schmelzbar und flüchtig ist, und beim Erhitzen mit Brom auf 100° in verschlossener Röhre in Sesquibromür übergeht. Hinsichtlich seiner Krystallform und seiner hauptsächlichsten Eigenschaften zeigt dieser Körper daher den vollständigsten Parallelismus mit seinen homologen chlorirten Verbindungen.

LVII.

Ueber die bei der trocknen Destillation der Boghead-Kohle entstehenden Kohlenwasserstoffe.

Von

C. Grev. Williams.

(Auszug aus *Journ. of the Chem. Soc.* XV, 130.)

Bekanntlich ertheilte man, als Kolbe und Frankland ihre erste Arbeit über die organischen Radicale veröffentlichten, diesen eine Formel, welche der Dampfdichte von 2 Vol. entsprach. Gerhardt und Laurent glaubten sich berechtigt, Frankland's Formeln zu verdoppeln und sie der Dampfdichte der Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen (= 4 Vol.) entsprechend zu machen. Da diess aber dem Aethyl und Methyl ihren Charakter von organischen Radicalen im elektrochemischen Sinn zu nehmen schien, betrachteten sie sie lieber als Homologe des Sumpfgases.

Der Fortschritt der Wissenschaft zeigte, dass, obwohl Laurent und Gerhardt bei der Verdoppelung in ihrem Recht waren, es doch zu weit gegangen hiess, den fraglichen Verbindungen die Natur von Radicalen abzusprechen. Würtz endlich setzte die Dampfdichte der Radicale ausser Zweifel, indem er nachwies, dass jedes Molekül durch eine verschiedene Gruppe vertretbar sei.

Die Sumpfgasreihe, mit den Radicalen nahe verwandt und zum selbigen Typus gehörig, ist besonders leicht mit

ihnen zu verwechseln, weil jedes alternirende Homolog des Sumpfgases mit einem der Radicale isomer ist, z. B.:

C_4H_6 Aethylwasserstoff mit Methyl C_4H_6 .

C_8H_{10} Butylwasserstoff „ Aethyl C_8H_{10} .

$C_{22}H_{14}$ Caproylwasserstoff „ Propyl $C_{12}H_{14}$ u. s. w.

Bei der Untersuchung über die wahre Natur der indifferenten Kohlenwasserstoffe aus der Boghead-Naphtha richtete Williams seine besondere Aufmerksamkeit auf Hofmann's Versuche über die Wirkung der Hitze auf die Valeriansäure. Man hatte aus ihnen den Schluss gezogen, dass die Hydrüre der in der Reihe hoch stehenden Radicale keine Rothgluth vertragen könnten, dass sie sich vielmehr in die Kohlenwasserstoffe C_nH_n und H_2 zerlegten und darum gebe es keine dem Sumpfgas homologen Glieder aus den fettigen Säuren.

Es ist bemerkenswerth, dass zu derselben Zeit als Hofmann diese Ansichten aussprach, dass selbst C_8H_{10} in der Rothgluth nicht bestehen könne, Frankland das Amylhydrür unter den Destillationsproducten des Holzes und der Kohle nachwies, und zwar bei geeigneter Vorsicht in solcher Menge gewinnbar, dass er es zu Leuchtmaterial empfiehlt.

Der Verf. zeigte (s. dies. Journ. LXXII, 176), dass die aus der Boghead-Kohle bei niedriger Temperatur destillirende Naphtha ein Gemenge aus dreierlei Arten Kohlenwasserstoffen sei: Homologe den Benzols, des ölbildenden Gases und solche von der Zusammensetzung der Alkoholradicale, von denen es zweifelhaft blieb, ob sie nicht auch als die den letzteren isomeren Hydrüre zu betrachten seien. Die Indifferenz derselben erlaubte keinen entscheidenden Versuch, nichtsdestoweniger entsprechen die physikalischen Eigenschaften so genau denen der Radicale, dass man sie nur gezwungen als bloß Isomere ansehen durfte. Nur der Siedepunkt des Butyls, $C_{16}H_{18}$, war um 12^0 zu hoch, verglichen mit dem von Würtz und Kolbe gefundenen, und derselbe liess sich auch nicht durch die sorgfältigsten Reinigungen herabdrücken. Dürre hat mit dem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ aus einer Naphtha von Braunkohlen Siedepunktsbe-

stimmungen gemacht, und weicht nur um $\frac{1}{2}^0$ von der des Verf. ab.

Obwohl nun bei dem Mangel anderweitiger entscheidender Reactionen Siedepunktsbestimmungen solch eine kitzliche Frage nicht zum Austrag bringen können, so ist es doch zweifellos, dass Kohlenwasserstoffe C_nH_n und C_nH_{n+2} bei der trocknen Destillation sich bilden, und es ist nicht einzusehen, warum die jenen so verwandten Radicale nicht unter denselben Umständen sollten entstehen können.

Um darüber einiges Licht zu bekommen, versuchte der Verf. aus der Boghead-Naphtha einen Kohlenwasserstoff, der nicht von Säuren angegriffen wird und bei niedrigerer Temperatur als der vorläufig mit Propyl bezeichnete destillirt, abzuscheiden. Denn da das Aethyl ein Gas ist, so war es sicher vorauszusetzen, dass ein Gemenge der wirklichen Radicale nicht einen flüssigen Körper von niedrigerem Siedepunkt als Propyl enthalten würde. In der That gelang es, nach der früher beschriebenen Reinigungsmethode eine Flüssigkeit von 30—40° C. Siedepunkt abzuscheiden, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}$ und die Dampfdichte 2,4839 besass, also aus Amylhydrür bestand. Demnach sind die indifferenten Kohlenwasserstoffe höchst wahrscheinlich Homologe des Sumpfgases und nur isomer mit den Alkoholradicalen.

Die jodwasserstoffsäuren Aether und folglich die wirklichen Radicale lassen sich, wie der Verf. fand, aus obigen Hydrüren auf eine ziemlich einfache Art gewinnen. Leitet man letztere nämlich durch rothglühende Röhren, so zerfallen sie in C_nH_n von niedrigerer Formel und einige gasige Producte, und die C_nH_n können durch rauchende Jodwasserstoffsäure sofort in die betreffenden Jodäther verwandelt werden. Aber es geht dabei eine ausserordentliche Menge Material verloren.

Die Hoffnung des Verf., dass die Radicale und Hydrüre in der Hitze sich verschieden verhalten würden, hat sich nicht verwirklicht, sie scheinen vielmehr in nahezu wenn nicht völlig dieselben Producte zu zerfallen.