

Leider sind die betreffenden Verbindungen, diejenigen der Styrolreihe, recht schwer zu erhalten und verhältnismässig wenig gekannt.

Es hat daher einiger Vorarbeiten bedurft, einen gangbaren Weg zur Darstellung derselben zu finden. Da derselbe gefunden ist, so werde ich bald Weiteres berichten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

225. W. Markownikoff: Einwirkung von Salpetersäure und Nitroschwefelsäure auf verschiedene Grenzkohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 8. Mai.)

Die hier kurz mitgetheilten Untersuchungen¹⁾ waren, mit Ausnahme der Prüfungen der quaternären Paraffine, schon abgeschlossen, als wir aus dem Berichte der Londoner chem. Gesellschaft vom November erfuhren, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf die Isoparaffine von Hrn. Fr. Francis und S. Joung studirt worden ist. Das veranlasste uns, die Publication in deutscher Sprache so lange zu verschieben, bis wir uns wenigstens einen Kohlenwasserstoff von der Formel CR_4 verschaffen konnten.

Ohne die Priorität der Hrn. Francis und Joung zu berühren, halten wir es nicht für unnöthig, unsere Resultate zusammen zu fassen, da sie Substanzen verschiedener Structur betreffen und einige allgemeine theoretische Fragen beantworten, welche Francis und Joung in ihren Untersuchungen nicht berührt haben. Unsere Beobachtungen betreffs der Salpetersäure und Isoparaffine, sind auch etwas von denen der genannten Chemiker abweichend.

Unter den Grenzkohlenwasserstoffen verstehen wir ausser Paraffinen auch die Polymethylene C_nH_{2n} , die condensirten Polymethylene oder Polynaphtene, wie $Dinaphtene C_nH_{2n-2} = C_nH_{2n-1} - C_nH_{2n-1}$, $Trinaphtene C_nH_{2n-4} = C_nH_{2n-1}C_nH_{2n-2}C_nH_{2n-1}$ u. s. w. Diese, unter Ausscheidung von zwei oder vier Wasserstoffatomen aus zwei oder drei Molekülen gebildeten Naphtene sind auch gesättigte Verbindungen. Sie sind bis jetzt nur durch zwei Körper repräsentirt: das bei $271.5 - 274.5^\circ$ siedende Diocantanaphten $C_{16}H_{30}$ ²⁾ und das unlängst von J. Kursanoff³⁾ erhaltene, bei $234 - 236^\circ$ siedende und in der Kälte krystallinische Dihexanaphten $C_{12}H_{24}$. Diese Polyverbindungen befinden sich in dem hochsiedenden Theile der kaukasischen Naphta, in den Solar- und Schmier-Oelen.

¹⁾ Eine ausführliche Beschreibung ist an die Redaction des Journal f. pr. Chemie gerichtet und theilweise schon im J. R. Ph.-Ch. Ges. publicirt, 31, 47.

²⁾ Journ. russ. ph.-ch. Ges. 20, 117 (II).

³⁾ ib. 30, 285 (II).

Zur Nothwendigkeit, das Verhalten der Salpetersäure und der s. g. Salpeterschwefelsäuremischung zu den Kohlenwasserstoffen in's Klare zu bringen, sind wir durch einige theoretische Betrachtungen gekommen, welche durch die bei unseren Arbeiten gemachten Beobachtungen unterstützt wurden.

In vielen Fällen sind wir auf Erscheinungen gestossen, welche der allgemein verbreiteten Meinung, dass die Paraffine gegen starke Salpetersäure, sogar bei leichtem Erwärmen widerstandsfähig sind, widersprechen. Wir halten es deshalb der Mühe werth, die Beobachtungen über die Einwirkung der Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe verschiedener Typen systematisch durchzuführen.

Die in sehr vielen Fällen gerechtfertigte theoretische Auffassung, von welcher wir ausgingen, kann folgender Weise formulirt werden. Die Wasserstoffe, oder irgend andere, elementare Atome der zusammengesetzten Moleküle sind desto schwächer gebunden und umtauschfähiger, je mehr sie den Einflüssen der anderen Atome, mit welchen sie sich in directem oder indirectem Zusammenhange befinden, unterworfen sind. Vergleicht man z. B. die Reactionsfähigkeit der Wasserstoff-Atome in Ammoniak, Hydroxylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$, und Stickstoffwasserstoffsäure, $\text{N} \cdot \text{H} > \text{NH}_3$, so ist es von diesem Standpunkte leicht begreiflich, weswegen der Wasserstoff im letzteren Moleküle viel beweglicher ist, im Vergleiche mit den zwei Wasserstoff-Atomen des Hydroxylamins und besonders mit den drei Wasserstoff-Atomen des Ammoniaks. In der Stickstoffwasserstoffsäure wird das Wasserstoffatom nicht nur durch den, mit ihm in directer Verbindung stehenden Stickstoff beeinflusst, sondern auch durch zwei andere, mittlerweise gebundene Stickstoffatome. Im Hydroxylamin sind die Wasserstoffatome unmittelbar durch ein Stickstoffatom und indirect durch Sauerstoff beeinflusst, im Ammoniak aber sind sie nur von den Eigenschaften eines einzigen Stickstoffatoms abhängig.

Es versteht sich von selbst, dass diese Einflüsse nicht nur quantitativer, sondern auch qualitativer Natur sind, d. h. von dem individualen Charakter des einzelnen Elementes abhängig. Bei diesen Auseinandersetzungen muss man vielmehr die einzelnen Affinitäts-einheiten der mehratomigen Elemente in's Auge fassen, nicht aber die damit verbundenen Wasserstoffatome. Wenn irgend ein anderes Elementaratom, z. B. Chlor, oder eine Gruppe an die Stelle des Wasserstoffes tritt, so äussert sich die Summe der gegenseitigen Einflüsse in einer anderen Form, doch bleibt der allgemeine Charakter der mehr oder weniger grossen Beweglichkeit derselbe. Wir nehmen die Wasserstoffverbindungen als Beispiel nur deswegen, weil die Eigen-

schaft des Wasserstoffes selbst als eines ziemlich indifferenten Elementes nur eine unbedeutende Rolle spielt, und dadurch der Charakter der von ihm besetzten Affinitäten deutlicher hervortritt. In den einfachsten organischen Molekülen, wie Kohlenwasserstoffen, wird die Regel auf folgende Weise zum Vorschein kommen: die tertiären Wasserstoffe werden grösstenteils leichter, als die secundären und diese letzteren leichter, als die primären ersetzt. Beim Chloriren und beim Nitiren ist die Regel in vielen Fällen bestätigt worden, und man könnte erwarten, dass die tertiären Paraffine und Polymethylene leichter durch Salpetersäure oxydiert werden und überhaupt reactionsfähiger sind, als ihre Isomeren von normaler Structur.

Es ergab sich, dass Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.535 nicht nur leicht alle in Untersuchung genommenen Paraffine der allgemeinen Formeln $R_2CH \cdot CHR_2$ und $RCHR_2$ ($R = CH_3$ oder einem normalen Alkyl) angreift, sondern dass die Einwirkung sehr energisch ist. Bei 0° werden diese Kohlenwasserstoffe nur langsam oxydiert, aber schon nach kurzem Schütteln außerhalb der Kältemischung bemerkte man, dass die Reaction und die Temperatur so schnell steigt, dass die leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe bald in's Sieden gerathen und durch die gebildeten Gase und Dämpfe aus dem Gefäss herausgeschleudert werden. Als Oxydationsprodukte erhält man in allen Fällen hauptsächlich Essigsäure, Kohlensäure und, in geringer Quantität, auch Oxalsäure¹⁾. Ausserdem wird aus Diisobutyl die Isobuttersäure und aus Diisoamyl eine höhere Fettsäure erhalten; zugleich werden auch krystallinische tertiäre Nitroderivate gebildet. Von letzteren wurde nur das aus dem Dimethylpropylmethan erhaltenen Trinitrodimethylpropylmethan analysirt, dessen Formel augenscheinlich $(CH_3)_2C(NO_2)_2 \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ist. Seine nadelförmigen Krystalle schmelzen bei 95° . Die Quantität der aus Diisobutyl erhaltenen Nitroverbindung vom Schmp. $87 - 88^\circ$ war für die Analyse ungenügend. Wenn dieser Körper mit dem von Francis und S. Joung erhaltenen Trinitroisobutyl (Schmp. 91°) identisch ist, so müsste ihm, seiner tertiären Natur gemäss, die Formel $(CH_3)_2C(NO_2)_2 \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ entsprechen.

Das Verhalten der normalen Paraffine zu starker Salpetersäure wurde schon früher von verschiedenen Chemikern untersucht. Wir können nur die Angaben über ihre Beständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur bestätigen.

¹⁾ Wir haben auch wie Worstell (Centralbl. 1889, 966) das Entstehen der Bernsteinsäure beobachtet; doch nur in den Fällen, wenn ein Paraffin, wie bei Worstell, aus Naphta herkam und die Beimischung einer cyclischen Verbindung nicht ausgeschlossen war. Es bleibt noch zu entscheiden, ob die reinen Paraffine auch Bernsteinsäure geben können.

Was die Isoparaffine von der Formel CR_4 anbetrifft, so haben wir die Gelegenheit gehabt, nur Trimethyläthylmethan in reinem Zustande zu prüfen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt die Salpetersäure nur langsam ein. Dieses Isomere ist aber jedenfalls weniger beständig, als normales Hexan. Während von diesem letzteren nur etwa $\frac{2}{3}$ bei fünfjähriger Berührung mit Salpetersäure in Lösung gegangen war, löste sich $\frac{1}{4}$ vom Isohexan im Laufe eines Monats.

Ein ganz anderes Verhalten zu den Grenzkohlenwasserstoffen zeigt die Salpetersäure, wenn sie in einer Mischung mit concentrirter Schwefelsäure angewendet wird. Diese Mischung wird gewöhnlich als ein noch stärkeres Oxydationsmittel betrachtet. Dabei ist vorausgesetzt, dass beide Säuren sich in einer gegenseitigen Lösung befinden, worin die Schwefelsäure nur Wasser entziehend wirkt und zur Erhaltung der Concentration der Salpetersäure dient. Wir betrachten diese Mischung als eine Nitroschwefelsäure oder Salpeterschwefelsäure, $SO_2^{OH}O.NO_2$, die in überschüssiger Schwefelsäure gelöst ist. Zu Gunsten einer solchen Auffassung spricht die beim Zusammenmischen der Säuren sich entwickelnde Wärme und das Verhalten dieser Mischung zu verschiedenen organischen Verbindungen. Während die Salpetersäure mit tertiären Kohlenwasserstoffen schon einige Grad über 0° reagirt, beginnt die Einwirkung von Nitroschwefelsäure erst beim Erwärmen, und die niedrig siedenden Substanzen können darüber destillirt werden, ohne dass sie dabei eine beträchtliche Veränderung erleiden. In anderen Fällen aber, z. B. auf aromatische Verbindungen, übt sie eine stärkere nitrierende Wirkung aus, als die Salpetersäure, was dadurch erklärt werden kann, dass in Salpeterschwefelsäure die Nitrogruppe leichter fähig ist, in einen doppelten Umtausch einzugehen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Nitroschwefelsäure allen Paraffinen gegenüber wirkungslos. Mit verschiedenen tertiären Paraffinen ist die Einwirkung nur beim Erhitzen von $43-85^\circ$ zu bemerken. Wenn aber das Erhitzen aufhört, so wird die Reaction nicht weiter fortschreiten, wie es mit Salpetersäure geschieht. Die Einwirkung hört auf, die Temperatur fällt, und eine tüchtige Mischung befördert nur ein schnelleres Abkühlen. Ausser bei den Kohlenwasserstoffen haben wir diese Erscheinung auch in vielen anderen Fällen bemerkt.

Die verschiedene Structur der Polymethylenkohlenwasserstoffe äussert sich vollkommen in der Art, wie bei Paraffinen. Wir haben schon früher bei einer anderen Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, dass Hexanaphthen im Allgemeinen weniger reactionsfähig, als seine Homologen ist. Gegen Salpetersäure ist es ebenso beständig wie normales Hexan. Von seinen normalen Homologen beobachteten wir bei Penta- und Hepta-Methylen dieselben Eigenschaften. Sie oxy-

diren sich nur beim Erhitzen und dabei vollkommen regelmässig, indem sie in die zweibasischen Säuren derselben Kohlenstoffzahl übergehen. Von den Isonaphtenen haben wir Methyl- und Dimethyl-Pentamethylen, Methyl- und Dimethyl-Hexanaphtene untersucht. Die concentrirte Salpetersäure wirkt darauf im Allgemeinen energisch, ohne äussere Erwärmung. Es scheint, dass die Einwirkung ebenso wie bei den analog construirten Paraffinen desto lebhafter ist, je einfacher das Molekül des Kohlenwasserstoffes ist. Die dabei entstehenden Oxydationsproducte sind ganz andere, als bei Paraffinen. Man erhält hauptsächlich die zweibasischen Säuren, deren Zusammensetzung mit der Structur des Kohlenwasserstoffes in Beziehung steht, und aus einem und demselben Kohlenwasserstoff bilden sich gleichzeitig verschiedene Säuren. Grösstentheils entstehen in vorwiegender Menge Bernsteinsäure und Glutarsäure.

Um die Kenntnisse über die Einwirkung der Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe zu ergänzen, bleibt nur noch übrig, die γ -(geito)-Naphtene, 1.1-(CH_3)_n CR₂(CH₂)_n, z. B. 1.1-Dimethylhexamethylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ zu erforschen, deren Vertreter noch nicht bekannt sind. Ihr chemischer Charakter wird wahrscheinlich dem der analog construirten quaternären Isoparaffine ähnlich sein.

Die Nitroschwefelsäure verhält sich gegen alle cyclischen Kohlenwasserstoffe vollständig ähnlich wie gegen die Paraffine. Die Einwirkung fängt nur beim Erhitzen an, und wir haben dabei die Bildung von Nitroproducten beobachtet. In dieser letzteren Beziehung ist die Reaction nicht nur mit Naphtenen, sondern auch mit Paraffinen erforschungswürth.

22. April

3. Mai

226. W. Markownikoff: Ueber die quaternären Paraffine CR₄.
(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Je weiter und tiefer die Untersuchungen verschiedene Naphtatheile umfassen, desto öfter begegnet man darin Substanzen, welche den Chemikern wenig bekannt sind. Es ist nicht schwer vorauszusehen, dass die Vervollkommnung der Untersuchungsmethoden uns bald in die Möglichkeit setzen wird, die Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande zu gewinnen, welche durch die chemischen Processe der Natur in so collossaler Menge vorbereitet, aber vermittelst unserer