaben 1·40° C. Depression.
- III. 17·9734 g Naphtalin und 1·4729 g Mutterlauge ergaben 2° C. Depression.

Daraus berechnet sich:

Berechnet für	Gefunden		
$C_{24}H_{18} = (C_4H_3)_6$	I.	II.	III.
306	292	314	286

Sämmtliche Producte entsprechen daher der Formel C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>, und sind Polymerisationen nicht die Ursache ihrer Verschiedenheiten und Veränderungen. Es könnte nunmehr eine chemische Isomerie die Ursache der letzteren sein. Gegen eine solche sprach entschieden das gleiche chemische Verhalten der Fractionen (abgesehen davon, dass die weichen

Producte scheinbar rascher reagiren) und die leichte, von selbst erfolgende Umwandlung. Es bleibt allenfalls auch die Möglichkeit, dass etwa verschiedene, in der Zusammensetzung sehr ähnliche Kohlenwasserstoffe gemischt vorhanden sind, welche die Krystallisation eines derselben sehr verzögern, wie dies öfters beobachtet wurde. Uns will es scheinen, dass es sich im vorliegenden Falle aber um eine Polymorphie, respective Dimorphie handelt, und zwar um jene Art, welche von Lehmann (Moleculärphysik, 1888) als Monotropie bezeichnet wurde, d. h. um eine Art physikalischer Isomerie zweier Formen desselben chemischen Individuums  $C_{24}H_{18}$ , bei welcher nur eine Form beständig ist, wie dies bei den von Zincke (Berl. Ber., 4, 576) dargestellten Benzophenonen zutrifft, und bei welcher daher keine Umwandlungstemperatur besteht. Zutreffender wäre noch der Vergleich mit dem zähen, amorphen Schwefel, welcher mit seiner beständigen rhombischen Krystallform ein Gleichgewicht nicht zu bilden vermag, sondern allmählig in diese übergeht. Auch im vorliegenden Falle liegt eine Mischung einer flüssigen, amorphen Phase mit einer festen, krystallisirten Phase vor, wobei die letztere allein beständig ist. So wie beim Schwefel die Umwandlungsgeschwindigkeit desto kleiner ist, je höher der geschmolzene Schwefel vor dem Erkalten erhitzt war und je tiefer die herrschende Temperatur, beziehungsweise der Abstand derselben vom Schmelzpunkte des Schwefels ist, wobei Verunreinigungen und die Zähigkeit des amorphen Schwefels überhaupt die Umwandlung verzögern, wird dies wahrscheinlich auch hier zutreffen. Aus dem Umstande, dass das Product im Crackkessel gewiss hoch überhitzt gewesen ist, ferner die gewöhnliche Temperatur von dem hohen Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes sehr weit absteht, Verunreinigungen gewiss vorkommen und die Zähigkeit eine sehr bedeutende ist, erklärt sich dann die ausserordentlich geringe Umwandlungsgeschwindigkeit sehr leicht.

Dass überhaupt, wenn unsere Annahme zutrifft, beim plötzlichen Abkühlen des Sublimates wesentlich die amorphe, metastabile Form entsteht, ist nach dem Gesetze der Umwandlungsstufen (Ostwald, Allg. Chem., II., 2., S. 444, 1898) einleuchtend. Es hat dies eben denselben Grund wie die

Erscheinung, dass beim Abschrecken geschmolzenen Schwefels die zähe Form entsteht, nämlich den, dass stets die unbeständigste Form zunächst auftritt, um erst mit der Zeit in beständige Formen überzugehen.

Die zahlreichen untersuchten Fractionen des Kohlenwasserstoffes  $C_{24}H_{18}$  wären unserer Ansicht nach nichts anderes, als schwankende Mischungen der amorphen mit der krystallisirten Phase.

Nach dieser Klarlegung unserer Anschauungen über die Veränderungen der Substanz mit der Zeit, traten wir an die Mineralöl-Raffinerien mit dem Ersuchen heran, uns solches Materiale ausgraben zu lassen, welches vor Jahren erhalten worden war. Im Besitze dieses, constatirten wir, dass es ohne weiters Krystallausbeuten bis zu 10%<sub>0</sub> ergibt, ebenso wie solche seltenere Fractionen des Grossbetriebes, welche von vorneherein hart waren. Die Krystallausbeute entspricht aber durchaus nicht dem wirklichen Gehalte an fester Phase. Die Versuche lehrten nämlich, dass die krystallisirten Producte desto schwerer in Benzol etc. löslich wurden, je reiner sie geworden waren, woraus hervorging, dass die Gegenwart der amorphen Phase die Löslichkeit erhöhte. Umgekehrt hinderte demnach die amorphe Phase die Krystallisation, und zwar wird eine gewisse Menge dieser Phase eine bestimmte Menge fester Phase an der Krystallisation genau so verhindern, wie etwa der Nichtzucker den Zucker in der Melasse. Aus einem Gemenge beider Phasen wird also nur ein Theil krystallisirbar sein, welcher desto grösser sein wird, je weniger flüssige Phase zugegen war, und aus einem nicht mehr krystallisirenden Gemenge können Krystalle dann wieder gewonnen werden, wenn man, wie bei der Melasse, Nichtzucker entfernt, oder, wie im vorliegenden Falle, wenn sich die flüssige Phase selbst allmählig zerstört. Diese Erwägungen machten uns die Vorgänge bei der beschriebenen Untersuchung des Rohproductes vollkommen verständlich, sie liessen es uns aber auch als zwecklos erscheinen, die flüssige Phase, den amorphen Kohlenwasserstoff  $C_{24}H_{18}$ , zu beschreiben, weil eine solche flüssige Phase im reinen Zustande zeitlich nicht existenzfähig wäre.

## II.

Der Kohlenwasserstoff  $C_{24}H_{18}$ , welchen wir vorläufig als Cracken bezeichnen wollen, bildet gelbe, grün fluorescierende Blättchen. Nach fünfzehnmalem Umkrystallisiren aus Benzol zeigte es einen Schmelzpunkt von  $308^{\circ} C.$  (uncorr.). Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei circa  $500^{\circ} C.$  unter Zersetzung. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt Cracken, indess zersetzt sich die schmelzende Substanz zum Theil. Das Sublimat hat die gleiche Zusammensetzung und den gleichen Schmelzpunkt wie das aus Lösungen krystallisirte Cracken.

In Alkohol ist Cracken sehr wenig löslich. Von kochendem Essigäther, Benzol, Petroläther, Eisessig wird es gelöst. Beim Erkalten krystallisirt es aus. Petroleum, Cumol und andere schwere Kohlenwasserstoffe lösen es in der Wärme leicht. Beim Erkalten bleibt es reichlich gelöst. Leicht lösen es schon in der Kälte Aceton und Chloroform.

Concentrirte Schwefelsäure löst reines Cracken unter Bildung von Sulfosäuren mit tiefblauer Farbe, im geringsten unreines aber grün. Brom bildet ein Substitutionsproduct  $C_{24}H_{16}Br_2$ , Chromsäure und Eisessig liefern ein Chinon  $C_{24}H_{16}O_2$ , Salpetersäure greift das Cracken sehr leicht an und gibt je nach der Concentration ein Di- oder ein Tetra-Nitroproduct  $C_{24}H_{16}(NO_2)_2$  und  $C_{24}H_{14}(NO_2)_4$ , welches durch Alkalien zu einem Phenol denitrirt wird.

Dibromcracken  $C_{24}H_{16}Br_2$ , entsteht beim allmäligen Eintragen der berechneten Brommenge in die Lösung des Crackens in Chloroform. Das Reactionsproduct wird am Wasserbad verdampft und der Rückstand aus Äther umkrystallisirt.

- I.  $0.104 g$  Substanz gaben, mit  $CaO$  geglüht und mit  $AgNO_3$  gefällt,  $0.08434 g$   $AgBr$ , entsprechend  $0.03588 g$   $Br = 34.42\%$ .
  - II.  $0.0951 g$  Substanz gaben, ebenso behandelt,  $0.07715 g$   $AgBr$ , entsprechend  $0.0328 g$   $Br = 34.51\%$ .
- $0.221 g$  Substanz gaben  $0.4997 g$   $CO_2$ , entsprechend  $0.13628 g$   $C = 61.62\%$  und  $0.0702 g$   $H_2O$ , entsprechend  $0.0078 g$   $H = 3.53\%$   $H$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{24}H_{16}Br_2$	I.	II.
Br .....	34·76	34·42	34·51
C .....	61·80	61·62	
H .....	3·44	3·53	

Kleine dunkelgelbe Krystallblättchen. Schmelzpunkt  $141^{\circ}C$ .

Crackenchinon  $C_{24}H_{16}O_2$  entsteht durch Eintragen von Cracken in siedenden Eisessig und allmählichem Zusatze einer Lösung von Chromsäure in Eisessig, während acht Stunden am Rückflusskühler. Die heiss filtrirte Flüssigkeit gibt beim Erkalten Kryställchen des Chinons, welche mit Sodalösung gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt werden.

0·1625 g Substanz gaben 0·509 g  $CO_1$ , respective 0·1387 g  
 $C = 85·36\%$  und 0·0684 g  $H_2O$ , entsprechend 0·0076 g  
 $H = 4·69\%$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{24}H_{16}O_2$	
C .....	85·71	85·36
H .....	4·76	4·69
O .....	9·53	9·95

Das Chinon bildet dunkel ziegelrothe, mikroskopische Krystalle vom Schmelzpunkt  $208^{\circ}C$ . Ziemlich leicht löslich in Eisessig. Löslich in concentrirter Salpetersäure, fällt durch Wasser wieder heraus. Gibt mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat die Farbenreaction der ringförmigen Orthodiketone nach Bamberger.

Dinitrocracken  $C_{24}H_{16}(NO_2)_2$  entsteht beim Eindampfen des Crackens mit verdünnter Salpetersäure 1·2 am Wasserbade bis zur Trockene und Umkrystallisiren aus Aceton.

I. 0·165 g Substanz gaben bei 754 mm und  $23^{\circ}C$ .  $10·4 cm^3$   
 $N = 0·012272 g N = 7·44\%$ .

II. 0·182 g Substanz gaben bei 754 mm und  $23^{\circ}C$ .  $11·1 cm^3$   
 $N = 0·013098 g N = 7·19\%$ .

0·201 g Substanz gaben 0·5349 g CO<sub>2</sub>, entsprechend 0·1459 g  
 C = 72·58% und 0·0749 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·008322 g  
 H = 4·14%.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub></u>	Gefunden	
		I.	II.
N . . . . .	7·07	7·44	7·19
C . . . . .	72·73	72·58	—
H . . . . .	4·05	4·14	—

Dunkelgelbes Pulver. Verpufft beim Erhitzen unter Hinterlassung von Kohle. In Alkalien löslich mit brauner Farbe unter Bildung von Dioxyracken C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>.

Tetranitrocracken C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> entsteht beim Auflösen von Cracken in concentrirter Salpetersäure und Auskrystallisirenlassen der heissen Lösung oder durch Ausfällen der Lösung mit Wasser.

I. 0·2406 g Substanz gaben bei 746 mm und 21° C. 24·6 cm<sup>3</sup>  
 N = 0·02748 g N = 11·42%.

II. 0·2515 g Substanz gaben bei 746 mm und 21° C. 26 cm<sup>3</sup>  
 N = 0·029042 g N = 11·56.

0·2419 g Substanz gaben 0·5238 g CO<sub>2</sub>, entsprechend 0·14286 g  
 C = 59·04% und 0·1635 g H<sub>2</sub>O entsprechend 0·00706 g  
 H = 2·92%.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub></u>	Gefunden	
		I.	II.
N . . . . .	11·52	11·42	11·56
C . . . . .	59·25	59·04	—
H . . . . .	2·87	2·92	—

Hellgelbes Pulver. Löst sich leicht in Aceton und Chloroform. Löslich in kochender Salpetersäure und in Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf. Beim Verdünnen mit Wasser fällt es wieder heraus. Es schmilzt leicht unter 100° und verpufft, weiter erhitzt, heftig unter Hinterlassung von Kohle. Alkalien lösen mit dunkelbrauner Farbe unter Denitrirung. Reductionsversuche gelangen derzeit nicht.

Dioxycracken  $C_{24}H_{16}(OH)_2$  entsteht durch Denitrirung des Dinitrocrackens mit Natronlauge in der Wärme und Fällung der alkalischen Lösung mit einer verdünnten Säure.

0·1856 g Substanz gaben 0·5783 g  $CO_2$ , entsprechend 0·15772 g  
 $C = 84·98\%$ , und 0·0900 g  $H_2O$ , entsprechend 0·0100 g  
 $H = 5·38\%$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{24}H_{16}(OH)_2$	Gefunden
C.....	85·21	84·98
H.....	5·33	5·38

Braune, amorphe Masse. Löslich in Alkohol mit dunkelbrauner Farbe.

Weitere Untersuchungen sind im Gange und bleiben vorbehalten.

### III.

Bezüglich der Natur des Kohlenwasserstoffes »Cracken« steht nach den Ergebnissen der Untersuchung fest, dass das Cracken nicht mit Burg's Picen identisch ist, denn 1. schmilzt Cracken bei  $308^\circ C.$ , Picen bei  $350^\circ C.$ , Dibromcracken bei  $141^\circ C.$  und Dibrompicen bei  $295^\circ C.$  2. Ist reinstes Cracken gelb, Picen dagegen farblos. 3. Sind die Löslichkeitsverhältnisse andere, indem Cracken im Allgemeinen leichter löslich ist als Picen und 4. ist die elementare Zusammensetzung unzweifelhaft verschieden, und finden sich im Cracken zwei  $CH_2$ -Gruppen mehr enthalten. Wir verschafften uns Original-Picen aus Braunkohlentheer und unternahmen eine Controlanalyse, welche ergab:

0·2410 g Substanz gaben 0·835 g  $CO_2$ , entsprechend 0·2277 g  
 $N = 94·48\%$ , und 0·1080 g  $H_2O$ , entsprechend 0·012 g  
 $H = 4·98\%$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{22}H_{14}$	Gefunden
C.....	94·96	94·48
H.....	5·04	4·98

Dementgegen ist das gefundene Maximum und Minimum der Bestandtheile des Crackens, wie aus sämmtlichen Analysen hervorgeht.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{24}H_{18}$	Gefunden
C . . . . .	94·12	93·67 bis 93·91
H . . . . .	5·88	5·87 » 5·99

Ohne Zweifel steht aber das Cracken dem Picen sehr nahe, wenn es nicht gar ein homologer Kohlenwasserstoff (etwa Dimethylpicen oder Dinaphtylenbutylen) sein sollte. Dafür spricht die grosse Ähnlichkeit der Derivate und die ähnliche Provenienz.

Identisch mit unserem Materiale scheint jenes gewesen zu sein, welches Divers und Nakamura aus dem japanischen Petroleum erhielten. Die Formel  $(C_4H_3)_x$  stimmt ebenso überein, wie das chemische Verhalten und die Löslichkeit, nur konnten die genannten Forscher vermuthlich das Cracken nicht rein erhalten, wofür die Angabe »kleine Krystalle« und der Schmelzpunkt 280—285° C. sprechen.

Sehr interessant ist die grosse Ähnlichkeit des Crackens mit dem von Schmidt und Schultz (Ann., 203) beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes eisernes Rohr nebst vielen anderen Kohlenwasserstoffen erhaltenen Benzerythren. Schmidt und Schultz beobachten hiebei das Auftreten von Diphenyl,  $C_2H_2$ ,  $H_2S$ , Kohle, H und ein Gemenge hochsiedender Kohlenwasserstoffe, aus welchen schon früher Diphenylbenzole, ein dickes gelbes Öl, sowie ein bei 196° und ein bei 266° schmelzender Kohlenwasserstoff abgeschieden worden waren. Das über 254° siedende Rohproduct von der Diphenyldarstellung wurde fractionirt destillirt. Dabei ging über 360° C. ein hellgelbes Destillat über und nach diesem ein bräunlich gefärbtes, harzartiges Product, als beim stärksten Erhitzen letztes Destillat.

Dieses wurde mit Alkohol ausgekocht und der Rückstand mit heissem Benzol extrahirt. Die Benzollösung gab gegen

290° schmelzende Blättchen, deren Schmelzpunkt durch mehrmaliges Umkrystallisiren auf 307—308° C. stieg, um dann constant zu bleiben. Dieses sogenannte Benzerythren bildet farblose Blättchen, unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig, am besten löslich in heissem Benzol. Der Siedepunkt wird als sehr hoch bezeichnet. Alles dieses stimmt auch für Cracken, nur dass Cracken deutlich gelb ist. Die Lösung in Schwefelsäure wird als grün genannt, was beim Cracken nur dann zutrifft, wenn es etwas unrein ist.

Die Analysen führten Schmidt und Schultz zu folgenden Ergebnissen:

In 100 Theilen:

	Berechnet für			Gefunden	
	$C_{18}H_{12}$	$C_{24}H_{18}$	$C_{18}H_{14}$	I.	II.
C.....	94·74	94·11	93·91	93·51	93·61
H.....	5·26	5·89	6·09	5·99	5·97

Wegen des hohen Siede- und Schmelzpunktes hielten die Verfasser die Formel  $C_{24}H_{18}$  für die wahrscheinlichste. In Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 1888, findet sich dazu noch die Bemerkung »vielleicht identisch mit Picen«. Dies glauben wir nicht.

Wir halten dafür, dass das synthetisch dadurch gewonnene Benzerythren, dass Benzoldämpfe durch ein glühendes eisernes Rohr geleitet und aus dem Reactionsproduct die höchst siedenden Antheile durch fractionirte Destillation in Form einer im rohen Zustande bräunlich gefärbten, harzartigen Masse gewonnen werden, welche aus Benzol Krystalle gibt, sowohl nach seiner Darstellungsmethode, welche eine Copie der Vorgänge im Crackessel ist, als auch nach seiner Zusammensetzung und seinen beschriebenen Eigenschaften sehr ähnlich, vielleicht sogar identisch ist mit Cracken.<sup>1</sup> Der directe Vergleich war uns bisher bei den minimen Ausbeuten der Schmidt-Schultz'schen

<sup>1</sup> Sollte sich die Identität herausstellen, so hielten wir dennoch den Namen »Cracken« für bezeichnender.

Synthese unmöglich auszuführen. Die Untersuchungen über die Constitution des Crackens sind im Gange.

#### IV.

Zum Schlusse soll auch darauf hingewiesen werden, dass das Cracken eine gewisse industrielle Bedeutung erlangen kann, wenn 1. es gelingen sollte, ein technisch brauchbares Crackenderivat herzustellen, und 2. grössere Mengen davon am österreichisch-ungarischen Markte zu haben wären. Die jährliche Production hängt allerdings von schwankenden kaufmännischen Berechnungen ab und setzt voraus, dass 1. überhaupt die Crackarbeit in Folge niedriger Rückstands- und hoher Kerosen- und Benzinpreise lohnt, und dass 2. bis zu Coks und nicht nur bis zu Asphalt gearbeitet wird, was wieder eine Preisfrage ist.

Unter zeitweise eintretenden Umständen können aber beträchtliche Mengen des rothen Peches zu haben sein.

---