

immerfort eine Zu- oder Abnahme erleidet und dass nirgend ein Constantwerden derselben zu erkennen ist.

Von den drei anfangs erwähnten Hypothesen über die Ursache der Veränderlichkeit des Rotationsvermögens durch den Einfluss inaktiver Medien können daher jedenfalls die zwei ersten als unzulässig bezeichnet werden, während die dritte den Beobachtungen mindestens nicht widerspricht.

395. W. Markownikoff und J. Spady: Zur Constitution der Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n} , des kaukasischen Petroleums.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ungeachtet dessen, dass im hiesigen Laboratorium verschiedene Derivate der Naphtene dargestellt worden sind, so haben dieselben, in Folge der Schwierigkeit, auf welche man bei ihrer Untersuchung stösst, doch noch wenig zur Aufklärung der Constitution dieser wegen ihres eigenthümlichen Verhaltens in vielen Beziehungen interessanten Kohlenwasserstoffe beigetragen. Beilstein und Kurbatow betrachten dieselben als Hexahydrobenzolderivate, während Markownikoff und Ogleblin sie als eine neue selbständige Reihe angesprochen haben. Beide Ansichten stützen sich hauptsächlich auf das Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe gegen Salpetersäure. Beilstein und Kurbatow zeigten, dass bei der Behandlung des Octonaphtens mit einem Gemisch aus Schwefel- und Salpetersäure Trinitronetaxytol entsteht. Markownikoff und Ogleblin fanden bei der Wiederholung dieser Reaction mit Octonaphthen und Nonaphthen, dass die Ausbeute an Trinitroxytol und Trinitromesitylen äusserst gering ist. Um sich erklären zu können, wie eine und dieselbe Reaction zu verschiedenen Schlüssen führen konnte, muss man sich der damals bekannten Thatsachen erinnern, welche über das Verhalten der Hexahydrobenzolderivate gegen Salpetersäure und ein Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure bekannt waren. Bezüglich des Hexahydrobenzols und des Hexahydrotoluols sagt Wreden, dass das erstere bei anhaltendem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure Nitrobenzol liefert, er giebt aber nichts über die Ausbeute an; Hexahydrotoluol reagirt in der Kälte mit Salpeterschwefelsäure nicht; beim Erwärmen verbrennt es vollständig zu Kohlensäure und Wasser¹⁾). Ueber das Hexahydroxylol sind ebenfalls keine Angaben bezüglich der Ausbeute an Trinitroxytol vorhanden. Dagegen sagt Baeyer²⁾, dass das Hexahydromesitylen durch gelindes

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 162 — 163.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 275.

Erwärmen mit rauchender Salpetersäure bis zum letzten Tropfen in Trinitromesitylen übergeht. Stellt man diese Thatsachen zusammen, so kann man denken, dass die Fähigkeit der Hexahydrobenzolderivate in Nitroprodukte überzugehen mit der Grösse des Molekulargewichtes wächst. Da Markownikoff und Ogleblin bei der Nitrirung der Naphtene C_8H_{16} und C_9H_{18} nur äusserst wenig Trinitro-*m*-xylol und Trinitromesitylen erhielten, so erklärten dieselben deren Entstehung durch die Annahme, dass die Naphtene geringe Mengen Hexahydrobenzolderivate, oder auch geringe Quantitäten aromatischer Verbindungen beigemengt enthielten; das Vorkommen der Letzteren in den verschiedenen Naphtadestillaten wurde auf anderem Wege bewiesen¹⁾. Es hat aber unlängst M. Konowalow in dem hiesigen Laboratorium gefunden, dass Hexahydromesitylen und Hexahydropseudocumol mit rauchender Salpetersäure, sowie mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure ebenfalls nur äusserst wenig entsprechende Trinitroverbindungen geben. Worauf die verschiedenen Resultate bezüglich dieser Reaction des Hexahydromesitylens beruhen, lässt sich nicht näher beurtheilen.

Wir dachten durch Oxydation die Constitution der Naphtene festzustellen und wandten uns deshalb wieder zu der schon früher versuchten Oxydation mit übermangansaurem Kalium in neutraler und saurer Lösung, aber ebenfalls ohne Erfolg. Wir gingen dann zu der Einwirkung des Schwefels auf die Naphtene über. Es war uns bekannt, dass beim Erhitzen des Schwefels mit den hochsiedenden Kohlenwasserstoffen des Petroleums sich Schwefelwasserstoff bildet; andererseits hat Hantzsch gezeigt, dass Dihydropyridinderivate beim Erwärmen mit Schwefel in Pyridinderivate übergehen. Bei allen unseren Versuchen gingen wir von dem Octonaphten, C_8H_{16} , vom Siedepunkt 118—120° aus.

70 g Kohlenwasserstoff, welche vorläufig mit rauchender Schwefelsäure, dann durch 10 Minuten langes Kochen mit 5 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil rauchender Salpetersäure und schliesslichem Waschen mit Soda, Trocknen über Chlorcalcium und Fractioniren gereinigt waren, wurden mit 12 g Schwefel in Röhren auf 210—220° bis zum Verschwinden der Schwefelkristalle erhitzt. Das Reactionsproduct wurde fractionirt, wobei fast Alles zwischen 118—123° überging, nur 2—3 g eines dickflüssigen, stinkenden Oeles blieben im Kolben zurück. Im Ganzen wurden 47 g Kohlenwasserstoff erhalten, welche mit 2 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil rauchender Salpetersäure unter Rückfluss 10 Minuten in schwachem Sieden erhalten wurden. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich farblose Krystallnadeln aus, welche auf einem Platinconus gesammelt

¹⁾ J.H.P. X.O. XV.

und mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen wurden; nach dem Trocknen wogen dieselben 1.5 g und zeigten nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 179—180°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₇ N ₃ O ₆
C	40.04	39.83 pCt.
H	3.34	2.91 »

Der erhaltene Körper ist also unzweifelhaft Trinitro-*m*-xylol. 35 g unveränderten, mit Soda gewaschenen und über Chlorecalcium getrockneten Kohlenwasserstoffs zeigten den Siedepunkt 118—120°. Dieselben wurden wieder in Röhren mit 12 g Schwefel auf 220—230° erhitzt, diesmal aber so lange, bis keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr bemerkbar war. Die Röhren mussten alle 12 bis 18 Stunden geöffnet werden, da längeres Erhitzen leicht Platzen der Röhren zur Folge hat. Das Reactionsproduct wurde wie das Erste bearbeitet; erhalten wurden 2.5 g Trinitro-*m*-xylol und 18 g unverändertes Naphten vom Siedepunkt 118—120°. Dieselben wurden wieder mit 10 g Schwefel erhitzt und lieferten 1.3 g Trinitroisoxylol und 3 g Oktonaphthen blieben unverändert.

Fasst man diese Resultate zusammen, so ergiebt sich, dass 70 g Oktonaphthen, welche auf das sorgfältigste gereinigt waren und in Folge dessen kein *m*-Xylol mehr enthalten konnten, bei der abwechselnden Behandlung mit Schwefel und Salpeterschwefelsäuregemisch 5.3 g Trinitro-*m*-xylol lieferten, was 3 pCt. Xylol entspricht. Das Verhältniss stellt sich noch günstiger, wenn man die beiden letzten Versuche für sich nimmt. Es lieferten 35 g Kohlenwasserstoff 3.8 g Trinitroisoxylol, was 4.3 pCt. Xylol entspricht. Die geringe Ausbeute an Trinitro-*m*-xylol ist theilweise dem Verlust an Kohlenwasserstoff bei den verschiedenen Operationen und der Bildung von hochsiedenden schwefelhaltigen Producten zuzuschreiben; hauptsächlich aber der starken Verkohlung während des Erwärmens mit Schwefel.

Da das sorgfältig gereinigte Oktonaphthen bei der Behandlung mit einem Salpeterschwefelsäuregemisch nur Spuren Trinitro-*m*-xylol giebt, so ist es klar, dass der Schwefel bei höherer Temperatur Wasserstoff entziehend wirkt und das Oktonaphthen in Xylol übergeht, worauf auch die Erhöhung des Siedepunktes hinweist. Dieser Uebergang des Oktonaphthens lässt sich am ungezwungensten erklären, wenn man annimmt, dass dasselbe Hexahydroxylol sei. Zu Gunsten dieser Annahme sprechen auch die Resultate, welche M. Konowalow bei der Bromirung des Nonaphthens erhalten hat. Es ist aber auch möglich, dass bei der Einwirkung des Schwefels, welche bei hoher Temperatur erst vor sich geht, und bei welcher starke Verkohlung stattfindet, auch innere Umlagerung stattfinden kann. Wir waren daher bemüht, ein bei niedriger Temperatur Wasserstoff abspaltend wirkendes Mittel

zu finden. Als solches wirkt bekanntlich in vielen Fällen die salpetrige Säure. Es zeigte sich aber, dass bei einer Temperatur von etwa 100° immer stickstoffhaltige Derivate des Oktonaphthens entstehen, welche den Stickstoff in oxydirter Form enthalten. Wir haben diese Reaction einstweilen verlassen, um zuerst die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf das Oktonaphthen näher zu studiren.

Schüttelt man das Oktonaphthen mit grösseren Mengen rauchender Schwefelsäure in einem gut schliessenden Gefäss, so bemerkt man Temperaturerhöhung und Schwefelgesäureentwickelung. Die Reaction ist sehr stark, wenn man die zwei- bis dreifache Menge rauchender Schwefelsäure nimmt; die Temperatur steigt dann auf 50 bis 60° C. Erneuert man die Schwefelsäure jedesmal, wenn keine Temperaturerhöhung mehr bemerkbar ist, so löst sich der Kohlenwasserstoff allmählig vollständig auf. Verdünnt man die Schwefelsäure mit viel Wasser, neutralisiert mit koblenzaurem Baryt, so erhält man beim Eindampfen des Filtrats das Barytsalz einer Sulfonsäure. Bei einem Versuch mit 5 g Oktonaphthen erhielten wir 4 g trockenes Barytsalz. Die Säure ist leicht löslich in Wasser und Schwefelsäure. Das Barytsalz sowie das Natriumsalz sind ebenfalls sehr leicht löslich in Wasser. Das Barytsalz krystallisiert in kleinen Blättchen, das Natriumsalz in feinen mikroskopischen Nadeln. Die Säure gibt ein Amid, welches aus heissem Wasser in feinen, warzenförmig gruppirten Nadeln krystallisiert; es schmilzt oberhalb 220° und ist schwer löslich in heissem und kaltem Wasser. Bei der Zersetzung des Natriumsalzes nach der Armstrong'schen Methode mit Wasserdampf und Schwefelsäure erhielten wir einen Kohlenwasserstoff, welcher beim Nitiren in Tri-nitro-*m*-Xyloübergang. Wahrscheinlich entsteht bei dieser Reaction ein Gemenge der Mono- und Disulfonsäure des Metaxylols¹⁾.

Moskau, den 16. Mai 1887.

¹⁾ Ich habe früher darauf hingewiesen, dass in den verschiedenen Fractionen der Naphtabenzol und dessen Homologe vorkommen. Diese Kohlenwasserstoffe wurden mit rauchender Schwefelsäure den Naphtafraktionen entzogen. Es gewinnt jetzt den Anschein, als seien die aromatischen Koblenwasserstoffe nicht als solche vorhanden gewesen, sondern dass dieselben aus den Naphtenen während des Ausschüttelns mit rauchender Schwefelsäure entstanden seien. Zieht man aber in Betracht, dass nur die Sulfonsäuren genommen wurden, welche in den ersten Portionen Schwefelsäure enthalten waren, und dass nie mehr als 10 pCt. rauchende Schwefelsäure auf einmal in Anwendung kamen und ebenso den Umstand, dass jedesmal die Fraction genommen wurde, welche dem Siedepunkt des gesuchten aromatischen Kohlenwasserstoffs entsprach, so ist es einleuchtend, dass die Schwefelsäure in diesem Falle nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe extrahirte.