

## LXXVI.

## Ueber die Synthese der Kohlenwasserstoffe.

Von

Berthelot.

*(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 23.) p. 1102 u. (No. 24.) p. 1161.)*

Wie aus meinen bisher veröffentlichten Versuchen\*) hervorgeht, habe ich mit Hülfe allgemein anwendbarer Methoden aus unorganischen Verbindungen und auf rein chemischem Wege Kohlenwasserstoffe dargestellt und diese umgewandelt in Alkohole. Es gelang mir ferner, Säuren, sauerstoffhaltige Körper, in die entsprechenden Alkohole umzubilden, also eine einfache Verbindung in eine kohlenstoffreichere höherer Ordnung. Mit einem Worte, die ersten Anfänge der Synthese, die schwierigsten sind ausgeführt und zwar durch Anwendung langsamer Einwirkung und schwacher Affinitäten.

Die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in Alkohole habe ich schon früher beschrieben. Im Gegenwärtigen werde ich die Synthese folgender Kohlenwasserstoffe angeben:

Sumpfgas	$C_2H_4$ ,
Oelbildendes Gas	$C_4H_4$ ,
Propylen	$C_6H_6$ ,
Butylen	$C_8H_8$ ,
Amylen	$C_{10}H_{10}$ ,
Benzin	$C_{12}H_6$ ,
Naphtalin	$C_{20}H_8$ .

Der Kohlenstoff verbindet sich nicht direct mit dem Wasserstoff, man kann diese Verbindung aber auf indirecte Weise erzielen, besonders indem man den Entstehungszustand benutzt.

Um bei diesen synthetischen Versuchen ganz unabhängig zu sein von dem Ursprung der anfänglich angewendeten Substanzen, wählte ich unorganische Verbin-

\*) Vergl. dies. Journ. LXV, 274 und LXX, 253.

dungen. Als reine, mineralische Kohlenstoffverbindung, namentlich den kohlensauren Baryt, denn der aus organischen Verbindungen erhaltene Kohlenstoff zeigt erstlich fast immer eine gewisse Structur, die zusammenhängt mit der Structur der organischen Verbindung und hält gewöhnlich eine gewisse Menge Wasserstoff fest gebunden zurück.

Aus den einfachsten Kohlenwasserstoffen, deren Synthese mir gelungen ist, kann man sauerstoffhaltige Verbindungen erhalten, von diesen wieder zu den zusammengesetzteren Kohlenwasserstoffen gelangen, und wenn man die letzteren als Ausgangspunkt wählt, die entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindungen erzeugen; man gelangt also stufenweise und durch regelmässige Umbildungen auf immer zusammengesetztere Verbindungen.

Die von mir erhaltenen Resultate sind folgende:

1) Umbildung sauerstoffhaltiger Verbindungen des Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffe.

2) Umbildung des Schwefelkohlenstoffs in Kohlenwasserstoff.

3) Umbildung der Chlorkohlenstoffverbindungen in Kohlenwasserstoffe.

4) Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung der Wärme auf essigsaure, buttersaure Salze etc.

Einer dieser Versuche war folgender:

Ich stellte auf ähnliche Weise wie ich diess früher (s. dies. Journ. LXVIII, 146) beschrieben habe, aus Kohlenoxydgas Ameisensäure dar, nur dass ich diessmal das Kohlenoxydgas, durch Rothglühen eines Gemenges aus Eisenfeile und kohlensaurem Baryt, gewann. Ich füllte mit diesem Gase 60 Liter-Ballons, in welchen Kali enthalten war, und erhielt diese während 3 Wochen auf 100°. Nach Verlauf dieser Zeit war das Kohlenoxydgas absorbirt und die Umwandlung in ameisensaures Kali vollständig, aus diesem wurde Ameisensäure und dann ameisensaurer Baryt dargestellt, von welchem ich fast 300 Grm. erhielt. Durch Erhitzen des Barytsalzes entstanden neben anderen Produkten Sumpfgas,  $C_2H_4$ , ölbildendes Gas,  $C_4H_4$ , und Propylen,  $C_3H_6$ . Die beiden letzteren Kohlenwasserstoffe trennte

ich durch Brom von den anderen Gasen, regenerirte sie aus ihren Bromüren durch umgekehrte Substitution und unterwarf sie der Analyse.

Um noch sicherer zu gehen, wurde das regenerirte ölbildende Gas in Aetherschwefelsäure umgewandelt und daraus das Barytsalz dargestellt.

Bei einem andern Versuche mit 2 Kilogramm gewöhnlichem ameisensauren Baryt erhielt ich unter andern Benzoesäureäther und Alkohol.

In diesen Versuchen, welche mehrere Monate dauerten, durchlief also der Kohlenstoff des kohlen-sauren Baryts nach einander folgende 10 Verbindungen: Kohlenoxyd, ameisensaures Kali, Ameisensäure, ameisensauren Baryt, ölbildendes Gas, Bromür dieses Gases, zum zweiten Mal ölbildendes Gas, endlich Aetherschwefelsäure und ätherschwefelsauren Baryt. Er hatte also fünf Mal den gasförmigen Zustand angenommen, war zu keiner Zeit mit einer organischen Verbindung in Berührung gekommen und endlich in eine krystallisirte, vollkommen bestimmte organische Verbindung eingetreten, deren Umbildung in Alkohol keine Schwierigkeiten darbietet. Dieser Versuch zeigt also vollkommen die Bildung des Alkohols aus rein unorganischen Körpern: der kohlen-saure Baryt und das Wasser sind die einzigen Verbindungen, aus deren Elementen der Alkohol entstanden ist.

Was die Mengen der auf diese Weise entstehenden Kohlenwasserstoffe anbetrifft, so mag es genügen anzugeben, dass 60 Liter Kohlenoxydgas ungefähr 3 Liter Sumpfgas und  $\frac{1}{2}$  Liter ölbildendes Gas liefern. Als weitere Beispiele für die Synthese der Kohlenwasserstoffe führe ich die folgenden an:

Sumpfgas entsteht bei Destillation des ameisensauren Baryts, der auf eben beschriebene Weise aus Kohlenoxyd dargestellt worden ist.

Man erhält das Sumpfgas auch aus Schwefelkohlenstoff (s. dies. Journ. LXX, 253).

Auch das ölbildende Gas entsteht bei der Destillation des ameisensauren Baryts und konnte ebenfalls aus Schwefelkohlenstoff erhalten werden.

Dasselbe gilt von dem Propylen,  $C_3H_6$ .

Das Butylen und das Amylen entstehen bei Destillation des essigsauren Natrons, welches von Alkohol derivirt, den man aus ölbildendem Gas erhalten kann.

Das Naphtalin,  $C_{10}H_8$ , wurde mittelst Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Essigsäure erhalten.

Das Benzin,  $C_{12}H_6$ , aus Alkohol und aus Essigsäure, welche alle beide aus ölbildendem Gas entstehen.

Hinsichtlich der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in ihre entsprechenden Alkohole auf rein synthetischem Wege, also abweichend von den bisher üblichen Methoden der Darstellung dieser Alkohole führe ich Folgendes an:

Ich habe Methylalkohol,  $C_2H_4O_2$ , aus Sumpfgas dargestellt, indem ich in letzterem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. Cl ersetzte und den entstandenen Methylchlorwasserstoffäther durch Kali zersetzte;

gewöhnlichen Alkohol,  $C_4H_6O_2$ , und Propylalkohol,  $C_6H_8O_2$ , durch Verbindung des ölbildenden Gases oder des Propylens mit Schwefelsäure und Zersetzung dieser Verbindung durch Wasser, wobei der Kohlenwasserstoff die Elemente von Wasser aufnimmt.

Endlich können Propylalkohol,  $C_6H_8O_2$ , Amylalkohol,  $C_{10}H_{12}O_2$ , Caprylalkohol,  $C_{16}H_{18}O_2$ , Aethylalkohol,  $C_{32}O_{34}O_2$ , und wahrscheinlich auch die anderen Alkohole aus ihren chlor-, brom- oder jodwasserstoffsäuren Aethern ( $C_5H_7Br$ ,  $C_{10}H_{11}Br$ ,  $C_{16}H_{17}Br$ ,  $C_{32}H_{33}Br$ ) erhalten werden, welche durch directe Vereinigung der Wasserstoffsäuren mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen, Propylen, Amylen etc. entstehen.

Man kann also alle Alkohole erhalten, deren Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden einfachen Körpern dargestellt werden können. Diese Alkohole bilden aber den Ausgangspunkt für die meisten andern organischen Verbindungen; ist also die Synthese der Kohlenwasserstoffe und der Alkohole vollständig gelungen, so ist es möglich, eine unbestimmte Anzahl natürlicher organischer Verbindungen, mittelst derjenigen einfachen Körper, aus welchen sie zusammengesetzt sind, künstlich darzustellen.

---