

Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, durch Condensation von Phenylisocrotonsäureester mit Oxalsäureester und anderen Estern zu Substanzen der Formel:



CO.R

zu gelangen, um aus diesen andere Naphtalinderivate zu gewinnen, und bitten die Fachgenossen, uns dieses Gebiet noch auf einige Zeit zu überlassen.

Die ausführliche Mittheilung folgt in den Ann. d. Chem.

Strassburg i. Els. Chem. Institut von Erlenmeyer & Kreutz.

58. R. Zaloziecki und G. Frasch: Untersuchung des galizischen Erdöles.

1. Nitrirung der Iso-Hexanfractionen.

(Eingegangen am 7. Januar 1902.)

Das galizische Erdöl war in chemischer Hinsicht bis jetzt wenig untersucht. Eine relativ umfassendere Untersuchung hat noch im Jahre 1883 Br. Lachowicz¹⁾ angestellt, und einzelne Bestandtheile haben darin gefunden Grabowski, Freund, Engler, Pawlewski und Zaloziecki. In der letzten Zeit schenkten Sydney Young und Miss Emily Fortey²⁾ demselben einige Aufmerksamkeit, und Letztere stellte daraus das Hexamethylen und einige seiner Derivate in verhältnismässig reinem Zustande dar. Auf Grund sehr unzulänglicher Kenntnisse hat man jedoch angenommen, dass galzigisches Erdöl in seiner chemischen Zusammensetzung in der Mitte zwischen dem amerikanischen und russischen stehe.

Angesichts dessen war die Aufnahme einer umfassenden Untersuchung des galizischen Erdöles um so mehr geboten, als die russischen Chemiker, besonders Markownikoff, Ogleblin, Zelinsky, Konowaloff und Andere, sowie der Schwede Aschan durch gründliches Studium der russischen Öle auch für die organische Chemie neue Gesichtspunkte gefördert haben.

Wir haben eine Untersuchung im grösseren Style in Angriff genommen und dazu ein grösseres Quantum (Barrel) eines leichten Benzin (Gasolin) aus der Fabrik der Karpathen A.-G., vormals Bergheim & Mac Garvey in Glinnik moryampolski, welches dem Roh-

¹⁾ Ann. d. Chem. 220, 188 [1883].

²⁾ Journ. of the chem. Soc. 73, 932 [1898].

öle von Kryg, einer in Westgalizien gelegenen Grube, entstammte, gewählt. Durch Fractionirung, zuerst aus Kupferkesseln in grösseren Temperaturintervallen, weiterhin in Glaskolben mit einem 10-kugeligen Le Bel-Dephlegmator in kleineren Intervallen, haben wir uns das Rohmaterial in eine Reihe von Fractionen zerlegt, deren Zahl, nach einer 15-maligen Fractionirung, welche fast ein halbes Jahr Zeit in Anspruch nahm, 42 in den Grenzen von 16—101° betrug, hauptsächlich von je 2 zu 2 Grad. Indem wir die Ergebnisse der Fractionirung uns zur Veröffentlichung an einer anderen Stelle vorbehalten, wollen wir über die Nitrirungsergebnisse der niedrig siedenden Fractionen, welche die Hexanisomeren umfassen, berichten, weil dieselben ganz neue Thatsachen ergeben haben.

Als wir nämlich sämmtliche Fractionen von 40° aufwärts der Behandlung mit dem Nitrigemisch (1 Gewichtstheil Salpetersäure, spec. Gew. 1.404, und 3 Gewichtstheile Schwefelsäure, spec. Gew. 1.84) unterwarfen, beobachteten wir die Bildung fester Producte bereits von der Fraction 41—43° angefangen hinauf bis zu der Letzten vom Sdp. 99—101°. Diese krystallinischen Producte bildeten sich entweder während der Einwirkung der Nitrisäure und durchsetzten, besonders in höheren Fractionen, reichlich sowohl die Säure als auch das Oel, oder sie wurden durch Verdünnung der Nitrisäure mit Wasser ausgefällt; in manchen Fällen setzten sich bei der Abkühlung der verdünnten Nitrisäure weitere krystallinische Niederschläge ab.

Diese krystallinischen Producte wurden der näheren Untersuchung unterworfen; doch haben wir vorerst dieselben aus den Fractionen 45—65°, welche die Hexane umspannt, in Arbeit genommen.

In der folgenden Tabelle geben wir die Ausbeuten an diesen Producten, deren Schmelzpunkte im rohen Zustande und die dabei beobachteten Erscheinungen:

Fraction	Spec. Gewicht der Fractionen 20°/4°	Menge der behandelten Substanz g	Gewicht der direct gewonnenen Nitro-producte	Ausbeute in pCt. der Nitro-producte	Schmelzpunkt der selben	Bemerkungen
45—47	0.6528	100	1.03	1.03	87°	SO ₂ -Entw., Tempsteig. auf 220°
47—49	0.6561	70	0.32	0.46	87°	» » » » 22,5°
49—51	0.6618	50	—	—	—	» » » » 23°
51—53	0.6637	68	0.44	0.66	87°	» » » » 25°
53—55	0.6662	60	0.69	1.15	87°	» » » » 24°
55—57	0.6700	60	1.35	2.25	85°	» » » » 50°
57—59	0.6714	118	4.80	4.15	81°	» » » » 42°
59—61	0.6733	170	7.86	4.62	76°	» » » » 48°
61—63	0.6750	250	17.70	7.08	76°	» » » » 50°
63—65	0.6809	281	27.88	9.74	76°	» » » » 49°

Die Nitroverbindungen stellten voluminöse Massen von feinen, wolligen Krystallnadeln von lichtgelber, fast weisser Farbe dar, waren in Alkohol leicht und in Benzin schwer löslich; siedendes Wasser löste ansehnliche Mengen davon und schied beim Kaltwerden einen feinen Krystallfilz von fast weisser Farbe ab. Durch eine sehr mühselige fractionirte Krystallisation aus Alkohol verschiedener Concentration und Benzin, welche Hunderte Operationen und Schmelzpunktsbestimmungen erforderte, wurde die Masse in vier augenscheinlich verschiedene Substanzen geschieden und zwar:

Substanz 1, relativ schwer löslich in absolutem Alkohol in der Kälte, in der Wärme aus gewöhnlichem Alkohol in zolllangen harten Nadeln krystallisirend, Schmp. 89.5°.

Substanz 2, löslich in absolutem Alkohol in der Kälte, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, scharfen Nadeln, zeigt den Schmp. 67°.

Substanz 3, sehr leicht löslich in Alkohol, aus den Mutterlaugen der Substanz 2 gewonnen, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in breiten, dünnen, sägeförmigen Nadeln; Schmp. 65°.

Substanz 4, aus den letzten Mutterlaugen gewonnen, schmolz ohne Umkrystallisation bei 61°; nach einem Versuch, dieselbe aus kochendem Wasser umzukrystallisiren, wurden zolllange, haarförmige Krystalle in kleiner Ausbeute gewonnen, welche den Schmp. 94.5—95° zeigten.

Eine 5. Substanz wurde erhalten durch Auskrystallisiren in der Kälte der verdünnten Nitrirsäure aus Fraction 51—53°. Im rohen Zustande zeigte sie den Schmp. 87°; nach dem Krystallisiren aus verdünntem Alkohol, wobei sie in dünnen, glänzenden Blättchensich ausschied, den Schmp. 85°. Die ursprüngliche Menge derselben war 0.45 g.

Den grössten Anteil bildete die bei 89.5° schmelzende Substanz, von der über 20 g zur Verfügung standen; von der Substanz mit dem Schmp. 67° waren ungefähr 4 g, von Substanz 3 und 4 nur geringe Mengen vorhanden.

Vorerst glaubten wir in den untersuchten Substanzen aromatische Nitroproducte annehmen zu sollen, speciell in der bei 89.5° (uncorr.) schmelzenden Substanz *m*-Dinitrobenzol, zumal die neueren Untersuchungen von Young und Markownikoff bewiesen haben, dass das Benzol schon tief unter seiner Siedetemperatur destilliren kann. Young¹⁾ fand, dass die Fraction 65—66° aus amerikanischem Petroleum die grösste Ausbeute an Dinitrobenzol überhaupt ergab, und Markownikoff²⁾ berichtet, dass aus der Fraction 50—60° sehr kleine, aus der Fraction 60—70°

¹⁾ Journ. chem. Soc. 73, 905 [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. 301, 169 [1898].

ansehnliche Mengen Dinitrobenzol gewonnen wurden; desgleichen hat auch Pon¹⁾ Dinitrobenzol aus einer zwischen 64—66° siedenden Fraction des rumänischen Oeles dargestellt. Eingehend haben dieses Verhalten des Benzols im Gemisch mit Normalhexan Jackson und Young²⁾ studirt und sind zum Schlusse gekommen, dass die Gemische sich bei der Destillation ähnlich wie Alkohol und Wasser oder Wasser und Essigsäure verhalten. Während das Hinzufügen von 10 pCt. Benzol zu Normalhexan keine Einwirkung auf die Siedetemperatur zeigte, drückte die Hinzugabe von 10 pCt. Hexan zu Benzol die Siedetemperatur des Letzteren um 3° herab.

Durch die Analyse wurde jedoch diese Annahme nicht bestätigt, denn wir erhielten bei der Stickstoffbestimmung Zahlen, welche auf ganz andere Körper hinweisen.

Es wurde nämlich gefunden:

1.	Für die Substanz vom Schmelzpunkt 89.5°: 19.38 pCt. Stickstoff					
2.	»	»	»	»	67°: 19.09	»
3.	»	»	»	»	65°: 19.12	»
4.	»	»	»	»	94—95°: 20.25 ³⁾	»
5.	»	»	»	»	85°: 18.42 ³⁾	»

Der gefundene hohe Stickstoffgehalt kann den Berechnungen zufolge Trinitroderivaten des Hexans entsprechen, welche theoretisch 19.05 pCt. Stickstoff erfordern, daher muss deren Bildung bei der Nitrierung der entsprechenden Fractionen mittels Nitrosäure angenommen werden. Ihrem Verhalten nach sind diese Nitrokörper terziärer Natur und können entstehen bei der Nitrierung durch Ersatz des tertiären und je zweier secundärer Wasserstoffatome in den beiden Hexanen: Aethylisobutyl, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, und Methyldiäthylmethan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, durch Nitrogruppen. Diese beiden Hexane sieden, das erste bei 62°, das zweite bei 64°, sind also in den untersuchten Fractionen, besonders in deren oberen Grenzen, welche die meisten Nitroprodukte geliefert haben, vorhanden; ihre Anwesenheit in russischen Erdölen wurde bereits von Markownikoff⁴⁾ wahrscheinlich gemacht.

Was die Bildung solcher Polynitroderivate anbelangt, so muss darauf verwiesen werden, dass sich unsere Kenntnisse über die Ni-

¹⁾ Recherches sur la composition chimique des pétroles roumains, Annales scientifiques de l'université de Jassy 1900, p. 25.

²⁾ Journ. chem. Soc. **73**, 922 [1898].

³⁾ Diese beiden Substanzen scheinen weniger rein gewesen zu sein, doch mag auch die geringe Menge, die uns zur Verfügung stand, die Schuld tragen, zumal bei jeder Analyse der Stickoxydgehalt im Stickstoff besonders bestimmt werden musste.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **301**, 179 [1898].

trirung tertiärer und secundärer Paraffine in der letzten Zeit gründlich geändert haben. Diese Körper werden nicht mehr als besonders widerstandsfähig gegenüber der Wirkung starker Reagentien betrachtet, und man ist heute zur Ansicht gekommen, dass nicht die specielle Structur des Benzolkernes den Ersatz der Wasserstoffe desselben durch die Nitrogruppen begünstigt, sondern dass es der tertiäre, event. der secundäre mit Kohlenstoff gebundene Wasserstoff ist, welcher die Reactionsfähigkeit inne hat, d. h. dass ein solcher Wasserstoff ebenso leicht im Benzolkerne, als auch in anderen offenen Bindungen durch die Nitrogruppe vertreten werden kann. Angebahnt haben diese Ansichtsänderung die Untersuchungen Konowaloff's¹⁾ über die Nitrirung der Paraffine; der mitgetheilten Auffassung gab Markownikoff²⁾ einen sehr prägnanten Ausdruck, auch Sidney Young³⁾ hat sich in diesem Sinne ausgesprochen. Es waren das Resultate, welche die beiden Forscher bei der anhaltenden Behandlung der Isomethane mit rauchender Salpetersäure erhalten haben.

Young hat aus einer Isohexanfraction des amerikanischen Petroleums durch tagelanges Kochen mit rauchender Salpetersäure ein wenig eines tertiären Trinitroproductes mit dem Schmp. 85.5—86° erhalten, desgleichen auch aus Isopentan und Diisobutyl. Markownikoff⁴⁾ wieder fand unter den Einwirkungsproducten der rauchenden Salpetersäure in der Kälte auf eine bei 60—62° siedende Fraction kaukasischer Naphta, in der er Dimethylpropylmethan (Aethylisobutyl) voraussetzen zu sollen glaubte, eine geringe Menge einer festen Nitroverbindung mit dem Schmp. 95°, welche der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ entsprach.

In derselben Abhandlung kommt Markownikoff zu der Ansicht, dass rauchende Salpetersäure auf Normalparaffine bei gewöhnlicher Temperatur äusserst träge einwirkt, dagegen sehr energisch auf Paraffine, welche tertiären Wasserstoff enthalten. Die Salpeter-Schwefel-Säure, oder nach seiner Auffassung »Nitroschwefelsäure«, wirkt jedoch auf Paraffine und auch auf Naphtene bei gewöhnlicher Temperatur garnicht ein und nur äusserst langsam bei schwachem Erwärmen.

Diese Ansicht muss jetzt fallen gelassen werden, denn wir haben durch unsere Untersuchungen bewiesen, dass die Nitrirsäure mit der grössten Leichtigkeit tertiär-secundäre Isokohlenwasserstoffe nitrirt

¹⁾ Journ. der Russ. phys. chem. Ges. 1893, 389, 472, 509, 1894, 68 und 1899, 57, auch diese Berichte 28, 1852 [1895]; 29, 2199 [1896], siehe auch Worstell, Amer. chem. Journ. 1898, 202 u. 664.

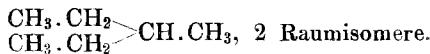
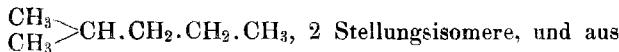
²⁾ Journ. der Russ. phys.-chem. Ges. 1898, 47, auch diese Berichte 32, 1441 [1899].

³⁾ ibid.

⁴⁾ ibid.

und eine bei weitem reichlichere Ausbeute an reinen Trinitroproducten tertärer Natur liefert als rauchende Salpetersäure, sodass unser Verfahren als eine leichte Methode ihrer Darstellung gelten kann.

Aus den Isohexanfractionen haben wir fünf verschiedene Trinitroproducte erhalten, von denen jedoch die bei 67° und 65—66° schmelzenden möglicherweise identisch sein können. Das würde der theoretischen Voraussetzung entsprechen, denn aus den beiden secundär-tertiären Hexanen sind vier verschiedene Isomere möglich, und zwar aus:



Damit wäre auch das Vorkommen dieser Hexane im galizischen Erdöl wahrscheinlich gemacht, während die Anwesenheit des Diisopropyls, welches Asehan¹⁾ und Markownikoff²⁾ im russischen Erdöl gefunden haben, fraglich ist; doch muss bemerkt werden, dass speciell bei diesem Isomeren Markownikoff³⁾ mit der Nitrirsäure negative Resultate erhalten hat, während Versuche mit den obigen nicht ange stellt wurden.

Ueber die Identificirung der einzelnen Trinitroderivate wollen wir heute noch kein abschliessendes Urtheil fällen; wir behalten uns die weitere Bearbeitung dieses Themas vor, bemerken jedoch dabei, dass das, was für die Isohexanfractionen gefunden wurde, sich, wie wir bereits festgestellt haben, auch für andere Fractionen wiederholt. Wir wollen auch nicht die analoge Bildung von Trinitroproducten substituirter Polymethylene (Naphtene) ausschliessen. In der letzten Zeit haben Zelinsky und Zelikow (diese Berichte 34, 2857 [1901]) ein Trimethyltrimethylen synthetisch dargestellt, welches, seiner Siedetemperatur (56—57°) nach, in den untersuchten Fractionen vorhanden sein könnte.

Lemberg (Versuchsstation für die Petroleum-Industrie an der kaiserl. königl. technischen Hochschule), 5. Januar 1902.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1801 [1898]. ²⁾ Ann. d. Chem. 301, 179 [1898].

³⁾ Journ. der Russ. phys.-chem. Gesell. 1899, 52.