

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Beiträge zur Identifizierung und Kenntnis der
Kohlenwasserstoffe des Erdöls**

Tausz, Jenő

Borna-Leipzig, 1911

Erster Teil. Die chemischen Methoden zur Trennung von
Kohlenwasserstoffgemischen

[urn:nbn:de:bsz:31-276249](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276249)

Erster Teil.

Die chemischen Methoden zur Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen.

Es handelt sich um die Trennung von Gemischen verschiedener Kohlenwasserstoffe, wie sie im Erdöl und in Destillationsprodukten von Bitumen vorliegen. Diese Kohlenwasserstoffe werden nach ihrer Struktur und Reaktionsfähigkeit eingeteilt in:

1. Paraffine C_nH_{2n+2} ,
2. Polymethylene und Homologe C_nH_{2n} ,
3. aromatische C_nH_{2n-6} ,
4. ungesättigte Kohlenwasserstoffe.¹⁾

Bei allen Trennungsmethoden wird zunächst die reaktionsfähigste vierte Gruppe, dann die dritte, alsdann die zweite Gruppe abgeschieden, so daß die Glieder der ersten Gruppe übrigbleiben. Darauf beruht die folgende Zusammenstellung sämtlicher Methoden in:

- | | |
|------|--|
| I. | Methoden der Abscheid. der 4. Gruppe von der 1., 2. u. 3. Gruppe |
| II. | „ „ „ „ 3. „ „ „ 1. u. 2. „ |
| III. | „ „ „ „ 2. „ „ „ 1. „ |

Es sollen nur die chemischen, nicht aber die physikalischen Trennungsmethoden behandelt werden.

I. Trennung ungesättigter Kohlenwasserstoffe von Paraffinen, Naphtenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Es kommen hier die Methoden in Betracht, welche die Trennung 1. mit Schwefelsäure, 2. mit Brom, 3. durch Oxydations-

¹⁾ D. s. Olefine, Diolefine, Acetylene, Di- und Tetrahydrobenzol und Homologen.

mittel, 4. mit Aluminiumchlorid, 5. mit Silber- und Merkurisalzen zu erreichen suchen.

1. Schwefelsäure.

Nach dieser alten, raschen und bequemen Methode schüttelt man die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Gruppe 4) mit konzentrierter Schwefelsäure aus. Dafür erwies sich bei meiner Untersuchung die Bunte-Bürette für sehr geeignet, weil ein Verlust an leichtflüchtigen, gesättigten Kohlenwasserstoffen dabei vermieden wird.

Die Nachteile der Methode sind folgende:

Le Bel¹⁾ fand, daß Schwefelsäure auf einige Olefine polymerisierend wirkt. Heusler²⁾ wollte diese Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure dadurch aufheben, daß er die Öle nacheinander mit Schwefelsäure von verschiedenen Konzentrationen behandelte. Er verfuhr bei der Untersuchung der schottischen Schieferteeröle folgendermaßen: 5 Gewichtsteile Öl werden mit 1 Gewichtsteil verdünnter Schwefelsäure (1:2) $\frac{1}{2}$ Stunde turbiniert. Die braungefärbte Säure wird durch $1\frac{1}{2}$ Teile verdünnter Schwefelsäure (1:3) ersetzt. Nach dem Turbinieren wird das Öl einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierauf wird es unter Kühlung mit einer Kältemischung mit der halben Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure, die innerhalb 1—4 Stunden langsam zutropft, versetzt. Die Temperatur darf dabei nicht über 0° C steigen. Die Öle werden jetzt mit Wasserdampf destilliert, wobei polymerisierte Äthylene und Schwefelsäureester zurückbleiben.

Dieses Verfahren wurde auch von Engler und Lehmann³⁾ angewendet, die die Konzentrationen und die Mengenverhältnisse der Säure durch Vorversuche ermittelten.

Auch dieses Verfahren ist nicht einwandfrei. Amylen wird schon bei 0° von verdünnter Schwefelsäure (1:1) zu Diamylen und Triamylen polymerisiert und entgeht dadurch teilweise der Abscheidung, weil letztere in Schwefelsäure unlöslich sind. Die

¹⁾ Le Bel, Compt. Rend. 73, 499 (1871).

²⁾ Heusler, Ber. d. D. chem. Ges. 30, 2743 (1897).

³⁾ Th. Lehmann, Diss. Freiburg (Schweiz) 1897.

Schwefelsäure scheidet also nicht alle Olefine aus; zu diesem Mangel kommt noch, daß sie auch auf Glieder anderer Gruppen einwirkt.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Benzolhomologen auf unter Bildung von Sulfosäuren, während Benzol selbst nur wenig angegriffen wird. Toluol wird direkt gelöst, *m*-Xylol wird nach A. Reuter¹⁾ schon von 80%iger Schwefelsäure gelöst. Auch die Trimethylbenzole²⁾ sind in Schwefelsäure löslich. Untersuchungen der Löslichkeit der höheren Homologen in gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure liegen nicht vor. In schwachrauchender Schwefelsäure lösen sich leicht Cumol und Propylbenzol,³⁾ ebenso Propyltoluol.⁴⁾ Mesithylen ist in gelinde erwärmter rauchender Schwefelsäure löslich. Amyltoluol und Amylxylol lösen sich sehr leicht in schwachrauchender Schwefelsäure.⁵⁾ Methyl-1-2-Propylbenzol ist in 6% SO₃ haltiger Schwefelsäure gut löslich.

Durch konzentrierte Schwefelsäure werden die höheren Benzolhomologen, ausgenommen Hexamethylbenzol, nicht nur sulfuriert, sondern auch in andere Kohlenwasserstoffe übergeführt. So entsteht aus Durol (Tetramethylbenzol) durch die Einwirkung von kalter oder warmer Schwefelsäure Hexamethylbenzol. Pentamethylbenzol geht noch viel schneller in Isodurolo und Oktomethylanthracen⁶⁾ über.

Auch Kondensationen können nach Krämer und Spilker⁷⁾ leicht eintreten bei Gemengen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Benzolhomologen, die mit Schwefelsäure behandelt werden. Styrol und Xylol verbinden sich dabei zu Styroxylen. Die Reaktion gelingt auch mit anderen methylierten Benzolen. Diese Reaktion wurde von A. Brochet⁸⁾ verallgemeinert. Er

¹⁾ A. Reuter, Chem.-Ztg. 1889, 830, 850.

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 9, 256 (1876).

³⁾ Lieb. Annal. 149, 329 (1869).

⁴⁾ Lieb. Annal. 149, 334 (1869).

⁵⁾ Lieb. Annal. 141, 169 (1867).

⁶⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 19, 1209 (1886).

⁷⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 23, 3169 (1890).

⁸⁾ Bull. Soc. Chim. (3) 9, 687 (1893).

fand, daß die aliphatischen, ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Benzolhomologen sich bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure kondensieren. Beim Schütteln von Benzol und Hexylen mit 10 % Schwefelsäure entsteht Hexylbenzol.

Die mehrfach ungesättigten Verbindungen werden noch leichter als die Olefine polymerisiert. So liefert Allylen in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure sym. Trimethylbenzol und Crotonylen, Hexamethylbenzol. Die höheren Homologen des Acethylens wurden auf diese Eigenschaft noch nicht untersucht.

Nicht nur die Homologen des Benzols, sondern auch die zyklisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe liefern neue Kohlenwasserstoffe. So liefert Tetrahydrotoluol¹⁾ Hexahydrotoluol und zwei isomere Diheptine, auch entsteht dabei etwas Toluol. Diheptin ist in Schwefelsäure unlöslich. Tetrahydroxylool liefert Hexahydroxylool, zwei Dioktine und wenig Xylool.

So viel über die Nachteile der Schwefelsäuremethode. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden also durch Schwefelsäure unvollständig entfernt, Kohlenwasserstoffe anderer Gruppen werden aufgelöst und abgeschieden.

Trotzdem wurde bei meinen Untersuchungen diese Methode auch angewandt zu annähernd quantitativen Bestimmungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, doch lediglich nur, um Werte zu erhalten, die mit früheren Untersuchungen vergleichbar sind (s. S. 55).

2. Brom.

Bei der Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe nach dieser Methode setzt man so lange Brom zu dem Kohlenwasserstoffgemisch, bis es nicht mehr entfärbt wird. Die verbrauchte Brommenge entspricht ungefähr der Menge ungesättigter Verbindungen. Dabei werden die Diolefine, Acethylene, überhaupt alle mehrfach ungesättigten Verbindungen als Olefine in Rechnung gesetzt.

Diese Methode wurde zuerst von C. Engler²⁾ zur Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Petroleum aus-

¹⁾ Wischin, Die Naphtene, Braunschweig 1901.

²⁾ Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbebl., Nov. 1887.

gearbeitet und dann von Heusler¹⁾ als auch für andere Kohlenwasserstoffgemische brauchbar beschrieben.

Die Methode kann angewendet werden bei Gegenwart sowohl als auch bei Ausschluß von Wasser. Wir können mit Bromwasser, Bromätherlösung und auch direkt mit Brom titrieren.

Haber²⁾ versetzt die Kohlenwasserstoffe mit überschüssigem Bromwasser, dann gibt er Jodkali dazu und titriert mit Thio-sulfat zurück. Besonders um kleine Mengen von ungesättigten Körpern nachzuweisen, eignet sich Bromid-Bromatlösung nach Frank.³⁾ Die Brommethode hat noch den Vorteil, daß sie sich gleichzeitig zur Identifizierung der einzelnen Äthylenkohlenwasserstoffe verwenden läßt.

Im hiesigen Laboratorium wurden die Aethylenkohlenwasserstoffe in folgender Weise sowohl in künstlichem Erdöl als auch in anderen Ölen identifiziert.

Zu dem in einer Kältemischung gekühlten Öle wird in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom zugetropft. Um das zu verwendende Brom vollständig wasserfrei zu bekommen, wird es zuerst über H_2SO_4 getrocknet und rektifiziert. Die Bromide werden von den unangegriffen gebliebenen Kohlenwasserstoffen durch fraktionierte Wasserdampfdestillation getrennt. Die zuerst überdestillierten leichten Öle enthalten noch eine Menge ungesättigter Verbindungen, die durch konzentrierte Schwefelsäure beseitigt werden. Die Bromide werden im Vakuum fraktioniert, doch erfolgt dies nur unter teilweiser Zersetzung. Sie stellen gewöhnlich ein Gemenge von zwei oder mehreren Bromiden dar.

Die maßanalytische Bestimmung des addierten Broms neben dem substituierten geschieht nach Parker und Mc. Ilhiney.⁴⁾

Die Vorteile der Brommethode gegenüber derjenigen mit Schwefelsäure bestehen darin, daß Polymerisationen und Kondensationen vermieden werden. Doch ist bei quantitativer Be-

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 25, 1670, 1892 u. 28, 490, 1895.

²⁾ Habilitationsschr. München 1896.

³⁾ Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmeth. 2. Aufl. Bd. 3 S. 755.

⁴⁾ Amer. Soc. 21, 1067 (1899); nach Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. Berlin 1909, 2. Aufl. S. 950.

stimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen ihre Anwendung aus den weiter unten folgenden Gründen äußerst bedenklich. In wasserfreien Medien kann bei niedrigen Homologen zur Anwendung der Methode immerhin noch geraten werden. Nach Gustavson¹⁾ wurden von Benzol bei Verwendung von trockenem Brom 7,6 %, durch feuchtes Brom 10,3—11,2 %, durch feuchtes bromwasserstoffhaltiges Brom 12—14 % angegriffen. Aus diesen Zahlen sehen wir auch gleichzeitig, daß die Titration mit wäßriger Bromid-Bromatlösung bei Gegenwart von Benzol viel ungenauer ist als mit trockenem Brom. Diese Additionsfähigkeit nimmt bei den höheren Homologen des Benzols nur zu, und deshalb ist die Brommethode ebenso wie die Schwefelsäuremethode bei Gegenwart derselben und wenn sie quantitativ bestimmt werden sollen, vollständig unbrauchbar. Auch selbst bei guter Kühlung wirkt Brom schon auf Amylbenzol,²⁾ auf Amyltoluol lebhaft, auf Amylxylole schon energisch.

Brom reagiert auch mit einigen Naphtenen. Auf Trimethylen wirkt trockenes Brom nur sehr langsam ein nach Gustavson.³⁾ Zusatz von H₂O beschleunigt die Reaktion, die noch schneller bei Gegenwart von HBr verläuft. Gleichzeitig addiert sich HBr unter Bildung von Propylbromid. Sonnenlicht beschleunigt die Reaktion; es entsteht nach Tanatar⁴⁾ Trimethylenbromid und Propylbromid. Methylcyclopropan wird im Dunkeln nur sehr langsam, im direkten Sonnenlicht rasch in Dibrom-1.3-Butan verwandelt.⁵⁾ 1.1-Dimethylcyclopropan nimmt schon in der Kälte Brom auf, es bildet sich Trimethylenbromid.⁶⁾ Die beiden isomeren Trimethylcyclopropane reagieren sehr energisch mit Brom. Man nimmt an, daß durch die Substitution der Wasserstoffatome im Cyclopropan durch Methyl die darin herrschende Spannung größer wird, und daß sich die methylierten Cyclopropane in dieser

1) J. pr. Chem. **62**, 281 (1900).

2) C. Bigot u. R. Fittig, Lieb. Annal. **141**, 160 (1867).

3) J. pr. Chem. **62**, 273 (1900).

4) Ber. d. D. chem. Ges. **32**, 702 (1899).

5) Aschan, Chem. d. alycycl. Verb. **428** (1905).

6) Gustavson, J. pr. Ch. **62**, 270 (1900).

Hinsicht den ungesättigten Kohlenwasserstoffen nähern.¹⁾ Auch die anderen cyclischen Verbindungen sind diesen Regeln unterworfen. Cyclobutan ist gegen Brom in Chloroformlösung beständig.²⁾ Cyclopentan ist auch indifferent gegen Brom, ebenso Methyl- und Dimethylcyclopentan³⁾ und ebenfalls Cyclohexan.

Die anderen cyclisch gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Brom nur bei Gegenwart von Kontaktsubstanzen wie Al_2Cl_6 , Fe_2Br_6 , Al_2Br_6 untersucht.

Da die Gegenwart von Cyclopropanen und Cyclobutanen in den Bakuer Rohölen nach Markownikoff⁴⁾ sehr wahrscheinlich ist, so dürfen bei den neuen Untersuchungen auf diese die Schwefelsäuremethode und die Brommethode nicht angewendet werden, wenn die ungesättigten Kohlenwasserstoffe entfernt werden sollen.

Aus dem Gesagten folgt, daß die Brommethode wohl zur Identifizierung einiger ungesättigter Verbindungen anwendbar ist, nicht aber zur Abscheidung einer scharf bestimmten Gruppe von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, weil sowohl einige Glieder der aromatischen als auch solche der alicyclischen Gruppe durch Brom angegriffen werden.

3. Oxydationsmittel.

Diese Methoden gründen sich auf die Reaktionsfähigkeit der ungesättigten Kohlenwasserstoffe gegenüber den Oxydationsmitteln Kaliumpermanganat, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure und Merkurisalzen.

a) Kaliumpermanganat.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden mittels Kaliumpermanganat zu wasserlöslichen Verbindungen oxydiert.⁵⁾ Ge-

¹⁾ Aschan a. a. O. 430.

²⁾ R. Willstätter und Jams Bruce, Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 3989 (1907).

³⁾ Aschan 470, 473.

⁴⁾ Ann. **301**, 162 (1898).

⁵⁾ Wagner, Ber. d. D. chem. Ges. **21**, 1230 (1888); **23**, 2307, 3347, 3356 (1890).

wöhnlich wird eine 5%ige Kaliumpermanganatlösung verwendet. Äthylen, Isopropyläthylen, Isobutylen, symmetrisches Dimethyläthylen und Trimethyläthylen in reichlicher Menge Wasser suspendiert addieren die Bestandteile des Wasserstoffhyperoxyds unter Bildung von Glykolen, bei intensiver Behandlung findet meistens Zerfall des Moleküls dort, wo die doppelte Bindung sich befindet, statt. Noch reaktionsfähiger als die Olefine sind die Acetylene. Acetylen gibt mit alkalischem Kaliumpermanganat Oxalsäure.

Heusler¹⁾ wollte nach dieser Methode die ungesättigten Kohlenwasserstoffe des Braunkohlenteers entfernen. Er fand jedoch, daß bei der Behandlung mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (1:3) größere Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe entzogen werden als bei der Behandlung mit saurer Kaliumpermanganatlösung. Auch kann diese Methode zu unerwarteten Reaktionen führen. So erhielten Markownikoff und Oglobin²⁾ bei langsamer Oxydation einer Rohölfraktion (185—190°) einen gesättigten Kohlenwasserstoff, dessen Siedepunkt über 340° C lag. Diese Reaktion erinnert an folgende Einwirkung von Kaliumpersulfat auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden gewöhnlich in der Weise oxydiert, daß die Alkyle in Carboxyle oder Aldehydgruppen überführt werden. Moritz und Wolfenstein³⁾ fanden aber, daß das Kaliumpersulfat auf aromatische Kohlenwasserstoffe nicht nur in dieser Richtung einwirkt, sondern daß es auch Wasserstoff aus den Alkylgruppen entnimmt, worauf zwei Moleküle des Kohlenwasserstoffs kondensiert werden. Aus Toluol erhielten sie Dibenzyl.

Benzol⁴⁾ und Toluol sind bei gewöhnlicher Temperatur gegen alkalische Permanganatlösung beständig. Aber schon die Dimethylbenzole entfärben unter denselben Umständen Kaliumpermanganat rasch, besonders o-Xylol.⁵⁾ Nach Markownikoff oxydiert eine schwache Lösung von Kaliumpermanganat bei Anwesenheit von

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 25, 1665 (1892).

²⁾ Ann. 301, 202 (1898) und Ann. chim. et phys. (6) 2467.

³⁾ Ber. 32, 432 (1899).

⁴⁾ L. M. Norton, Ber. 18 II R 620 (1885).

⁵⁾ Donath u. Ditz, Journ. f. pr. Chem. 60, 575 (1899).

Alkali Methylcyclohexan nur sehr langsam. Auch sind die anderen Naphtene ziemlich beständig gegen kaltes Kaliumpermanganat.

Die ersten beiden Glieder der Paraffinreihe werden von Kaliumpermanganat noch oxydiert, doch ist schon Propan höchst beständig.¹⁾ Dagegen wirkt das Methyl-diäthyl-methan, das ein tertiär gebundenes Kohlenstoffatom besitzt, momentan entfärbend auf 1% ige Chamaeleonlösung.²⁾

Somit muß Kaliumpermanganat bei qualitativer Prüfung auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Vorsicht angewandt werden. Außerdem gibt es bei quantitativen Bestimmungen andere Resultate als Schwefelsäure.

b) Ozon.

Nach dieser Methode leitet man ozonisierten Sauerstoff in das stark gekühlte Kohlenwasserstoffgemisch kurze Zeit bei Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser ein. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe können zu wasserlöslichen Produkten oxydiert werden. Experimentelle Schwierigkeiten machten die Darstellung der Ozonide auch der einfachen Olefine lange unmöglich,³⁾ denn die gasförmigen Olefine explodieren schon bei sehr niedriger Temperatur in Gegenwart von Ozon, Amylen und Hexylen entzündend sich. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es im Jahre 1908 C. Harries und Häfner⁴⁾ gelungen, die Ozonide des Propylens, Amylens und Hexylens darzustellen nach dem Prinzip, den Kohlenwasserstoff mit einem gegen Ozon indifferenten niedrig stehenden Lösungsmittel sehr stark zu verdünnen.

Äthylenozonid wurde auf gleiche Weise von Harries und Koetschan⁵⁾ dargestellt. Äthylenozonid ist beständig, doch äußerst explosiv. Propylenozonid zersetzt sich rasch in Wasser. Sowohl die Amylenozonide wie die Hexylenozonide lassen sich merkwürdigerweise schwer durch Wasser spalten.

¹⁾ v. Meyer u. E. Saam, Ber. d. D. chem. Ges. **30**, 1935 (1897).

²⁾ Zelinsky und Zelikow, Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 2865 (1901).

³⁾ Schönbein, Journ. f. pr. Chem. (1) **66**, 282 (1855); Hautefeuille, Comp. Rend. **94**, 1249 (1882); Bull. Soc. Chim. (2) **37**, 298 (1882).

⁴⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 3998 (1908).

⁵⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **42**, 3305 (1909).

Die Ozonide der unvollständig hydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, die leicht darstellbar sind, benutzten Harries und seine Schüler¹⁾ zum Konstitutionsnachweis derselben. Das Tetrahydrobenzozolonid zerfällt erst bei energischem und langem Kochen mit Wasser in wenig Hexandialdehyd und viel Adipinsäure.

Das Dihydroxyloldiozonid läßt sich überhaupt nicht zu definierbaren Produkten spalten. Die Benzoldiozonide und die anderen Ozonide der Homologen lassen sich dagegen leicht in die Dialdehyde und Ketoaldehyde umwandeln. Das Diozonid aus Kautschuk $C_{10}H_{16}O_6$ zerfällt sehr leicht in Lävulin-aldehyd bzw. -säure. Aus der Molekulargröße des Diozonids wurde auf das Vorhandensein des Kohlenstoffachtringes in Kautschuk geschlossen. Für die Ringsysteme kann vielleicht die Beständigkeit der Ozonide charakteristisch sein.²⁾

Auch für quantitative Untersuchungen wurde das Ozon von Molinari³⁾ vorgeschlagen. Doch wie Harries nachgewiesen hat, stimmt die Ozonzahl mit der Jodzahl nur dann überein, wenn mit verdünntem Ozon gearbeitet wird. Gegen die Zuverlässigkeit der Ozonzahl spricht die Tatsache, daß neben den normalen Ozoniden auch andere entstehen können; während Äthylen nur O_3 fixiert, verbraucht Propylen O_4 . Nach Harries⁴⁾ ist die Bildung des unnormalen Ozonids der zu hohen Konzentration des Ozons zuzuschreiben.

Ozon kann somit bei Gegenwart von kleineren Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Vorteil verwendet werden, um sie rasch quantitativ zu entfernen.

c) Salpetersäure.

Auch Salpetersäure wurde zur Entfernung der ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe verwendet. Sie läßt sich

¹⁾ Diss.: A. S. de Osa, R. Weil, K. Langheld, Berlin 1904; Diss. H. Türk, Kiel 1905.

²⁾ Harries, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 2846 (1906).

³⁾ Molinari und Cucini, Ann. Soc. chim. di Milano 1905, 85 und Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 2736 (1906); Fenaroli, Ann. Soc. Chim. di Milano 1906, 169 und Gazz. Chim. Ital. 1906, II. Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 4154 (1907).

⁴⁾ K. Häffner, Diss. Kiel 1909.

nur dann verwerten, wenn keine Cyclopentane vorhanden sind. Sie oxydiert jedoch auch die Paraffine mit verzweigten Ketten teilweise.

Heusler¹⁾ benutzte die Salpetersäure auch zu quantitativen Zwecken. Nach ihm läßt man zu 25 g Öl bei sehr guter Kühlung 100 g rauchende Salpetersäure tropfen; das nicht angegriffene Öl wird gewogen. Doch gibt diese Methode nur über die normalen Kohlenwasserstoffe und solche verzweigten Kohlenwasserstoffe, die „quartär“ gebundene Kohlenstoffatome enthalten, Aufschluß, denn die andern werden auch teilweise zerstört.

Auch Markownikoff²⁾ benutzt die Salpetersäure zur Reinigung der Naphtene, die er aus Apscheron-Erdöl gewinnt.

Die Einwirkung der Salpetersäure hängt zu sehr von Konzentration und Temperatur ab, als daß sich darauf bis jetzt eine zuverlässige Methode hätte gründen lassen (s. a. S. 41).

d) Wasserstoffsperoxyd.

Die Kohlenwasserstoffe werden mit 3%igem Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Ferrosulfat erwärmt.³⁾ Wie ich fand, wird auch Amylen, Hexylen, Heptylen, Tetrahydrobenzol und Tetrahydrotoluol oxydiert. Die Versuchsanordnungen schließen sich an die Vorschriften von Croß, Bevan und Heiberg an. Je 10 g Kohlenwasserstoff wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler mit 500 g 3%igem Wasserstoffsperoxyd, zu welchem 1,5 g kristallinisches Ferrosulfat zugegeben war, auf dem Wasserbade erwärmt. Bei den oben angeführten Kohlenwasserstoffen trat eine starke Reaktion ein. Doch werden auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe stark angegriffen, weshalb die Anwendung von H_2O_2 bei ihrer Gegenwart unstatthaft ist.

e) Mercurisalze.

Balbiano und Paolini⁴⁾ haben gefunden, daß sich Mercuriacetat dazu eignet, kleine Mengen von Olefinen in Petroleum-

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Ann. 301, 154 (1898).

³⁾ Croß, Bevan und Heiberg, Berl. Ber. 33, 2015 (1900).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1901, II. 932.

äther aufzufinden. Die Olefine reduzieren die Mercurisalze, z. B. das Acetat oder Chlorid, zu unlöslichen Mercurosalzen. Da besonders Mercuroacetat in Wasser fast unlöslich ist, ist die Reaktion recht empfindlich. Benzol und raffiniertes Benzin von verschiedener Herkunft bleiben auch nach längerem Stehen über einer gesättigten Lösung von Mercuriacetat unverändert. Ein Teil Amylen, gelöst in 1000 Teilen Benzol, verlangt 10 Stunden, um Mercuroacetat auszuscheiden. Caprylen verlangt unter denselben Umständen 20—25 Stunden.

Balbiano und Paolini führen die Prüfung auf Olefine wie folgt aus: 10—12 ccm einer kalten, gesättigten Lösung von Mercuriacetat werden mit 3—4 ccm Kohlenwasserstoff 2—3 Minuten lang geschüttelt. Darauf wird das Reagensglas geschlossen und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Ist nach 24 bis 36 Stunden die wäßrige Lösung durch kleine, weiße, glänzende Lamellen getrübt, so kann auf die Anwesenheit von Olefinen geschlossen werden.

Es kann durch Wärme und Licht diese Zeit gekürzt werden. Beim Kochen tritt die Reaktion sehr rasch ein, und beim Erkalten scheiden sich die Mercuroacetatkristalle aus. Diese Reaktion tritt auch im Dunkeln, ohne Erwärmung ein, wenn auch mit Verzögerung, wie meine Versuche zeigten. Amylen wurde in Quecksilberacetatlösung gelöst, die eine Hälfte wurde an der Sonne, die andere im Dunkeln stehen gelassen. Die der Sonne ausgesetzte Lösung schied nach 1 Stunde schon Mercurosalz aus, während die im Dunkeln aufbewahrte erst nach 3 Stunden anfang, sich zu trüben. Hexylen gab die gleiche Reaktion wie Amylen. Bemerkenswert war, daß die im Dunkeln aufbewahrte Lösung des Hexylens sich schwach rosa färbte; diese Färbung tritt auch bei zerstreutem Lichte auf. Daß dieselbe nicht etwa auf einer Verunreinigung des Hexylens beruht, geht daraus hervor, daß sowohl das synthetische, aus Mannit dargestellte wie auch das aus dem Englerschen Druckdestillat und auch das aus dem Welser Bitumen gewonnene Hexylen dieselbe Färbung zeigte. Somit eignet sich diese Rosafärbung zum qualitativen Nachweis des Hexylens.

Auch Abkömmlinge des Tetrahydrobenzols reduzieren

nach meinen Versuchen Mercuriacetat zu Mercuroacetat. Zu diesen Versuchen wurde Cyclohexen, Methyl- und 1-1-3-Trimethylcyclohexen, wie oben beschrieben, angewandt. Somit kann Mercuriacetat als ein allgemeines Oxydationsmittel für ungesättigte Kohlenwasserstoffe dienen. Da aber die Reaktion bei Siedehitze der Quecksilbersalzlösung ungleich rascher verlief als in der Kälte, untersuchte ich, ob dabei nicht auch die Paraffine, Benzole und Naphtene angegriffen werden. Ich führte diese Versuche, wie oben beschrieben, mit Normalhexan, Normalheptan und Normaloctan, Cyclohexan, Methyl- und m-Dimethylcyclohexan, ferner mit Benzol, Toluol und Xylol aus. Doch verhielten sich dieselben völlig indifferent. Wir dürfen danach diese Methode ohne Bedenken auch bei Siedetemperatur anwenden.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurden nach dieser Methode quantitativ im folgenden Apparat bestimmt. Er bestand aus einem Bromierungskolben, an dessen seitlichem Halse ein Rückflußkühler eingeschliffen war, welcher nach Abwärtsdrehung als gewöhnlicher Kühler funktionierte. In dem geraden Hals war ein enges Glasrohr eingeschmolzen, welches fast den Boden berührte. Mit seiner Hilfe konnte man die untere Schicht von der oberen absaugen, so daß man den Kolben statt eines Scheidetrichters verwenden konnte. Auch konnte durch dieses Rohr Wasserdampf eingeleitet werden, wodurch eine Wasserdampfdestillation ausgeführt werden konnte. Somit war es möglich, die Kohlenwasserstoffe in diesem Apparate drei verschiedenen Operationen zu unterwerfen, ohne daß dazwischen geöffnet werden mußte, wodurch unbestimmbare Verluste vermieden wurden. Jeder Kohlenwasserstoff zeigte trotzdem Verluste. Um diese Verluste, die sich bei mehreren Versuchen ziemlich konstant erwiesen, zu bestimmen, unterwarf ich zuerst 50 ccm, dann 100 ccm reine unangreifbare Kohlenwasserstoffe, wie das später zu bestimmende Gemisch aus angreifbaren und unangreifbaren Kohlenwasserstoffen den oben beschriebenen Operationen und fand für:

	Siedepunkt		Verlust bei	
			50 ccm	100 ccm
Hexan	69	1,5	1,65
Cyclohexan	81	1,3	1,5
Heptan	98	1,1	1,2

Durch Interpolation kann man diese Tabelle annähernd für jede Menge benützen. Die Zuverlässigkeit der Quecksilbermethode wurde an künstlichen Gemischen von bekannter Zusammensetzung geprüft. Bei den Beleganalysen verfuhr ich nach folgender Arbeitsweise: ich ließ mittels einer Pipette die jeweilige Menge des Kohlenwasserstoffgemischs in den Kolben fließen durch den Rückflußkühler, darauf goß ich ca. 150 ccm Quecksilberacetatlösung zu, worauf der Rückflußkühler mittels eines Gummistopfens und das freie Ende der Glasröhre mit Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen wurde. Alsdann wurde der Inhalt 5 Minuten lang geschüttelt, darauf etwa 130 ccm Quecksilberacetatlösung abgesaugt und dafür frische zurücksaugen lassen und wieder geschüttelt. Die letzte Manipulation wurde noch einmal wiederholt. Darauf wurde der Gummistopfen des Rückflußkühlers entfernt und der Kolben 3 Stunden lang auf einem stark siedenden Wasserbade erwärmt. Alsdann wurde der Kühler abwärts gedreht, die Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf abgetrieben und in einer Bunte-Bürette aufgefangen. Die Anordnung war folgende: Der Kühler trug einen Vorstoß, der in den Trichter der Bunte-Bürette ragte. Die Bürette selbst war evakuiert, so daß das Destillat von Zeit zu Zeit durch vorsichtiges Öffnen des oberen Hahnes von selbst eingesaugt wurde. War genügend Wasser kondensiert, so wurde das weitere Destillat in der Weise in die Bürette gesaugt, daß das Wasser unten abfloß. Die so erhaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe (obere Schicht) wurden dann zuerst mit 100 ccm verdünnter Natronlauge gewaschen, um Essigsäure dann mit 100 ccm Natriumbisulfitlösung um die Aldehyde und Ketone zu entfernen. Darauf wurde zu dem zurückgebliebenen Volumen die betreffende Apparatenkonstante der obigen Tabelle hinzuaddiert, was dem Gehalt des untersuchten Gemisches an gesättigten Kohlenwasserstoffen annähernd entsprach. Bei den Kontrollversuchen wurden Mischungen

von einem gesättigten und von einem ungesättigten Kohlenwasserstoff wie oben beschrieben, analysiert. Die Resultate sind sehr günstig, wie die folgende Tabelle zeigt:

Vers.- Nr.	Mischung von K.-W.		Gefunden gesättigte in ccm		
	ungesättigte	gesättigte	a	b	c
1.	5 ccm Amylen	45 ccm Hexan	44,75	44,90	44,70
2.	10 " "	40 " "	39,80	39,75	39,90
3.	5 " Hexylen	45 " "	44,80	45,00	44,85
4.	2 " Heptylen	18 " Heptan	17,90	18,00	17,85
5.	5 " Cyclohexen	45 " Cyclohexan	44,70	44,75	44,90
6.	10 " "	40 " Hexan	39,75	39,90	39,85
7.	5 " Methylcyclohexen	45 " Heptan	44,90	44,70	44,70

4. Aluminiumchlorid.

Die kondensierende und polymerisierende Wirkung des Aluminiumchlorids wurde zur Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe von Heusler¹⁾ benutzt. Da bei dieser Reaktion neue gesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, wird die Analyse so kompliziert, daß sie völlig unbrauchbar wird.

5. Merkurisalze.

Bei den bisher besprochenen Methoden werden die ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit den Abkömmlingen des Di- und Tetrahydrobenzols zusammen abgeschieden, so daß die Frage, ob die letzteren Verbindungen im Gemisch abwesend waren oder nicht, nie entschieden werden konnte. Für ihren Nachweis im ursprünglichem Gemisch kann auch die Nastjukowsche Formolitreaktion nicht verwendet werden, weil die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die ja in diesem Gemisch meist vertreten sind, dieselbe Reaktion geben. Somit ist es für den Nachweis der unvollständig hydrierten Benzole erforderlich, sie zunächst von den aromatischen Kohlenwasserstoffen zu trennen. Dafür gab es bis jetzt noch keine Methode, weil bei den vorher-

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 288, 318 (1896).

beschriebenen Methoden die abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe vernichtet, also nicht durch Regeneration wieder gewonnen werden konnten. Es wurde nun gefunden, daß sich die ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe sowie Tetrahydrobenzol und -toluol von den übrigen Kohlenwasserstoffen als komplexe Verbindungen mit Quecksilbersalzen abscheiden und daraus durch verdünnte Salzsäure wieder gewinnen lassen, so daß nun die Formolitreaction zum Nachweis des Tetrahydrobenzols und -toluols anwendbar ist.

Zunächst sollen die Methoden besprochen werden, bei denen Kohlenwasserstoffe in Verbindungen mit Metallsalzen abgeschieden werden.

Reaktionen von Metallen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, welche leicht umkehrbar sind, hat schon Birnbaum¹⁾ gefunden. Er hat einige Äthylenverbindungen mit Platinchlorür dargestellt; aber nur die gasförmigen reagierten mit diesem Reagenz, doch verlaufen diese Reaktionen nicht quantitativ. W. Manchot und W. Brand²⁾ haben gefunden, daß in analoger Weise wie das Kohlenoxyd auch das Äthylen sich mit Kupferchlorür zu einer leicht zersetzlichen Verbindung vereinigt. 1 Molekül Kupferchlorür bindet 1 Molekül Äthylen.

Die Acetylene geben Silber- und Kupferverbindungen.³⁾ Die gasförmigen Äthylene und auch die Diolefine bilden mit Quecksilbersalzen Verbindungen. Denigès⁴⁾ zeigte zuerst, daß die Anfangsglieder der Olefinreihe mit Merkurisalzen solche komplexe Verbindungen liefern, welche mittels Säuren die Olefine abspalten. K. A. Hofmann und Sand⁵⁾ haben zwei Reihen von Verbindungen des Merkurisalzes mit Äthylen, Propylen und Butylen isoliert. Das Schwermetall ist hier wahrscheinlich in direkter Verkettung mit einem Kohlenstoffatom. Balbiano

¹⁾ Lieb. Ann. 145, 67 (1868).

²⁾ Lieb. Ann. 370, 286 (1909).

³⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 25, 1097 (1892), 26 R. 608 (1893), 27 R. 466 (1894); Blochmann, Lieb. Ann. 173, 174 (1874); Küspert, Zeitschr. f. analyt. Chem. 34, 553 (1903).

⁴⁾ Compt. Rend. 126, 1145, 1868 (1898); Bull. Soc. Chim. (3) 19, 494 (1898).

⁵⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 33, 1340, 1353, 2692 (1900); Sand, Lieb. Ann. 329, 135 (1903).

und Paolini¹⁾ wollten nach dieser Methode die Olefine aus amerikanischem Petroleumäther isolieren. Die gesuchten Quecksilbersalze von Amylen und Hexylen konnten sie nicht erhalten. Daß tatsächlich Hexylen zugegen war, haben sie durch Oxydation der Mischung mittels Mercuriacetat nachgewiesen (s. S. 20). Sie haben auch mit reinem Octylen keine Quecksilberverbindung erhalten.

Nach diesen Versuchen können die flüssigen Kohlenwasserstoffe Hexylen, Octylen nach dieser Methode nicht isoliert werden.

Bei der Suche nach einem einwandfreien Mittel zur Trennung der ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe und den di- und tetrahydroaromatischen Kohlenwasserstoffen von den aromatischen und gesättigten Körpern prüfte ich fast alle Arbeiten aus diesem Gebiete. Auch diejenigen, welche negative Resultate enthielten. Bei den Versuchen von Albiano und Paolini fiel mir auf, daß schon Hexylen keine komplexe Quecksilbersalze bilden sollte. Ich wiederholte diese Versuche mit dem Englerschen Protopetroleum, welches bedeutend mehr ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, als das amerikanische, und fand, daß sowohl Hexylen als auch Heptylen Quecksilberverbindungen bilden. Ich konnte nach der Methode, die S. 70 geschildert ist, aus den erhaltenen Hg-Komplexverbindungen Hexylen und Heptylen erhalten, und zwar in sehr reiner Form, frei von Benzolen und Naphtenen. Auch die synthetischen Kohlenwasserstoffe gaben Quecksilberverbindungen. So sehen wir, daß die aliphatischen einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe bis C₇ einschließlich komplexe Verbindungen mit Merkurisalzen liefern.

Es war noch die Frage offen, ob auch die cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die Naphtylene solche Verbindungen liefern. Deshalb habe ich aus Cyclohexanol²⁾ Cyclohexen, aus Methylcyclohexanol³⁾ Methylcyclohexen hergestellt, diese lieferten auch mit Quecksilbersalzen komplexe Verbindungen. Beim

¹⁾ Chem.-Ztg. 1901, II, 932.

²⁾ Brunel, Bull. Soc. Chim. 33, 270 (1901).

³⁾ Knoevenagel, Lieb. Ann. 289, 131 (1896); 297, 158 (1897).

Regenerieren lieferten sie reinsten Kohlenwasserstoff. Trimethylcyclohexen reagierte schon nicht mehr. Somit ist es gelungen, in den Merkurisalzen ein Mittel zu finden, welches die unter 100° siedenden, ungesättigten, aliphatischen und cyclischen Kohlenwasserstoffe von den aromatischen einwandfrei trennt. Zuerst glaubte ich, daß die bei dieser Reaktion entstehende Säure durch Titrierung mit Laugen quantitativ bestimmbar wäre, somit auch der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Diese Methode wäre auch für die Gasanalyse anwendbar gewesen. Jedoch waren die erhaltenen Resultate nicht zufriedenstellend. Eine Erklärung dafür wäre die, daß Merkurinitrat und -acetatlösung stark hydrolysiert sind und bei Quecksilberchlorid die Umsetzung unvollständig verläuft, da die Reaktion umkehrbar ist.

Bei diesen Additionen können zwei Reihen von Verbindungen entstehen, nämlich Äthanol und Ätherverbindungen. Doch untersuchte ich dies nicht, da ich nicht in das Arbeitsgebiet von Sand eingreifen wollte, der diese Salze von gasförmigen Olefinen rein darstellte. Wie die Abscheidung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe im einzelnen durchgeführt wird, ist auf S. 60 beschrieben.

II. Trennung aromatischer Kohlenwasserstoffe von Paraffinen und Naphtenen.

Nachdem die Methoden zur Ausscheidung der reaktionsfähigsten Kohlenwasserstoffe, nämlich der ungesättigten aliphatischen und der di- und tetrahydrierten aromatischen Körper, im vorstehenden beschrieben sind, sollen im folgenden die Methoden zusammengestellt werden, welche die Abscheidung der aromatischen Kohlenwasserstoffe von den gesättigten aliphatischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen gestatten.

1. Brom.

Diese Methode kann nur vereinzelt angewendet werden, weil Brom auch auf andere Kohlenwasserstoffe einwirkt. Sie wurde

von Engler¹⁾ zur Identifizierung einzelner Kohlenwasserstoffe gebraucht (vgl. S. 13).

2. Schwefelsäure.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure als Sulfosäuren abzuscheiden, wurde von Müller und Warren de la Rue²⁾ angegeben.

Markownikoff³⁾ hatte bei seinen Untersuchungen des kaukasischen Erdöls auf aromatische Kohlenwasserstoffe nur diejenigen Kohlenwasserstoffe in den betreffenden Fraktionen gesucht, deren Siedepunkt mit dem mittleren Siedepunkt der Fraktion übereinstimmte. Doch waren die Fraktionen nicht eng genug als daß man bei der Beweglichkeit der CH_3 -Gruppen (vgl. S. 12) behaupten könnte, daß die nach der Regeneration erhaltenen Kohlenwasserstoffe in dem betreffenden Destillat schon vorhanden gewesen wären. Er hielt weder die Brommethode noch die Salpetersäuremethode für geeignet, weil durch diese Reagentien auch die Naphtenkohlenwasserstoffe angegriffen werden. Seine Arbeitsweise war folgende: Ehe die rohen Kohlenwasserstoffe destilliert wurden, bearbeitete er sie mit 2% Schwefelsäure und dann mit Laugen. Jedes Destillat wurde dreimal mit 10% rauchender Schwefelsäure unter längerem Umschütteln behandelt. Das mit der letzten Säure versetzte Öl wurde auf 50° erwärmt. Eine Verkohlung unter Entwicklung von Schwefeldioxyd konnte nicht vermieden werden. Die gebrauchte Säure wurde mit viel Wasser verdünnt, um die ölige Schicht zu entfernen, die dabei entstand; dann wurde die Lösung zum Sieden gebracht und mit Kreide gesättigt. Der entstandene Gips wurde abfiltriert und die Lösung der Calciumsalze stark konzentriert. Die schwerlöslichen Calciumsalze wurden von den leichtlöslichen getrennt durch fraktionierte Kristallisation. Aus dieser wurden mittels Soda die Natriumsalze dargestellt und aus Alkohol auskristallisiert. Aus ihren Sulfosäuren erhielt er die Kohlenwasser-

¹⁾ Bock, Diss. Freiburg (Baden) 1880.

²⁾ Journ. f. pr. Chem. 7, 300 (1873).

³⁾ Ann. Chim. Phys. (6) 2, 372 (1886); Lieb. Ann. 234, 89 (1886).

stoffe, wenn es sich um kleine Mengen handelte, dadurch, daß er die Sulfosäuren mit konzentrierter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 150—180° erhitzte. Es mußte hierbei mit 150° und schwächerer Säure begonnen werden, da bei höherer Temperatur einige der Kohlenwasserstoffe verkohlen. Bei größeren Mengen Sulfosäuren wurden diese mit vier Teilen gelöschtem Kalk gemischt und aus einer eisernen Retorte destilliert. Die so gewonnenen Kohlenwasserstoffe wurden noch durch ihre Nitroprodukte identifiziert.

3. Salpetersäure. Nitrierung.

Meist werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe als Nitrokörper abgeschieden, wie von Müller und Warren de la Rue¹⁾ zuerst vorgeschlagen wurde. Die Art der Verwendung der Salpetersäure ergibt sich am besten aus einer Übersicht über die Einwirkung dieser Säure auf die einfachen Kohlenwasserstoffe. Diese Übersicht soll nun folgen:

Die Nitrierung wird fast bei jedem Kohlenwasserstoff anders ausgeführt. Das Mononitrobenzol²⁾ wird mit Nitriersäure dargestellt. Reine Salpetersäure führt das Benzol in Trinitrobenzol über. Die Zeitdauer ist sehr stark abhängig vom Wassergehalt der verwendeten Salpetersäure, wie dies Hollemann und B. R. de Bruyn³⁾ festgestellt haben. Es wurden zwei unvollständige Nitrierungen ausgeführt. Bei der einen dauerte die Reaktion 11 $\frac{1}{2}$ Stunden; bei der zweiten 2 Stunden.

HNO ₃ konz.	Zeit	Ausbeute
94,50%	11 $\frac{1}{2}$ Std.	67,1%
95,90%	2 „	73,2%

Ein Unterschied im Wassergehalt von 1,4% verursachte, daß die erste Nitrierung nach 11 $\frac{1}{2}$ Stunden noch nicht so vorgeschritten war wie die zweite in 2 Stunden. Interessant war, daß das Verhältnis, in dem die drei Isomeren entstanden, gleich war.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Mitscherlich, Ann. 88, 305 (1853).

³⁾ A. F. Hollemann, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern 1900, 71.

Toluol wurde von verschiedenen Forschern nitriert. Um das Mononitroprodukt in guter Ausbeute zu erhalten, haben Beilstein und Kuhlberg¹⁾ ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem durch Anwendung verdünnter Säure die Oxydation und weitergehende Nitrierung vermieden wird. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,475 wurde tropfenweise in kalt gehaltenes Toluol gegossen.

Von der Arend²⁾ fand, daß sogar noch bei 60° das Produkt keine Dinitrokörper enthält.

Dinitrotoluole entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 auf Toluol oder Mononitrotoluol.

Trinitrotoluol entsteht beim Kochen von Toluol mit überschüssiger rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure.³⁾

Schulz und Flachsländer⁴⁾ fanden beim Studium der Intensität der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Benzol, Toluol und Äthylbenzol, daß die Stärke dieser Einwirkung vom Benzol zum Äthylbenzol merklich abnimmt. Auch verbesserten sie die von Beilstein und Kuhlberg angegebene Nitrierungsmethode des Äthylbenzols zu Mononitroäthylbenzol. Sie verwendeten ein Säuregemisch von 82,5 g Salpetersäure (spez. Gewicht 1,456) und 107,6 g Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,842). Die Säure wurde langsam zugetropft (bei 100 g Äthylbenzol 3 Stunden lang), das Gemisch zuerst gekühlt, beim Aufhören der Reaktion zuerst auf dem Wasserbade, dann auf dem Sandbad auf ca. 135° erwärmt.

Propylbenzol liefert keine kristallinen Nitroprodukte.

Schulz und A. Perl⁵⁾ haben das Vorhandensein des n-Propylbenzols im Steinkohlenteer folgendermaßen nachgewiesen. Die aus Solventnaphta gewonnene Fraktion vom Siedepunkt 153—157° wurde analog dem Äthylbenzol in ein Mononitroprodukt über-

¹⁾ Ann. 155, 1 (1870); 156, 206 (1870).

²⁾ Vesslagen Kon. Acad. v. Wetensch. Amsterdam. Sitzung v. 26. 9. 1908 S. 208.

³⁾ Beilstein u. Kuhlberg Ann. 156, 206 (1870).

⁴⁾ Journ. f. pr. Chem. 66, 153 (1902).

⁵⁾ Ber. 42, 3613 (1909).

geführt. Dieses zeigte jedoch bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck und auch im Vakuum keinen konstanten Siedepunkt. Da die Trennung durch Fraktionierung der verschiedenen Nitroprodukte zu keinem Resultat führte, wurde der rote Nitrokörper mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und aus dem erhaltenen Reduktionsprodukt nach Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf abgetrieben. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf letzteres wurde ein Gemenge von Benzoylverbindungen erhalten, aus dem sie durch sorgfältige Kristallisation aus Alkohol 4 Benzoylverbindungen von den Schmelzpunkten 115, 124, 150 und 161° isolierten. Der bei 115° schmelzende Körper wurde als Benzoyl-p-Amino-n-Propylbenzol erkannt.

Propyltoluol liefert auch keinen kristallinen Nitrokörper.

Xylol gibt in der Kälte mit rauchender Salpetersäure Mono- und Dinitroxylol, in der Wärme nur Dinitroxylol. Trinitroxylol bildet sich in der Kälte durch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure.

Durol liefert stets beim Nitrieren das Dinitroderivat. R. Willstätter und H. Kubli,¹⁾ die die Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt haben, konnten niemals die erste Stufe der Nitrierung erhalten.

Nicht nur mit Salpetersäure oder Nitriergemisch, sondern auch durch Benzoylnitrat, Acetyl-ortho-salpetersäure und Acetyl-nitrat können die Kohlenwasserstoffe nitriert werden. Auch Benzoylnitrat substituiert nicht den Kern beim Durol, sondern eine Methylgruppe; es entsteht l-Nitrodurol. Dieses von F. Francis²⁾ vorgeschlagene Nitrierungsmittel, das von ihm zuerst dargestellt wurde, liefert mit Benzol, Toluol und Xylol ohne Schwierigkeit ihre Mononitroderivate und mit Mesithylen bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel in theoretischer Ausbeute Mononitromesitylen.

Pentamethylbenzol liefert ebenfalls nach den üblichen Methoden keine Nitroverbindung. Nach seinem Verhalten gegen Benzoylnitrat, wobei nach Willstätter und H. Kubli³⁾ in

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 42, 4151 1909.

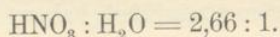
²⁾ Journ. chem. Soc. 89, 1 (1906); Ber. d. D. chem. Ges. 39, 3798 (1906).

³⁾ a. a. O.

glatter Reaktion gleiche Teile der im Kern und in der Methylgruppe nitrierten Kohlenwasserstoffe entstehen, stellt es sich zwischen Xylol und Durol. Während die Nitroderivate des Xylols vollkommen frei sind von aliphatisch nitrierten Isomeren, liefert Durol keine Spuren von kernnitrierten Produkten.

Beide Forscher stellten auch fest, daß Hexamethylbenzol mit 1 Molekül Nitrat eigentümlicherweise ein stickstoffreies Produkt, nämlich den Äther des Pentamethylbenzylalkohols liefert. Bei Anwendung von 2 Molekül Benzoylnitrat entsteht als Hauptprodukt eine aliphatisch dinitrierte Verbindung $C_6(CH_3)_4(CH_2NO_2)_2$.

Die Nitrierung mit Salpetersäure kann nicht nur mit Schwefelsäure, sondern auch mit Essigsäureanhydrid geregelt werden. Das letztere wird bei der Nitrierung nach der Methode von Orton¹⁾ angewendet. Bei Toluol verläuft die Reaktion so geregelt, daß sie auch quantitativ verfolgt werden konnte. Betrug die Menge der vorhandenen Salpetersäure 3—4 Moleküle auf 1 Molekül Toluol, so blieb die Ausbeute 17—18%. Dabei war das Verhältnis zwischen Salpetersäure und Wasser, das mittels der Säuren zugeführt wurde und bei der Reaktion entstanden ist,



Durch Zusatz von Acetanhydrid stieg die Ausbeute an Nitroverbindungen und wurde schließlich quantitativ. War das Verhältnis $HNO_3 : H_2O = 1,7 : 1$, so fand keine Einwirkung statt.

Wurde das Verhältnis der Salpetersäure zu Toluol $HNO_3 : C_7H_8 = 3,5 : 1$ auf $5,5 : 1$ erhöht, so ergaben sich 17—18% Nitrotoluol, selbst wenn der Quotient $HNO_3 : H_2O$ nur den niedrigen Wert $1,7 : 1$ besaß. Eine vollständige Nitrierung kann man auch bei verhältnismäßig wenig Salpetersäure noch erreichen, wenn die Gesamtmenge des vorhandenen Wassers gebunden wird. Quantitativ verläuft die Reaktion in diesem Falle, wenn auf 1 Molekül Toluol 1 Molekül Salpetersäure kommt. Eine Verminderung des Gehaltes an salpetriger Säure von 1,4 auf 0,04% scheint auf die Reaktion nur geringen Einfluß auszuüben.

Bei Anwendung von Essigsäureanhydrid entsteht eine von

¹⁾ Proceed. Chem. Soc. 18, III (1902); Chem. Centr. 1902, 1325; Berl. Ber. 40, 370 (1907).

Pictet und Genequand¹⁾ gefundene wohl definierte Verbindung, die Acetyl-ortho-salpetersäure. Das gemischte Anhydrid von Essigsäure und Salpetersäure, d. h. das Acetylnitrat wurde zuerst von Pictet und Khotinsky²⁾ dargestellt und als Nitrierungsmittel empfohlen. Sie fanden, daß das Acetylnitrat dieselben Dienste leistet wie das Benzoylnitrat. Es bietet vor dem letzteren große Vorteile, die namentlich darauf beruhen, daß seine Bereitung eine bequemere ist, und daß man als Nebenprodukt bei der Nitrierung anstatt Benzoesäure die leichter entfernbare Essigsäure bekommt.

Nachdem die einzelnen Nitrierungsmethoden besprochen sind, sollen nun die Methoden folgen, die zur Abscheidung der aromatischen Kohlenwasserstoffe benutzt wurden.

Poni³⁾ hat bei der Untersuchung des rumänischen Erdöls die aromatischen Kohlenwasserstoffe auf folgende Weise bestimmt. Er behandelte die Fraktionen nach dreimaliger Destillation mit Nitriersäure (1 : 2). Nach 4—5 stündiger Behandlung wurde die Einwirkung des Säuregemisches unterbrochen und die Reaktionsprodukte in Wasser gegossen. Die in der Fraktion 100—200° enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe des Öles von Colebasi betragen etwa 20%. Edeleanu,⁴⁾ der verschiedene rumänische Erdöle auch auf Benzol und ihre Homologen untersuchte, benutzte dazu sowohl die Nitriermethode als auch die Regeneration der Kohlenwasserstoffe aus den Sulfosäuren.

Im Karlsruher Institut wurden fast sämtliche bekannteren Erdöle,⁵⁾ besonders auf Pseudocumol und Mesithylen zuerst untersucht.

Durch Nitrieren der Fraktion 161—171° des pennsylvanischen Erdöls haben C. Engler und Bock⁶⁾ einen Nitrokörper er-

¹⁾ Ber. 35, 2526 (1902).

²⁾ Archives des Sc. phys. et nat. 15, 604 (1903); Ber. 40, 1163 (1907).

³⁾ Ann. Scient. Univ. Jassy mars, 1903.

⁴⁾ Le pétrole roumain, sa composition et ses propriétés physiques et techniques, Bucarest 1907.

⁵⁾ Pennsylvanische, Ber. 12, 2187 (1879), russisch-kaukasisches, galizisches italienisches, elsässisches, Ber. 18, 2234 (1885), hannoverisches, Chem. Industrie 5, 189 (1882).

⁶⁾ Bock, Diss., Freiburg 1880.

halten, der konstant bei 167° schmolz. Die Analyse zeigte, daß hier ein trinitriertes Cumol vorliegt. Doch stimmte der Schmelzpunkt mit keinem der bisher bekannten Trinitrocumole überein. Die Annahme, daß man es mit einer Mischung von zwei Nitrocumolen zu tun habe, wurde durch Nitrierung von künstlicher Mischung von Pseudocumol mit Mesithylen bestätigt. Eine Trennung der beiden zusammenkristallisierenden Trinitrocumole ließ sich übrigens dadurch erreichen, daß man dieselben mit einer unzureichenden Menge Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler erhitze, wobei das Trinitropseudocumol in Lösung ging, das Trinitromesithylen aber zurückblieb. Nach dieser Methode ließ sich aus dem, aus Erdöl enthaltenen Nitrogemisch sowohl das bei 232° schmelzende Trinitromesithylen als auch das bei 185° schmelzende Trinitropseudocumol isolieren.

Bei den folgenden Methoden werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe als Kristallverbindungen ausgeschieden.

4. Pikrinsäure.

Nach einer sicheren Methode lassen sich die hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffe in Form ihrer Pikrate abscheiden und identifizieren. Die Fraktionen werden mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich dann die Pikrate als Kristalle aus, die durch Filtrieren gesammelt werden können. Bei Mischungen von Kohlenwasserstoffen scheiden sich natürlich auch kaum trennbare Mischungen der Pikrate aus.

Um die Kohlenwasserstoffe, die diese Pikrate enthalten, zu isolieren, werden diese in Ammoniaklösung suspendiert, woraus sich die K.-W. als Ölschicht ausscheiden, welche mit Wasserdampf abgetrieben wird.

5. Triphenylmethan und Triphenylmethyl.

Zur Entfernung des Benzols kann Triphenylmethan benutzt werden. Die Fraktionen werden mit Triphenylmethan erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich das Triphenylmethan mit Benzol

als Kristallbenzol aus. Doch wie meine Versuche zeigten, bleibt noch immer etwas Benzol zurück, das mittels der Formolitreaktion noch leicht nachweisbar ist. Somit ist die Trennung nicht quantitativ.

In dieser Hinsicht wäre das Triphenylmethyl, das auch mit Benzol auskristallisiert, geeigneter, weil es unter den gleichen Bedingungen seinen Benzolgehalt fester hält als das Triphenylmethan. N. Gomberg und L. H. Cone¹⁾ haben die entsprechenden Verbindungen von Toluol, Äthylbenzol und Xylole dargestellt. Ihre empirische Formel ist 2 Mol. $(C_6H_5)_3C$ + 1 Mol. Kohlenwasserstoff. Doch weiter verbindet sich Triphenylmethyl auch mit gesättigten Bestandteilen des Petroläthers aus pennsylvanischem Petroleum. Die aus diesen regenerierten Kohlenwasserstoffe addieren weder Jod noch Brom und entfärben nur in gewissem Betrage Kaliumpermanganat. Es können demnach weder Olefine noch Acetylene vorliegen.

Gomberg und Cone konnten diesen Kohlenwasserstoff nicht isolieren, und mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten, die die Isolierung solcher flüchtigen Kohlenwasserstoffe in einer zur gründlichen Untersuchung hinreichenden Menge darbietet, und mit fernerer Rücksicht auf die unsichere komplexe Natur des Petroläthers lassen die Verfasser die Frage so lange offen, bis das Verhalten des Triphenylmethyls gegen gesättigte und ungesättigte aliphatische und cyclische Verbindungen eingehender studiert worden ist.

6. Formaldehyd und Methylal.

Die Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe nach Nastjukoff²⁾ geschieht mittels Formaldehyd und Schwefelsäure quantitativ unter Bildung amorpher³⁾ Kondensations-

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 2529 (1901); **37**, 2034 (1904); **38**, 1333 (1905).

²⁾ Petroleum **1284**, 1339 (1909); J. russ. phys.-chem. Ges. 1903, **35**, 824; 1904, **3**, 881.

³⁾ Neuerdings sind auch flüssige Formolite dargestellt worden von Nastjukoff und Maljarow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1910, 1596 und Ref. in Z. f. angew. Chem. **24**, 1251 (1911).

produkte, Formolit genannt. Auch die di- und tetrahydroaromatischen Kohlenwasserstoffe geben diese Reaktion, weshalb sie zuerst entfernt werden müssen. Nastjukoff benutzte seine Methode zu qualoquantitativen Zwecken. E. Severin¹⁾ benutzte sie zur quantitativen Bestimmung von Benzol, Toluol und Xylol. Von Herr²⁾ ist die Anwendung von Methylal statt Formaldehyd empfohlen worden wegen seiner öllösenden Eigenschaft. Seine Empfindlichkeit ist auch größer als die des Formaldehyds, denn 0,05% aromatische Substanz kann noch in einem Kohlenwasserstoffgemisch mit Methylal nachgewiesen werden.

7. Merkurierung.

Die Merkurierung von Kohlenwasserstoffen kann leicht mittels trockenem Quecksilberacetat bei 110° nach O. Dimroth³⁾ ausgeführt werden. Da Heptan und Cyclohexan unter denselben Bedingungen nicht angreifbar sind, wie meine Versuche zeigten, kann die Merkurierung dazu benutzt werden, um das schwer entfernbare Benzol zu beseitigen. Cyclohexan wird selbst bei 200° mit Quecksilberacetat im Bombenrohr nur in Spuren oxydiert. (Der Geruch läßt auf die Entstehung von Cyclohexanon schließen.)

III. Trennung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe von den Naphtenen.

Diese Trennung ist schon von vielen Forschern angestrebt worden. Doch haben wir noch heute keine allgemeingültige Methode.

1. Halogene.

Wischin⁴⁾ studierte unter verschiedenen Vorsichtsmaßregeln die Einwirkung von Halogenen (Brom und Chlor) auf beide Gruppen. Doch reagieren sie beide gleichzeitig damit.

¹⁾ Chem.-Ztg. 840 (1910).

²⁾ Chem.-Ztg. 893 (1910).

³⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2154 (1898); **32**, 758 (1899); **35**, 2035, 3180 (1902).

⁴⁾ Privatmitteilung an Herrn Geheimerat Engler.

2. Schwefelsäure.

Schwefelsäure scheint viel geeigneter zu sein, denn dadurch werden die alicyclischen Kohlenwasserstoffe stärker angegriffen. Besonders bei gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist die Trennung noch gut ausführbar. So löst konzentrierte Schwefelsäure Cyclopropan allmählich auf. Methylcyclopropan wird vollständig absorbiert. 1-1-Dimethylcyclopropan wird schon von verdünnter Schwefelsäure (2:1) aufgelöst.

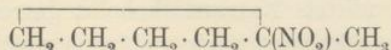
Warme rauchende Schwefelsäure greift die Naphtene mit tertiären Kohlenstoffatomen stärker an als die Paraffine, doch werden auch die Paraffine mit verzweigter Kohlenstoffkette merkbar angegriffen.¹⁾

3. Nitrierung.

Die Einwirkung der HNO_3 auf die Naphtene besteht in der Nitrierung und der Oxydation. Über die Nitrierung ist das Folgende zu sagen:

Nitronaphtene.

Auch die Nitroprodukte der Naphtene können zur Konstitutionsbestimmung und Identifizierung der letzteren benutzt werden. Auf diese Weise gelang es auch Kishner,²⁾ zu beweisen, daß das asymmetrische Hexahydrobenzol Wredens keinen Sechsring, sondern einen Fünfring enthält. Denn durch Nitrierung desselben entsteht ein tertiäres Nitroprodukt, das auf die Anwesenheit einer tertiären Gruppe



im Kohlenwasserstoff hinweist, die aber entsprechend der Formel C_6H_{12} nur dann möglich ist, wenn ein Fünfring angenommen wird. Das Vorhandensein des Fünfrings auch in kaukasischer Naphta wurde von Markownikoff³⁾ aus dessen Nitroprodukten nachgewiesen.

Im Jahre 1895 gelang es Markownikoff,⁴⁾ aus einer bei

¹⁾ Sentke, Diplomarbeit, Karlsruhe 1900 (Chem. Institut).

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1897 nach R. Wischin S. 45.

³⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 30, 975 (1897).

⁴⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 28, 1022 (1895).

etwa 80° siedenden Petroleumätherfraktion den Stammkohlenwasserstoff der Hexamethylenreihe zu isolieren, nämlich das Hexamethylen. Dieses liefert mit verdünnter Salpetersäure unter Druck ein in Kalilauge lösliches, bei 197—200° siedendes Nitroprodukt mit der Formel $C_6H_{15}NO_2$, welches durch Reduktion ein Amin liefert, das dieselben Eigenschaften hatte wie das von v. Baeyer aus synthetischem Ketoexamethylen hergestellte Aminocyclohexan. Somit war das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen des Hexamethylentypus im Petroleum erwiesen.

Die Identifizierung der Naphtene geschieht im Karlsruher Institut¹⁾ mittels ihrer Nitroprodukten, die nach M. Konowaloff folgendermaßen dargestellt werden.

5 ccm Kohlenwasserstoff werden mit 25 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,085 (wofern nicht auf Grund von Versuchen ein anderer Konzentrationsgrad vorteilhafter erscheint) in Einschmelzröhren 12 Stunden lang, gewöhnlich auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Sodalösung und Wasser gewaschen, zur Befreiung von Verunreinigungen in Äther gelöst, filtriert und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das Nitroprodukt im Vakuum destilliert. Der unangegriffene Kohlenwasserstoff destilliert zuerst über, worauf ein schnelles Steigen des Siedepunkts und darauf der Übergang der Monoderivate erfolgt. Am Ende der Destillation steigt die Temperatur wieder, und es tritt eine Gelbfärbung des Destillates ein. Das tertiäre Nitroprodukt wird vom sekundären mittels Natriumalkoholat getrennt. Man fügt das konzentrierte Alkoholat nach und nach und unter Abkühlen zum Nitroprodukt hinzu und verdünnt dann das Gemisch so lange mit Wasser, bis keine Trübung mehr eintritt. Die zwei Schichten werden im Scheidetrichter getrennt. Die untere wäßrig-alkoholische Lösung, die die Nitroprodukte enthält, wird mit Essigsäure angesäuert, mit Borsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Für die sekundären Nitroprodukte, die sich unter dem Einfluß der Essigsäure teilweise verändern, kann

¹⁾ Engler-Routala, Ber. d. D. chem. Ges. 42, 4610 (1909); Engler-Halmay, Ber. d. D. chem. Ges. 43, 397 (1910).

auch die von Konowaloff empfohlene Ausscheidungsmethode durch Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff benutzt werden.

Auch die Naphtene mit Seitenketten folgen dem allgemeinen Substitutionsgesetz von Markownikoff, nach welchem in gesättigten Kohlenwasserstoffen diejenigen Wasserstoffatome verhältnismäßig am leichtesten ersetzbar sind, die mit einem Kohlenwasserstoffatom verbunden sind, das die meisten seiner Affinitätseinheiten für die Bindungen mit anderen Kohlenstoffatomen verbraucht hat.

Die Nitroderivate der Naphtene können auch durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,515 auf die Naphtene in der Kälte oder besser beim Erwärmen auf 50° erhalten werden. Salpeterschwefelsäure liefert auch Nitroprodukte, doch kann weder konzentrierte Salpeter- noch Salpeterschwefelsäure zur Darstellung der Nitroderivate der Naphtene dienen, denn diese entstehen nur in geringen Mengen.

Nach Nametkin¹⁾ gibt Aluminiumnitrat bei der Nitrierung von Naphtenen eine bessere Ausbeute an Mononitroprodukten als Salpetersäure. Man erhält aus Cyclohexan 56%, aus Methylcyclohexan 72% (aus letzterem mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 nur 58%) Mononitroprodukte.

Um die Nitroprodukte näher zu identifizieren, werden sie ebenso wie die aromatischen Nitroderivate zuerst in Amine übergeführt. Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure erhalten wir fast ausschließlich das Amidoprodukt und eine unbeträchtliche Menge eines Ketons. Wird Zink als Reduktionsmittel verwendet, so bekommen wir nach Konowaloff²⁾ aus sekundären Nitroverbindungen mehr Ketone als Amine. Durch Behandlung der Amidonaphtene mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Alkali bekommen wir die Benzoylamidonaphtene, die einen charakteristischen scharfen Schmelzpunkt haben.

¹⁾ Chem. C. 1910, II 1372.

²⁾ a. a. O.

Über die Nitrierung der Paraffine ist folgendes zu sagen:
Nitroparaffine.

Auch die Paraffinkohlenwasserstoffe können durch ihre Nitroprodukte identifiziert werden. Die frühere Auffassung, wonach nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe nitrierbar sind, d. h. unter der Einwirkung von Salpetersäure Wasserstoffatome gegen den Rest NO_2 der Salpetersäure austauschen, wurde nach Konowaloff¹⁾ als nicht mehr gültig erkannt. Der Unterschied zwischen den Paraffinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen gegenüber Salpetersäure besteht nur in der Leichtigkeit, mit welcher die letzteren bei gewöhnlicher Temperatur nitriert werden können.

Die Nitroprodukte von Paraffinen können durch Erhitzen in geschlossenen Röhren mittels verdünnter Salpetersäure hergestellt werden. Wenn Hexan mit Salpetersäure vom sp. Gew. 1,155 4—5 Stunden lang auf 115—120° erhitzt wird, so ist die Ausbeute noch gering. Wird eine Säure vom sp. Gew. 1,075 benutzt, so tritt über 130°, namentlich bei 140°, die Nitrierung ein. Die Ausbeute ist dann 63% der theoretischen. Das erhaltene Nitroprodukt zeigt einen ausgesprochen sekundären Charakter.

n-Heptan und auch n-Oktan liefern leicht ein sekundäres Nitroprodukt durch die Einwirkung von Salpetersäure vom sp. Gew. 1,075.

Markownikoff,²⁾ der zuerst aus dem Bakuer Rohöl ein Isoparaffin mit quartärer Bindung isoliert hat, untersuchte sein Verhalten gegen starke Salpetersäure. Er erhitzte das Trimethyläthylmethan aus der Fraktion 50—51°; er reinigte es zuerst durch Kochen mit Salpetersäure vom sp. Gew. 1,235 und dann mit Salpetersäure vom sp. Gew. 1,4 von den Naphtenen und anderen Kohlenwasserstoffen. Er isolierte auch den nächsten Homologen³⁾ aus demselben Rohöl, nämlich das Trimethylpropylmethan. Dieser sowohl auf diesem als auch auf synthetischem Wege dargestellte

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 389—425, 472, 500 (1893), nach Ber. d. D. chem. Ges. 26, 878, (1893).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 32, 1445 (1899).

³⁾ Markownikoff, Ber. d. D. chem. Ges. 33, 1906, (1900).

Kohlenwasserstoff ist bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gegen Salpetersäure höchst beständig. Zur Darstellung seines Mononitroproduktes ist am günstigsten die Anwendung einer Säure vom sp. Gew. 1,235 bei 110—115° für die Dauer von 27 Stunden. Bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf sekundäre Paraffine entstehen Nitroprodukte, organische Säuren, Kohlen- säure und Wasser.

Nach P. Poni liefert sekundäres Pentan, dargestellt aus dem rumänischen Petroleum von Colibasi mit rauchender Salpeter- säure, ein Gemisch von Trinitroisopentan, Dinitroisobutan und Oxyisobuttersäure. Starke Salpetersäure wirkt darauf bei ge- wöhnlicher Temperatur sehr langsam ein, während eines Monats ist nur etwa ein Viertel in Lösung gegangen.

Wie das Nitrieren durch die Anwesenheit von andern Kohlen- wasserstoffen beeinflusst werden kann, zeigt das merkwürdige Verhalten des Trimethyläthylmethans beim Nitrieren mit ver- dünnter Salpetersäure. In einer Mischung mit Pentamethylen wird eine ziemliche Menge des Kohlenwasserstoffes durch Salpeter- säure vom sp. Gew. 1,235 schon bei 100° in seine Nitroverbin- dung übergeführt. In reinem Zustande aber ist er unter diesen Bedingungen, kaum angreifbar und die Einwirkung fängt erst bei 110° an. Die Reaktion aber ist eine sehr langsame und führt erst bei 125° zu der Oxydation einer beträchtlichen Menge des Kohlenwasserstoffes. Diese Oxydation ist aber nur eine teilweise, denn ein anderer Teil des Kohlenwasserstoffes geht in seine Nitroverbindung über.

P. Poni und N. Costachescu¹⁾ haben die Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Konzentration auf Isopentan untersucht. Verdünnte Salpetersäure, sp. Gew. 1,075—1,14, wirkt unter 140° nur sehr schwierig auf Isopentan ein unter Bildung von 2-Nitro-2-methylbutan. Konzentrierte Salpetersäure vom sp. Gew. 1,38—1,42 liefert schon bei 60° C 25 % Nitroprodukte neben Oxydationsprodukten.

Konzentrierte Salpetersäure zerstört besonders die cyclischen Fünfringe. Da die Paraffine schwerer nitrierbar sind als die Naph-

¹⁾ Ann. Scient. Univ. Jassy 30, 6. 1903; Chem. C. 1903, I, 624.

tene, so könnte man erwarten, daß eine Anreicherung des Kohlenwasserstoffs an Paraffinen eintreten würde. Dies findet aber nur in seltenen Fällen statt, denn die meisten Versuche haben gezeigt, daß das spezifische Gewicht der nach der Nitrierung gebliebenen Kohlenwasserstoffe fast dasselbe geblieben ist. Und doch ist diese Methode beim Vorhandensein von quartären Kohlenstoffatomen verwendbar. So hat Markownikoff aus Bakuer Naphta das Trimethyläthylmethan¹⁾ und seinen nächsten Homologen das Trimethylpropylmethan²⁾ rein dargestellt. Bei der Darstellung des letzteren verfuhr er folgendermaßen: Die Fraktion vom Siedepunkt 78—80°, aus der mittels flüssiger Luft durch Ausfrieren der Hauptteile das Hexanaphten ausgeschieden war, wurde mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Der Kohlenwasserstoff wurde einer fraktionierten Destillation über Natrium unterworfen und die Fraktion bei 77—80° mit Salpetersäure vom sp. Gew. 1,15 bei 110—115° im Druckrohr dreimal nacheinander nitriert. Nach dem Abdestillieren wurde mit Salpetersäure (sp. Gew. 1,4) gekocht und über Natrium destilliert.

Die Paraffine können von den Naphtenen nicht vollständig entfernt werden. Eben deshalb dürfen wir, wenn wir aus Erdölen Naphtene darstellen wollen, nur solche Öle dazu verwenden, die möglichst wenig Paraffine enthalten. Doch werden die auf diese Weise erhaltenen Naphtene immer ein kleineres spezifisches Gewicht haben als die auf synthetischem Wege gewonnenen. Doch eignen sie sich gut zu präparativen Arbeiten (z. B. Darstellung von Adipinsäure, Glutarsäure).

4. Nickel als Kontaksubstanz.

Der Abbau von cyclisch gesättigten Kohlenwasserstoffen mit einem Sechsring gelingt nach meinen Versuchen auch bei Gegenwart von großen Mengen Paraffinen mittels der Sabatierschen³⁾ Dehydrogenisationsmethode. Die cyclischen Kohlenwasserstoffe aus Sechs-

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **32**, 1445 (1899).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **33**, 1905, (1900).

³⁾ Sabatier u. Senderens, Ann. chim. phys. (8) **4**, 363 u. 457, 1905.

ringen werden beim Überleiten über fein verteiltes Nickel bei 300° zu aromatischen Kohlenwasserstoffen dehydrogenisiert. Diese aromatischen Kohlenwasserstoffe werden dann nach der Nasjukoffschen Formolitreaction nachgewiesen. Auf diesem Wege wurde von mir endgültig bewiesen, daß das Englersche Protopetroleum Naphtene enthält (s. S. 72).

Leider ist diese Methode zur Konstitutionsbestimmung nicht anwendbar, denn die Kohlenwasserstoffe erleiden eine Isomerisation.¹⁾

5. Chlorsulfonsäure.

Um reine n-Paraffine aus Erdöl darzustellen, schlägt Young²⁾ die Behandlung mit Chlorsulfonsäure vor. Die Paraffine mit verzweigter Kohlenstoffkette reagieren nämlich nach Aschan³⁾ schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorsulfonsäure. Diisopropyl und Isopentan lösen sich unter lebhafter Salzsäureentwicklung vollständig.

¹⁾ Willstätter, Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 1480 (1908).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 1803 (1898).

³⁾ Proceed. Chem. Soc. **15**, 22 (1899); J. chem. Soc. Lond. **75**, 172 (1899); nach Chem. Centr. 1899, I, 665, 825.