

441. C. Engler: Ueber den Gehalt der verschiedenen Erdölarten an Pseudocumol und Mesitylen.

(Eingegangen am 13. August.)

Eine kurze Notiz dieser Berichte¹⁾ enthält eine Mittheilung von mir über das Vorkommen von Cumol im pennsylvanischen Petroleum. Die damals eingeleiteten Versuche habe ich in Gemeinschaft mit zweien meiner Schüler, den HHrn. Dr. J. Bock und J. Levin in meinem Laboratorium gelegentlich auch noch mit anderen Erdölen fortgesetzt und bringe jetzt die Ergebnisse derselben zur Mittheilung. Es kamen dabei Erdölarten der verschiedensten Abstammung (amerikanisches, russisches, deutsches, galizisches, italienisches) zur Untersuchung und in sämmtlichen gelang es, Cumole in Form von Pseudocumol und Mesitylen nachzuweisen. Wo Rohöle zu erlangen waren, bedienten wir uns dieser, im anderen Fall wurden Brennöle, deren Herkommen jedoch immer genau controlirt wurde, zur Untersuchung genommen.

Das pennsylvanische Erdöl wurde eingehend in Gemeinschaft mit Dr. Bock untersucht. Destillirt man aus gewöhnlichem, käuflichem pennsylvanischem Brennöl den zwischen 170 und 190° siedenden Theil mit Zuhülfenahme einer Siederöhre heraus und schichtet das erhaltene dünne Oel unter wiederholtem Durchschütteln über ein Gemisch von 2 Theilen englischer Schwefelsäure und 1 Theil Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4—1.5), so tritt ziemlich starke Erwärmung ein, unter Umständen sogar Gasentwicklung, welche beide, falls sie zu stark werden, durch Abkühlung gemäfsigt werden müssen. Eine zu heftige Oxydationswirkung kann man durch vorheriges Beseitigen der nitrosen Gase aus der Salpetersäure durch Hindurchleiten von Luft verhindern. — Lässt man das mehrmals durchgeschüttelte Gemisch schliesslich ruhig stehen, so tritt Scheidung in zwei Schichten ein und man kann oft schon nach 1—2 Stunden an der Grenze beider Flüssigkeiten die Ausscheidung einer gelblich-weissen, krystallinischen Masse bemerken, die sich durch wiederholtes Schütteln in ihrer Menge noch etwas vermehren lässt. Dieselbe wurde auf Glaswolle abfiltrirt, zur Entfernung der Säuren mit Wasser und verdünnter Sodalösung, zur Beseitigung anhaftender Oele mit kaltem Alkohol gewaschen. Es hinterbleiben gelblich-weiße Kryställchen, welche schwer löslich in siedendem Alkohol, Aether und Chloroform, relativ leicht löslich dagegen in Benzol sind. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde ein in wohlausgebildeten Nadeln krystallisirendes Product erhalten, welches auch bei wiederholtem Umkrystallisiren immer wieder

¹⁾ Diese Berichte XII, 2187.

den Schmelzpunkt 167° zeigte und dessen wiederholt vorgenommene Analyse ergab:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet nach $C_9H_9(NO_2)_3$
C	42.51	42.63	42.27	—	—	42.35 pCt.
H	3.56	3.48	3.39	—	—	3.52 »
N	—	—	—	16.73	16.65	16.47 »

Hiernach liegt in dem Product ein trinitrirtes Cumol vor. Da jedoch dessen Schmelzpunkt mit keinem der bisher bekannten Trinitrocumole übereinstimmte, glaubten wir trotz constanten Schmelzpunktes dennoch eine Mischung zweier Nitrocumole voraussetzen zu sollen und es gelang uns auch in der That durch Umkrystallisiren aus Benzol wenigstens als einen Componenten das bei 232° schmelzende Trinitromesitylen zu isoliren.

Der auffallend constante Schmelzpunkt von 167° veranlasste uns, zu versuchen, ob vielleicht ein Gemisch von Pseudocumol und Mesitylen, sowie es aus dem Steinkohlentheer erhalten werden kann, ein analoges Verhalten zeigt. In der That erhält man auch hieraus, wenn man in gleicher Weise arbeitet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, das bei 167° schmelzende Gemisch. Auch die Wiederholung dieses Versuches in der Weise, dass Pseudocumol und Mesitylen mit einem Ueberschuss von Petroleumölen, die vorher von aromatischen Kohlenwasserstoffen sorgfältig befreit waren, gemischt wurden, ergab dieselbe, bei 167° schmelzende Mischung.

Eine Trennung der beiden zusammen krystallisirenden Trinitrocumole lässt sich übrigens auch dadurch erreichen, dass man dieselben mit einer unzureichenden Menge Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, wobei das Trinitropseudocumol in Lösung geht, das Trinitromesitylen aber zurückbleibt. Nach dieser Methode liess sich aus dem aus Erdöl erhaltenen Nitrogemisch sowohl das bei 232° schmelzende Trinitromesitylen als auch das bei 185° schmelzende Trinitropseudocumol isoliren.

Die Menge der in dem käuflichen amerikanischen Brennöl enthaltenen Cumole ist nicht unbedeutend. Ein von uns untersuchtes Petroleum ergab z. B. aus 40 Liter ca. 1 Liter des bei $170-190^{\circ}$ siedenden Kohlenwasserstoffgemisches und aus 100 g des letzteren wurden 17.5 g des ungereinigten Trinitrocumolgemisches, entsprechend $8\frac{1}{4}$ pCt. Cumol, erhalten. Auf das Brennöl umgerechnet beträgt dies etwas über 0.2 pCt. Pseudocumol und Mesitylen. Bei einer jährlichen Gesamtausfuhr an Brennpetroleum aus den Vereinigten Staaten Nordamerikas von 20 Millionen Centner (≈ 50 kg), beträgt hiernach die darin enthaltene Menge jenes Cumolgemisches über 2 Millionen Kilogramm.

Durch wiederholte Versuche konnte constatirt werden, dass auch in den zwischen 150—170° und 190—210° siedenden Fractionen, desgleichen auch in den schwersiedenden Theilen des käuflichen Petroleumäthers dieselben aromatischen Kohlenwasserstoffe enthalten sind.

Aus derselben, bei 170—190° siedenden Fraction des pennsylvanischen Erdöles, aus welcher die Cumole so leicht als Trinitroverbindungen zu erhalten sind, lässt sich auch, und fast ebenso leicht, Tribromcumol auf folgende Weise darstellen. Man versetzt ein Gemisch von 50 g jener Fraction und dem gleichen Volumen Alkohol unter Umschütteln tropfenweise mit 50 g Brom. Es tritt Rothfärbung und so starke Erwärmung ein, dass man kühlen muss. Nach 12 stündigem Stehen ist die Flüssigkeit in zwei Schichten getrennt, von welchen die unterste, dunkler gefärbte, im Wesentlichen nur Alkohol, Wasser, Bromwasserstoff und ganz geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen und einer nicht fassbaren festen Bromverbindung enthält, während die obere, heller gefärbte, aus den nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffen und verschiedenen Bromverbindungen besteht. Da es sich zeigte, dass Brom weiter energisch auf die letztere Flüssigkeit einwirkte, wurde sie nochmals mit demselben Gewicht Brom versetzt, so dass nun ein Ueberschuss von Brom vorhanden war. Das Product wurde in Aether gelöst, mit Wasser gut ausgeschüttelt, worauf nach Abdestilliren eines Theils des Aethers schon während des Kochens sich weisse Krystallnadelchen ausschieden, die durch sofortiges Erkaltenlassen sich noch vermehrten. Dieselben werden abfiltrirt, am Rückflusskühler in kochendem Aether wieder gelöst und zur Krystallisation hingestellt. Sie schiessen in über zolllangen, spiessigen, farblosen Krystallen an, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 226° schmelzen. Ihre Analyse ergab:

	Gefunden				Berechnet für $C_9H_9Br_3$
	I.	II.	III.	IV.	
C	30.16	30.09	30.67	—	30.25 pCt.
H	2.72	2.82	2.78	—	2.52 »
Br	—	—	—	67.51	67.23 »

Es liegt sonach ein Tribromcumol und zwar wahrscheinlich das von Fittig¹⁾ zuerst dargestellte Tribrompseudocumol vor. Ob demselben nicht auch Tribrommesitylen beigemischt ist, lässt sich bei den naheliegenden Schmelzpunkten (225—226° und 224°) nicht mit Sicherheit entscheiden. Alle Versuche, dasselbe weiter zu studiren, scheiterten an seiner ungewöhnlichen Beständigkeit.

Russisch-kaukasisches Erdöl. Die Untersuchung desselben wurde in Gemeinschaft mit Hrn. J. Levin durchgeführt. Das zu den Versuchen verwendete Brennpetroleum entstammte dem der Firma

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 151, 267.

Gebrüder Nobel gehörenden grossen Reservoir zu Illowo (Russland), von welchem aus schon jetzt ein nicht unerheblicher Theil des östlichen Deutschland mit Bakubrennöl versehen wird. Auch hier ergaben hauptsächlich [Fraction 170—190°, aber auch die darunter liegenden Theile, erhebliche Mengen der beiden Trinitrocumole. Zur Controlle wurde das bei 232° schmelzende Nitroproduct analysirt und ergab:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_9H_9(NO_2)_3$
C	42.44	42.29	—	42.35 pCt.
H	3.60	3.68	—	3.53 »
N	—	—	16.62	16.47 »

Auch als Tribromcumol lässt sich das Pseudocumol in dem kaukasischen Erdöl nachweisen. Der Nachweis gelingt in gleicher Weise wie beim pennsylvanischen Oel. Nach zweimaliger Behandlung mit dem gleichen Gewicht Brom scheiden sich schon direct nicht unbedeutende Mengen der langen, spiessigen Krystallnadeln, die man hier direct abfiltriren und durch Umkrystallisiren reinigen kann, aus.

Die Menge der in dem Bakubrennöl enthaltenen Cumole scheint etwas geringer als in dem pennsylvanischen zu sein, indem ein Versuch mit Fraction 170—190° nur 0.53 pCt. Trinitropseudocumol und 0.63 g Trinitromesitylen ergab, oder ca. 0.6 pCt. der beiden Cumole. Da bei vorliegendem Versuch aus 7 Theilen Brennöl 1 Theil jener Fraction erhalten wurde, so beträgt der Gehalt desselben an Cumolen nur gegen 0.1 pCt.

In ähnlicher Weise wurde auch noch in anderen Erdölsorten von sicher constatirter Abstammung Pseudocumol und Mesitylen nachgewiesen. Nicht immer jedoch wurde die Trennung des bei 167° schmelzenden Gemisches der beiden Trinitroverbindungen durchgeführt, vielmehr begnügten wir uns meist damit, dieses eigenthümliche Mischproduct aus der zwischen 170—190° siedenden Fraction darzustellen. So zeigten noch deutlichen Gehalt an genannten Cumolen:

Das elsässische Erdöl (Rohöl), bezogen aus den Werken zu Pechelbronn und zu Schwabweiler im Unterelsass,

das galizische Erdöl (Rohöl), aus den Petroleumwerken Lucasiewicz in Tarnow,

das italienische Erdöl (Rohöl), aus den Minen der italienischen Petroleumgesellschaft zu Terro di Lavoro.

Nach diesen Resultaten darf es als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, dass die Cumole und mit diesen selbstverständlich auch noch andere Homologe des Benzols in allen Erdölen vorkommen. Die Menge derselben in den Rohölen dürfte in Berücksichtigung des Umstandes, dass bei der Raffination durch die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure ein Theil der aromatischen Kohlenwasserstoffe

in die Sulfosäuren übergeht und so besenzt wird, eher grösser denn kleiner sein, als in den untersuchten Brennölen.

Ueber andere Bestandtheile des Erdöls, von denen wir beispielsweise das Nonan im russisch-kaukasischen und im elsässischen Oel mit Sicherheit nachweisen konnten, soll in einer weiteren Mittheilung berichtet werden.

Chem.-techn. Laborator. d. techn. Hochschule Karlsruhe.

442. C. Engler: Ueber die directe Bildung des Ortho-nitroacetophenons bei Nitriren des Acetophenons.

(Eingegangen am 13. August)

Durch die ergebnissreichen Untersuchungen Baeyer's über die Verbindungen der Indigogruppe sind u. A. auch die nahen Beziehungen des Acetophenons zum Indigblau festgestellt worden und es ist ihm insbesondere gelungen, einen bequemen und sicheren Weg zur Ueberführung des Ortho-nitro-Acetophenons in Indigblau aufzufinden. In einer Mittheilung auf der Freiburger Naturforscher-Versammlung (1883) habe ich die Resultate meiner Versuche über die directe Bildung von *o*-Nitroacetophenon beim Nitriren des Acetophenons mitgetheilt, da jedoch die betreffende Mittheilung, ausser in kurzer Notiz der Chem. Zeitung, in den chemischen Fachzeitschriften keine Aufnahme gefunden hat, die directe Bildung des *o*-Nitroacetophenons aber im Hinblick auf seine immerhin schwierige und umständliche Bereitung mittelst Natriumacetessigesters einiges Interesse beanspruchen darf, theile ich die früher erhaltenen Resultate in Verbindung mit denjenigen, welche bei Wiederaufnahme des Studiums der Acetophenonderivate in meinem Laboratorium bis jetzt erhalten worden sind, mit.

Nitriert man Acetophenon in kleinen Portionen von 5—10 Gramm unter schwacher Erwärmung auf 30—40° nach der von mir in Gemeinschaft mit Emmerling¹⁾ beschriebenen Methode, so resultirt ein syrupöses Product, welches nach dem Waschen mit Wasser und Sodalösung (letztere nimmt, wie ich mich überzeugte, erhebliche Mengen von Meta- und Ortho-nitrobenzoesäure auf), selbst beim Stehen in der Kälte erst nach längerer Zeit (8—14 Tage) krystallinisches *m*-Nitroacetophenon ausscheidet. Lässt man das von den Krystallen mittelst

¹⁾ Diese Berichte III, 886.