

321. Amé Pictet und Louis Ramseyer: Über einen Bestandteil der Steinkohle.

(Eingegangen am 4. August 1911.)

Unsere chemischen Kenntnisse der fossilen Brennstoffe sind bis jetzt insofern mangelhaft geblieben, als sie sich fast ausschließlich auf die prozentuale Zusammensetzung der verschiedenen Kohlenarten, sowie auf die Produkte ihrer trocknen Destillation beziehen. Über die Natur der einzelnen Bestandteile dieser Brennstoffe sind wir aber so gut wie gar nicht unterrichtet. Zwar haben einige Forscher durch Behandlung der Stein- oder Braunkohle mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln Extrakte erhalten, die ihren Reaktionen nach anscheinend Körper der aromatischen Reihe enthielten; es ist aber nie gelungen, irgend welche definierte Verbindungen daraus zu isolieren und deren Konstitution festzustellen. So lange hier keine Resultate vorliegen, ist es auch nicht möglich, in die beiden technisch und wissenschaftlich wichtigen Fragen der Entstehung fossiler Kohlen aus pflanzlichen Stoffen und den Reaktionen, die bei ihrer trocknen Destillation stattfinden, einiges Licht zu bringen.

Diese Betrachtungen haben uns bewogen, das Studium der Steinkohle von diesem Gesichtspunkte aus wieder aufzunehmen, und im Folgenden teilen wir das erste Resultat unserer Untersuchung mit.

Zwei Methoden schienen uns dazu geeignet, aus der Steinkohle definierte Verbindungen zu gewinnen. Die erste ist die oben erwähnte Extraktion mit organischen Solvenzien. Die zweite, die unseres Wissens noch nie angewandt worden ist, beruht auf der Destillation unter vermindertem Drucke bei möglichst niedriger Temperatur, wobei man hoffen durfte, gewisse flüchtige Bestandteile unverändert zu isolieren.

Wir haben uns beider Methoden bedient, und zwar mit gleich gutem Resultate. Zur Untersuchung kam eine französische, fette Gas- kohle aus Montrambert (Loire).

Extraktion der Steinkohle mit Benzol.

Frühere Beobachtungen haben gelehrt, daß die Steinkohle fast nichts an Säuren und Alkalien und wenig an neutrale organische Lösungsmittel (Alkohole, Schwefelkohlenstoff, Äther, Ligroin usw.) abgibt. Nach Bedson¹⁾ wäre Pyridin das beste Extraktionsmittel. Nach einigen Vorversuchen, die im allgemeinen die vorliegenden Angaben bestätigten, haben wir dennoch das Pyridin, das anderweitige

¹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 27, 147 [1908].

Nachteile mit sich bringt, vorläufig nicht gewählt und uns für das Benzol entschieden, welches zwar nur eine kleine Menge Substanz aufnimmt, dieselbe aber in verhältnismäßig reinem Zustande hinterläßt.

248 kg fein gepulverte Kohle wurden, teils im Laboratorium, teils in einer hiesigen Fabrik, mit annähernd demselben Gewichte kochendem Benzol in einem geräumigen Soxhletschen Apparat extrahiert. Die gewonnenen dunkelbraunen Lösungen wurden zuerst mit verdünnter Natronlauge und dann mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Es wurden aber so nur minimale Mengen phenolartiger resp. basischer Produkte entfernt, die wir nicht weiter untersuchten. Durch nachheriges Abdestillieren des Benzols bekamen wir 244 g eines braunen, neutralen, ziemlich leichtflüssigen Öles. Dieses wurde der Destillation unter vermindertem Drucke (10 mm) unterworfen. Es fing bei 110° zu sieden an; von da stieg das Thermometer ununterbrochen bis 265°. Bei dieser letzten Temperatur waren ca. 60% der ursprünglichen Substanz übergegangen; der Rest erstarrte beim Erkalten zu einer dunklen, kolophoniumartigen Masse.

Das Destillat, welches eine hellgelbe, dicke Flüssigkeit darstellte, unterwarfen wir, teils im Vakuum, teils bei gewöhnlichem Drucke, einer Reihe fraktionierter Destillationen. Wir überzeugten uns aber bald, daß es auf diese Weise nicht möglich war, einigermaßen konstant siedende Fraktionen abzuschneiden. Bei jeder Destillation reicherten sich nämlich die oberen Fraktionen, sowie der nicht flüchtige Rückstand auf Kosten der niederen Fraktionen an. Wir waren also genötigt, die Operationen abubrechen und uns damit zu begnügen, unser Material in 8 annähernd gleiche Fraktionen zu teilen und jede Fraktion für sich zu untersuchen.

Zuerst wurde konstatiert, daß keine dieser Fraktionen Stickstoff oder Schwefel enthält. Dagegen waren in allen kleine Mengen Sauerstoff vorhanden: Bei ihrer Elementaranalyse erreichte die Summe der Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente niemals den Wert 100, sondern schwankte bei den verschiedenen Fraktionen zwischen 93 und 99%. Das Minus rührte nicht von der Anwesenheit phenolartiger oder saurer Verunreinigungen her, denn eine wiederholte Behandlung mit verdünnter Natronlauge änderte an den Analysenzahlen nichts. Dagegen beobachteten wir, daß der fehlende Betrag mit der Zeit anwächst: so ergab die Analyse derselben Fraktion 98.77% C+H, zwei Tage später nur noch 98.09. Endlich konnte durch Destillieren der Substanz über metallischem Natrium die Summe auf 99.40 gebracht werden. Doch hatte diese Behandlung das gleichzeitige Verschmieren eines Teils der Substanz zur Folge, so daß sie zur Reinigung des ganzen Materials nicht gebraucht werden konnte.

Aus diesen Tatsachen war der Schluß zu ziehen, daß wir es mit einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen zu tun hatten, die rasch Sauerstoff aus der Luft absorbieren. Eine ähnliche Erscheinung zeigen bekanntlich viele hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, Terpene, Hydrure des Fluorens und des Naphthalins¹⁾ usw.

Aus unseren in großer Zahl angestellten Analysen der verschiedenen Fraktionen berechneten wir, nach Abzug der wechselnden Mengen Sauerstoff, das Verhältnis C:H. Dabei kamen wir zu dem Ergebnis, daß dieses Verhältnis in allen Fraktionen dasselbe ist. Es seien in der folgenden Tabelle als Beispiele einige unserer Analysenresultate angegeben:

Nummer der Fraktion	Siede- punkt (10 mm)	Substanz g	CO ₂ g	H ₂ O g	C	H	Summe
1	110–120°	0.1689	0.5528	0.1436	89.26	9.51	98.77
»	»	0.1693	0.5502	0.1432	88.63	9.46	98.09
3	130–145°	0.1755	0.5662	0.1442	88.00	9.19	97.19
»	»	0.1680	0.5449	0.1365	88.46	9.09	97.55
5	155–175°	0.1608	0.4990	0.1266	84.64	8.81	93.45
7	200–210°	0.1774	0.5781	0.1426	88.87	9.00	97.87

Zieht man aus diesen Zahlen das prozentische Verhältnis C:H, so bekommt man folgende Werte:

Nummer der Fraktion	C	H
1	90.37	9.63
»	90.36	9.64
3	90.55	9.45
»	90.68	9.32
5	90.58	9.42
7	90.69	9.31
Mittel	90.54	9.46

Diese Werte führen zur Formel C₁₈H₁₈, welche verlangt:

C 90.70, H 9.30.

Das Molekulargewicht der einzelnen Fraktionen wurde kryoskopisch in Äthylbromid oder Benzol bestimmt:

¹⁾ Vergl. Ph. A. Guye, Bl. [3] 4, 266 [1890].

Nummer der Fraktion	Lösungs- mittel	Gewicht des Lösungs- mittels g	Substanz g	Gefrier- punkts- erniedrigung °	Molekular- gewicht
1	Äthylenbromid	19.9	0.6395	2.12	179
5	»	18.4	0.4998	1.51	212
6	Benzol	14.8	0.3800	0.57	225
»	»	20.3	0.5040	0.54	230
7	»	20.2	0.7243	0.70	256
8	»	17.7	0.0838	0.08	296

Das berechnete Molekulargewicht für Formel $C_{13}H_{16}$ ist 172. Fraktion 1 ist also aus diesem einfachen Kohlenwasserstoff gebildet, während die übrigen Fraktionen aus Gemischen desselben mit Polymeren bestehen. Die Tatsache, daß bei jeder Destillation die oberen Fraktionen auf Kosten der niederen zunehmen, beruht also auf einer Polymerisation durch die Wärme. Folgender Versuch bestätigt diese Annahme:

3 g der Fraktion 5 wurden 4 Stunden am Rückflußkühler bei gewöhnlichem Drucke in lebhaftem Sieden erhalten. Das in den Dämpfen befindliche Thermometer zeigte eine allmähliche Erhöhung des Siedepunkts. Von Zeit zu Zeit entnommene Proben ließen eine parallele Zunahme der Dichte und des Molekulargewichts, sowie eine Abnahme der Löslichkeit in Benzol wahrnehmen:

	Siedepunkt (730 mm) °	Dichte (20°)	Molekular- gewichte
am Anfang	270	1.007	212
nach 1 Stunde	278	—	—
• 2 Stunden	285	1.016	—
» 3 •	297	—	—
» 4 »	305	1.033	311

Dieser letzte Wert des Molekulargewichts nähert sich der theoretischen Zahl 344, welche der doppelten Formel $(C_{13}H_{16})_2$ entspricht. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zum Teil krystallinisch. Durch Aufstreichen auf eine poröse Tonplatte konnten kleine, farblose, bei ca. 150° schmelzende Blättchen erhalten werden, aber in einer zur Analyse oder Molekulargewichtsbestimmung unzureichenden Menge. Wahrscheinlich liegt in diesem Körper der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{32}$ vor.

Zur weiteren Untersuchung bedienten wir uns allein der Fraktion 1, welche den einfachen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{16}$ enthält. Diese Fraktion stellt eine ölige, farblose Flüssigkeit dar; sie zeigt eine

schöne violette Fluoreszenz, die in Benzollösung bis zu einer großen Verdünnung bemerkbar bleibt. Die Dichte beträgt 0.920 bei 20°, der Sdp. 110—120° unter 10 mm, 240—250° bei gewöhnlichem Druck. Der Geruch ist angenehm und an Terpene erinnernd. Der Körper ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Er löst sich leicht in Benzol, Äther, Chloroform und Eisessig, weniger in Alkohol und Petroläther, so gut wie nicht in Wasser. An der Luft nimmt er allmählich eine schwach gelbliche Färbung an, indem er Sauerstoff absorbiert und seine Fluoreszenz verliert. Er entfärbt Brom und Kaliumpermanganat in der Kälte augenblicklich. Durch verdünnte Salpetersäure, sowie durch Chromsäure in essigsaurer Lösung, wird er heftig angegriffen.

Trotz der kleinen Menge Substanz, die wir zur Verfügung hatten (Fraktion 1 hatte sich nämlich wegen der zahlreich ausgeführten Destillationen sehr stark vermindert und betrug nicht mehr als 10 g), unternahmen wir Versuche zur Konstitutionsbestimmung des Kohlenwasserstoffs $C_{13}H_{16}$. Diese Versuche konnten aber nur in beschränkter Anzahl ausgeführt werden, und wir verkennen nicht, daß sie, besonders in betreff der analytischen Belege, unvollständig geblieben sind. Trotzdem glauben wir, daß sie beweisend genug sind, und fassen sie im Folgenden kurz zusammen.

1. Einwirkung der Hitze auf den Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{16}$.

2 g der Fraktion 1 wurden durch ein zur Rotglut erhitztes Verbrennungsrohr im trocknen Wasserstoffstrom langsam destilliert. Das erhaltene Produkt, eine ölige, nach rohem Anthracenöl riechende Flüssigkeit, wurde durch Rektifikation unter gewöhnlichem Druck in zwei Fraktionen geteilt. Die erste (240—290°) schien vorwiegend aus unveränderter Substanz zu bestehen; sie blieb beim Abkühlen flüssig und entfärbte Kaliumpermanganat in der Kälte. Die zweite Fraktion (über 290°) erstarrte größtenteils. Die abgeschiedenen Krystalle bilden schwach grüngelb gefärbte Blättchen. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Petroleumäther werden sie ganz farblos. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 112—113°. Sie sind in kaltem Alkohol und Petroläther wenig löslich, sehr leicht dagegen in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Diese Eigenschaften stimmen mit denjenigen des Fluorens (Schmp. 112—113°, Sdp. 294—295°) überein, und in der Tat zeigte das Gemisch unseres Produktes mit reinem Fluoren keine Depression des Schmelzpunktes (Mischprobe 112°).

Unter dem Einfluß der Hitze verliert also der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{16}$ sechs Atome Wasserstoff und geht in Fluoren $C_{13}H_{10}$ über.

Somit könnte er Hexahydrofluoren sein, aber ebensogut das Tetrahydrür eines anderen, zweikernigen Kohlenwasserstoffs (wie Diphenylmethan oder Phenyltolyl), welches bei Rotglut außer dem Wasserstoffverlust noch eine pyrogene Kondensation unter Bildung des mittleren Fluorenringes erfahren würde.

2. Einwirkung von Brom.

Einige Tropfen der Fraktion 1 wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und mit einer 25-proz. Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff versetzt, so lange Entfärbung stattfand. Unter Entwicklung von Bromwasserstoff entstand ein krystallinischer Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und aus Alkohol oder aus einem Gemische von Chloroform und Äther umkrystallisiert. So erhielten wir farblose, glänzende, unzersetzt bei 166° schmelzende Blättchen. Dieser Körper ist identisch mit dem Dibromfluoren vom Schmp. 166—167°, welches Barbier¹⁾ durch Einwirkung von Brom bei Zimmertemperatur auf Fluoren erhielt, wie uns ein Vergleich mit einer Probe in derselben Weise dargestellter Substanz zeigte (Schmelzpunkt des Gemisches 166°).

Ein anderes Bromderivat bekamen wir, als wir in einem Exsiccator eine kleine Menge der Fraktion 1 neben Brom stehen ließen. Am folgenden Tage war der flüssige Kohlenwasserstoff zur Hälfte in Krystalle verwandelt. Diese, aus Alkohol umkrystallisiert, schmolzen bei 101°. Sie stellen unzweideutig das durch Einwirkung von Brom auf Fluoren in Chloroformlösung von Hodgkinson und Matthews²⁾ bei sehr niedriger Temperatur erhaltene Monobromfluoren vom Schmp. 101—102° dar.

Brom wirkt also auf den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{16}$ unter Abspaltung von Wasserstoff und Bildung von Mono- und Dibromfluoren ein. Da hierbei Ringschließungen ausgeschlossen sind, ist somit der Kohlenwasserstoff Hexahydrofluoren.

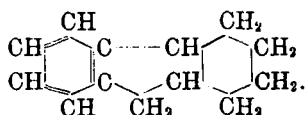
3. Oxydation durch Kaliumpermanganat.

Es blieb nun übrig, die Verteilung der Wasserstoffatome im Hexahydrofluoren festzustellen. Die Oxydation schien uns am geeignetsten, um zwischen den theoretisch möglichen Formeln eine Entscheidung treffen zu lassen. Wären nämlich alle 6 addierten Wasserstoffatome in

¹⁾ A. ch. [5] 7, 479 [1876].

²⁾ Am. 43, 165 [1882].

demselben sechsgliedrigen Ringe des Fluorens enthalten, gemäß folgender Formel:



so mußte man durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, wie beim Fluoren selbst, Phthalsäure erhalten. Im anderen Falle, wenn 4 Wasserstoffatome in einem Kerne und 2 im anderen addiert wären, so würden nur Säuren der Fettreihe zu erwarten sein.

1 g der Fraktion 1 wurde 3 Stunden lang mit 850 ccm einer 1-prozentigen Kaliumpermanganatlösung und etwas Natronlauge, die allmählich zugegeben wurden, geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Mangan-Niederschlags wurde die alkalische Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig Wasser wieder aufgenommen und mit Schwefelsäure angesäuert. Es entstand kein Niederschlag, somit hatte sich bei der Oxydation keine Phthalsäure gebildet.

Die saure Lösung wurde dann im Wasserdampf-Strom destilliert. Das Destillat reagierte stark sauer und roch nach Essigsäure. In der Tat konnte mit den üblichen Reaktionen (Kakodyl- und Essigätherbildung) die Anwesenheit dieser Säure nachgewiesen werden.

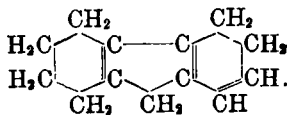
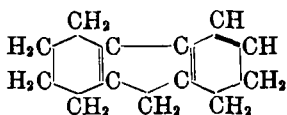
Die nach der Dampfdestillation zurückbleibende Lösung wurde mit großen Mengen Äther extrahiert, die ätherischen Lösungen mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Er hinterließ einen krystallisierten Rückstand. Daraus konnten wir zwei weitere Säuren isolieren:

1. Durch Krystallisation aus Alkohol bekamen wir schöne, glänzende Blättchen vom Schmp. 150°, sehr leicht löslich in warmem Wasser, weniger in kaltem, sowie in Äther. Die Eigenschaften dieser Säure und ihres Kupfersalzes entsprachen vollkommen, wie ein sorgfältiger Vergleich uns zeigte, denen der normalen Adipinsäure (Schmelzpunkt der zum Vergleich angewandten Adipinsäure 149°, Mischprobe 149°).

2. Durch Sublimation wurde aus dem Rückstande Oxalsäure gewonnen, die durch den Schmp. 99° und die übrigen Eigenschaften identifiziert wurde.

Aus diesem Versuche geht hervor, daß die Wasserstoffatome im Hexahydrofluoren nach einer der beiden folgenden Formeln verteilt sind, zwischen welchen zurzeit nicht entschieden werden kann, die

aber beide die Bildung von Adipin-, Oxal- und Essigsäure bei der Oxydation erklären:



Diese Formeln stehen ebenfalls im Einklange mit der Polymerisationsfähigkeit und der leichten Oxydierbarkeit des Kohlenwasserstoffs. Sie werden übrigens noch durch folgende Versuche bestätigt.

4. Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure.

Die Behandlung des Kohlenwasserstoffs $C_{13}H_{16}$ mit konzentrierter Salpetersäure liefert, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Nitrierungs- und Oxydationsprodukte. Dieselben besitzen aber durchwegs unangenehme Eigenschaften. Sie scheiden sich aus allen Lösungsmitteln nur amorph aus, liefern bei der Analyse keine konstanten Zahlen und stellen offenbar untrennbare Gemische dar. Das verhältnismäßig beste Resultat erhielten wir, indem wir ein Gemenge von 3 Tln. rauchender Salpetersäure und 3 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf eine kalt gehaltene Lösung von 1 Tl. Kohlenwasserstoff in 5 Tln. Eisessig einwirken ließen. Nach 1-stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde auf Eis gegossen und der entstandene Niederschlag durch mehrmaliges Lösen in warmem Alkohol und Fällen mit Wasser möglichst gereinigt. So bekamen wir ein hellgelbes, amorphes Pulver, das sich bei 95—100°, ohne zu schmelzen, zersetzt, in Alkalien unlöslich ist und sich in Wasser und Alkohol in der Kälte fast nicht, beim Erwärmen ziemlich leicht auflöst. In Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff löst sich der Körper etwas besser. Er besitzt die Eigenschaften eines Ketons und gibt mit Hydroxylaminchlorhydrat ein farbloses Oxim, welches sich aber ebenfalls beim Erhitzen zersetzt, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen.

Unsere Analysen des offenbar noch unreinen Produkts führten annähernd zur Formel $C_{13}H_{10}N_2O_5$ eines Dinitro-tetrahydrofluorenon.

Da es uns nicht gelang, den Körper weiter zu reinigen, versuchten wir, durch Reduktion desselben und Benzoylierung des Produkts womöglich zu einer krystallisierbaren Verbindung zu gelangen, deren Zusammensetzung genauer festgestellt werden könnte.

Die Reduktion des Nitrokörpers mittels Zinn und Salzsäure lieferte eine feste, farblose, aber an der Luft sich rasch unter Gelb-

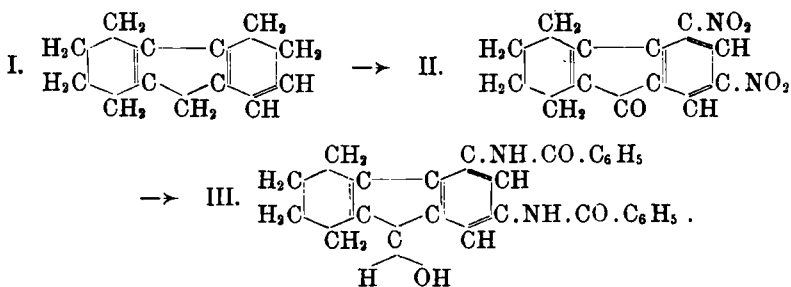
und Braunfärbung oxydierende Base. Diese zeigte die charakteristischen Reaktionen der Metadiamine. Nach Schotten-Baumann benzoyliert, gab sie ein farbloses Derivat, welches sich durch Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol reinigen ließ. Der Schmelzpunkt blieb bei 150° konstant. Die Substanz reagierte mit Hydroxylamin nicht mehr. Ihre Analyse führte zur Formel $C_{27}H_{24}N_2O_3$ eines Dibenzoyl-diamino-tetrahydro-fluorenols.

0.1295 g Sbst.: 0.3631 g CO_2 , 0.0675 g H_2O .

$C_{27}H_{24}N_2O_3$. Ber. C 76.42, H 5.66.

Gef. » 76.47, » 5.79.

Dieses Resultat scheint uns die oben angegebenen Formeln des Hexahydrofluorens zu bestätigen, indem es zeigt, daß zwei der addierten Wasserstoffatome sich anders verhalten, als die vier übrigen. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff I erfolgt zuerst Oxydation zu Tetrahydrofluorenon, indem der dihydrierte Benzolring angegriffen wird und zwei Wasserstoffatome verliert. Dabei wird er als normaler aromatischer Ring der Nitrierung zugänglich; zwei Nitrogruppen treten in *meta*-Stellung zu einander und wahrscheinlich auch zur CO-Gruppe ein, und es entsteht das Dinitro-tetrahydrofluorenon II. Bei der Reduktion desselben werden nicht nur die beiden Nitro-, sondern auch die Ketongruppe angegriffen, wobei ein Diamino-tetrahydrofluorenol entsteht, dessen Dibenzoylderivat III rein hergestellt werden konnte:



Um zu erfahren, ob andere Steinkohlenarten sich gegen die Benzol-Extraktion ebenso verhalten würden, wie die Koble von Mont-rambert, haben wir einige Kilos einer weniger fetten Steinkohle aus der Nähe von Saarbrücken in derselben Weise behandelt. Bei der

fraktionierten Destillation des Extraktionsprodukts beobachteten wir genau dieselben Erscheinungen der Polymerisation und der Sauerstoffabsorption. Die aus den Analysen der niedrigeren Fraktionen berechneten Verhältnisse C:H waren auch hier dieselben. Nur stimmten sie nicht mehr mit Formel $C_{13}H_{16}$, sondern mit Formel $C_{13}H_{18}$ überein. Ob hier ein Octohydro-fluoren vorliegt, konnte wegen der unzureichenden Menge Substanz nicht bestimmt werden.

Nummer der Fraktion	Siedepunkt (730 mm) °	Substanz g	CO ₂ g	H ₂ O g	C	H	Summe
1	170—180	0.1711	0.5517	0.1574	87.94	10.30	98.24
»	»	0.1840	0.5600	0.1592	83.01	7.73	90.74
3	240—250	0.1774	0.5702	0.1604	87.66	10.12	97.78
»	»	0.1819	0.5847	0.1622	87.67	9.98	97.65

Nummer der Fraktion	C	H
1	89.43	10.57
»	89.61	10.39
3	89.65	10.35
»	89.78	10.22
Mittel	89.62	10.38
$C_{13}H_{18}$. Berechnet	89.70	10.29

Destillation der Steinkohle unter vermindertem Druck.

1.75 kg Steinkohle von Montrambert wurde in Portionen von 250 g aus einem eisernen Rohr, welches mit der Wasserstrahlpumpe auf 10 mm evakuiert wurde, in einem Verbrennungsofen destilliert. Die Temperatur wurde nicht genau bestimmt, übertraf aber nicht 450°. Wir erhielten 60 g (d. h. 3.5 %) eines flüssigen Destillats, welches bei gewöhnlichem Druck rektifiziert wurde. Die ersten Tropfen gingen bei 150° über, und das Thermometer stieg langsam bis über 350°. Bei der darauf folgenden Fraktionierung wurde wiederum das allmähliche Verschwinden der niederen Fraktionen, sowie die rasche Absorption von Sauerstoff aus der Luft konstatiert.

Verschiedene Fraktionen wurden analysiert. Es zeigte sich aber, daß das Verhältnis C:H hier nicht konstant war, woraus auf das Vorhandensein mehrerer Kohlenwasserstoffe zu schließen ist.

Nummer der Fraktion	Siede- punkt (730 mm) °	Substanz g	CO ₂ g	H ₂ O g	C	H	Summe
3	175—225	0.1797	0.5636	0.1762	85.53	10.97	96.50
5	255—285	0.1704	0.5508	0.1480	88.26	9.72	97.98
»	»	0.1712	0.5532	0.1460	88.13	9.54	97.67
7	300—330	0.1714	0.5520	0.1306	87.84	8.53	96.37

Nummer der Fraktion	C	H
3	88.63	11.37
5 (Mittel)	90.16	9.84
7	91.15	8.85

Alle Fraktionen wurden mit Kaliumpermanganat oxydiert. Als Hauptprodukt erhielten wir stets Oxalsäure, in keinem Falle wurde eine aromatische Säure aufgefunden. Daraus geht wohl hervor, daß das Destillationsprodukt ebenfalls aus hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen besteht. Darunter findet sich dasselbe Hexahydrofluoren vor, denn die Fraktion 5, welche dem Siedepunkt und auch der Zusammensetzung des Hexahydrofluorens annähernd entspricht, gab uns bei der Behandlung mit Salpetersäure dieselben Derivate wie die Fraktion 1 des Extraktionsprodukts.

Schlußfolgerungen.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, daß die von uns untersuchten Steinkohlen Kohlenwasserstoffe der hydroaromatischen Reihe enthalten, die sich durch kochendes Benzol, besser durch Destillation unter vermindertem Druck, extrahieren lassen. Von diesen Kohlenwasserstoffen konnte einer in nahezu reinem Zustande isoliert und als ein Hexahydrür des Fluorens charakterisiert werden.

Bei hoher Temperatur verliert dasselbe Wasserstoff und geht in Fluoren über. Diese Erscheinung, die man wohl auch von den anderen Hydrüren erwarten darf, muß bei der trocknen Destillation der Steinkohle unter gewöhnlichem Druck allgemein stattfinden. Sie bildet somit, wir wollen nicht sagen die einzige, aber doch eine Quelle der Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe des Teers, sowie des Wasserstoffs des Leuchtgases. Ob daneben andere Reaktionen, wie zum Beispiel die Kondensation resp. Polymerisation primär gebildeter Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe, wie Acetylen oder Äthylen, nach der bekannten Hypothese von Berthelot mitspielen, wollen wir keineswegs bestreiten. Dagegen er-

scheint es nach unseren Versuchen sehr fraglich, ob höhere, nicht hydrierte, aromatische Kohlenwasserstoffe bereits in der Kohle präexistieren, wie F. B. Hofmann, Heusler, Donath und andere es vermuten.

Es könnte überraschen, daß unter den Hydruren der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe gerade dasjenige des Fluorens, eines im Steinkohlenteer in untergeordneter Menge sich vorfindenden Bestandteils, und nicht zum Beispiel die Hydrure des Naphthalins oder des Anthracens sich in der Kohle auffinden ließen. Dazu ist zu bemerken, daß die Extraktion der Kohle nur mit einem Lösungsmittel, dem Benzol, vorgenommen wurde, welches vielleicht ein besonderes Auflösungsvermögen für das Hydrofluoren besitzt. Wendet man dagegen die Destillation unter vermindertem Druck an, so enthalten die Produkte neben Hydrofluoren noch andere Hydrure, deren Natur noch nicht festgestellt worden ist. Weiter muß man bedenken, daß die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe der Steinkohle als bereits mehr oder weniger polymerisiert anzunehmen sind; je fortgeschrittener diese Polymerisation ist, desto größer wird nicht nur die Schwerflüchtigkeit der Substanz, sondern auch ihre Schwerlöslichkeit in Benzol. Es könnte also das Vorherrschen der Hydrure des Fluorens in dem Extraktionsprodukt auch seinen Grund darin haben, daß dieselben sich in den untersuchten Kohlen auf einer weniger hohen Stufe der Polymerisation befinden, als die Hydrure des Naphthalins oder des Anthracens.

Schließlich wollen wir nicht unterlassen, zu bemerken, daß unsere Versuche in einem gewissen Einklange stehen mit der Hypothese von Donath¹⁾, nach welcher die Steinkohle ein Gemenge von ursprünglich flüssigen Verbindungen sein soll, die durch fortschreitende Polymerisation allmählich fest wurden. Auf die in geologischer Hinsicht interessante chemische Ähnlichkeit dieses Gemenges mit dem russischen Petroleum, wollen wir hier nicht weiter eingehen. Wir beabsichtigen, unsere Untersuchung und besonders das Studium der Vakuumdestillationsprodukte der Steinkohle fortzusetzen.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Z. Ang. 19, 664 [1906].