

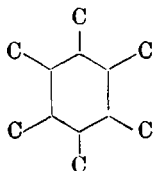
VI. Zur Kenntniss der Konstitution der Kohle;

von *Otto Dimroth* und *Berthold Kerkovius*.

[Erste Mitteilung.]

Von all den unzähligen Verbindungen, welche das Kohlenstoffatom zu bilden vermag, ist kaum eine ihrer Konstitution nach so wenig bekannt und auch verhältnismäßig so wenig bearbeitet worden als die wichtigste von allen, nämlich die Verbindung des Kohlenstoffatoms mit sich selbst, der *elementare Kohlenstoff* in seinen drei allotropen Formen. Niemand zweifelt, daß das Molekül des Kohlenstoffes sehr groß ist; man kennt aber nur eine einzige experimentelle Tatsache, welche über die Art der Verknüpfung der Atome Auskunft gibt, nämlich die Oxydation des Kohlenstoffes zu *Mellithsäure*. Es ist als sicher anzunehmen, daß diese wirklich ein Abbau-produkt ist und nicht etwa durch synthetische Bindung von Kohlenstoffatomen beim Oxydationsprozeß entsteht; und es ist nachgewiesen, daß die Mellithsäure aus *Kohlenstoff* gebildet wird, nicht aus komplizierten Verbindungen, wie sie in der Holzkohle oder Steinkohle anzunehmen sind.

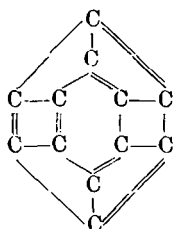
Aus der Bildung der Mellithsäure folgt, daß im Kohlenstoffmolekül sich die Gruppierung



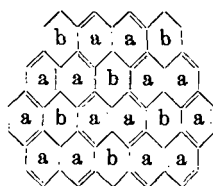
vorfindet. Es fehlt nicht an Spekulationen, die über diesen gesicherten Befund hinausgehend Bilder des Gesamt-moleküls entwerfen und eine Reihe von Eigenschaften des Kohlenstoffes, seine Farbe, ja sogar sein Absorptionsvermögen daraus ableiten. Die Formeln, welche Dewar¹⁾

¹⁾ Chem. News 97, 16 (1908).

und Aschan¹⁾ aufgestellt haben, mögen hier Platz finden.



Dewar



Aschan

Es will mir scheinen, als ob selbst ein sehr bescheidener experimenteller Beitrag für das Problem nützlicher sei als die Aufstellung solcher Konstitutionsformeln.

Wir gingen von der von Dickson und Easterfield gemachten Beobachtung²⁾ aus, daß bei der Oxydation von Holzkohle mit Salpetersäure außer der Mellithsäure noch amorphe Stoffe entstehen, welche als Zwischenstufe der Mellithsäurebildung anzusehen sind.

20 g sorgfältigst ausgeglühte gepulverte Holzkohle wurden in 200 g rauchende Salpetersäure eingetragen und das Gemenge 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Kohle ist dann fast vollständig in Lösung gegangen. Man verdünnt das dickflüssige Reaktionsprodukt mit wenig Wasser und filtriert durch ein gehärtetes Filter. Verdünnt man diese Lösung mit dem mehrfachen Volum Wasser, so wird ein schlammig voluminöser gelbbrauner Niederschlag gefällt, den man durch Filtration entfernt. Hierauf wird unter mehrmaligem Zusatz von Wasser wiederholt eingedampft und die Salpetersäure verjagt. Den Rückstand löst man in wenig Wasser und zieht ihn im Extraktionsapparat während mehrerer Tage mit Äther aus, um den größeren Teil der Mellithsäure, die nur schwer in Äther geht, abzutrennen.

Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt in reich-

¹⁾ Chem.-Zeitung **33**, 561 (1909). Die randständigen Benzolkerne sind mit weiteren Benzolringen verknüpft zu denken.

²⁾ Proc. chem. Soc. 1897—1898 Nr. 197, 163.

licher Menge eine sirupöse gelbliche Masse, die im Exsiccator allmählich fest wird und sich pulvern läßt. Das erhaltene Produkt ist amorph, sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft rasch wieder; es reagiert stark sauer, gibt mit Alkali eine schwarze Farbe, ist leicht löslich in Alkohol und Äther. Es ist natürlich keineswegs als einheitliche Substanz anzusehen.

Da es uns vorläufig nicht gelungen ist, daraus krystallisierte Stoffe zu gewinnen, haben wir, um einige Anhaltspunkte über die Art der Zusammensetzung dieser Säuren zu bekommen, die Bariumsalze bereitet und mit überschüssigem Baryt gemischt in kleinen Portionen der Destillation unterworfen. Das Destillat enthält eine erhebliche Quantität *Benzol*, von beigemengter Mellithsäure herrührend, das wir durch Destillation entfernten. Mit Wasserdampf ging dann ein Öl über, das bald in der Vorlage erstarrte. Es wurde getrocknet und bei Wasserbadtemperatur sublimiert. Das Sublimat bestand aus *Naphthalin*, der Rückstand gab durch Krystallisation aus Alkohol Blättchen, die bei 112—113° schmolzen und sich als *Fluoren* erwiesen. Die Mischprobe gab keine Schmelzpunktsdepression; mit Pikrinsäure erhielt man das charakteristische Pikrat, das für sich allein und im Gemisch mit Fluorenpikrat bei 79 - 80° schmolz.

Es ist nun die Frage aufzuwerfen, wie die Bildung des *Naphthalins* und vor allem die des *Fluorens*, das ja das größere Interesse beansprucht, zu deuten ist, ob etwa erst bei der Destillation mit Baryt sich die Bildung dieses Ringsystems vollzogen hat. Hätte man *Fluorenon* erhalten, so würde diese Auffassung unbedingt zu befürworten sein. Daß aber der *Kohlenwasserstoff* Fluoren entsteht, scheint mir doch mit Sicherheit darauf hinzuweisen, daß eine Carbonsäure vorlag, die sich vom Fluoren ableitet und daß demnach das Molekül der Kohle nicht nur Benzolkerne, sondern auch *Kohlenstofffünfringe* enthält.

Vor kurzem ist es bekanntlich Pictet und Ram-

seyer¹⁾ gelungen, in der Steinkohle durch Extraktion mit Benzol die Anwesenheit von *Hexahydrofluoren* nachzuweisen. Das Interesse dieses Befundes wird erhöht durch den Nachweis, daß als Abbauprodukte der Kohle Fluorenderivate auftreten; die Ansicht, daß das Hydrofluoren eine *Vorstufe* der Kohlebildung ist, wird dadurch gefestigt.

Die Untersuchung wird fortgeführt und auf die *Graphitsäure* ausgedehnt werden, deren Konstitution zurzeit noch völlig in Dunkel gehüllt ist.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2486 (1911).

Über die Konstitution der Mercurierungsprodukte von Acetylenen;

von *W. Manchot* und *J. Haas*.

[Zweite Mitteilung über Acetylene.¹⁾]

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingelaufen am 11. Mai 1913).

Die von Kutscheroff entdeckte Umwandlung der Acetylene in Ketone bzw. Aldehyd unter dem Einfluß von Quecksilbersalzen bietet insofern ein gewisses Interesse, als sie einen einfachen Weg vom Kohlenstoff zu komplizierteren organischen Verbindungen ermöglicht.

Die bisherigen Untersuchungen²⁾ über den Verlauf

¹⁾ Erste Mitteilung diese Annalen **387**, 257 (1911).

²⁾ Kutscheroff, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1539 (1881); **17**, 13 (1884). Keiser, Am. chem. Journ. **15**, 537 (1893). Erdmann und Köthner, Zeitschr. anorg. Chem. **18**, 54 (1898). K. A. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2217, 2785 (1898); **32**, 874 (1899); **37**, 4459 (1904). H. Biltz und Mumm, ebenda **37**, 4417 (1904); **38**, 133 (1905). Makowka, ebenda **41**, 824 (1908).