

4. In 0.1472 g Substanz wurde die Oxalsäure mit Permanganatlösung titirt

(1 ccm $\text{KMnO}_4 = 0.002257 \text{ g C}_2\text{H}_2\text{O}_4$).

Verbraucht wurden 28.2 ccm KMnO_4 -Lösung = 0.0636 g $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

Ber. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 42.86. Gef. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 43.23.

Die Analyse des Oxalates lässt wohl keinen Zweifel an der Identität der erhaltenen Verbindung mit dem oxalsauren Harnstoff zu.

460. G. W. Chlopin: Die organischen Basen des russischen Erdöles.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Thierfelder.)

Die Anwesenheit organischer, stickstoffhaltiger Basen im Rohpetroleum und seinen Destillationsproducten wurde erst vor Kurzem bewiesen.

W. E. Tischtenko¹⁾ hat 1893 aus den Producten der Destillation des russischen Naphtagudron eine Substanz gewonnen, die zwischen 190° und 265° überging und einen specifischen Geruch hatte. W. E. Tischtenko hat nur 2—3 g dieser Substanz aus 11 kg Naphtagudron ausgeschieden und konnte sie deshalb nicht näher untersuchen.

Ende 1898 haben Nikitin und ich²⁾ aus dem Rohpetroleum und Masut eine organische Base isolirt, welche den specifischen Geruch der Pyridinbasen hatte. Weil zu wenig der Substanz gewonnen wurde, konnten auch wir sie nicht analysiren. Wir haben nur festgestellt, dass diese Substanz nicht so giftig für die Fische ist, wie das einige Forscher theoretisch behaupten. Etwas später (1899) konnte ich allein über die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser öligen Substanz der Russischen Physikalisch-Chemischen Gesellschaft berichten, weil zu jener Zeit ungefähr 15 g dieser Substanz erhalten waren³⁾.

Auch Ende des Jahres 1898, fast gleichzeitig mit unserer ersten Arbeit hat P. J. Schestakoff⁴⁾ der Russischen Physikalisch-Chemi-

¹⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1893, Nr. 51.

²⁾ Wratsch, 1898, Nr. 51. Revue International de Pêche et de Pisciculture, 1899, Nr. 2 und 3: Eine Untersuchung über die Verunreinigung der Flüsse durch Naphtaproducte und deren Einfluss auf die Fische und die Beschaffenheit des Wassers.

³⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1899, Nr. 1, S. 8.

⁴⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1898, Lief. 8, S. 874.

schen Gesellschaft über die Stickstoffverbindungen der kaukasischen Naphta berichtet, die aus dem romanischen Bezirk in Baku erhalten wurde. Er hat diese Verbindungen aus dem Petroleum-Destillat des Rohpetroleums ausgeschieden. Dieses Destillat wurde von ihm mit verdünnter Schwefelsäure bearbeitet, der erhaltene Auszug wurde mit freier Lauge neutralisirt und mit Aether extrahirt oder mit den Wasserdämpfen abdestillirt. Die gewonnene Substanz stellte eine braune, alkalische Flüssigkeit mit dem charakteristischen Geruch der Pyridinderivate dar; sie war in Wasser fast unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und einigen anderen Lösungsmitteln. Sie destillirte zwischen 260—370° über und gab Niederschläge mit Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Oxalsäure u. s. w. Sie hat folgende procentische Zusammensetzung: N 6.60, C 85.72, H 8.09 pCt. und ein Molekulargewicht von ungefähr 225. Es wurde erhalten und untersucht das Salz $C_nH_{2n-x}N(HCN)_4Fe(CN)_2$.

Um die Naphtabasen eingehender untersuchen zu können, habe ich sie im Frühling 1899 in grösseren Mengen im Ural (Simsky Bergwerk, Gouvernement Ufa) mit Hülfe der mechanischen Vorrichtungen dargestellt, welche mir die HHrn. Bergingenieure A. J. Umoff und G. J. Bostrem freundlichst zur Verfügung stellten.

Um die Naphtabasen zu gewinnen, habe ich 291.2 kg des Masuts vom Kaukasus in zwei Portionen getheilt, und wie folgt bearbeitet: Eine Portion wurde im Verlauf von 12 Tagen, die andere während 22 Tagen mit denselben 20 L einer 15-procentigen Schwefelsäure fortwährend durchgeschüttelt. Der Säureauszug wurde nach der Filtration mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Hierdurch wurde eine ölige Substanz ausgeschieden, welche theils auf der Oberfläche des Auszugs schwamm, theils am Glase der Flasche klebte. Diese Substanz wurde von Aether gelöst und Letzterer dann verdampft. Der Rückstand wurde 8 Stunden bei 100° getrocknet und dann gewogen. Das Gewicht desselben war 14.5894 g, was 0.005 pCt. des Ausgangsmaterials entspricht.

Die gewonnene Substanz hat folgende Eigenschaften: Sie ist eine dicke, ölige, dunkelbraune, alkalische Flüssigkeit mit grünlicher Nüancirung und besitzt den scharfen Geruch der Pyridinsubstanzen. In Wasser ist sie schwer und wenig löslich, ganz leicht dagegen in Aether, Alkohol und Benzol. Sie löst sich gut in kalter und noch leichter in heisser Schwefelsäure und Salzsäure. In starker Salpetersäure löst sie sich schwer und wird dabei gelb gefärbt (verändert sich); mit Platin-, Palladium-, Cadmium-, Eisen- und Quecksilberchlorid, gelbem und rothem Blutlaugensalz, sowie mit Kaliumbichromat bildet sie gelbe, nicht krystallinische Niederschläge.

Die Elementaranalyse gab die folgenden Resultate (in Procenten):

| | C | H | N | Molekulargewicht |
|--|-------|------|------|------------------|
| 1. Die von mir aus dem Masut gewonnene Substanz von 1898 | 83.59 | 9.87 | 6.54 | 215 |
| 2. Dieselbe von 1899 | 85.12 | 9.32 | 5.56 | 249 |
| 3. Die Substanz von H. Schestakoff 1898 | 85.72 | 8.09 | 6.60 | 225 |

Aus den oben mitgetheilten Resultaten kann man ersehen, dass wir es mit Substanzen zu thun haben, welche in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ähnlich sind und zu sehr complicirten Derivaten des Pyridins und Chinolins (mit 15—18 Atomen Kohlenstoff im Molekül) gehören.

Um zu untersuchen, ob die gewonnene Substanz aus einem oder mehreren Individuen besteht, habe ich die Platindoppelsalze dargestellt, welche durch fractionirte Präcipitation mittelst Platinchlorid erhalten wurden.

Zu diesem Zweck wurden ungefähr 2 g Substanz abgewogen, in Salzsäure gelöst und drei Mal nach einander mit Platinchlorid präcipitirt.

Hierbei wurden folgende Resultate gewonnen:

| Versuch I. Gewicht der Substanz: 2.3440 g. Bei 100° getrocknete Substanz: | | | |
|--|----------------|----------------|------------------|
| Niederschläge | Wasser pCt. | Platin pCt. | Molekulargewicht |
| A | 2.47 | 19.63 | 288 |
| B | — | 21.63 | 247 |
| C | 2.95 | 22.61 | 227 |
| D | 4.41 | 23.21 | 218 |

Das Filtrat vom Niederschlag D wurde nicht untersucht.

| Versuch II. Gewicht der Substanz: 2.1025 g. (HCl = 1:1). Bei 100° getrocknete Substanz: | | | | |
|--|----------------|----------------|------------------|------------------------|
| Nieder- schläge | Wasser pCt. | Platin pCt. | Molekulargewicht | Schmelz- temperatur |
| A' | 3.25 | 19.02 | 308 | 125—127° |
| B' | 5.28 | 21.88 | 242 | 118—122° |
| C' | — | 31.69 | 104 | 112—115° |

Der Niederschlag C' wurde aus dem bei gewöhnlicher Temperatur (21°) abgedampften Filtrat ausgeschieden; der Abdampfrückstand wurde in Wasser gelöst (um das überschüssige Platinchlorid zu entfernen) und mit Aether ausgewaschen (zur Entfernung von Pyridin-substanzen, welche an der Reaction nicht Theil genommen hatten).

Die angeführten analytischen Resultate erlauben mir, mit Bestimmtheit zu behaupten, dass die sogenannte »stickstoffhaltige Naphtabase« der früheren Autoren aus einer ganzen Reihe

von Substanzen besteht, welche so ähnliche Eigenschaften haben, wie homologe Glieder einer chemischen Gruppe.

Es ist mir gelungen, 6 verschiedene Basen in Form der Platindoppelsalze (A, A' (B + B'), C, C' und D) auszuscheiden mit den Molekulargewichten von 104—309, wenn man voraussetzt, dass diese Platindoppelsalze die gewöhnliche Zusammensetzung $(XCl)_2 PtCl_4$ hatten.

Zwei Niederschläge — B und B' — haben so wenig abweichende Zusammensetzung (21.63—21.88 pCt. Pt), dass man sie für ein und dieselbe Substanz ansehen könnte.

Ich muss hinzufügen, dass diese Platindoppelsalze B und B' denselben Procentgehalt an Platin haben, wie eines der beiden Platindoppelsalze, welche R. Zaloziecky aus dem Säuretheer der galizischen Naphta gewonnen hat (21.84 pCt. Pt)¹⁾.

Das zweite krystallinische Platindoppelsalz von Zaloziecky enthielt 30.12—30.23 pCt. Pt und näherte sich folglich meinem Niederschlag mit 31.69 pCt. Pt (C). Die Elementaranalyse des Platindoppelsalzes A' mit dem Platinegehalt 19.02 pCt gab folgende Resultate: C = 50.09 pCt., H = 5.80 pCt., N = 3.27 pCt., Cl = 21.83 pCt., Pt = 19.02 pCt.

Diese Analysenresultate stimmen gut für die Formel des Doppelsalzes $(C_{22}H_{19}N.HCl)_2 PtCl_4$, welches eine der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-15}N$ entsprechende Pyridinbase enthält.

Es ist möglich, dass einige von meinen Niederschlägen auch aus den Platindoppelsalzen mehrerer Naphtabasen bestehen.

Die gewonnenen Naphta-Pyridinbasen habe ich auch vom biologischen Standpunkte untersucht.

Dazu habe ich die Versuche mit erwachsenen und neugeborenen Fischen, warmblütigen Thieren und Bacterien gemacht, welche ich hier nur im Auszuge anführen möchte.

Die Fisch-Versuche haben bewiesen, dass die Naphtabasen bei dem Gehalt von 0.721 g auf 5 L Leitungswasser, was 14.42 kg des Rohpetroleums entspricht, Plötze von 20 g Gewicht in weniger als 24 Stdn. tödten. Die neugeborenen Schnäpel und Forellen sterben schon bei einem Gehalt von 17—120 mg der Pyridinbasen in 1 L Wasser.

Diese Fischversuche bestätigen die früher von mir²⁾ publicirten Versuche.

Kaninchen und weisse Ratten haben 10—55.4 mg Naphtabasen ohne Schaden vertragen, wenn man sie ihnen unter die Haut gespritzt hatte.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 13 (1892), 498.

²⁾ loc. cit.

Eine Katze von 2.5 kg Gewicht nahm 0.2315 g Naphtabasen per os ein und blieb ganz gesund.

Die Naphtabasen sind augenscheinlich für warmblütige Thiere garnicht giftig, wenigstens in den angeführten Dosen nicht, und deswegen ist es unmöglich, auf eine Analogie zwischen Naphtabasen und stark giftigen vegetabilischen Alkaloiden nach ihren toxicologischen Eigenschaften zu schliessen.

Was die bactericide Wirkung betrifft, so ist eine 1-proc. Emulsion der Naphtabasen ganz unschädlich, nicht nur für die pathogenen Mikroorganismen (Bac. Anthracis, diphtherii, coli communis, typhi abdominalis), sondern auch für Wasserbakterien.

Schlussfolgerungen:

1. Das kaukasische Rohpetroleum und das Masut enthalten 0.005—0.006 pCt. Pyridinbasen.

2. Die 6 verschiedenen Naphtapyridinbasen, welche von mir als Platindoppelsalze ausgeschieden wurden, hatten Molekulargewichte von 104—308.

3. Die Naphtabasen haben die allgemeine Zusammensetzung $C_nH_{2n-15}N$, wobei die complicirteste Naphtabase mit der Formel $C_{22}H_{29}N$ übereinstimmte und ein Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{29}NHCl)_2, PtCl_4$ bildete.

4. Die Naphtabasen sind giftig für Fische, aber man kann dadurch, in Folge ihres geringen Procentgehaltes in der Naphta, nicht die giftige Wirkung erklären, welche Rohpetroleum und seine Producte auf die Fische ausüben.

5. Für Meerschweinchen, weisse Ratten und Katzen sind sie unschädlich.

6. Die Naphtabasen haben keine desinficirenden Eigenschaften.

Die Untersuchungen über giftige Bestandtheile des Erdöles werden in meinem Institut fortgesetzt.

Hygienisches Institut der Universität Dorpat.