Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. H. Limpricht.

39. Ueber einige Derivate des Petrols, eines im Steinöl vorkommenden Kohlenwasserstoffs;

von Dr. *Buhsenius* und Dr. *Eisenstuck* *).

Der Petrol genannte Kohlenwasserstoff ist nicht im isolirten Zustande von uns erhalten worden, aber mehrere Derivate desselben — Nitroverbindungen und Basen — lassen keinen Zweifel, dafs er wirklich — wenigstens in der von uns untersuchten Sorte des Steinöls — vorkommt.

Ehe wir zur Beschreibung unserer Versuche schreiten, geben wir einige Notizen über das Vorkommen und die Darstellung unseres Steinöls.

*) Die Untersuchungen des Steinöls, welche den Gegenstand dieser und der folgenden Abhandlung bilden, wurden von Dr. Buhsenius und Dr. Eisenstuck unabhängig von einander ausgeführt. Ersterer bearbeitete im Sommer 1858 namentlich das Petrol, letzterer im Winter 1858/59 und im Sommer 1859 denselben Stoff und die übrigen Bestandtheile des Steinöls. In den Abhandlungen sind die von Buhsenius gewonnenen Resultate mit B, die von Eisenstuck erhaltenen mit E bezeichnet. — Dafs die Untersuchung des Steinöls noch nicht zum genügenden Abschlufs gekommen ist, hat seinen Grund in der bedeutenden Schwierigkeit des Gegenstandes, welche leicht beim Lesen dieser Abhandlungen erkannt werden wird; nichtsdestoweniger mußte zur Veröffentlichung der schon gewonnenen Resultate geschritten werden, da derselbe Körper voraussichtlich hier in nächster Zeit nicht weiter bearbeitet werden kann.

Limpricht.

Auf der Westseite des Dorfes Sehnde unweit Hannover beginnt eine Erhebung des Buntensandsteins, welche aber erst etwas südlicher zwischen Wehmingen und Bledeln als ein selbstständiger, mit anderen Bergzügen der Gegend in keinem Zusammenhange stehender Höhenzug aus der Ebene hervortritt. Dieser etwa eine Stunde lange Zug des Buntensandsteins wird mantelartig umlagert von den gleichzeitig mitgehobenen jüngeren Gebirgsformationen, dem Muschelkalk, Keupermergel, dem Keupersandstein und den Thonen des Lias.

Sehnde liegt auf dem Muschelkalke an der nordöstlichen Spitze dieses Höhenzuges. Etwa eine Viertelstunde in südöstlicher Richtung von diesem Dorfe befinden sich mehrere in den erwähnten Thonablagerungen des unteren Lias abgeteufte Schächte, in denen das hier fragliche Erdöl gewonnen wird, und es sind eben die unteren Schichten des schieferigen Lias als die eigentlichen Lagerstätten des Erdöls anzusehen.

Etwa 38 Fufs tief unter der Oberfläche scheint aus den Wänden des Schachtes die grösste Menge des Oeles hervorzudringen, welches sich aber auch in noch viel tieferen Schichten findet und selbst in dem Sandstein des Keupers, welcher den Lias unterlagert und durch einen der Schächte bei einer Tiefe von 170 Fufs aufgeschlossen liegt, wo grössere Menge eingedrungen ist und das Ansehen dieses Sandsteins vollständig verändert hat. Das Oel dringt übrigens mit dem sich im Schachte ansammelnden Wasser auf die Oberfläche, wird auf Fässer gefüllt und durch Abschöpfen für sich gewonnen. Das so gewonnene rohe Erdöl wird in der Fabrik der Herren Stackmann und Retschy auf Steinöl verarbeitet, von welchem es etwa 20 pC. liefert.

Das Rohproduct ist seinen physikalischen Eigenschaften nach ein bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich dünnflüssiges,

grün-bräunliches, unangenehm riechendes, mit stark rufsender Flamme brennendes Liquidum, in welchem sich neben mehreren flüssigen Verbindungen auch eine feste, das Paraffin, in ziemlich bedeutender Menge vorfindet, wie dieses auch Pelletier und Walter (Journ. de Pharm. XXVI, 549) schon in der natürlich vorkommenden Naphtha von Amiano nachwiesen.

Die Gewinnung des Steinöls geschieht in der genannten Fabrik durch Destillation des rohen Erdöls mit Wasserdämpfen von 4 bis 5 Atm. Druck, indem ein Dampfkessel mit einem geräumigen, auf sehr sinnreiche Art construirten kupfernen Destillirapparat mit flachem Deckel durch ein kupfernes Rohr in Verbindung gesetzt ist. Dieses tritt auf der einen Seite des Apparats durch den Deckel ein, geht an der Seite hinunter in Schlangenwindungen an den Boden bis in die Mitte des Kessels und tritt von da wieder ebenso rückwärts gewunden auf der entgegengesetzten Seite heraus, so daß also, bevor der an dieser Stelle angebrachte Hahn geöffnet wird, das in dem Apparat befindliche Oel mit den im Rohr circulirenden Wasserdämpfen auf gleiche Temperatur gebracht ist. Das Rohr geht weiter durch die Mitte des Deckels nach innen und ist am Ende mit einem Brausekopf versehen. Haben die Wasserdämpfe die nöthige Spannung und soll die Destillation beginnen, so wird der erwähnte Hahn geöffnet, der Dampf strömt heraus, sättigt sich mit den flüchtigen Theilen des Oels und gelangt dann durch einen an einer anderen Stelle des Deckels angebrachten Helm in die Kühlvorrichtung. Bei vorsichtiger Destillation befindet sich das Oel auf der Oberfläche des Wassers in der Vorlage als trübe, farblose Schicht und wird durch Abheben für sich erhalten. Da es indessen leicht geschehen kann, daß die Wasserdämpfe ein wenig zu stürmisch in den Apparat eintreten, so ist in der Regel das so gewonnene Oel bräunlich

gefärbt und stark blau irisirend von mit übergerissenen Theilen.

Das Destillat wird dann durch Schütteln mit Thierkohle und englischer Schwefelsäure gereinigt, wodurch es besonders den ihm eigenthümlichen unangenehmen bituminösen Geruch verliert. Letztere Operation nahmen wir natürlich nicht mit dem zu nachstehender Arbeit verwendeten Material vor, sondern reinigten das mit den Wasserdämpfen überdestillirte bräunliche Oel nur durch Destillation für sich aus einer groſsen kupfernen Blase, der ein Liebig'scher Kühlapparat angefügt war.

Bei dieser Rectification bekamen wir ein klares, farbloses, leicht bewegliches, etwas öltartig, aromatisch riechendes Liquidum, welches bei 135° zu sieden anfang und bei fortgesetzter Destillation unter fortwährendem gleichmäſsigem Steigen des Thermometers Producte lieferte, deren Siedepunkt schliesslich über 250° lag. Da wir voraussehen konnten, daſs eine vollständige Untersuchung des ganzen Oeles Jahre in Anspruch nehmen würde, so unterbrachen wir die Destillation jedesmal bei 180° und ersetzten den Inhalt der Blase durch eine neue Portion des rohen Oeles, bis wir etwa 65 Pfund unter 180° siedendes Oel erhalten hatten.

Das unter 180° siedende, stark lichtbrechende Oel begann bei nochmaliger Destillation schon bei 75° zu sieden und bestand aus einer Reihe homologer Kohlenwasserstoffe (vgl. die folgende Abhandlung) und einem (oder mehreren) Kohlenwasserstoff, den wir Petrol nennen. Dieser letztere war in zu geringer Menge vorhanden, um ihn durch fractionirte Destillation abscheiden zu können; wir hatten aber bemerkt, daſs er bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure eine krystallisirende Nitroverbindung lieferte, während der Hauptbestandtheil des Steinöls selbst

bei dreiwöchentlicher Einwirkung des Säuregemisches in höherer Temperatur nicht verändert wird.

Als wir den zwischen 75° und 180° siedenden Theil des Steinöls durch zahlreiche Destillationen in Producte zerlegten, deren Siedepunkt von 5° zu 5° stieg, und jeden für sich mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelten, wurde die Bildung dieser Nitroverbindung nicht in dem zwischen 75° und 90° , in geringer Menge in dem zwischen 90° und 110° , in etwas größerer in dem zwischen 110° und 120° , in größter in dem zwischen 120° und 140° und endlich wieder in abnehmender Menge in dem zwischen 140° und 180° siedenden Theil bemerkt. Da es uns aber schien, als wenn die Zerlegung des Steinöls durch fractionirte Destillation durch Vorhandensein des Petrols erschwert wurde, behandelten wir vor Ausführung dieser Operation unseren ganzen Vorrath mit Schwefelsäure und Salpetersäure.

In eine mit Vorlage versehene tubulirte Retorte wurden 2 Theile Schwefelsäure, dann 1 Theil Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht und 2 Theile Oel mittelst eines Trichterrohrs so behutsam auf einander geschichtet, daß anfänglich keine Mischung stattfand, weil bei raschem Mischen die Masse sich bis zum Ueberdestilliren der flüchtigen Producte und Verkohlen des Rückstandes erhitzen kann. Nach Verlauf von 24 Stunden oder schon eher ist die Einwirkung beendet und die entstandene Nitroverbindung hat sich weiß und krystallinisch zwischen der Säure und dem Oel abgeschieden. Die Mischung mehrerer Retorten wurde in ein großes Becherglas gebracht, die Säure zunächst möglichst abgehebert und die Oelschicht mit den Krystallen auf einen mit Glasstücken verstopften Trichter gebracht. Nach dem Abfließen des Oels wurden die Krystalle auf dem Trichter mit Wasser gewaschen, dann mit wenig Weingeist *gelinde* erwärmt und die weingeistige Flüssigkeit, in welcher die Krystalle suspendirt waren,

auf ein Leinwandfilter gegossen; mit der krystallinischen Nitroverbindung entsteht immer ein dickes Oel, welches sehr schwierig zu entfernen ist, wenn man das Rohproduct gleich Anfangs mit Weingeist *kocht*, weil dadurch ein Zusammenballen der Masse bewirkt wird. Die auf der Leinwand gesammelten Krystalle wurden zwischen Papier und erwärmten Ziegelsteinen geprefst und endlich aus Weingeist umkrystallisirt.

Nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisiren war die Verbindung, welche wir *Trinitropetrol* nennen, vollkommen weifs, schien jedoch nicht *eine*, sondern ein Gemenge von *zwei* Verbindungen zu sein. Es wurden nämlich immer zugleich mit gröfseren Krystallnadeln kleine flockige Krystalle erhalten, und alle Versuche, beide vollständig zu trennen, waren vergeblich. Wir lösten eine groſse Menge des Trinitropetrols in siedendem Weingeist und filtrirten die Flüssigkeit möglichst rasch, nachdem sie auf 60°, dann auf 40° und auf 20° abgekühlt war; auf diese Weise erreichten wir nur eine unvollständige Trennung, denn bei jeder Temperatur krystallisirte das Gemenge von grofsen Nadeln und flockigen Krystallen heraus, allerdings bei niedriger Temperatur mehr flockige Krystalle. Schmelzpunktbestimmungen zeigten im Durchschnitt mehrerer Versuche folgende Verschiedenheiten :

	Schmelz-	Erstarrungs-
	punkt	punkt
1. Beim Abkühlen von 78° auf 60° herauskrystallisirt	169°	156°
2. " " " 60° " 40° "	169°	156°
3. " " " 40° " 20° "	168°	156°
4. " " unter 20° "	162°	135 bis 140°.

1. Sublimirte hauptsächlich bei 175° in grofsen langen Nadeln, doch schon bei 145° begann in den kälteren Theilen des Gefäfses ein geringer Anflug sich zu bilden.

2. Sublimirte bei 180° in sehr langen Nadeln, doch nur in sehr geringer Menge.

3. Lieferte bei 180° wenig Sublimat und nur als feinkörnig-krystallinisches Pulver.

4. Sublimirte fast gar nicht.

Hiermit war ein Weg angedeutet, die verschiedenen Nitroverbindungen von einander zu trennen; jedoch stießen wir bei der Ausführung auf bedeutende Schwierigkeiten, die in der genauen Regulirung der Temperatur und dem leichten Verpuffen der Krystalle bestanden.

Es blieb uns zuletzt Nichts übrig, als häufig in kochendem Weingeist zu lösen und die über 40° herauskrystallisirende Nitroverbindung für sich zu sammeln.

Diese lieferte bei der Analyse :

	Angewandte Substanz	CO ₂	HO	Procentgehalt an	
				C	H
E.	0,1604	0,2503	0,0525	40,53	3,46
	0,1690	0,2540	0,0560	40,99	3,70
	0,2150	0,3200	0,0670	40,59	3,46
	0,1653	0,2431	0,0544	40,10	3,65.

Bei der nach Dumas' Methode ausgeführten Stickstoffbestimmung wurden erhalten :

	Angewandte Substanz	N(pC.)
E.	0,4069	18,34
	0,2915	18,46
	0,1790	18,35

Die Verbrennung von Krystallen, welche nicht beim Abkühlen der weingeistigen Lösung bis nur auf 40°, sondern beim Abkühlen der weingeistigen Lösung bis auf die Temperatur des Zimmers herausgefallen waren, lieferte die folgenden Resultate :

	Angew. Substanz	CO ₂	HO	Procentgehalt an	
				C	H
B.	0,1605	0,2325	0,0470	39,50	3,24
	0,2460	0,3595	0,0765	39,83	3,45
	0,1995	0,2865	0,0540	39,14	3,00
	0,2300	0,3385	0,0670	40,13	3,22
	0,2285	0,3435	0,0715	40,96	3,47
	0,1990	0,2945	0,0705	40,35	3,91.

Eine nach Dumas' Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung gab :

B. 0,1875 17,3 pC. Stickstoff.

Berechnet man aus diesen Zahlen das Mittel, so ist die Zusammensetzung :

der über 40° herauskrystallisirenden Verbindung

(E.)

C	40,55
H	3,58
N	18,38
O	37,49
	<hr/>
	100,00.

der bis zu gewöhnlicher Temperatur herauskrystallisirenden Verbindung

(B.)

C	39,99
H	3,38
N	17,33
O	39,30
	<hr/>
	100,00.

Für die Zusammensetzung des Trinitropetrols berechnet sich demnach die Formel $C_{16}H_7(NO_4)_3$:

C_{16}	39,8
H_7	2,9
N_3	17,4
O_{12}	39,3
	<hr/>
	100,0.

Es stimmt hiermit namentlich die zweite Reihe der Analysen (B.) überein, während man in dem über 40° aus der weingeistigen Lösung herauskrystallisirten Trinitropetrol eine Verunreinigung mit einem oder mehreren anderen Stoffen annehmen muß; sie finden sich wenigstens in diesen Antheilen (E.) in weit größerer Menge, als in der ganzen Masse der Nitroverbindung, in welcher die zweite Reihe der Analyse sie aber auch noch erkennen läßt. Wir vermuthen, daß diese Verunreinigung theils aus der Trinitroverbindung eines homologen Kohlenwasserstoffs, $C_{18}H_9(NO_4)_3$, theils, wegen des zu hohen Stickstoffgehalts, aus einer höher nitrirten Verbindung (Tetranitropetrol) besteht.

Die procentische Zusammensetzung der Verbindung $C_{18}H_9(NO_4)_3$ ist :

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_{18} & = & 42,3 \\ \text{H}_9 & = & 3,5 \\ \text{N}_3 & = & 16,5 \\ \text{O}_{12} & = & 37,7 \\ \hline & & 100,0. \end{array}$$

Von den Eigenschaften des Trinitropetrols ist schon oben der Schmelzpunkt angegeben. Es löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Aether und Benzin, auch nicht viel mehr in kaltem Weingeist, dagegen leichter in kochendem Weingeist, von welchem es jedoch noch wenigstens 16 Theile zur Lösung bedarf.

Auf das Trinitropetrol wirkt eine Mischung von Eisenfeile und Essigsäure ein, es entstehen aber keine krystallisirende oder leicht rein darzustellende Verbindungen, daher wir diese Reaction nicht weiter verfolgten. Mit weingeistigem Schwefelammonium erhielten wir zwei Verbindungen, von welchen die eine stark ausgesprochene basische Eigenschaften besitzt; wir nennen sie *Nitropetroldiamin*.

Zur Darstellung des Nitropetroldiamins wurde das Trinitropetrol in einer tubulirten Retorte mit weingeistigem Schwefelammonium übergossen, noch anhaltend Schwefelwasserstoff hindurch geleitet und, wenn die von selbst eintretende Wärmeentwicklung nachliess, die Reaction durch einige unter die Retorte gelegte Kohlen unterstützt; es schied sich dann nach einiger Zeit plötzlich sehr viel Schwefel und ein grosser Theil des Nitropetroldiamins in Krystallen ab, von welchen das überschüssige Schwefelammonium und der Weingeist möglichst durch Destillation entfernt wurden. Der Rückstand in der Retorte wurde mehreremal mit Weingeist ausgekocht, bis nur noch Schwefel ungelöst war, die aus dem Weingeist sich absetzende Krystallmasse abgepresst, über Schwefelsäure getrocknet und mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche das Nitropetroldiamin löste, während eine später zu beschreibende gelbe krystallinische Substanz ungelöst blieb. Das

Nitropetroldiamin wurde mit Ammoniak wieder aus der salzsauren Lösung gefällt und durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure, Fällern mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Weingeist vollständig gereinigt.

Das Nitropetroldiamin krystallisirt bei langsamem Erkalten einer nicht zu concentrirten weingeistigen Lösung in zolllangen orangeröthen klinorhombischen Prismen, die sich nicht in Wasser, schwierig in kaltem Weingeist, ziemlich leicht in kochendem Weingeist lösen; sie beginnen schon bei 210° (oder einige Grade darunter) zu sublimiren, schmelzen bei 245° und erstarren bei derselben Temperatur wieder krystallinisch, und zersetzen sich in höherer Temperatur unter Abscheidung von Kohle.

Bei der Analyse wurden erhalten :

B.	0,174 Grm. lieferten	0,3355 CO_2 und	0,0970 HO
	0,248 " "	nach der Dumas'schen Methode	0,05879 N.
E.	0,1679 Grm. lieferten	0,3222 CO_2 und	0,0945 HO
	0,2685 " "	0,5232 " "	0,1590 "
	0,3395 " "	nach der Dumas'schen Methode	0,0815 N.

Berechnet nach der

Formel	N_2	$\begin{cases} \text{C}_{16}\text{H}_7(\text{NO}_4) \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{cases}$	Gefunden		
			B.	E.	E.
C	96	53,0	52,6	52,3	53,1
H	11	6,0	6,1	6,2	6,5
N	42	23,3	23,7	24,0	—
O	32	17,7	—	—	—
	181	100,0.			

Mit *Schwefelsäure* geht das Nitropetroldiamin in drei Verhältnissen Verbindungen ein :

zum Kochen erhitzt und so lange verdünnte Schwefelsäure hinzuge tropft, bis sich alles gelöst hat. Beim Erkalten krystallisiren ziemlich große gelbliche klinorhomböidische sechsseitige Prismen heraus, die man von der Mutterlauge durch

Abpressen zwischen oft erneuertem Papier befreit und über Schwefelsäure stehen läßt. Sie dürfen nicht mit Wasser abgewaschen werden, weil dabei Zersetzung eintritt.

Das Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet und gab dann folgende Resultate :

B.	1,2616 Grm.	bei 100° = 0,1295 HO.
E.	2,1413 " "	110° = 0,2508 "
	1,1205 " "	" = 0,1355 "
B.	0,2400 "	lieferten 0,1775 BaSO ₄ .

Die obige Formel + 4HO verlangt :

	Berechnet	Gefunden		
		B.	E.	E.
Wasser	11,4	10,3	11,7	12,0
Schwefelsäure	25,4	25,4	—	—

Nach dem Trocknen bei 110° lieferten :

E.	0,2245 Grm.	0,197 BaSO ₄	
	0,1956 " "	0,171 "	
	0,2150 " "	0,2677 CO ₂ und 0,0915 HO.	

Berechnet nach der Formel

C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₄ , S ₂ H ₂ O ₈			Gefunden	
C	96	34,4	34,0	—
H	13	4,6	4,7	—
N	42	15,0	—	—
O	48	17,2	—	—
S ₂ O ₆	80	28,7	30,1	29,9.
	279	100,0.		

Das Salz enthielt einen geringen Ueberschuß von Schwefelsäure, welcher sich aus der zur Reinigung der Krystalle allein anwendbaren Methode — Abpressen zwischen Papier — erklärt.

vorigen Salzes krystallisirte beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure diese Verbindung in großen tafelförmigen durchsichtigen Krystallen heraus. Sie enthielten 4HO, entsprechend 8,7 pC. Wasser, welches bei 100° entwich. B. 0,5075 Grm. verloren bei 100° 0,041 Grm. = 8,0 pC. Wasser.

B. 0,4665 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,5802 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 42,6 pC. Schwefelsäure; die Rechnung verlangt 42,4 pC. Schwefelsäure.

der beiden vorigen Salze aus heißem Wasser erhält man basische Verbindungen. Am leichtesten gewinnt man das Salz von der durch die Formel ausgedrückten Zusammensetzung, wenn man die freie Basis mit nur so viel verdünnter Schwefelsäure kocht, daß ein Theil ungelöst bleibt; die heiß filtrirte Flüssigkeit erstarrt nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen, aus kleinen gelblichen Blättchen bestehenden Masse :

E.	{	0,6004 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 110°	0,044 HO
		0,1477 „ bei 110° getrocknet lieferten	0,0780 BaSO ₄ .
B.	{	0,2980 „ „ „ „ „	0,1535 „
		1,0750 „ „ „ „ „	0,554 „

Obige Formel + 4HO verlangt 7,3 pC. Wasser; gefunden wurden 7,3 pC.

Der Gehalt des bei 110° getrockneten Salzes an S₂O₆ berechnet sich zu 17,4; gefunden wurden : $\begin{array}{ccc} \text{E.} & & \text{B.} \\ 18,1 & 17,6 & 17,6 \end{array}$ pC. S₂O₆.

Mit *Salzsäure* können ebenfalls mehrere Verbindungen des Nitropetrolidamins dargestellt werden; jedoch ist es schwierig, sie vollkommen rein zu bekommen, da Wasser Zersetzung in basische Salze bewirkt.

Verdunsten einer Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure gewonnen werden.

B. 0,286 Grm. Substanz lieferten 0,3035 Chlorsilber = 26,2 pC. Cl.

Die obige Formel verlangt 27,8 pC. Cl. — Die Differenz zwischen Rechnung und Versuch rührt von einer Beimengung des folgenden Salzes her.

nur so viel Salzsäure erhitzt, daß ein Theil ungelöst bleibt; das Filtrat setzt beim Verdunsten über Schwefelsäure gut ausgebildete Krystalle ab, die zwischen Papier abgepreßt und über Schwefelsäure getrocknet werden.

B. $\left\{ \begin{array}{l} 0,1085 \text{ Grm. lieferten } 0,074 \text{ AgCl} = 16,8 \text{ pC. Cl} \\ 0,267 \text{ " " " } 0,1845 \text{ " } = 17,0 \text{ " " } \end{array} \right.$

Nach der aufgestellten Formel hätten 16,3 pC. Cl gefunden werden müssen.

setzte sich in goldgelben sechsseitigen mikroskopischen Tafeln ab, als die Lösung der Base in Salzsäure nach dem Zusatz von Platinchlorid über Schwefelsäure verdunstet wurde. Sie ist in Salzsäure sehr leicht löslich, wird von Wasser unter Abscheidung der freien Base zersetzt und kann daher nur mit wenig Weingeist, in dem sie sich auch leicht löst, von anhängender Mutterlauge befreit werden. Sie verliert schon unter 100° ihr Krystallwasser, giebt zwischen 100 und 105° Salzsäure ab und kann dieselbe fast vollständig bei längerem Erhitzen auf 120° verlieren.

E. $\left\{ \begin{array}{l} 0,2707 \text{ Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren beim Er-} \\ \text{wärmen auf fast } 100^\circ 0,0233 \text{ HO} = 8,6 \text{ pC.} \end{array} \right.$

Obige Formel verlangt 8,34 pC. Wasser.

E. $\left\{ \begin{array}{l} 0,4010 \text{ Grm. über Schwefelsäure getrocknet hinterließen beim} \\ \text{Glühen } 0,1230 \text{ Grm. Platin} = 30,6 \text{ pC.} \end{array} \right.$

Obige Formel verlangt 30,5 pC. Platin.

Ein Goldsalz des Nitropetroldiamins konnte nicht dargestellt werden, da sich aus der alkoholischen, mit Goldchlorid vermischten Lösung der salzsauren Verbindung immer metallisches Gold und aus der wässerigen Lösung die freie Base abschied.

Beim Erhitzen des Nitropetroldiamins mit Jodäthyl im Chilisalpeterbad treten 3 At. Aethyl ein und man erhält eine

Verbindung $\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{16}\text{H}_7(\text{NO}_4) \\ (\text{C}_4\text{H}_5)_2 \\ (\text{C}_4\text{H}_5)\text{H} \end{array} \right.$, HJ. Das Erhitzen mit Jodäthyl

wird mehrere Tage fortgesetzt, der Inhalt der Röhre auf ein Filter gebracht und der Rückstand aus wenig heißem Wasser umkrystallisirt; die beim Erkalten oder Verdunsten über Schwefelsäure anschießenden Krystalle sind rothe rhombische Prismen mit Rhombenoctaëderflächen, die kein Krystallwasser enthalten :

B. 0,621 Grm. lieferten 0,369 AgJ = 32,1 pC. J.				
E.	0,2298	"	"	0,1380 " = 32,4 " "
	0,2988	"	"	0,461 CO ₂ und 0,1712 HO
	0,2273	"	"	0,356 " " 0,1320 "
Berechnet nach der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4\text{HJ}$		Gefunden		
		E.	E.	B.
C	168 42,76	42,11	42,73	—
H	24 6,11	6,36	6,46	—
N	42 10,69	—	—	—
O	32 8,14	—	—	—
J	127 32,29	32,4	—	32,3
	393 100,00.			

Das freie *Triäthylnitropetroldiamin*, $\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{16}\text{H}_7(\text{NO}_4) \\ (\text{C}_4\text{H}_5)_2 \\ (\text{C}_4\text{H}_5)\text{H} \end{array} \right.$,

wurde mit Ammoniak aus der salzsauren Lösung der Jodwasserstoffverbindung in kleinen flimmernden Schuppen gefällt; es besitzt eine citronengelbe Farbe, ist löslich in Weingeist und Aether und scheidet sich beim Verdampfen dieser Lösungen in Oeltröpfchen ab, die erst nach langer Zeit wieder krystallinisch erstarren. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure enthalten sie kein Krystallwasser mehr; beim Erhitzen auf 100° schmelzen sie ohne Gewichtsverlust zu erleiden.

E. $\left\{ \begin{array}{l} 0,2415 \text{ Grm. lieferten } 0,5535 \text{ CO}_2 \text{ und } 0,1945 \text{ HO,} \\ \text{entsprechend : } 62,5 \text{ pC. C und } 8,9 \text{ pC. H;} \end{array} \right.$

obige Formel verlangt 63,3 pC. C und 8,7 pC. H.

Beim Vermischen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid wurde ein aus büschelförmig gruppirten feinen Nadeln bestehendes Salz erhalten, das eine schwachröthliche goldgelbe Farbe besaß; einzelne Krystalle ließen unter dem Mikroskop sich als sechsseitige Prismen mit zweifacher Zuschärfung, zum klinorhombischen Systeme gehörig, bestimmen.

E. 0,229 Grm. lieferten 0,0480 Platin, entsprechend 20,96 pC.

die Formel $N_2 \left\{ \begin{array}{l} C_{16}H_7(NO_4) \\ (C_4H_5)_2 \\ (C_4H_5)H \end{array} \right.$, HCl, PtCl₂ verlangt 20,99 pC. Platin.

Zuletzt untersuchten wir noch die Zersetzung des Nitropetroldiamins mit salpetriger Säure, erhielten aber nur braune harzige Producte, die weder zum Krystallisiren zu bringen, noch mit anderen Körpern zu verbinden waren, weshalb wir die Untersuchung in dieser Richtung nicht weiter fortsetzten.

Es wurde oben angegeben, daß bei der Behandlung des Trinitropetrols mit Schwefelammonium außer dem in verdünnter Salzsäure löslichen Nitropetroldiamin eine in dieser Säure unlösliche gelbe krystallinische Substanz sich bildete. Ihre Zusammensetzung konnten wir nicht mit Sicherheit feststellen und wir wollen sie daher vorläufig hier *gelbe Base* nennen, obgleich die basischen Eigenschaften auch nur wenig hervortreten.

Der nach Ausziehung des Nitropetroldiamins mit Salzsäure bleibende Rückstand ist orangegegelb, unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in heißen concentrirten Säuren, wird aber durch Wasser aus diesen Lösungen wieder pulverförmig abgeschieden; mit Kalihydrat auf dem Platinblech erhitzt zeigt sich Verpuffung. Die gelbe Base löst sich in geringer Menge in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und wird bei sehr langsamem Er-

kalten der alkoholischen Lösung in ziemlich deutlichen nadel-
förmigen Krystallen gewonnen; sie schmilzt bei 191 bis 192°,
erstarrt wieder bei 188° und sublimirt nur in geringer Menge.
In der gelben Base war noch Schwefel, der sich nur schwierig
durch häufiges Umkrystallisiren aus Weingeist entfernen liefs.
Nach der zweiten Krystallisation wurden noch 2,8 pC. S,
nach der sechsten Krystallisation nur noch 0,29 pC. S gefunden.

E.	0,322	Grm. lieferten	0,5499	CO ₂ und	0,1300	HO
	0,2947	" "	0,3986	" "	0,1244	"
	0,2495	" "	0,4255	" "	0,1122	"
	0,318	" "	nach der Dumas'schen Methode			0,0623 N
	0,3512	" "	" "	" "	"	0,0689 "

Die dieser Zusammensetzung am nächsten kommende
Formel ist $C_{18}H_{10}N_3O_9$:

	Berechnet		Gefunden		
C	108	46,5	46,5	46,2	46,5
H	10	4,3	4,5	4,7	4,9
N	42	18,1	19,6	19,6	—
O	72	31,0	—	—	—
	232	100,0.			

Annähernd stimmt mit derselben auch die einzige Ver-
bindung, welche dargestellt werden konnte, nämlich die mit
trockner Salzsäure : 0,5885 Grm. nahmen in trockenem Salz-
säuregas 0,088 Grm. an Gewicht zu, entsprechend 13,0 pC.
HCl; die Verbindung $C_{18}H_{10}N_3O_9, HCl$ verlangt 13,6 pC. HCl.

Diese Verbindung ist rein weiss, verliert beim Pulvern
an der Luft die Salzsäure und nimmt ihre ursprüngliche gelbe
Farbe wieder an; an Wasser tritt sie nur ihre Säure ab,
ohne sich zu lösen, ebenso verhält sie sich gegen verdünnte
Salzsäure und aus ihrer Lösung in Aether, Alkohol und
Chloroform krystallisirt nur die salzsäurefreie gelbe Base
wieder heraus; nur in concentrirter Salzsäure scheint sie sich
unverändert zu lösen.

Die gelbe Base wurde bei wiederholter Behandlung mit
Schwefelammonium nicht verändert. Mit Jodäthyl mehrere

Tage im Chilisalpeterbade erhitzt trat gleichfalls keine Aenderung ein.

Die empirische Formel $C_{18}H_{10}N_3O_9$ ließe sich als rationelle Formel $2 \left[N \begin{matrix} C_{18}H_7(NO_4)_2 \\ H \\ H \end{matrix} \right] + 2HO$ schreiben; gegen die Annahme des Krystallwassers spricht jedoch der Umstand, daß beim Erhitzen auf 190° kein Wasser fortgeht. Diese Formel aber als richtig angenommen könnte die gelbe Base aus einer Nitroverbindung $C_{18}H_7(NO_4)_3$ sich bilden, die als Verunreinigung im Trinitropetrol vorkäme; möglicherweise ist auch die Verunreinigung im Trinitropetrol nicht die früher angenommene Formel $C_{18}H_9(NO_4)_3$, sondern ist $C_{18}H_7(NO_4)_3$ zusammengesetzt, die dann freilich von einem mit dem Petrol nicht homologen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{10}$ abstammte.

Daß außer dem Petrol $C_{16}H_{10}$ im Steinöl noch andere sehr ähnliche oder homologe Kohlenwasserstoffe enthalten sind, erhellt auch aus den folgenden Beobachtungen.

Das Steinöl liefert bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure das Trinitropetrol, dessen Krystalle zuerst zur Reinigung mit etwas warmem Weingeist gewaschen werden; bei der Destillation dieses Weingeistes bleibt ein dickes gelbes Oel zurück, aus dem sich nach längerem Stehen perlmutterglänzende Blättchen abscheiden. — Wird das mit Schwefelsäure und Salpetersäure behandelte Steinöl nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium rectificirt, so bleibt ein dickes gelbes Oel von denselben Eigenschaften in der Retorte, aus dem sich auch mit der Zeit perlmutterglänzende Krystalle absetzen.

Die bei einer Bereitung gewonnenen perlmutterglänzenden Blättchen schmolzen schon unter 100° , besaßen aber die Zusammensetzung des Trinitropetrols.

E. $\left\{ \begin{array}{l} 0,148 \text{ Grm. lieferten } 0,2125 \text{ CO}_2 \text{ und } 0,044 \text{ HO} \\ 0,221 \text{ " " nach der Dumas'schen Methode } 0,0386 \text{ N.} \end{array} \right.$

Berechnet nach der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_7(\text{NO}_4)_3$			Gefunden
C	96	39,8	39,16
H	7	2,9	3,29
N	42	17,4	17,0
O	96	39,9	—
<hr/>			
	241	100,0.	

Von diesen Krystallen besaßen wir eine zu geringe Menge, um mehr Versuche damit anstellen zu können.

Die bei einer anderen Bereitung gewonnenen Krystalle besaßen dasselbe Aussehen, schmolzen aber erst bei 155 bis 156° und erstarrten wieder bei 151 bis 152°.

E. $\left\{ \begin{array}{l} 0,2159 \text{ Grm. lieferten } 0,3292 \text{ CO}_2 \text{ und } 0,0736 \text{ HO} \\ 0,2275 \text{ " " } 0,3492 \text{ " " } 0,0748 \text{ " } \end{array} \right.$

Die Zusammensetzung nähert sich sehr der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_9(\text{NO}_4)_3$, welche verlangt :

		Gefunden	
C	42,3	41,6	41,8
H	3,5	3,8	3,6

Wir halten diese Nitroverbindung für das nächst höhere homologe Glied des Trinitropetrols; dem noch eine Menge des letzteren beigemischt war. Gegen Schwefelammonium verhielt sie sich wie das Trinitropetrol; es entstand eine gelbe Base, die sich mit Säuren nicht verband und bei 155° schmolz, und eine rothe Base, dem Nitropetroldiamin homolog.

Sie krystallisirte in flimmernden orangeröthen Blättchen, nicht in Prismen, wie das Nitropetroldiamin, schmolz bei 208°, erstarrte wieder bei 200° und lieferte bei der Analyse :

E. 0,1903 Grm. lieferten 0,3784 CO_2 und 0,1134 HO.
 Die Formel $\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{18}\text{H}_9(\text{NO}_4) \text{ entsprechend } 54,2 \text{ pC. C und } 6,6 \text{ pC. H.} \\ \text{H}_2 \text{ verlangt } 55,3 \text{ " " " } 6,6 \text{ " " } \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$

Das gelbe Oel endlich, aus welchem sich die zuletzt beschriebenen Nitroverbindungen absetzten, schien selbst eine

Nitroverbindung zu sein, denn es verpuffte beim Erhitzen für sich und mit Kalihydrat vermischt. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkalien besitzt es noch immer eine gelblich-braune Farbe und einen penetranten moschusartigen Geruch; es löst sich nicht in Wasser, theilt demselben aber seinen Geruch mit, es löst sich in Weingeist mit brauner Farbe und wird beim Verdunsten der Lösung unverändert wieder gewonnen. Mit weingeistigem Schwefelammonium vermischt erhitzt es sich bis zum Sieden der Flüssigkeit unter Abscheidung von Schwefel; wird der größte Theil des Weingeistes durch Destillation entfernt und das Filtrat mit Salzsäure vermischt, so entsteht ein dicker schwarzer Syrup und die salzsaure Lösung setzt auf Zusatz von Kali gelbbraune harzige Producte ab, die sich aus weingeistiger Lösung wieder braun und harzig abscheiden. Diese Versuche waren hinreichend, uns von der weiteren Untersuchung der gelben öligen Nitroverbindung abzuhalten.

40. Ueber die Kohlenwasserstoffe, welche den Hauptbestandtheil des Steinöls ausmachen;

von Dr. *Eisenstuck*.

Zu dieser Untersuchung diente das in Sehnde bei Hannover vorkommende Steinöl, über dessen fabrikmäßige Reinigung das Nöthige schon in voriger Abhandlung angegeben ist. — Von dem rohen Steinöl wurde nur der unter 180° siedende Theil in Arbeit genommen. Derselbe wurde mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt, um das Trinitropetrol zu entfernen, das von der Säure