

## Untersuchung eines Benzolvorlaufs;

von *K. Helbing*.

---

Bei der Destillation des leichten Steinkohlentheeröls, wie dieselbe zur fabrikmässigen Darstellung von Benzol u. s. w. betrieben wird, gehen bekanntlich bei einer Temperatur, die bedeutend unter dem Siedepunkte des Benzols liegt, schon leichtflüchtige Flüssigkeiten über, die gewöhnlich kurzweg als Vorlauföle von Benzin bezeichnet werden und über deren nähere Bestandtheile bisher nur vereinzelte Beobachtungen zur allgemeinen Kenntniss gelangt sind. Herr Professor Erlenmeyer hat vor etwa sieben Jahren in einem Benzolvorlauf, den er auf den Kohlenwasserstoff  $C_6H_4$  untersuchte, Metaceton \*) aufgefunden. Leider stand das zu jener Untersuchung verwandte Material nicht mehr zur Disposition. Herr Prof. Erlenmeyer veranlasste mich deshalb, einen ihm von den Herren J. W. Weiler u. Co. in Cöln in liberalster Weise zur Verfügung gestellten Benzolvorlauf in Untersuchung zu nehmen, um womöglich eine grössere Menge des in vieler Beziehung so interessanten Metacetons zu eingehenderem Studium desselben zu gewinnen.

Das Untersuchungsmaterial von Herren J. W. Weiler und Co. besaß eine gelbe Färbung einen unangenehmen, lauchartigen, an den von weissen Rüben erinnernden Geruch und rief auf der Zunge einen süßlichen brennenden Geschmack hervor; bei  $17,5^{\circ}$  besaß dasselbe das spec. Gewicht 0,899. Bei gewöhnlicher Temperatur war es vollkommen klar, wurde aber in einer Kältemischung trübe, ohne dafs es gelang, selbst

---

\*) Nach mündlicher Mittheilung; die betr. Untersuchung gelangte nicht zur Veröffentlichung.

bei starker Abkühlung einen Theil des darin enthaltenen Benzols oder die vorhandenen Feuchtigkeitsspuren in fester Form abzuscheiden. Die Beseitigung der letzteren gelang nach mehreren Versuchen am besten durch Erwärmen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali am aufsteigenden Kühler. Beim Schütteln des Vorlaufs mit Wasser trat keine merkliche Volumveränderung ein.

Die Elementaranalyse des getrockneten Vorlaufs lieferte folgende Zahlen:

C	80,07
H	6,71
S	13,71
<hr/>	
	100,49.

I. 0,1404 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt gaben 0,0848  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0,00942 H, und 0,4122  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,11242 C.

II. 1,3020 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre oxydirt gaben 1,2997  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,1785 S.

Aus dieser Analyse ergab sich zwar sofort, dafs in dem mir zu Gebote stehenden Material weder Metaceton, noch ein sonstiger sauerstoffhaltiger Körper enthalten sein konnte; da aber andererseits die Gegenwart von Diacetylen (Tetrol) in den Destillationsproducten der Steinkohle noch immer eine offene Frage ist, so unterwarf ich doch den gegebenen Benzolvorlauf einer näheren Untersuchung.

Ich versuchte zunächst durch fractionirte Destillation unter Anwendung der von L i n n e m a n n angegebenen Condensationsaufsätze, den Vorlauf in seine einzelnen Gemengtheile zu trennen; anfänglich wurde das Uebergehende von 10 zu 10, später von 5 zu 5 Graden, zuletzt noch in engeren Grenzen getrennt aufgefangen und die Destillation jedesmal unterbrochen, sobald das Thermometer auf 79° gestiegen war; die Flüssigkeit begann anfangs bei 35° zu sieden und das Thermo-

meter stieg rasch auf 43°; im weiteren Verlaufe der Arbeit erhielt ich aber schon bei 18° ein Destillat.

Nach wiederholtem Desilliren wurden die einzelnen Fractionen auf ihre spec. Gewichte untersucht.

Fraction	25°	bis	35°	zeigte	0,865	sp.	G.
"	35°	"	40°	"	0,971	"	"
"	40°	"	45°	"	1,006	"	"
"	45°	"	50°	"	1,005	"	"
"	50°	"	55°	"	0,943	"	"
"	55°	"	60°	"	0,902	"	"
"	60°	"	65°	"	0,866	"	"
"	65°	"	70°	"	0,861	"	"
"	70°	"	75°	"	0,870	"	"
"	75°	"	79°	"	0,876	"	"

Das höhere specifische Gewicht der zwischen 35° und 60° übergegangenen Fractionen liefs die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff vermuthen; sie wurden deshalb mit alkoholischem Kali geprüft und lieferten hierbei eine beträchtliche Menge von xanthogensaurem Kali. Aber nicht nur diese schwereren, sondern auch alle übrigen Fractionen mit Ausnahme der letzten von 75° bis 79° erstarrten beim Zusammenbringen mit alkoholischem Kali zu gelblich gefärbten krystallinischen Massen. Brom wirkte unter Zischen auf sämmtliche Fractionen ein; doch fand die Reaction bei den höheren Fractionen in einem weniger energischen Grade statt, als bei den übrigen.

Selbst nach monatelang fortgesetztem Fractioniren gelang es mir nicht, Flüssigkeiten von constantem Siedepunkte zu erhalten; doch gingen bei Weitem die gröfsten Mengen des Vorlaufs zwischen 43 und 55° und von 75° an über. Nach der Angabe des Fabrikanten sollte der Vorlauf noch 20 pC. Benzol enthalten; ich suchte daher die Menge des letzteren dadurch zu bestimmen, dafs ich die höher siedenden Fractionen mit einer starken Kältemischung umgab. Der über 79° siedende Theil wurde hierbei vollständig, die Fraction 75° bis 79° fast vollständig fest; dagegen blieb die nächst niedriger sie-

dende Portion schon vollkommen flüssig; ich erhielt hierbei durch mehrmalige Wiederholung, so lange noch eine Krystallisation eintrat, aus 900 Grm. Vorlauf 460 Grm. Benzol, mithin enthalten 100 Theile Vorlauf 51 Theile Benzol.

Die Menge des vorhandenen Schwefelkohlenstoffs konnte direct aus der oben angeführten Elementaranalyse berechnet werden; in 100 Theilen Vorlauf waren 13,71 Schwefel enthalten, woraus sich die Menge des Schwefelkohlenstoffs zu 16,28 pC. berechnet.

#### *Untersuchung der Fractionen von den Siedepunkten*

*18 bis 40°.*

Um den in den flüchtigsten Theilen des Vorlaufs enthaltenen Kohlenwasserstoff frei von Schwefelkohlenstoff zu erhalten, destillirte ich die niederste Fraction (18 bis 21°) noch zu wiederholten Malen, fing das zwischen den einzelnen Graden Uebergelende getrennt auf und fractionirte dieses abemals; allein selbst nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation konnte ich schon in den ersten Tropfen des Destillats mit alkoholischem Kali noch die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff nachweisen. Ich versuchte nunmehr, die angedeutete Absicht auf dem Wege der fractionirten Condensation zu erreichen. Ich verband zu diesem Zwecke das Fractionskölbchen mit einem aufsteigenden Kühler, an den sich wieder ein absteigender anschloß; durch den ersteren ließ ich Wasser von 20 bis 21° Wärme fließen; das Rohr des absteigenden war mit Eis und Kochsalz umgeben, die Vorlage stand ebenfalls in einer Kältemischung. Der Erfolg war der gleich ungünstige, in jedem Theile des Destillates brachte weingeistiges Kali Schwefelkohlenstoffreaction hervor.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß auf diese Art die beabsichtigte Trennung sich nicht bewerkstelligen ließ, suchte ich die Bildung des xanthogensauren Kali's und dessen

Löslichkeit in Wasser zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs zu benutzen. Zu diesem Zwecke liefs ich in einen Kolben, der in einer Kältemischung stand und mit einem aufsteigenden, ebenfalls mit Kältemischung umgebenen Destillationsrohr verbunden war, einige Tropfen alkoholisches Kali fließen. Dieselben bewirkten nach kurzer Zeit, dafs die ganze Flüssigkeit zu einer festen, schmutziggelben Masse erstarrte. Auf Zusatz von Wasser zu derselben entstanden zwei Schichten, eine geringe, ölige, gelb gefärbte, auf dem Wasser schwimmende und eine braun gefärbte wässerige; nachdem die letztere von der ersteren getrennt worden war, wurde die ölige in den Kolben zurückgegeben und wieder mit wenig alkoholischer Kalilösung versetzt; die Flüssigkeit wurde wieder fest, worauf wieder Wasser zugesetzt und nach abermaliger Trennung der beiden Schichten von Neuem auf die angegebene Weise verfahren wurde. Ich habe den Versuch mit circa 7 Grm. Flüssigkeit vorgenommen, die selbst nach sechsmaligem Versetzen mit alkoholischem Kali und Abscheidung des xanthogensauren Kali's auf abermaligen Zusatz wieder zu einem festen Brei erstarrte. Es scheint, als ob die Theileben des voluminösen Kaliumxanthogenats die noch nicht zersetzte Schwefelkohlenstoffmenge so umhüllen, dafs ein weiteres Eintreten der besprochenen Reaction nicht stattfinden kann. Da es ausserdem bei dieser Trennungsmethode nöthig gewesen wäre, die Flüssigkeiten öftmats umzugiefsen und meist mit offenen Gefäfsen zu hantiren, so mufste ich befürchten hierbei einen zu beträchtlichen Verlust an Substanz zu erleiden, und versuchte nunmehr, den Schwefelkohlenstoff durch Schütteln mit wässerigem Schwefelkalium zu zersetzen, erreichte aber auch auf diese Weise selbst nach mehrwöchentlichem Schütteln der Flüssigkeit mit einem bedeutenden Ueberschusse nicht im Entferntesten meine Absicht. Ich mufste daher davon abstehen, den Kohlenwasserstoff als sol-

chen aus dem Vorlaufe zu isoliren und beschränkte mich darauf, die Bromverbindung desselben darzustellen. Da ohnediebs, wie sich im weiteren Verlaufe der Arbeit zeigte, in den flüchtigsten Theilen des Vorlaufs zwei Kohlenwasserstoffe nebeneinander vorhanden waren, so hätte mir auch ein Gelingen der oben erwähnten Trennungsversuche kein brauchbares Resultat geliefert.

Zur Darstellung der Bromverbindungen brachte ich die Fractionen von den Siedepunkten 18 bis 40° in kleineren Mengen in einen Becherkolben, der in einer Mischung von Kochsalz und Eis stand und mit einem aufsteigenden, mit gleicher Kältemischung umgebenen Kühler verbunden war, und liefs durch eine Kugelhahnbürette Brom zufliefsen. Vorversuche hatten ergeben, dafs es am zweckmäfsigsten war, die Bürette in der Weise anzubringen, dafs sie nicht in die Flüssigkeit eintauchte, sondern in geringer Höhe über der Oberfläche derselben sich befand. Das Ende der Bürette war in eine feine Spitze ausgezogen, so dafs nur sehr geringe Mengen Brom zur gleichzeitigen Einwirkung gelangen konnten. Da es ausserdem je nach der Heftigkeit der Reaction und der dabei freiwerdenden Wärme nöthig wurde, den Zuflufs von Brom in längeren oder kürzeren Pausen vor sich gehen zu lassen, so wurde die Operation so bedeutend verlangsamt, dafs die Bromirung verhältnismäfsig geringer Mengen oft mehrere Stunden in Anspruch nahm. Die den Kolben umgebende Kältemischung wurde von Zeit zu Zeit erneuert und die Flüssigkeit dadurch während der Dauer des Versuches von ausfen stark abgekühlt. Allein trotz der Anwendung dieser Vorsichtsmafsregeln verlief die Reaction, die von heftigem Zischen und Spritzen begleitet war, theilweise nicht in der gewünschten Weise. Die Flüssigkeit erwärmte sich oft sehr beträchtlich, wobei starke Wolken von Bromwasserstoff

entwichen, die jedenfalls von der Bildung von Bromsubstitutionsproducten herrührten.

Die einzelnen Tropfen lösten sich Anfangs unter sofortiger Entfärbung in der Flüssigkeit; später riefen sie eine gelbliche, zuerst schnell wieder verschwindende, allmählig aber länger anhaltende Färbung hervor, die gegen Ende der Reaction auch beim Schütteln und Stehenlassen der Flüssigkeit unverändert blieb. Ich glaubte zuerst, daß letzteres ein Zeichen der Beendigung der Reaction wäre und von überschüssig zugesetztem Brom herrührte, konnte mich aber bald überzeugen, daß auch auf die bereits constant gelb gefärbte Flüssigkeit weiter zutropfendes Brom noch energisch einwirkte. Mit dem Zusetzen des letzteren hörte ich daher erst auf, als keine bemerkbare Reaction mehr eintrat und schüttelte alsdann die schwere, in Wasser untersinkende rothgelbe Flüssigkeit nach kurzem Stehen mit verdünnter Kalilauge. Diese nahm hierbei nicht nur Brom und Bromwasserstoff auf, sondern zersetzte auch eine geringe Menge Schwefelkohlenstoff, wodurch sie eine rothe Farbe annahm. Das Gemenge des Schwefelkohlenstoffs und der Bromüre, das einen sehr unangenehmen, die Augen und Schleimhäute stark angreifenden Geruch besaß, wurde hierauf mit destillirtem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr zeigte, und dann zur Beseitigung des größten Theiles der ihm anhängenden Feuchtigkeit durch ein trockenes Filter abgossen.

Ich versuchte nunmehr, die Flüssigkeit, ohne dieselbe weiter zu trocknen, zu destilliren. Beim Erhitzen über der Lampe mit untergelegtem Asbestbade ging zwar ein Theil des Schwefelkohlenstoffs über, die Flüssigkeit färbte sich aber sehr bald braun und schied, als das Thermometer auf 120° gestiegen war, einen schwarzen Absatz aus; beim weiteren Erhitzen trat vollständige Zersetzung und starke Bromwasser-

stoffentwicklung ein. Aehnlich verhielt sich das Gemenge beim Erwärmen auf dem Wasserbade; nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs stieg das Thermometer rasch auf  $96^{\circ}$ ; bei dieser Temperatur ging nichts mehr über; dagegen färbte sich auch hier schon nach einiger Zeit die Flüssigkeit schwärzlich und schied eine kohlige Masse ab. Besser gelang der Versuch, als ich die Flüssigkeit im Dampfstrom destillirte. Hierbei ging anfangs ein farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum über, das fast nur aus Schwefelkohlenstoff bestand, diesem folgte eine schwach gelblich gefärbte, schwere Flüssigkeit von angenehmem, schwach süßlichem Geruche, die getrennt aufgefangen wurde. Als die größte Menge dieser Verbindung übergegangen war, trat ein neuer, unangenehm scharfer, stark zu Thränen reizender Geruch auf, während der im Destillationsgefäße zurückbleibende Theil fortwährend dunklere Färbung und zähere Consistenz annahm. Die Destillation wurde unterbrochen, als mit den Wasserdämpfen keine öligen Tropfen mehr in die Vorlage übergingen. Nach einiger Zeit waren die dem Destillationsrohre noch anhängenden Theilchen, sowie die zuletzt übergegangene Portion zu einer gelblich weißen, sich fettig anfühlenden Masse erstarrt. Der im Kolben zurückgebliebene dunkelbraun gefärbte Antheil von äußerst unangenehmem Geruche blieb noch längere Zeit zähflüssig, erstarrte aber bei starker Abkühlung nach einigen Tagen zu einer festen schwarzbraunen herdartigen Masse.

### *Flüssiges Bromür.*

Das gelblich gefärbte flüssige Bromür wurde, nachdem es vom Wasser getrennt worden war, mit Chlorcalcium getrocknet, zunächst dessen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bestimmt, und das Brom aus dem Verluste berechnet.

0,4329 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt, lieferten 0,1618  $H_2O$  entsprechend 0,0180 H, und 0,4091  $CO_2$ , entsprechend 0,1116 C.



In Procenten ausgedrückt:

C	25,77	—
H	4,15	—
Br	—	70,08

Die Resultate dieser Analyse stimmen am nächsten mit der Formel von Amylenbromür  $C_5H_{10}Br_2$ , welche verlangt:

$C_5$	60	26,09
$H_{10}$	10	4,35
$Br_2$	160	69,56
	<hr/> 230	<hr/> 100,00.

Die Ergebnisse der obigen Analyse zeigten deutlich, dass das auf die angegebene Weise erhaltene Amylenbromür noch theilweise durch Bromsubstitutionsproducte verunreinigt war; um es von letzteren zu befreien, unterwarf ich den Theil, welcher nach erstmaliger Destillation im Dampfstrom die geringste Färbung besessen und bei der Analyse die obigen Zahlen geliefert hatte, einer abermaligen Destillation mit Wasserdämpfen. Die Hauptmenge der hierbei übergelenden Flüssigkeit besaß nur mehr einen schwachen Stich ins Gelbliche und nur ein kleiner, zuletzt übergelender Theil besaß gelbliche Färbung; im Kolben blieb diesmal ein sehr geringer fester schwarzer Rückstand. Leider wurde aber auch hierdurch, wie aus den Resultaten der nachfolgenden Analysen hervorgeht, nicht vollkommen reines Amylenbromür erhalten.

#### *Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.*

I. 0,2730 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt, lieferten 0,1057  $H_2O$ , entsprechend 0,01174 H, und 0,2621  $CO_2$ , entsprechend 0,07148 C.

II. 0,3060 Grm. Substanz lieferten 0,1161  $H_2O$ , entsprechend 0,01290 H, und 0,2940  $CO_2$ , entsprechend 0,08018 C.

#### *Brombestimmung.*

III. 0,3013 Grm. Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0,4903 AgBr, entsprechend 0,20864 Br.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	26,09	26,18	26,20	—
H	4,35	4,30	4,21	—
Br	69,56	—	—	69,24.

Beim Erhitzen des so dargestellten Amylenbromürs auf dem Asbestbade gingen etwa bei 40° einige Tropfen Flüssigkeit, wahrscheinlich Amylhydrür, über; das Thermometer stieg rasch auf 165°; bei dieser Temperatur fing die übrige Flüssigkeit an zu destilliren und ging zwischen 170° und 175° vollständig über; ein kleiner Theil zersetzte sich hierbei unter Abgabe von Bromwasserstoff und Kohleabscheidung.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Amylenbromürs wurde in einem mit einer Marke versehenen Gefäßchen vorgenommen. Nach Abzug des Gewichtes des Pyknometers wurden hierbei folgende Zahlen erhalten :

	Wasser	Amylenbromür
bei 0°	3,0659	4,1215

woraus sich das spec. Gewicht zu 1,3443 bei 0° berechnet.

Leider war die Menge des mir zu Gebote stehenden Amylenbromürs zu gering, um Versuche damit anstellen zu können, die zur Aufklärung der Constitution desselben hätten führen können. Schorlemmer betrachtet das aus Amylwasserstoff, der aus amerikanischem Steinöl gewonnen wurde, erhaltene Amylen als normales \*). Hecht und Straufs \*\*) sprechen sich in einer soeben veröffentlichten Arbeit über das Hexylen, auf die ich später zurückkommen werde, dahin aus, daß das Hexylen, welches von Williams \*\*\*) unter den Destillationsproducten der Bogheadkohle aufgefunden wurde, als normales zu betrachten sei. Man kann dann in

\*) Neues Handwörterbuch der Chemie, Braunschweig 1872. Bd. I. Seite 432.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. **172**, 70.

\*\*\*) Chem. Soc. Journ. **15**, 359; Ann. Chem. Pharm. **126**, 103.

analoger Weise wohl annehmen, dafs das von Williams in demselben Material aufgefundene Amylen \*) ebenfalls normales gewesen sei und daher auch Amylen, das sich aus andern Kohlen unter jedenfalls ähnlichen Bedingungen bildet, in gleicher Weise constituirt sein müsse.

### *Festes Bromür.*

Wie oben erwähnt, blieb bei der Destillation des mit Brom behandelten Vorlaufs nicht nur im Kolben ein schwarzer zäher Rückstand, sondern es setzte sich auch im Kühlrohr eine geringe Menge eines festen gelblichen Körpers ab. Beide lösten sich etwas schwer in kaltem, sehr leicht in heifsem Alkohol und Aether. Der schwarze Rückstand wurde zuerst mit einigen Tropfen kalten Alkohols durchfeuchtet und zwischen Filtrirpapier geprefst; dies wurde so oft wiederholt, bis die schwarze Färbung in eine hellbraune übergegangen war, alsdann wurde der Rückstand in möglichst geringer Menge heifsen Alkohols gelöst; beim Erkalten schied sich die Substanz fast vollständig wieder ab und wurde, nachdem dies öfters wiederholt worden war, als ein fast weifses, krystallinisches Pulver erhalten. Die Beseitigung der letzten Antheile der färbenden Verunreinigungen gelang jedoch erst vollständig, als der Niederschlag mehrmals aus kaltem Alkohol umkrystallisirt worden war; auf diese Weise erhielt ich denselben vollkommen farblos theils in Form hübscher Efflorescenzen, theils in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln, die sich etwas fettig anfühlten. Es gelang zwar auch, die alkoholische Lösung des festen Bromürs durch Behandeln mit Thierkohle zu entfärben, doch war dieses Verfahren weniger geeignet, da die Kohle auch einen grofsen Theil des Bromürs zurückhielt. Den Schmelzpunkt der frisch dargestellten Krystalle

---

\*) Ann. Chem. Pharm. **108**, 384.

fund ich bei 99°. Die Analyse derselben ergab folgende Resultate.

I. 0,1407 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt lieferten 0,0289  $H_2O$ , entsprechend 0,00821 H, und 0,0709  $CO_2$ , entsprechend 0,01934 C.

Die Brombestimmung wurde am gleichen Tage ausgeführt.

II. 0,2757, Grm. Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0,5542 AgBr, entsprechend 0,23583 Br.

Der Procentgehalt beträgt demnach :

	I.	II.
C	12,92	---
H	2 15	---
Br	---	85 54

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit der Formel  $C_4H_6Br_4$ .

Dieselbe verlangt :

$C_4$	48	12,83
$H_6$	6	1,60
$Br_4$	320	85,57
	<u>377</u>	<u>100,00.</u>

Das feste Bromür war somit sehr wahrscheinlich ein Crotonylentetrabromür. C a v e n t o u \*), dem wir die Kenntniss eines Crotonylens und seiner Additionsproducte mit Brom verdanken, giebt an, daß dasselbe zwischen 18° und 24° überdestillirt, da die ersten Tropfen des Vorlaufs bei dieser Temperatur übergingen, so liefs sich schon beim Beginne der Arbeit vermuthen, daß in dem Benzolvorlauf Crotonylen enthalten ware. Das Tetrabromür hat C a v e n t o u dargestellt, indem er das Dibromür mehrere Tage lang mit einem Ueberschufs von Brom in Berührung liefs ; ich erhielt dasselbe, wie bereits bemerkt, direct durch Hinzufügen von Brom zu der crotonylenhaltigen Flüssigkeit; dabei mußte ich sogar längere Einwirkung von Brom vermeiden, weil sich sonst jedenfalls Bromsubstitutionsproducte in noch erheblicherer Menge gebildet hätten. C a v e n t o u, der das Tetrabromid leider in so geringer Menge erhielt, daß sie nur zu einer Brombestimmung hinreichte, giebt an, daß sich

\*) Bull. soc. chim. 5, 167; Ann Chem. Pharm. 127, 347.

dasselbe, wenn man es an der Luft offen liegen lasse, in sehr kurzer Zeit (innerhalb 8 Tagen) vollständig verflüchtige. Ich fand diese Angabe selbst für eine sehr geringe Menge in dem Grade nicht bestätigt; dagegen machte ich die Bemerkung, daß dasselbe sich fortwährend zersetzt\*). Nach wenigen Tagen schon hatte sich die weiße Farbe der Krystalle in eine gelbliche umgewandelt, trotzdem dieselben bei Lichtabschluss über Schwefelsäure aufbewahrt wurden; vergleichende Wägungen ergaben eine ständige Gewichtsabnahme und zwar rührte diese nicht von einem Verluste an Alkohol oder Feuchtigkeit her; es fand vielmehr eine langsame Zersetzung unter Entweichen von Bromwasserstoff statt, wovon ich mich schon durch das Rothwerden eines in der Glocke aufgehängten Lackmuspapiers überzeugte, insbesondere aber durch mehrere Analysen, von denen die beiden ersten drei Tage nach der oben angegebenen ausgeführt wurden.

I. 0,2188 Grm. lieferten 0,0387  $H_2O$ , entsprechend 0,00430 H, und 0,1184  $CO_2$ , entsprechend 0,03093 C.

II. 0,2472 Grm. lieferten 0,0429  $H_2O$ , entsprechend 0,00477 H, und 0,1298  $CO_2$ , entsprechend 0,03540 C.

Zwei Tage später wurde die folgende Analyse ausgeführt:

III. 0,2758 Grm. lieferten 0,0563  $H_2O$ , entsprechend 0,00625 H, und 0,1461  $CO_2$ , entsprechend 0,03984 C.

Nach Verlauf von weiteren 4 Tagen gab eine vierte Analyse folgende Resultate:

IV. 0,1170 Grm. lieferten 0,0243  $H_2O$ , entsprechend 0,0027 H, und 0,0680  $CO_2$ , entsprechend 0,01855 C.

In Procenten ausgedrückt entsprechen den Ergebnissen dieser Analysen, wenn man das Brom aus dem Verluste berechnet, folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
C	14,14	14,32	14,44	15,86
H	1,97	1,93	2,27	2,82
Br	83,89	83,75	83,29	81,83

Die Vergleichung der Zunahme des Kohlenstoffgehalts

\*) Sehr wahrscheinlich ist die Constitution des von Caven-  
ton aus Gährungsamylalkohol erhaltenen Crotonylens eine andere, als die, welche  
dem im Benzolverlauf enthaltenen zukommt.

und der gleichzeitigen Abnahme des Bromgehalts in diesen Analysen giebt wohl die beste Stütze für die obige Behauptung. Der Wasserstoffgehalt zeigt zwar auch eine ständige Zunahme, da aber die Fehlerquellen bei dessen Bestimmung einerseits durch die geringe Menge desselben, andererseits durch eine lange Schicht Kupfer, die zur Zurückhaltung des hohen Bromgehalts nothwendigerweise vorgelegt werden mußte, bedeutend vergrößert wurden, so verdienen dessen Unterschiede nur geringere Beachtung.

Leider hatte ich das Crotonylen, resp. dessen Bromür, nur in so geringer Menge aus vielen Pfunden des Benzolvorlaufs erhalten, daß ich den Versuch, das Bromür wieder in den Kohlenwasserstoff zurückzuführen, nur in unvollkommener Weise ausführen konnte. Als ich zu diesem Zwecke den Rest des Bromürs mit Zink und Alkohol am Rückflusskühler erwärmte, trat ein eigenthümlicher, stechender, dem Allylen äußerst ähnlicher Geruch auf.

#### *Untersuchung der Fractionen von den Siedepunkten 50° bis 70°.*

Es erübrigte nunmehr noch, die zwischen 50° und 70° siedenden Theile des Vorlaufs zu untersuchen; daß dieselben nicht einzig aus einem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Benzol bestehen konnten, ergab sich unmittelbar aus der oben angeführten Tabelle der spec. Gewichte der verschiedenen Fractionen. vielmehr mußte in denselben, da die Fractionen 60° bis 65° und 65° bis 70° specifisch leichter waren als die nächst niedrigeren und höheren, wenigstens ein weiterer Kohlenwasserstoff enthalten sein.

Zur Isolirung desselben liefs ich auch auf diesen Theil des Vorlaufs Brom einwirken und zwar genau in der bereits oben beschriebenen Weise. Das Brom wirkte auf die Flüssigkeit in weit weniger energischem Grade ein als auf die flüchtigeren Fractionen; die Reaction war nur von einem leisen

Zischen begleitet, die Flüssigkeit erwärmte sich nur mäßig und nahm weit weniger Brom auf als der oben beschriebene Theil des Vorlaufs. Hier zeigte auch das Brom mit dem Eintreten der Färbung keine weitere Einwirkung mehr. Trotzdem konnte auch hier, wie das Auftreten von Bromwasserstoff bewies, die Bildung von Bromsubstitutionsproducten nicht ganz vermieden werden.

Die bromirte Flüssigkeit war gelb gefärbt und sank in Wasser unter. Als dieselbe, nachdem sie wie das Amylenbromür gereinigt worden war, über der Lampe destillirt wurde, trat schon bei 100° starke Zersetzung und Entwicklung von Bromwasserstoff ein; das Thermometer stieg rasch auf 180°, bei welcher Temperatur unter massenhaftem Entweichen von Bromwasserstoffwolken ein dunkelgefärbtes Liquidum überdestillirte. Ich unterwarf daher auch dieses Product der Destillation mit Wasserdämpfen. Hierbei ging zuerst ein farbloses, stark lichtbrechendes, auf Wasser schwimmendes Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Benzol über; diesem folgte das schwach gelblich gefärbte, in Wasser unter-sinkende Bromür, während im Kolben ein unbedeutender schwarzer Rückstand blieb. Als ich das Bromür abermals im Dampfstrom destillirte, erhielt ich ein dem Amylenbromür ähnlich riechendes, fast farbloses Liquidum, das aber schon nach kurzer Zeit sich wieder gelb färbte und sich über der Lampe unter theilweiser Zersetzung destilliren liefs; die Hauptmenge desselben ging zwischen 180° und 190° über. Es liefs sich nach diesen physikalischen Eigenschaften schon vermuthen, daß das Product aus Hexylenbromür bestände und diese Vermuthung wurde auch durch die Analyse desselben vollständig bestätigt.

*Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:*

- I. 0,2669 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt, lieferten 0,1108 H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,01231 H, und 0,2782 CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,07587 C.

II. 0,3180 Grm. Substanz lieferten 0,1321  $H_2O$ , entsprechend 0,01468 H, und 0,3401  $CO_2$ , entsprechend 0,09275 C.

*Brombestimmung:*

III. 0,2917 Grm. Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0,4518 AgBr, entsprechend 0,19226 Br.

Der Procentgehalt beträgt demnach:

Berechnet		Gefunden		
	für $C_6H_{12}Br_2$	I.	II.	III.
C	29,51	29,08	29,17	—
H	4,92	4,72	4,62	—
Br	65,57	—	—	65,91.

Die zu geringen Werthe von Kohlenstoff und Wasserstoff in diesen Analysen können nicht befremden, wenn man denselben den zu hohen an Brom entgegenhält; aus der Zusammengehörigkeit beider ergibt sich, daß auch bei der Darstellung des Hexylenbromürs Bromsubstitutionsproducte sich in geringer Menge gebildet haben. Damit steht auch die Differenz in der Bestimmung des spec. Gewichtes, das nach Hecht und Straufs 1,6058 bei 0° beträgt, wofür ich aber die Zahl 1,6497 bei der gleichen Temperatur fand, in Zusammenhang.

Hecht und Straufs sprechen in der bereits citirten Arbeit die Ansicht aus, daß das Hexylen, welches Williams unter den Destillationsproducten der Bogheadkohle aufgefunden hat, als normales zu betrachten sei. Nach dieser Ansicht, welche nach den dort angeführten Gründen wahrscheinlich richtig ist, dürfte auch das von mir aufgefundene Hexylen normales sein, da die Bedingungen zu dessen Entstehung jedenfalls ganz ähnliche sind wie die zur Bildung des Hexylens aus Bogheadkohle.

---

Eine genauere quantitative Bestimmung der vorhandenen Mengen der beschriebenen Kohlenwasserstoffe war nicht gut ausführbar; ich kann in Bezug hierauf nur angeben, daß von den drei Verbindungen das Amylen weitaus in größter, das Crotonylen in



bedeutend geringerer Menge in dem Benzolvorlaufe vorhanden war; am spärlichsten ist der Gehalt an Hexylen.

In dem aus Bogheadkohle erhaltenen Benzol und dessen Vorlauf hat Schorlemmer \*) früher Hexoylen nachgewiesen; da ferner nach meinen Versuchen die Gegenwart von Crotonylen im Benzolvorlauf sehr wahrscheinlich ist, so scheinen sowohl in den flüssigen wie in den gasförmigen Destillationsproducten der Steinkohlen neben dem Benzol und seinen Homologen auch Glieder der Aethylen- und der Acetylenreihe vorzukommen.

Zur Auffindung des Tetrols hat die vorliegende Arbeit leider nicht geführt.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, April 1874.

---

## Untersuchung eines neuen Erdharzes; von *Denselben*.

---

Das hier zu besprechende Harz wurde von Herrn Oberbergrath Gumbel, dem ich auch die nachfolgenden Notizen über dessen Vorkommen verdanke, im vergangenen Jahre aufgefunden und von Herrn Professor Erlenmeyer mir zur Untersuchung übergeben. Leider war die mir zu Gebote stehende Menge eine so geringe, daß sie nur zur Ausführung der nöthigsten Versuche hinreichte.

„Das Harz findet sich in nicht großer Menge in einem Steinbruche bei Enzenau zwischen Tölz und Heilbrunn innerhalb der Voralpen. Das Vorkommen ist ein putzenförmiges in mergeligen Schichten des sogenannten Flysches, einer alpinen Facies der unteroligocänen Tertiärformation vom Alter der Gypsschichten des Mt. Martre, welche bekanntlich außer

---

\*) Ann. Chem. Pharm. **189**, 244.