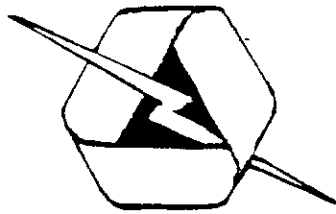


INFOLIO



REX RESEARCH
P O BOX 19250
JEAN
NV 89019
USA

TITLE:

JOVITSCHITZCH

J4-JOV Milorad: TRANSMUTATION OF CARBON TO OXYGEN -- Ethylene & acetylene were reacted with phosphorus or copper oxide, condensed and analyzed. Elemental carbon had been transformed to Oxygen! The experiment was repeated with various reagents and similar results. Here are 2 papers - - IN GERMAN -- reporting the remarkable simple experimental details.. This process has enormous implications for industry, agriculture, geochemistry, etc..

~~gave the cholesterol test. Experiments with ricinoleic acid instead of oleic acid led to similar results. Fractionation of the material showed all fractions to be optically active.~~

H. C. JACKSON.

The Condensation Products of Ethylene and Acetylene Formed through the Agency of the Silent Electric Discharge. MILORAD Z. JOVITSCHITSCH. Bergau-Akademie in Belgrad. *Monatsh.*, 29, 5-14.—Berthelot has shown that a silent electric discharge acting upon saturated or unsaturated hydrocarbons will split off hydrogen in varying quantities from the molecule and, instead of polymerization products, condensation products will result. The author reports the work upon ethylene and acetylene under these conditions. The pure dry gases were introduced into a synthesizer, an ozonizer with manometer attachment. In the case of ethylene the condensation product is soluble in EtOH and Et₂O and gives a high molecular weight of 420. This corresponds to a formula approaching C₃₀H₃₄. The action of bromine and nitric acid upon this product led to its classification with cyclic compounds. The acetylene condensation product is extremely insoluble and hence no molecular weight determination could be directly obtained. The compound is similar in chemical properties to the preceding one, and is undoubtedly of ring structure. The deficiency in percentage of carbon in these compounds is worthy of note. An explanation for the same is given by the author in the following abstract (*Monatsh.*, 29, 1-4).

WILLIAM J. HALE.

The Mysterious Deficiency of Carbon in the Condensation Products from Ethylene and Acetylene. MILORAD Z. JOVITSCHITSCH. Bergau-Akademie in Belgrad. *Monatsh.*, 29, 1-4.—Pure dry ethylene and acetylene were in turn brought under the influence of silent electric discharge, and the condensation product in each case analyzed. The purest chemical reagents were employed in the combustions. From several determinations the percentage of carbon and hydrogen taken together fell below the theoretical 100%; in the case of the ethylene product a 7% and in that of the acetylene product a 22% deficiency was noted. This loss in the amount of hydrogen and carbon required by the formulae of hydrocarbons has been accounted for by Berthelot in the possibility of oxygen absorption from the atmosphere. The author has excluded this possibility by working with dry gases and preserving the products in hermetically sealed tubes immediately upon their formation. It is stated also that condensed ethylene loses no carbon on exposure to the air and that condensed acetylene is hardly affected by many weeks' standing. The analysis of the products from sealed tubes and those exposed for some time to the air were in agreement with each other. The possible intake of oxygen during the removal from the tubes is practically nil, owing to the rather insoluble nature of the compounds and the absence of any change in their appearance. These facts present us with a scientific riddle, a chemical anomaly, which the author believes can be explained only through experimental errors or through the transformation of elements. As great care and precision were taken in all of the determinations, the author is more convinced of the latter possibility, especially since these condensation products, notably that of acetylene, possess strong radioactive properties. These products, therefore, may be considered, not as simple hydrocarbons, but as compounds of these with known or unknown elements here brought into existence through the action of the silent electric discharge upon gaseous ethylene or acetylene.

WILLIAM J. HALE.

MONATSH. F. CHEMIE Vol. 29 pp 1-14 (1908)

^{CO₂}
Der rätselhafte Mangel an Kohlenstoff bei
den Kondensationsprodukten von Äthylen
und Acetylen

von

Milorad Z. Jovitschitsch.

Aus dem Laboratorium der Bergbau-Akademie in Belgrad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Oktober 1907.)

Der zu wiederholtem Male bedeutend geringer gefundene Kohlenstoffgehalt bei diesen Produkten drängte mich, hierüber Aufklärung zu erhalten. Vor allem beobachtete ich die größte Sorgfalt bei der Darstellung. Das Äthylen sowohl als auch das Acetylen wurden vollkommen trocken in den Synthetisator eingeführt, dessen Inhalt kaum über 50 bis 60 cm^3 betrug. Das kondensierte Äthylen wurde auf Schwefelgehalt geprüft, das kondensierte Acetylen auf Phosphor, beidemal mit negativem Erfolge.

Dann schritt ich mit allen zu Gebote stehenden Vorsichtsmittein zur Verbrennung. Die Verbrennungen wurden zuerst mit Kupferoxyd ausgeführt, indem die Substanzen innig mit diesem zusammengemischt waren; das Kupferoxyd ist von Kahlbaum bezogen. Dann führte ich die Verbrennung im Sauerstoffstrom und schließlich mit Bleichromat aus, welches ebenfalls von Kahlbaum herrührte. In allen diesen Fällen waren die Resultate dieselben.

Hier die Grenzwerte jener zwei Analysen des kondensierten Äthylens, zwischen denen die Werte aller anderen Wasserstoff- und Kohlenstoffzahlen einer und derselben Portion variierten:¹

¹ Ich erwarte, daß je nach der Stromstärke und Einwirkungsdauer verschiedene Werte für Kohlenstoff gefunden werden.

- I. 0-1147 g Substanz ergaben 0-1125 g H₂O und 0-3384 g CO₂ oder 13-22% H und 59-41% C.
- II. 0-1743 g Substanz ergaben 0-2062 g H₂O und 0-5108 g CO₂ oder 13-12% H und 70-84% C.

Bei der ersten Analyse wurde die Substanz einige Tage zuvor der atmosphärischen Luft ausgesetzt; die Summe von Kohlenstoff und Wasserstoff ist um 6% geringer von 100. Bei der zweiten Analyse, deren Substanz frisch dem hermetisch zugemachten Gefäße entnommen wurde, ist diese Summe um 7% geringer von 100.

Hier die Resultate von drei Analysen kondensierten Acetylens, von welchen je eine mit Kupferoxyd allein, im Sauerstoffstrom und mit Bleichromat ausgeführt wurde.

- I. 0-130 g Substanz ergaben 0-0818 g H₂O und 0-3432 g CO₂ oder 6-98% H und 71-96% C. Die Substanz wurde direkt nach der Darstellung mit Alkohol ausgekocht, sodann im Exsikkator getrocknet.
- II. Absehblich doppeltes Gewicht abgewogen.

- 0-260 g Substanz ergaben 0-1628 g H₂O und 0-684 g CO₂ oder 6-94% H und 71-96% C.

- III. 0-1404 g Substanz ergaben 0-0919 g H₂O und 0-3905 g CO₂ oder 6-87% H und 71-23% C. Die Substanz ist längere Zeit vor der Verbrennung der atmosphärischen Luft ausgesetzt worden, wobei sie an Gewicht nicht zugenommen hat. Einige Milligramm Wasser nimmt sie wohl dabei auf, verliert es aber im Exsikkator wieder.

Die Summe von Kohlenstoff und Wasserstoff ist hier um 22%, zweitundzwanzig Procente, geringer als 100. So oft die Verbrennung unter welchen Bedingungen immer ausgeführt wurde, bekam man nie mehr Kohlenstoff.

Das sind Tatsachen, welche vorläufig keine Erklärung finden. An die Berthelot'sche Angabe, daß diese Kondensationsprodukte begierig Sauerstoff aufnehmen, ist gar nicht zu denken. Kondensiertes Äthylen wird beim Stehen an der Luft zwar dickflüssiger, verliert dabei aber von seinem Kohlenstoffgehalte kaum etwas. Kondensiertes Acetylen aber ändert sich auch bei wochenlangem Stehen an der Luft nicht im geringsten äußerlich. Ob Berthelot zu jener Angabe durch eventuell konstatierte Verluste an Kohlenstoff mittels einer Elementaranalyse, worüber er keine Mitteilung macht, gebracht worden ist oder durch irgend eine andere Beobachtung, weiß ich nicht. Die Angabe ist für meine Präparate, die in hermetisch

CuOxide

geschlossenen Gefäßen aufbewahrt wurden, da ich dieser Berechnung von Angabe Rechnung trug, ausgeschlossen, wenn sie auf irgend sonst zuträfe. Übrigens, wie gesagt, zeichnen sich die Analysen des an der Luft ausgesetzten von dem im hermetisch zugemachten Gefäße aufbewahrten Präparate durch nichts aus. Es könnte nur noch eine Möglichkeit vorhanden sein, nämlich die, daß der Sauerstoff während des Herausnehmens der Substanz aus dem Apparate hinzukam. Dies scheint mir ausgeschlossen; erstens deshalb, weil kein Unterschied, keine Veränderung dabei zu beobachten ist, und zweitens, weil ein so veränderungsfähiger und nirgends auflöslicher Körper eine so große Empfindlichkeit schwerlich besitzen könnte.

Ich glaube vielmehr, daß wir durch diese experimentellen Tatsachen vor ein großes wissenschaftliches Rätsel gebracht worden sind. Als Schützenberger¹ vor 25 Jahren bei den Elementaranalysen kaukasischen Petroleum's häufig 101 bis 101-5% Kohlen- und Wasserstoff statt 100 erhalten hatte, glaubte er den Grund dafür in der Unsicherheit der Grundlage unseres wissenschaftlichen Gebäudes finden zu können, indem er noch hinzufügte, daß es diese Fähigkeit durch Heichlung verliere, im Dunkeln aber behalte. Damals bezeichnete man diese Angabe als eine chemische Anomalie.

Meine experimentellen Beweise aber sind keine Anomalien. Denn wenn bei einer chemischen Reaktion, in diesem Falle einer Synthese aus einem bekannten Kohlenwasserstoffe, wieder nur ein Kohlenwasserstoff resultiert, dessen Summe von Bestandteilen aber um 7, beziehungsweise 22% von dem normalen Werte von 100 differiert, so können da nur zwei Möglichkeiten vorhanden sein. Entweder hat man mit einem analytischen Fehler oder mit einer Transformation von Elementen zu tun. Etwas Drittes ist völlig ausgeschlossen.

Mag die Ansicht über die Transformation von Elementen bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf Äthylen und Acetylen noch so ungläublich erscheinen, sie ist der tatsächlichen Sachlage gemäß die einzig gestattete. Ich bin von ihr um so mehr überzeugt, als beide Kondensationsprodukte,

¹ Ber. der deutschen chem. Ges., 15, 988 (1882).

besonders das des Acetylens, stark radioaktive Eigenschaften besitzen. Somit wären diese Kondensationsprodukte keine einfachen Kohlenwasserstoffe, sondern Verbindungen mit noch einem entweder bekannten oder unbekanntem Elemente, zu dessen Bildung die Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf gasförmiges Äthylen und Acetylen den Anlaß gegeben hatte. Der obige Mangel bis 100 muß also diesem dritten Elemente zukommen.

Trifft diese Vermutung zu, so sind selbstverständlich die experimentellen Resultate der vorhergehenden Abhandlung anders zu deuten. Aber nicht nur sie, sondern das ganze chemische Gebäude wird dann in neuem Lichte erscheinen.

Zum Schlusse soll noch erwähnt werden, daß die in der zitierten ersten Arbeit ausgesprochene Vermutung über erfolgreiche Einwirkung des stark wechselnden sogenannten Testaschen Stromes auf chemische Reaktionen in dem Synthesator sich nicht bewahrheitete. Als ich in ein einige Zentimeter breites, beiderseits offenes, mit Korken gut verstopftes Glas, durch welches zwei parallele Drähte gingen, diesen Strom dem darin befindlichen Acetylen zuführte, spaltete sich Wasserstoff unter Ablagerung von Kohle an den Drähten ab. Es scheint somit diese Testasche Elektrizität der Funkenelektrizität, betreffend die chemischen Reaktionen, gleichzukommen.

Monatliche Chemie

XXIX 1908 p. 1-4 (1908)
 p 5-14 p 5-14 (1908)
 p 1-4

Rax Research



Über die Kondensationsprodukte von Äthylen und Acetylen mittels der dunklen elektrischen Entladung

von

Milorad Z. Jovitschitsch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Oktober 1907.)

Vor etwa 45 Jahren studierte Berthelot die Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf die chemischen Reaktionen in seinem Ozonizator und erhielt das Ozon, das Schwefelheptaoxyd und noch einige andere Körper. Vor zehn Jahren¹ führten Lozanitsch und ich eine Reihe von Synthesen in demselben, durch einen Manometeransatz modifizierten Apparat aus, den wir Elektrisorator nannten, für den ich aber infolge der synthetischen Prozesse, die in ihm verlaufen, den Namen Synthesisorator vorschlage. Unter anderem wurde die Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auch auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe geprüft, für welche wir wegen der physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte Polymerisation zu Verbindungen von hohem Molekulargewicht annahmen. Vor uns schon studierte Thénard im Jahre 1874 diese Elektrizität, aber nur auf Acetylen, und fand ebenfalls, daß es sich dabei zu einem von der Zusammensetzung des Acetylens äußerst beständigen Produkt polymerisiert.²

Gleich nach unserer Publikation ergriff Berthelot von neuem die Arbeit auf diesem Gebiete³ und bewies, daß bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen sowohl auf gesättigte als auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe sich Wasser-

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 30, 135 (1897).

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 7, 190 (1874).

³ Comptes Rendus (1898), 1, 561.

stoff in verschiedenen Quantitäten abspalte, somit keine Polymerisations-, sondern Kondensationsprodukte sich bilden. Der zu diesem Zwecke durch je 24 Stunden dauernde Strom war von der Stärke 2 Ampère und 12 Volt.

Ich bediente mich diesmal eines noch kräftigeren Stromes, als für die ersten derartigen Versuche angegeben wurde, und zwar über 3 Ampère und gegen 100 Volt. In dem Synthesator ließ ich durch 3 Tage und 2 Nächte fast ununterbrochen diesen Strom auf das trockene Äthylen, dargestellt aus Alkohol und Schwefelsäure, einwirken. Das Äthylen gelangte aus einem Gasometer in den Synthesator in dem Maße, in welchem es in diesem verbraucht wurde. Es entstanden 3.6 g von dem schon früher beschriebenen, dickflüssigen gelbrötlichen, über 200° siedenden Produkte. Auf dieselbe Weise (Versuchsdauer 30 Stunden) stellte ich gegen 4 g von festen Kondensationsprodukte des Acetylens dar. Das Acetylen wurde aus Calciumcarbid gewonnen und vollständig trocken der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung ausgesetzt.

Untersuchungen über kondensiertes Äthylen.

Es interessierte mich, zunächst die Größe des Molekulargewichtes dieser beiden Körper zu ermitteln. Das aus Acetylen erhaltene, beim Erhitzen stark zu verpuffende Produkt ist aber so gut wie unlöslich, dagegen das aus Äthylen in Äther und Alkohol leicht löslich. Durch die Freundlichkeit des Herrn Prof. Siegfried aus Leipzig wurde das Molekulargewicht mittels der Siedepunkterhöhung bestimmt und auf 419.7 gefunden.

Gewicht des Alkohols	19.70.
Gewicht der Substanz	0.4668.
Temperaturerhöhung	0.065.

Die Formel $C_{30}H_{60}$, deren Molekulargewicht 420 beträgt, ist ausgeschlossen, weil, wie schon erwähnt, bei der Reaktion keine Polymerisation stattfindet. Auf Grund seiner analytischen Daten, daß aus 100 Volumen Äthylen 25.15 Volumen Wasserstoff und 1.35 Volumen Äthan entstehen, hat Berthelot das Atomverhältnis des Kohlenstoffes zu Wasserstoff in dem

Kondensationsprodukte von Äthylen.

Kondensationsprodukte zu $C_2 : H_{3.4}$ berechnet und zuerst die Formel $C_{10}H_{20}$, später die Formeln $(C_8H_{16})_n$ oder $(C_{10}H_{18})_n$ aufgestellt.

Durchflüßentaranalysen zu entscheiden, welche einfachste Formel den Kondensationsprodukt zukommt, stieß auf unersättigte Schwierigkeiten. Die für den Kohlenstoff sowohl bei der Äthylenverbindung als auch bei der Acetylenverbindung verschiedenen Zahlen bringen mich zu der Ansicht, daß eine bester bekannte Fehlerquelle vorliegt.

Es hat sich aber auf Grund der Berthelotschen Zahlen $C_{10}H_{18}$ und $C_{12}H_{22}$ Wasserstoffwerten dann doch eine Bestimmung ergeben.

Ich untersuchte 5 Analysenproben von rund 420 passen die Formeln $C_{10}H_{18}$, $C_{12}H_{22}$ und $C_{14}H_{26}$ von den Molekulargewichten 142, 170 und 198 besonders die erste und dritte. Ihre Wasserstoffwerte mehrerer Verbrennungen variierten zwischen 17.6% und 14.6% und sind im Mittel 13.45%.

Die Formel $C_{10}H_{18}$ fordert nur 12.20% H, die Formel $C_{12}H_{22}$ 12.73%. Sie sind also auszuschließen. Es bleibt somit als wahrscheinlichste Formel $C_{14}H_{26}$, welche 13.04% Wasserstoff erfordert. Zur Entscheidung, ob man es mit einem den abstrahischen oder zyklischen Verbindungen gehörigen Körper zu tun hatte, studierte ich die Einwirkung von Brom.

Die ätherische Lösung wurde mit Brom im Überschub versetzt. Es schied sich nichts aus. Nach Verdunstung des Äthers blieb eine braune, zähe Masse zurück, die sich in warmem Alkohol nicht auflöst, sondern nur schmilzt und beim Erkalten asphaltähnlich wird. Um darin Brom zu bestimmen, erhitze ich es in zugeschmolzenem Rohre mit konzentrierter Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat bis 100°. Es entstand reichlich eine gelblich-weiße Substanz, die sich aber nicht als Silberbromid, sondern als eine bromfreie Verbindung erwies, welche auf Zusatz von wenigen Kubikzentimetern Salpetersäure in Lösung ging. Das durch Brom entstandene braune Produkt, dessen Gewicht aus 0.32 g kondensiertem Äthylens nur etwas über 0.213 g beträgt, ist deshalb wahr-

scheinlich ein Oxydationsprodukt, und das durch Einwirkung von Salpetersäure auf dasselbe erhaltene gelblich-weiße Silber-
satz, in welchem Stickstoff nachzuweisen ist, ein Nitrifikations-
produkt.

Wäre die Bindung der Kohlenstoffatome in dem Kondensationsprodukte eine geradlinige, so müßte die Bromaddition relativ leicht vor sich gehen. Dann und wann sah ich zwar aus 0.3 bis 0.35 g angewandter Substanz einige Milligramme eines Brom enthaltenden, gelblich aussehenden Körpers ausfallen; nach seiner geringen Menge ist er wohl aber als ein Produkt einer sekundären Reaktion zu betrachten. Dieses Ausbleiben einer Bromaddition läßt auf eine zyklische Bindung der Kohlenstoffatome im Molekul des Kondensationsproduktes schließen.

Dafür spricht auch das Verhalten der konzentrierten Salpetersäure gegenüber. Von dieser wird es sofort braun, wie wenn man diese zu Anilin oder Benzol hinzufügt. Es entsteht ein dem bei der Bromeinwirkung erhaltenen ähnlicher Körper. Auch beim längeren Stehen tritt keine weitere Veränderung ein; es trennt sich nur die Säure von der an deren Oberfläche schwimmenden braunöligem Flüssigkeit. Erst durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf 50 bis 60° tritt stürmische Reaktion ein, welche man durch Wegnehmen des Gefäßes vom Wasserbade mäßigen kann. Das Glasrohr, in welchem am besten die Reaktion auszuführen ist, füllt sich mit einer schaumigen Masse und die Flüssigkeit wird gelblich klar. Nach Zusatz von Wasser erstarrt die schaumige Masse zu einem plastischen, voluminösen, gelb gefärbten Körper, welcher, mehrere Male mit viel Wasser, schließlich mit Alkohol ausgewaschen, fast unlöslich und im Exsikkator bis zum konstanten Gewicht getrocknet wird. Dabei wird er hart, von rötlichem Aussehen. Aus 0.53 g des Kondensationsproduktes, die mit 5 bis 6 cm³ konzentrierter Salpetersäure behandelt wurden, entstanden 0.552 g von diesem letzteren aus der sauren Flüssigkeit samt Waschwasser und Alkohol, beim Eindampfen bis zur Trockene, blieben noch 0.065 g zurück, im ganzen also 0.617 g.

Beim Kochen mit Alkohol löste sich bis auf 0.123 g alles, die auch beim wiederholten Behandeln mit diesem unlöslich

bleiben. Aus dem noch warmen Filtrat schied sich zuerst ein weißer, gelblicher Körper im Gewichte von 0.057 g aus und nach vollkommener Abkühlung des Alkohols eine sirupartige Flüssigkeit, die Hauptmasse des durch die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure erhaltenen Produktes ab, welches nach Verdampfunglassen des Alkohols im Exsikkator zu einem festem, wein-lackähnlichen, anfangs klebrigen, später aber vollständig hartholzen-artigen Körper erstarrte.

II. A. Acetat, Essigäther Teil.

0.100 g Substanz ergaben 0.070 g H₂O und 0.300 g CO₂.
0.100 g Substanz ergaben 11.2 ccm N bei 750 mm, t = 23° oder 0.100 g Substanz ergaben 0.070 g H₂O und 0.300 g CO₂.

Bei der Verbrennung verhielt sich einfaches Atomverhältnis
C₁₀H₁₀NO₂.

In 100 Teilen:	
Berechnet für	Gefunden
C ₁₀ H ₁₀ NO ₂	
C	59.55
H	7.81
N	9.93
	59.01
	8.14
	10.46

In heiligem Alkohol unlöslicher Teil.

0.110 g Substanz ergaben 0.074 g H₂O und 0.2268 g CO₂.

In 100 Teilen:	
Berechnet für	Gefunden
C ₈ H ₈ NO ₂	
C	56.68
H	7.09
	56.23
	7.491

Die beiden Oxydations- oder vielmehr Nitrifikationsprodukte unterscheiden sich voneinander um eine CH₂-Gruppe, sind somit homologe Verbindungen.

¹ Infolge Mangels an der Substanz konnte eine Stickstoffbestimmung nicht vorgenommen werden. Da das Atomgewicht des Stickstoffs beinahe dem des Sauerstoffs entspricht, so läßt sich, vorausgesetzt, daß der Rest bis 100, Verhältnis herstellen: C₈H₈O₂ und daraus die Zahl der Stickstoffatome berechnen, nämlich C₈H₈NO₂.

Um die Konstitution des Kondensationsproduktes zu lösen sowie auch jene seiner Derivate, bedarf man ihrer größerer Mengen. Diesmal genügt festzustellen:

1. daß das reine Äthylen bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung sich nicht polymerisiert, sondern kondensiert, und
2. daß diese Kondensation der Klasse zyklischer Verbindungen gehört.

Untersuchungen über kondensiertes Acetylen.

Schon Thénard¹ hat gefunden, daß es unlöslich in allen bekannten Lösungsmitteln ist. Sein Molekulargewicht konnte deshalb mittels keiner der bekannten Methoden bestimmt werden; ich war gezwungen, mich einer Analogiemethode zu bedienen.

Bei der Elementaranalyse fand ich noch größere Anomalien als beim Kondensationsprodukt des Äthylens. Man kann aber in folgender Weise sich doch eine bestimmte Ansicht bilden.

Berthelot hat nach der kleinen Menge des bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf Äthylen abgespaltenen Wasserstoffs für das entstandene Kondensationsprodukt die Formel $(C_{15}H_{16})_2$ oder $(C_{30}H_{32})$ berechnet.¹ Er hat weiter gefunden, daß die Menge des abgespaltenen Wasserstoffs bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf Acetylen ebenso gering ist, woraus sich für das Kondensationsprodukt des Acetylens auf die Formel $C_{30}H_{32}$ oder $C_{30}H_{36}$ schließen läßt. Die Annahme des Eintritts von 30 Kohlenstoffatomen beim kondensierten Äthylen und Acetylen stimmt somit mit den gefundenen 30 Atomen beim kondensierten Äthylen überein sowie mit der Tatsache, daß auch die in der Natur vorkommenden höchsten Kohlenwasserstoffe bis 30 Atome in ihren Molekülen enthalten. Die Elementaranalysen ergaben übereinstimmende Werte für Wasserstoff, welche zwischen 6.5 bis 7.00% variieren. Die Formel $C_{30}H_{32}$ erfordert 7.22% und die $C_{30}H_{36}$ nur 6.74%, somit ist diese letztere wahrscheinlich die richtigere. Der Kohlenstoffgehalt war

¹ Comptes Rendus (1898), 573.

aber immer ein bedeutend geringerer, als sich für diese Formeln berechnete. Ich legte anfangs auf diese merkwürdige Tatsache nicht so insonderes Gewicht, da doch aus einer reinen Kohlenwasserstoffverbindung wieder nur eine Kohlenwasserstoffverbindung entstehen kann.

Ich prüfte das Verhalten gegen Brom. Das hornartige Kondensationsprodukt verhält sich äußerst widerstandsfähig. Wenn man das vom inneren Rohre des Synthesiflusses abgezogene Produkt mit Alkohol auswäscht, worin nur ein kleiner Teil gelöst wird, und mit Brom direkt versetzt, so tritt festere Veränderung ein. Pulvert man aber zu feinem Mehl und versetzt dasselbe mit Brom, so tritt momentan erhebliche Wärmeerzeugung ein. Mehrere Versuche stellten fest, daß dabei nur eine Bromatombildung stattfindet und zwar nach dem zwei Atomen entsprechenden Zuwachse an Gewicht der angewandten Substanz sowie auch nach dem Bromgehalt.

- I. 0.146 g Substanz, behandelt mit überschüssigem Brom bei gewöhnlicher Temperatur und Druck, ergaben 0.1987 g statt 0.206 g Bromverbindung.
- II. 0.1262 g Substanz bei denselben Bedingungen ergaben 0.1699 g statt 0.176 g.
- III. 0.213 g Substanz ergaben 0.1426 g AgBr oder 28.87% Br statt 29.19% für $C_{30}H_{36}Br_2$.
- IV. 230 g Substanz ergaben 0.0968 g H_2O und 0.3858 g CO_2 oder 1.76% H und 46.39% C .

Wird das in wenig Äther oder Alkohol suspendierte Kondensationsprodukt in einem 3 bis 4 dm langen offenen Rohr mit Brom auf 100° auf dem Wasserbade erhitzt, hinterbleibt nach Verdunstung des Lösungsmittels und nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol ein Produkt, dessen Bromgehalt so ziemlich drei Bromatomen entspricht. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch von wenig Dibrom- und viel Tribromderivat vor. Bei der Einwirkung war Auftreten von Bromwasserstoff bemerkbar.

- 0.38 g Substanz ergaben auf diese Weise 0.636 g Bromderivat. Davon ergaben 0.350 g im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, 0.307 g AgBr oder 37.44% Br.
- Die Formel $C_{30}H_{32}Br_3$ fordert 38.23% Br.

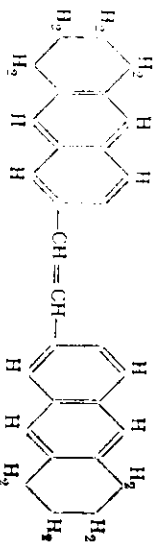
In einem zugeschmolzenen Rohre, in welchem kondensiertes Acetylen auf 100° mit einem Bromüberschuß 2 Stunden

lang erhitzt wurde, beobachtete ich beim Öffnen des Rohres starken Druck von reichlich gebildetem Bromwasserstoff. Der Zuwachs an dem angewandten Kondensationsprodukt entsprach dem Eintrit von vier Bromatomen. Eine Brombestimmung des so erhaltenen Bromderivates bestätigte dies:

0.230 g Substanz ergaben 0.2715 g Asch. oder 46.31% Br statt 45.33% für $C_{12}H_8Br_4$.
0.1566 g Substanz ergaben 0.0442 g H_2O und 0.1733 g CO_2 oder 2.97% H und 28.05% C .

Das Di- und Tribromderivat, behandelt im zugeschmolzenen Rohre mit Brom, geht in das Tetrabromderivat über.

Was die Tatsache anbelangt, daß die Addition von nur zwei Bromatomen sowie auch die Substitution von nur zwei weiteren Bromatomen stattfindet, so könnte das für folgende Konstitution sprechen:



obwohl durch sie das Ausbleiben weiterer Substitution nicht erklärt wird. Vielleicht daß bei über 100° gesteigerter Temperatur noch weitere Substitution erfolgt.

Die Bromderivate ähneln äußerlich im allgemeinen der Mustersubstanz, mit dem Unterschiede aber, daß sie beim Erhitzen nicht verpuffen.

Wie Thénard hervorhob, widersteht das kondensierte Acetylen der Einwirkung rauchender Salpetersäure. Wie ich beobachtet habe, wird sie aber in gepulvertem Zustande selbst von gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure verändert, von rauchender sogar sehr heftig angegriffen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Mit einem Dezigramm (0.1 g) gelang mir die Reaktion auch mit rauchender Salpetersäure trefflich. Als ich 0.7 g verarbeiten wollte, war die Einwirkung so stürmisch, daß das Rohr erglühte und von reichlichen Mengen eines Rauches erfüllt wurde, dessen Geruch deutlich an dem

aromatischer Verbindungen erinnerte.¹ Die von der abgedampften sauren Flüssigkeit, ohne weiteres auf eine trockene abgedampft, hinterließ einen lackähnlichen, äußerst zähflüssigen, braunen, in Wasser sehr leicht löslichen Körper, er war stickstoffhaltig. Mehrere Male in Wasser gelöst, abfiltriert und bis zur Trockene eingedampft, dann im Essikkübel bis zum Konstanten Gewicht getrocknet, gelangte er zur Analyse.

0.2570 g Substanz ergaben 0.1212 g H_2O und 0.493 g CO_2 oder 4.69% H und 46.00% C . Für Stickstoffbestimmung hatte ich leider keine Substanz mehr.

Weiter verarbeitete ich 0.387 g fein zermahlene Produktes mit gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt keine Veränderung auch bei längerem Stehen ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade, am besten in einem Böhre, das in ein gefülltes, auf 80 bis 90° erhitztes Wasser enthaltendes Becherglas taucht, tritt die Reaktion bald ein. Nach etwa 20 Minuten löst sich das Produkt unter Stickstoffoxydentwicklung vollkommen klar auf; kocht man das Wasser im Becherglas noch eine Zeit lang auf, so scheidet sich durch Zusatz von Wasser zu der Reaktionsflüssigkeit gewöhnlich nichts aus oder aber es entsteht in geringer Menge ein gelber, feiner Niederschlag.

Die abfiltrierte saure Flüssigkeit, bis zur Trockene eingedampft, hinterließ einen gelben, in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslichen, stickstoffhaltigen Körper in einer Menge von 0.449 g. Ohne weitere Reinigung gelangte er zur Analyse.

I. 0.2050 g Substanz ergaben 0.052 g H_2O und 0.2964 g CO_2 oder 2.87% H und 39.50% C .
II. 0.1278 g Substanz ergaben 5.6 Volumen N bei 740 mm und $t = 22^\circ$ oder 4.85% N.

Nach Auflösen dieser Substanz in Wasser und Eindampfen hinterbleibt sie mit dunklerer Farbe, doch mit denselben mischlichen Eigenschaften.

0.115 g Substanz ergaben 0.1637 g CO_2 oder 40.18% C . Die Wasserstoffbestimmung mißglückte.

¹ Berthelot wies beim Erhitzen dieses Körpers für sich das Stickstoffgas unter anderem nach.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{30}H_{25}N_3O_{30}$, welche für C = 39.69%, für H = 2.75% und für N = 4.63% fordert.

Auffallend ist der so hohe Sauerstoffgehalt und der sehr geringe Kohlenstoffgehalt.

Nachdem ich auch bei der Muttersubstanz, dem kondensierten Acetylen, sowie auch bei dessen Bromderivaten, Di- und Tetrabromid, ebenfalls ein Manko an Kohlenstoff beobachtet habe, glaube ich nicht, daß analytische Fehler vorliegen, sondern daß diese Differenzen auf einer bisher nicht beobachteten Tatsache beruhen. Über diese äußere ich mich in der folgenden Mitteilung.