

Phenylhydrazin und Phenylisocyanat.

In Alkohol entsteht wie in Äther oder Benzol auch bei 0° ausschließlich β -Diphenyl-semicarbazid, anders bei Gegenwart von Säure.

3 g Phenylhydrazin wurden in einer Mischung aus ca. 25 ccm Alkohol und 20 ccm Eisessig gelöst, die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt und 3.3 g Phenylisocyanat (1 Mol.) in 3—4 Portionen eingegossen. Nach kurzer Zeit war der Geruch des Isocyanats verschwunden und das schwer lösliche β -Diphenylsemicarbazid fast vollkommen auskrystallisiert. Die Flüssigkeit wurde nun mit $\frac{1}{3}$ ihres Volumens an 10-prozentiger Salzsäure versetzt, die ungelöst bleibende β -Verbindung abgesaugt und dem Filtrat Wasser und soviel Sodalösung hinzugefügt, daß die Reaktion noch schwach sauer blieb. Dabei kommt dann das α -Diphenylsemicarbazid in Blättchen zur Abscheidung. Dem Produkt haften noch Spuren der β -Verbindung an, die beim nochmaligen Behandeln mit kaltem, salzsäurehaltigem Alkohol ungelöst zurückbleiben.

Ausbeute: 1.4 g α -Verbindung,

» : 4.0 » β - » .

669. M. Busch und Johannes Reinhardt: Über die Anlagerung von Senfölen an kernsubstituierte Arylhydrazine.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. November 1909.)

Aus den in der vorhergehenden Abhandlung dargelegten Gründen sind zunächst *meta*-substituierte Arylhydrazine (*m*-Tolyl-, *m*-Chlorphenyl-, *m*-Bromphenyl- sowie β -Naphthylhydrazin), dann einige *ortho*-Derivate (*o*-Tolyl-, *o*-Anisyl- und α -Naphthylhydrazin) auf ihr Verhalten gegen Senföle geprüft worden. Brachte man die Komponenten in Alkohol bei niedriger Temperatur oder namentlich bei Gegenwart von Essigsäure zusammen, so wurde das Senföl der Regel nach an α -Stickstoff aufgenommen, und es resultierten 2.4-Thiosemicarbazide, R.N(CS.NH.C₆H₅).NH₂ (α -Verbindungen); in einigen Fällen konnte auch die gleichzeitige Bildung der isomeren 1.4-Derivate, R.NH.NH.CS.NH.R (β -Verbindung), beobachtet werden.

Die meisten der neu gewonnenen α -Verbindungen unterscheiden sich vom α -Diphenylthiosemicarbazid durch eine größere Beständigkeit, indem die Umlagerung in die höher schmelzende β -Verbindung erheblich schwerer eintritt; man kann sie gewöhnlich ohne Gefahr

aus siedendem Alkohol umkristallisieren, und erst bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt wird die Wanderung des Senföls vom α - zum β -Stickstoff erzwungen.

Brachten wir Hydrazin und Senföl direkt, d. h. ohne Solvens. zusammen, so entstanden stets und ausschließlich β -Thiosemicarbazide.

Zur Unterscheidung der Isomeren wurde sowohl die Phosgen-Reaktion — Bildung der alkalilöslichen Oxytriazole (Urazole) aus den α -Verbindungen¹⁾ —, als auch das Verhalten gegen Benzaldehyde herangezogen, mit denen die α -Isomeren sich beim Erwärmen normalerweise unter Wasserabspaltung zu Thiosemicarbazonen vereinigen, während die β -Verbindungen unter dieser Bedingung²⁾ unverändert bleiben. Ferner besitzen die α -Verbindungen im Gegensatz zu den Isomeren — ganz ihrer Konstitution entsprechend — deutlich basische Eigenschaften.

Im Folgenden seien in Kürze die wichtigsten Daten über die neu gewonnenen Dialkylthiosemicarbazide niedergelegt. Mit (E.) sind diejenigen Versuche bezeichnet, bei denen die α -Verbindung unter Zuhilfenahme von Eisessig gewonnen wurde.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von J. Reinhardt.)

m-Tolyldiazin und Phenylsenföl.

a) 2-*m*-Tolyl-4-phenyl-thiosemicarbazid. Silbergänzende, flache Nadeln oder Blättchen. Schmp. 132—133°³⁾. Die Substanz ist leicht löslich in warmem Alkohol, weniger leicht in Benzol und Äther, schwer in Ligroin. Aus der ätherischen Lösung wird auf vorsichtigen Zusatz von alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat als weißer Niederschlag gefällt.

0.126 g Stbst.: 18.4 ccm N (22°, 743 mm).

$C_{14}H_{15}N_3S$. Ber. N 16.34. Gef. N 16.16.

Erwärmt man das vorliegende Semicarbazid mit Benzaldehyd im Wasserbad, so gibt sich der Beginn der Kondensation alsbald durch Abscheidung von Wasser zu erkennen, es zeigte sich jedoch, daß die Reaktion erst durch längeres Erhitzen (2 Stdn.) zu Ende geführt wird. Das resultierende

¹⁾ Vergl. diese Berichte **37**, 2333 [1904].

²⁾ Über die Einwirkung von Aldehyden auf β -Thiosemicarbazide bei höherer Temperatur vergl. Busch, Opfermann und Walter, diese Berichte **37**, 2332 [1904].

³⁾ Bei den Schmelzpunktsbestimmungen ergeben sich je nach der Art des Erhitzens kleine Differenzen, was natürlich mit der bei der Schmelztemperatur beginnenden Umlagerung zusammenhängt.

1-Benzyliden-2-*m*-tolyl-4-phenyl-thiosemicarbazid, $C_7H_7.N(CS.NH.C_6H_5).N:CH.C_6H_5$, wurde aus Benzol-Gasolin in gelblichen Krystallwurzchen vom Schmp. 104° erhalten.

0.1464 g Subst.: 15.6 ccm N (17° , 737 mm).

$C_{21}H_{19}N_3S$. Ber. N 12.17. Gef. N 11.98.

Im Gegensatz zum α -Diphenylthiosemicarbazid erfährt das vorliegende Derivat in siedendem Alkohol keine Umwandlung in die β -Verbindung, gleichgültig ob man dem Solvens etwas Salzsäure (nach dem Vorschlage Marckwalds¹⁾); ich habe übrigens gefunden, daß auch eine Spur von Salzsäure in den meisten Fällen die Umlagerung nicht einzuleiten vermag, wenn sie in siedendem Alkohol nicht ohnehin erfolgt) hinzugefügt hat oder nicht. Erbitzt man die Substanz dagegen kurze Zeit im Ölbad auf 135° , so wird sie in die β -Verbindung umgelagert; dieses

b) 1-*m*-Tolyl-4-phenyl-thiosemicarbazid bildet sich gleichzeitig mit der α -Verbindung und wurde, nachdem letztere auskrystallisiert war, aus der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit durch vorsichtigen Zusatz von Wasser krystallinisch abgeschieden; es entsteht ausschließlich, wenn man Hydrazin und Senföl direkt mit einander vereinigt. Das sich erwärmende Reaktionsgemisch erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, aus deren alkoholischer Lösung glänzende, weiße Blätter vom Schmp. 156 – 157° anfallen. Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Äther, kaum löslich in Gasolin. Basische Eigenschaften sind nicht zu erkennen.

0.1375 g Subst.: 19.9 ccm N (20° , 742 mm).

$C_{14}H_{15}N_3S$. Ber. N 16.34. Gef. N 16.15.

m-Tolylhydrazin und *o*-Tolylsenfol (E).

Aus der mit Eisessig versetzten und gekuhnten alkoholischen Lösung der Komponenten fielen zunächst Krystalle vom Schmp. 148° an, während das Filtrat auf Zusatz von Wasser Blättchen vom Schmp. 119 – 120° lieferte. In der hochschmelzenden Substanz liegt die β -Verbindung vor, wie schon daraus hervorgeht, daß dieselbe in erwärmter, alkoholischer Lösung ausschließlich entsteht; der niedriger schmelzende Körper ist

a) 2-*m*-Tolyl-4-*o*-tolyl-thiosemicarbazid, das aus Alkohol in unregelmäßigen, farblosen Blättchen krystallisiert, die sich leicht in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform und ziemlich schwer in Äther lösen. Beim Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol erhält man derbe, spieige Kryställchen vom

¹⁾ Diese Berichte **25** 3098 [1892].

Schmp. 120—121°, ein Zeichen, daß die Verbindung ziemlich beständig ist; eine Umlagerung erfolgt erst beim Erhitzen auf 140°, wobei allerdings schon eine geringe Zersetzung einsetzt, wie das schwache Blasenwerfen der Schmelze andeutet.

Das Chlorhydrat der α -Verbindung wird aus der ätherischen Lösung durch alkoholische Salzsäure in weißen Nadeln vom Schmp. 162° gefällt.

0.136 g Subst.: 0.063 g AgCl.

$C_{13}H_{17}N_3S, HCl$. Ber. C 11.54. Gef. C 11.46.

b) 1-*m*-Tolyl-4-*o*-tolyl-thiosemicarbazid setzte sich aus Alkohol in Krystallkörnern ab, die unter dem Mikroskop als zu Drusen vereinigte Blätter oder Täfelchen erscheinen. Leicht löslich in Chloroform, erheblich schwerer in siedendem Alkohol und Benzol, kaum löslich in Äther.

m-Tolylhydrazin und *p*-Tolylsenföhl.

Die Komponenten wirkten bei Gegenwart von Eisessig nur sehr träge auf einander ein, deshalb wurde in eisgekühltem Alkohol gearbeitet.

a) 2-*m*-Tolyl-4-*p*-tolyl-thiosemicarbazid. Glänzende Blättchen. Schmp. 130—131°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Benzol und ziemlich schwer in Äther. Der Körper gibt sich durch seine basische Natur bereits als α -Verbindung zu erkennen; beim Erhitzen auf 140° lagert er sich in die β -Verbindung um, und ferner tritt beim Erhitzen mit *m*-Nitrobenzaldehyd im Wasserbad Kondensation zum

1-*m*-Nitrobenzyliden-2-*m*-tolyl-4-*p*-tolyl-thiosemicarbazid, $C_7H_7.N(CS.NH.C_7H_7).N:CH.C_6H_4.NO_2$, ein, das aus Alkohol in hellgelben, flachen Nadeln oder Stäbchen vom Schmp. 198° krystallisiert. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther und sehr leicht in Benzol und Chloroform.

0.139 g Subst.: 17.2 ccm N (19°, 730 mm).

$C_{22}H_{20}O_2N_4S$. Ber. N 13.85. Gef. N 13.65.

b) 1-*m*-Tolyl-4-*p*-tolyl-thiosemicarbazid bildet sich, wenn Hydrazin und Senföhl direkt oder in warmem Alkohol auf einander einwirken; es krystallisiert aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln oder vierseitigen Säulen. Schmp. 145—146°. Löslich in siedendem Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Chloroform, kaum in Äther.

Methylsenföhl wirkt auf *m*-Tolylhydrazin bei Gegenwart von Eisessig nur sehr träge ein; ich erhielt eine minimale Menge eines gelblichen, krystallinischen Produkts, das aus glänzenden Stäbchen bestand und bei 119—120° schmolz. Aus einer auf 60° erwärmten,

alkoholischen Lösung der Komponenten krystallisierten nach längerer Zeit weiße Prismen vom Schmp. 163° aus; auch hier war die Ausbeute mangelhaft.

m-Chlorphenyl-hydrazin und Phenylsenföf (E).

a) α -Verbindung. Wasserhelle, derbe Kryställchen. Schmp. 117°. In Benzol, Methyl- wie Äthylalkohol in der Wärme leicht löslich, weniger in Äther, sehr leicht in Chloroform. Durch Erwärmen mit Benzaldehyd bei 100° resultiert

Benzyliden-chlordiphenyl-thiosemicarbazid, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{.N}(\text{CS.NH.C}_6\text{H}_5)\text{.N:CH.C}_6\text{H}_5$, das aus Alkohol in weißen, glänzenden Blättchen oder sechsseitigen Täfelchen vom Schmp. 146° krystallisiert.

0.1655 g Subst.: 17.3 ccm N (20°, 750 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{ClS}$. Ber. N 11.49. Gef. N 11.80.

In siedendem Alkohol lagert sich die α -Verbindung in das Isomere, die

b) β -Verbindung um. Man erhält glänzende, weiße Nadeln zurück, die auch entstehen, wenn man *m*-Chlorphenylhydrazin und Phenylsenföf in Alkohol bei 60—70° zusammenbringt. Dieses β -Derivat schmilzt bei 153° unter schwachem Blasenwerfen, während Marckwald¹⁾ 138—139° als Schmelzpunkt angibt.

m-Chlorphenyl-hydrazin und Methylsenföf (E).

Aus der Reaktionsflüssigkeit fiel zunächst eine Krystallmasse nieder, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 177° zeigte, während das Filtrat beim Verdünnen mit Wasser und Kühlen in Eis glänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 105° lieferte. Letztere erwiesen sich als α -Verbindung, denn das Produkt trat mit *m*-Nitrobenzaldehyd bei einstündigem Erwärmen im Wasserbad zum

1-*m*-Nitrobenzyliden-2-chlorphenyl-4-methyl-thiosemicarbazid zusammen. Hellgelbe Nadeln (aus Benzol) vom Schmp. 224°.

0.09 g Subst.: 12.9 ccm N (20°, 737 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_4\text{SCl}$. Ber. N 16.07. Gef. N 15.89.

m-Bromphenyl-hydrazin und Phenylsenföf (E).

1. α -Verbindung. Farblose Krystalle vom Schmp. 130°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Äther und Benzol. Liefert mit Benzaldehyd bei $\frac{3}{4}$ -stündigem Erhitzen im Wasserbad

¹⁾ Diese Berichte 32, 1085 [1899].

Benzyliden-bromdiphenyl-thiosemicarbazid, $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das aus Alkohol in glänzender, gelblichen Prismen vom Schmp. 164° krystallisiert.

0.172 g Sbst.: 16 ccm N (19° , 743 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SBr}$. Ber. N 10.24. Gef. N 10.45.

2. Die β -Verbindung entsteht sowohl beim Schmelzen des Isomeren wie auch durch direkte Vereinigung von Bromphenylhydrazin und Phenylsenfö. Ich erhielt aus Alkohol lebhaft glänzende Nadeln oder Säulen, die bei 159 – 160° schmolzen; da Marckwald (l. c.) den Schmp. 113° gefunden hat, so ist wohl anzunehmen, daß er ein Gemenge der beiden Isomeren in Händen gehabt hat.

Aus *m*-Bromphenyl-hydrazin und Methylenfö. erhielt ich sowohl bei Gegenwart von Eisessig wie auch ohne diesen bei höherer Temperatur ein glänzendes Krystallpulver, das unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von langgestreckten, 6-seitig begrenzten Blättchen erschien. Ihrem Verhalten nach erwies sich die Substanz als stabile β -Verbindung, 1-Bromphenyl-4-methyl-thiosemicarbazid, für welche Marckwald bezw. sein Schüler Illgen¹⁾ allerdings als Schmp. 127 – 128° angeben, während mein Produkt bei 175° unter schwachem Blasenwerfen schmilzt und auch die entsprechende Zusammensetzung zeigt.

0.2036 g Sbst.: 29.8 ccm N (15° , 738 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{SBr}$. Ber. N 16.16. Gef. N 16.55.

Bei einem weiteren Versuch blieb die alkoholische Lösung von Bromphenylhydrazin und Methylenfö. längere Zeit bei niedriger Temperatur stehen; jetzt waren nach mehreren Tagen zu Warzen vereinigte, weiße Nadeln zur Abscheidung gekommen, die schon bei 103° schmolzen, aber nicht die Eigenschaften eines α -Thiosemicarbazids aufwiesen; das Produkt wurde nicht weiter untersucht.

m-Nitrophenyl-hydrazin und Phenylsenfö.

Aus der Reaktionsflüssigkeit fiel ein Gemenge der isomeren Nitrodiphenylthiosemicarbazide an, dem die

a) α -Verbindung durch Behandeln mit Chloroform entzogen werden konnte, während das bedeutend schwerer lösliche Isomere zurückbleibt. Aus der Lösung fielen auf Zugabe von Gasolin zu Drusen vereinigte, flache, hellgelbe Nadeln nieder. Schmp. 133° . Leicht löslich in siedendem Methyl- und Äthylalkohol, sowie besonders in Chloroform, weniger in Äther und Benzol. Als α -Derivat

¹⁾ Dissertation, Berlin 1894, S. 35.

erweist sich die Substanz durch ihr Verhalten gegen Phosgen wie gegen Benzaldehyd, mit dem sie zu

1-Benzyliden-2-nitrophenyl-4-phenyl-thiosemicarbazid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, zusammentritt. Hellgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 165–166°.

0.1195 g Sbst.: 16.3 ccm N (20°, 738 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$. Ber. N 14.89. Gef. N 15.14.

Die α -Verbindung erfährt in siedendem Alkohol keine Umlagerung; als ich die Substanz dagegen 10 Minuten lang auf 160° im Ölbad erhitze, entstand die

b) β -Verbindung. Dieselbe bildet sich auch direkt aus den Komponenten bei höherer Temperatur und schießt aus der alkoholischen Lösung in glänzenden, gelben Blättchen an, die den von Marckwald (l. c.) angegebenen Schmp. 164° besaßen.

β -Naphthylhydrazin und Phenylsenföl.

β -Naphthylhydrazin nimmt in Alkohol selbst bei -10° das Senföl vorwiegend am β -Stickstoff auf; arbeitet man dagegen bei Gegenwart von Essigsäure, so entsteht fast ausschließlich die

a) α -Verbindung. Blättchen vom Schmp. 185°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Chloroform. Dieses 2.4-Derivat kann wieder ohne Gefahr aus kochendem Alkohol umkrySTALLISIEREN werden; hält man die Lösung längere Zeit im Sieden, so findet wohl eine partielle Umlagerung in die β -Verbindung statt, die jedoch auch bei Gegenwart einer Spur Salzsäure nicht vollkommen ist. Auch durch Zusammenschmelzen läßt sich hier eine Umlagerung nicht bewerkstelligen, da der Schmelzpunkt der Verbindung über ihrer Zersetzungstemperatur liegt. Durch sein Verhalten gegen Benzaldehyd ist der Körper als 2.4-Verbindung zu erkennen; das Kondensationsprodukt,

1-Benzyliden-2- β -naphthyl-4-phenyl-thiosemicarbazid, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N}(\text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erwies sich als sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Pyridin, aus dem es durch Alkohol in weißen Blättchen oder Täfelchen vom Schmp. 206–207° zur Abscheidung gebracht wird.

0.146 g Sbst.: 14.8 ccm N (20°, 737 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$. Ber. N 11.02. Gef. N 11.24.

b) Die β -Verbindung ist bereits von Freund¹⁾ beschrieben; ich fand seine Angaben bestätigt.

¹⁾ Diese Berichte **24**, 4178 [1891].

Auch die Reaktion zwischen β -Naphthylhydrazin und Methylsenföl scheint in normaler Weise zu verlaufen. Bei Gegenwart von Eisessig erhielt ich Blättchen vom Schmp. 172° , in warmem Alkohol dagegen Nadeln, die bei 212° schmolzen, also jedenfalls identisch sind mit dem von Marckwald bereits erhaltenen Semicarbazid. Auch hier schmilzt die α -Verbindung bereits unter Zersetzung.

o-Tolylhydrazin und Phenylsenföl (E.).

a) α -Verbindung. Weiße, glänzende Blättchen, welche die typischen Reaktionen der 2.4-Thiosemicarbazide zeigen.

Die Substanz schmilzt bei 124° ; der Schmelzfluß erstarrt alsbald wieder, um sich gegen 147° wieder zu einem klaren Öl zu verflüssigen. In siedendem Alkohol ist die Verbindung vollkommen beständig, durch Erhitzen auf ungefähr 150° wird sie — allerdings unter partieller Zersetzung — in die

b) β -Verbindung umgelagert, die auch in bekannter Weise direkt aus den Komponenten gewonnen werden kann; sie zeigt die von Marckwald für das stabile *o*-Tolyl-phenylthiosemicarbazid verzeichneten Eigenschaften.

α -Anisylhydrazin und Phenylsenföl (E.).

a) α -Verbindung. Blättchen, die bei 140 — 141° schmelzen; die Masse erstarrt dann sofort und wird gegen 152° wieder flüssig. In siedendem Alkohol beständig. Durch $1\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen mit *m*-Nitrobenzaldehyd im Wasserbad erfolgte Kondensation zum

1-*m*-Nitrobenzyliden-2-*o*-anisyl-4-phenyl-thiosemicarbazid, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$. Das Reaktionsprodukt bildete ein dunkelbraunes Öl, das an Alkohol beim Digerieren einen Teil abgab; letzterer erwies sich als β -Verbindung vom Schmp. 152° , ein Zeichen, daß unter den vorliegenden Bedingungen bereits partiell eine Umlagerung des Carbazids erfolgte. Der in Alkohol schwer lösliche Teil läßt sich ziemlich leicht mit Benzol aufnehmen, aus dem er auf Zusatz von Gasolin in rechtwinklig begrenzten, gelben Täfelchen anfällt. Schmp. 199 — 200° .

0.154 g Subst.: 19 ccm N (19° , 742 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$. Ber. N 13.79. Gef. N 13.84.

b) β -Verbindung. Durch Schmelzen der vorigen. Identisch mit dem von Marckwald (l. c.) als stabiles *o*-Anisylphenylthiosemicarbazid beschriebenen Körper.

Aus *o*-Anisylhydrazin und Methylsenföf erhielt ich wie Marckwald (l. c.) nur ein einziges Produkt vom Schmp. 153°, in dem seinem Verhalten nach eine β -Verbindung vorliegt; auch machte ich bei der Einwirkung von Phenyl- und *p*-Tolylsenföf auf α -Naphthylhydrazin die gleiche Erfahrung.

670. C. Engler: Über Naphthenbildung im Erdöl.

[I. Mitteilung.]

(Eingegangen am 15. November 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Die Frage nach der Bildungsweise der Naphthene in den Erdölen ist bisher noch wenig studiert worden. Von den bekannten, glatt verlaufenden Synthesen alicyclischer Kohlenwasserstoffe, speziell der Polymethylene, läßt sich kaum eine zur einwandfreien Deutung jener natürlichen Bildung verwenden. Die Möglichkeit einer Bildung der Naphthene über die Benzol-Kohlenwasserstoffe, speziell des im Erdöl von Baku in reichlicher Menge nachgewiesenen Cyclohexans (Hexahydrobenzol) aus Benzol, hat Aschan¹⁾ mit durchschlagenden Gründen widerlegt. Auch die Heranziehung der schönen Synthesen nach Sabatier und seinen Mitarbeitern ist kaum mehr zulässig, nachdem die optische Aktivität aller natürlichen Erdöle nachgewiesen ist und die Bildungsweise optisch-aktiver Substanzen durch Hydrogenisation von Acetylen und seinen Kondensationsprodukten nach der Sabatierschen Methode als ausgeschlossen betrachtet werden muß. Wir müssen deshalb die optische Aktivität des Erdöls auf optisch-aktive, also tierische oder pflanzliche Muttersubstanz desselben zurückführen und ebenso die Naphthene. Daß das Erdöl sich aus Rohmaterial, welches schon Naphthenringe enthält, gebildet habe — eine Ansicht, die zwar in Betracht gezogen, jedoch allgemein wieder aufgegeben worden ist —, erscheint mangels entsprechenden Materials in der Tier- und Pflanzenwelt unwahrscheinlich. Es muß deshalb nach Wegen gesucht werden, durch welche die Bildung der Naphthene aus gewöhnlichen Fettstoffen, flüssigen und festen Fetten und Wachsen tierischen und pflanzlichen Ursprungs, erklärt wird.

Schon 1889²⁾ habe ich die Vermutung geäußert, daß die Naphthene aus den bei der künstlichen Darstellung des Erdöls aus Fettstoffen

¹⁾ Ann. d. Chem. **324**, 1 [1902].

²⁾ Dingl. Polyt. Journ. **271**, 530 [1889].