

## 4.4'-Dimethoxy-diphenyl-2.2'-dialdehyd (IX).

2.6 g Jodaldehyd wurden mit 0.93 g Anilin in die Anilinoverbindung übergeführt. 3 g dieser Verbindung wurden mit Kupferpulver im Wasserstoffstrom bei 160–180° verschmolzen; sodann wurde das Reaktionsprodukt mit Benzol ausgezogen und, wie bei dem Diphenyldialdehyd beschrieben, weiter verarbeitet. Die Masse wurde hier in kurzer Zeit fest, sie wurde aus Eisessig. und dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert und schmolz bei 123–124°.

7.095 mg Subst.: 18 500 mg CO<sub>2</sub>, 3.485 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (270.14). Ber. C 71.08, H 5.18.

Gef. » 71.11, » 5.50.

## 2.7-Dimethoxy-phenanthrenchinon (X).

1.5 g Dimethoxy-diphenyldialdehyd wurden in 8 ccm Alkohol gelöst und 0.5 g Cyankalium in 1 ccm Wasser gelöst zugegeben; die Mischung wurde eine Stunde gekocht. Beim Erkalten fiel eine grüne Masse aus, die sich an der Luft schwach rötlich färbte. Mit Eisessig erhält man ein dunkelrotes Pulver, welches in Chloroform mit tieferer Farbe in Lösung geht und mit Ligroin gefällt werden kann.

Der Schmelzpunkt liegt bei 214–215°. Die starke Farbvertiefung ist in der auxochromen Wirkung der beiden Methoxygruppen zu suchen.

6.945 mg Subst.: 18.105 mg CO<sub>2</sub>, 3.205 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (268.1). Ber. C 71.61, H 4.51.

Gef. » 71.10, » 5.16.

Einen Teil der hier verwandten Ausgangsmaterialien schulde ich der Liebenswürdigkeit der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst, welchen ich auch an dieser Stelle bestens danke.

## 61. Wilhelm Steinkopf und Michael Freund: Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Terpentinöl.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 21. Januar 1914.)

Vor einigen Jahren hat Engler<sup>1)</sup> mit seinen Mitarbeitern am Beispiel des Amylens gezeigt, daß die schon von Aschan<sup>2)</sup> beobachtete Bildung von Schmierölen und Naphthenen aus Olefinen unter dem Einfluß von Kondensationsmitteln wie Aluminiumchlorid in der

<sup>1)</sup> C. Engler und O. Routala, B. 43, 388 [1910]; C. Engler und B. Halmai, ebenda 397; C. Engler, ebenda 405.

<sup>2)</sup> Aschan, A. 324, 1 [1902].

Weise erfolgt, daß die Olefine sich zunächst zu Polyolefinen polymerisieren, die dann ihrerseits infolge ihres Gehaltes an sehr labilem Wasserstoff in wasserstoffreichere Paraffine, in Naphthene von gleicher prozentualer Zusammensetzung und in wasserstoffärmere Schmieröle zerfallen. Letztere vermögen sich wiederum in Paraffine, Naphthene und noch wasserstoffärmere Schmieröle zu zersetzen. Da sich hierbei künstlich hergestellte und natürliche Schmieröle völlig gleichartig verhielten, sprachen die Versuche auch zugunsten der Bildung der natürlichen Schmieröle aus Olefinen auf dem schon skizzierten Wege.

Bei der cyclisch gesättigten Natur der so entstehenden Naphthene liegt es nahe zu versuchen, wie sich cyclisch ungesättigte Verbindungen, beispielsweise die Terpene, bei der Einwirkung von Katalysatoren verhalten. Daß Terpene bzw. Harzstoffe in vielen Fällen sich ebenfalls an der Erdölbildung beteiligt haben, darf mit Sicherheit angenommen werden, wenn sie auch quantitativ eine bedeutende Rolle nicht gespielt haben können<sup>1)</sup>; immerhin ist aber auch in dieser Hinsicht ihr Verhalten gegen Katalysatoren, die ja doch nur darin ihre Bedeutung haben, daß sie die auch ohne sie, auch in der Natur langsam verlaufenden Prozesse beschleunigen, von einem gewissen Interesse<sup>2)</sup>. Wir haben daher auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. C. Engler, dem wir für das unserer Arbeit entgegengebrachte Interesse verbindlichst danken, die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Terpene näher studiert.

Wir verwandten zu unseren Versuchen französisches Terpentingöl, da dies leicht in beliebiger Menge zu haben und dabei ein fast einheitlicher Körper (in der Hauptsache Pinen) ist. Das Öl (von Merck-Darmstadt) hatte folgende physikalischen Konstanten: Siedepunkt zwischen 136 und 152° = 1 %, zwischen 152 und 167° = 95 %; der Rest siedete über 167°.  $n_D = -29.45^\circ$  im 10-ccm-Rohr;  $D_4^{20} = 0.8680$ .

#### Polymerisation des Terpentingöls.

Versetzt man Terpentingöl ohne Verdünnungsmittel<sup>3)</sup> mit frisch dargestelltem Aluminiumchlorid, so muß man mit äußerster Vorsicht

<sup>1)</sup> Siehe Engler-Höfer, Das Erdöl, 1909, II, 107.

<sup>2)</sup> Übrigens sollen auch Terpene bzw. terpenartige Substanzen in einer Reihe von Rohölen nachgewiesen worden sein, so im galizischen von Zaloziecki (D. 1894, 293), im rumänischen von Edeleanu (Le pétrole Roumain 1907, 13), im Texasöl von Thiele (C. 1901, 175, 433; 1902, 896). Auf Java wird ein terpenartig riechendes, an der Luft schnell trocknendes Öl gewonnen (C. 1899, 128).

<sup>3)</sup> Verdünnungsmittel wurden nicht zugesetzt, um für die unten beschriebenen Depolarisationsversuche keine fremden Bestandteile in die Reaktion zu bringen.

verfahren, da sonst leicht unter Selbsterwärmung die Reaktion so heftig wird, daß unter starker Rauchentwicklung harzartige Massen aus dem Kolben geschleudert werden. Wir arbeiteten in folgender Weise:

100 g Terpentinöl wurden unter Turbinieren und guter Eiskühlung im Laufe von etwa 4 Stunden mit 50 g Aluminiumchlorid versetzt. Dabei nimmt das Gemisch nach und nach eine bräunliche Farbe an und wird dickflüssig. Nach weiterem 12-stündigen Köhlen wird bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dabei bildet sich nach und nach eine untere, zähe, rötlichbraune Schicht, die, je länger man stehen läßt, um so mehr zunimmt. Beispielsweise waren nach 10 Tagen noch 29.4 % (spez. Gew. 0.8851), nach 17 Tagen 24.2 % (spez. Gew. 0.9362), nach 25 Tagen nur noch 13.9 % (spez. Gew. 0.9434) flüssige Anteile vorhanden. Schon an den spezifischen Gewichten der flüssigen Teile erkennt man die mit der Zeit fortschreitende Polymerisation.

Die flüssigen Teile werden abgehoben, mit verdünnter Salzsäure, Natronlauge und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet; beim Fraktionieren ergaben sie einen bei 136—167° siedenden Vorlauf, in der Hauptsache unverändertes Terpentinöl, eine bei 62—140° (14 mm) siedende Fraktion vom spez. Gew. 0.9129, eine bei 140—203° (14 mm) siedende vom spez. Gew. 0.9487 und einen kolophoniumartigen, spröden, gelben Rückstand vom Schmp. 77—78°.

Die Aluminiumchlorid enthaltende untere Schicht wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit verdünnter Salzsäure, Natronlauge und Wasser behandelt, der Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade abdestilliert und der gelbe, zähe, harzartig riechende Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Dabei besaß die Fraktion von 62—140° (14 mm) das spez. Gew. 0.9119, die Fraktion von 140—203° das spez. Gew. 0.9503; als Rest blieb der gleiche spröde Körper wie bei den flüssigen Anteilen vom Schmp. 77—78°. Gase bilden sich, wie in einem besonderen Versuch festgestellt wurde, bei der Reaktion nicht.

Analyse des bei 77—78° schmelzenden Körpers. 0.1365 g Sbst.: 0.4404 g CO<sub>2</sub>, 0.1456 g H<sub>2</sub>O. — 0.1255 g Sbst.: 0.4034 g CO<sub>2</sub>, 0.1338 g H<sub>2</sub>O.  
(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)<sub>x</sub>. Ber. C 88.23, H 11.76.  
Gef. » 87.98, 87.81, » 11.93, 11.93.

Der Körper ist demnach ein Polymerisationsprodukt des Pinens.

Wir haben dann, um zu zeigen, daß die im Terpentinöl außer dem Pinen vorhandenen Substanzen, wie Limonen, Dipenten usw. für die Reaktion mit AlCl<sub>3</sub> unwesentlich sind, in ganz analoger Weise reines *l*-Pinen mit Aluminiumchlorid behandelt. Dabei traten dieselben Erscheinungen auf und es hinterblieb schließlich ein harzartig riechender, goldgelber Rückstand, dessen Analysenwerte ebenfalls auf ein polymerisiertes Pinen stimmen:

0.1289 g Sbst.: 0.4167 g CO<sub>2</sub>, 0.1362 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)<sub>x</sub>. Ber. C 88.23, H 11.76.

Gef. » 88.17, » 11.82.

Die bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Terpentinöl erhaltene untere,  $\text{AlCl}_3$ -haltige Schicht ist übrigens in verschiedenen organischen Solvenzien, wie Äther, Schwefelkohlenstoff gut löslich mit dunkelbrauner bis rotbrauner Farbe. Beim Versetzen solcher Lösungen mit Wasser scheidet sich Aluminiumhydroxyd ab und die Farbe schlägt in Hellgelb um. Offenbar liegen hier Doppelverbindungen des Pinens mit Aluminiumchlorid vor.

#### Zersetzung der Polymerisationsprodukte durch Aluminiumchlorid in der Hitze.

Um die Polymerisationsprodukte zum Zwecke der Depolymerisation in größerer Menge darzustellen, haben wir das Verfahren insofern etwas modifiziert, als wir nicht nur während des Eintragens des Aluminiumchlorids, sondern auch nachher noch stets kräftig gerührt haben. Auf diese Weise konnte es mit nur 25 %  $\text{AlCl}_3$  erreicht werden, daß fast das ganze Reaktionsprodukt in die oben beschriebene zähe Masse überging. Trat ohne Kühlung keine Selbsterhitzung mehr ein, so wurde mit aufgesetztem Rückflußkühler erst vorsichtig, dann zum starken Sieden bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt. Die dabei übergehenden, tiefsiedenden Flüssigkeiten wurden in einer Kältemischung verdichtet, die Gase in einem Gasometer aufgefangen.

Nach etwa 2 Stunden wurde die Flüssigkeit aus dem Kolben abgegossen, dann der  $\text{AlCl}_3$ -haltige Rückstand durch weiteres Erhitzen nochmals zersetzt, und schließlich wurden die letzten Teile des Zersetzungsöles von dem nunmehr spröden, kohligen Rückstand abdestilliert. So wurden aus 200 g Terpentinöl durchschnittlich 3.5 l Gase, 126 g Flüssigkeit und etwa 100 g Rückstand (inkl. Aluminiumchlorid) erhalten.

Im ganzen wurden so 1542 g Flüssigkeit hergestellt. Nach dem Abtreiben bis 250° (721 g) wurde der höher siedende Rückstand noch mehrmals mit Aluminiumchlorid zersetzt, wobei noch 286 g bis 250° siedender Produkte erhalten wurden. Es standen also 1007 g der leichten Anteile zur Verfügung.

Die Gase bestanden in der Hauptsache aus gesättigten Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe, denen jedoch nach dem Verhältnis 3 Vo : 4 K + C<sup>1)</sup> auch cyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffe beige-mengt waren. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe waren nur in sehr geringer Menge, Acetylen und Wasserstoff gar nicht vorhanden.

Das Zersetzungsöl, das mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde, war frisch destilliert

<sup>1)</sup> Haber, Journ. f. Gasbeleuchtung 1896, 799, 802.

hellgelb mit grünlicher Fluoreszenz; beim Stehen wurde es bald dunkelbraun, bläulich fluorescierend. Es begann bei 20° zu siedend;  $D_4^{20} = 0.8821$ ; Viscosität im Ostwaldschen Viscosimeter  $V_{20} = 3.54^\circ$  (Wasser = 22.2°). Eine schwache optische Aktivität rührte in der Hauptsache von wenig verändertem Terpen her. Der Geruch war petroleumartig.

Das Öl besaß etwa 25 % durch Schwefelsäure absorbierbare ungesättigte Bestandteile; zu ihrer Entfernung wurde das ganze Öl in Portionen von etwa 250 g mit konzentrierter Schwefelsäure so oft geschüttelt, bis diese sich nicht mehr färbte. (Rest 755 g.)

Zur Entfernung und gleichzeitig zum Nachweis etwa vorhandener Benzole wurde das Öl gemäß den entsprechenden Siedepunkten in eine Reihe von Fraktionen zerlegt, und diese mit Nitriersäure (2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 1 HNO<sub>3</sub>) in der von Haber<sup>1)</sup> angegebenen Bürette bei 0° mehrfach geschüttelt. So konnte Benzol in der Fraktion 75—90° durch die Kyanolreaktion nachgewiesen werden. Aus Fraktion 90—106° konnte ein bei 66° schmelzender Nitrokörper erhalten werden, dessen Reduktionsprodukt deutlich die Bismarckbraun-Reaktion gab. Es scheint also *m*-Dinitro-benzol gebildet worden zu sein, das vielleicht durch Nitro-toluol verunreinigt war. Zu einer Reinigung reichten die Krystalle nicht aus.

Auch aus den Fraktionen 106—115° und 115—130° wurden krystalline Nitrokörper, aber in nur minimalen Mengen erhalten. Die übrigen Fraktionen lieferten nur sehr geringe Mengen flüssiger Nitroprodukte. Die so behandelten Fraktionen gaben weder mit Brom Entfärbung noch mit Formalin und Schwefelsäure die Formalithreaktion von Nastjukoff, ein Zeichen dafür, daß sie nur noch aus gesättigten Kohlenwasserstoffen (Paraffinen und etwa vorhandenen Naphthenen) bestanden.

#### Nachweis der Naphthene durch physikalische Konstanten und Elementarzusammensetzung.

Die restierenden gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden einer zweimaligen Rektifikation unterworfen, wobei die Fraktionen entsprechend den Siedepunkten der zu identifizierenden Paraffine und Naphthene gewählt wurden. Durch Vergleich der Elementarzusammensetzung sowie der spezifischen Gewichte und der Brechungsindices mit denen der entsprechenden Paraffine und Naphthene konnte dann auf die Anwesenheit des letzteren geschlossen werden.

Es wurden so 31 Fraktionen, siedend von 30—249°, gewonnen. Wir geben im Folgenden außer den physikalischen Konstanten nur die

<sup>1)</sup> Haber, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1895.

gefundenen Werte der Elementaranalysen von den charakteristischsten Fraktionen an und verweisen bezüglich der vollständigen Angaben auf die Dissertation des einen von uns<sup>1)</sup>. Gleichzeitig sind für die korrespondierenden Paraffine und Naphthene die entsprechenden Werte angegeben. Die Elementarzusammensetzung aller Naphthene ist C 85.71, H 14.29.

	Fraktion I	Fraktion II	Fraktion III	Fraktion IV
Sdp. . . .	20—32°	32—40°	50—60°	60—67°
spez. Gewicht	0.6223 (15°)	0.6304 (15°)	0.6643 (15°)	0.6878 (15°)
Brech.-Index	1.35482 (20°)	1.35588 (20°)	1.37208 (20°)	1.38160 (20°)
C gef. . .	83.26	83.55	84.21	84.13
H » . . .	16.67	16.67	15.79	15.65
Paraffine	Isopentan	Pentan	Trimethyl- äthyl-methan	Methyl- diäthyl- methan
Sdp. . . .	30°	38°	49.5°	64°
spez. Gewicht	0.6393 (0°)	0.6263 (17°)	0.6488 (20°)	0.6765 (20.5°)
Brech.-Index	—	1.3570 (18°)	—	—
C ber. . .	83.33	83.33	83.72	83.72
H » . . .	16.67	16.67	16.28	16.28
Naphthene		Methyl- cyclobutan	Cyclopentan	Trimethyl- 1.2.3-cyclo- propan
Sdp. . . .	—	39—42°	50.5°	65—66°
spez. Gewicht	—	—	0.7506 (20.5°)	0.6921 (22°)
Brech.-Index	—	—	—	1.3942
	Fraktion V	Fraktion VII	Fraktion X	Fraktion XI
Sdp. . . .	67—73°	78—83°	96—103°	103—110°
spez. Gewicht	0.7208 (20°)	0.7399 (15°)	0.7572 (15°)	0.7613 (15°)
Brech.-Index	1.39572 (20°)	1.40439 (20°)	1.41272 (20°)	1.41532 (20°)
C gef. . .	85.20	85.50	—	85.26
H » . . .	15.14	14.81	—	14.42
Paraffine	Hexan		Heptan	Tetra- methyl- butan
Sdp. . . .	69°		98°	108.5°
spez. Gewicht	0.6630 (17°)		0.7019 (0°)	0.7111 (0°)
Brech.-Index	1.3780		1.38538	—
C ber. . .	83.72		—	84.00
H » . . .	16.28		—	16.00
Naphthene	Methyl- cyclopentan	Hexa- naphthen	Hepta- naphthen	
Sdp. . . .	72°	80—82°	100—101°	
spez. Gewicht	0.7488 (20°)	0.7691 (15°)	0.7624 (17.5°)	
Brech.-Index	1.4101 (20°)	1.43197 (18°)	1.42527 (18°)	

<sup>1)</sup> M. Freund, Aluminiumchlorid hatása terpentínolajra, Dissertation, Budapest 1913.

	Fraktion XIII	Fraktion XVI	Fraktion XIX	Fraktion XXI
Sdp. . . .	115—120°	132—137°	147—152°	158—165°
spez. Gewicht	0.7675 (15°)	0.7770 (15°)	0.7889 (15°)	0.8009 (15°)
Brech.-Index	1.41812 (20°)	1.42705 (20°)	1.43137 (20°)	1.43590 (20°)
C gef. . .	85.92	86.10	86.11	86.12
H » . . .	13.95	13.95	14.05	13.63
Paraffine	Octan	Nonan		Decan
Sdp. . . .	125°	149.5°		173°
spez. Gewicht	0.7083 (12°)	0.719 (20°)		0.7304 (20°)
Brech.-Index	1.39433	—		1.4093
C ber. . .	84.21	84.38		84.51
H » . . .	15.79	15.62		15.49
Naphthene	Octo- naphthen	Nono- naphthen	Methyl- äthyl- cyclohexan	α-Deka- naphthen
Sdp. . . .	119°	135—136°	148—149°	160—162°
spez. Gewicht	0.7503 (18°)	0.7652 (20°)	0.7896 (17°)	0.7830 (15°)
Brech.-Index	1.43197		1.4353 (17°)	

  

	Fraktion XXII	Fraktion XXIV	Fraktion XXVII	Fraktion XXX	Fraktion XXXI
Sdp. . . .	165—172°	177—184°	194—200°	230—243°	243—249°
spez. Gewicht	0.8082 (15°)	0.8182 (15°)	0.8433 (15°)	0.8791 (15°)	0.8895 (15°)
Brech.-Index	1.43891 (20°)	1.44504 (20°)	1.45437 (20°)	1.47155 (20°)	1.47469 (20°)
C gef. . .	86.41	86.82	87.09	86.87	87.07
H » . . .	13.45	13.20	13.12	13.14	13.13
Paraffine		Undecan	Dodecan	Tridecan	Tetradecan
Sdp. . . .		194°	214°	234°	252.5°
spez. Gewicht		0.744 (20°)	0.7511 (20°)	0.7571 (20°)	0.7645 (20°)
Brech.-Index		1.4158	1.4209	—	—
C ber. . .		84.61	84.70	84.78	84.85
H » . . .		15.39	15.30	15.22	15.15
Naphthene	β-Deka- naphthen	Undeka- naphthen	Dodeka- naphthen	Tetradeka- naphthen	Pentadeka- naphthen
Sdp. . . .	169—170°	179—181°	196.9°	240—241°	246—248°
spez. Gewicht	0.7929 (20°)	0.8119 (0°)	0.8035 (14°)	0.8390 (0°)	0.8265 (20°)

Aus dieser Zusammenstellung kann Folgendes geschlossen werden: In den unteren Gliedern bestehen die Depolymerisationsprodukte aus fast reinen Paraffinen (Fraktion I Isopentan, Fraktion II Pentan). Aber schon von Fraktion III an sind den Paraffinen Naphthene beigemischt, wenn auch zunächst nur in ganz geringer Menge. Schon in Fraktion V überwiegen die Naphthene bei weitem und Fraktion XIII scheint aus fast reinem Octonaphthen zu bestehen. Mit steigendem Siedepunkt treten nun immer mehr wasserstoffärmere, dabei spezifisch schwere Kohlenwasserstoffe hervor, offenbar Polynaphthene, so daß die Analysenwerte beispielsweise der Fraktion

XXVII recht gut auf einen Kohlenwasserstoff der Formel  $C_{12}H_{22}$  (ber. C 86.75, H 13.25 — gef. C 87.09, H 13.12) stimmen, während diejenigen der Fraktion XXXI zwischen  $C_{15}H_{28}$  (ber. C 86.59, H 13.41) und  $C_{15}H_{26}$  (ber. C 87.38, H 12.62 — gef. C 87.07, H 13.13) liegen. Es liegt hier also ein Gemisch der Reihen  $C_nH_{2n-2}$  und  $C_nH_{2n-4}$  vor.

Es ist bemerkenswert, daß die Fraktionen XXI und XXII ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Dekanaphthen-Fraktion) in bedeutend überwiegender Menge vorhanden waren (50.9 bzw. 74.9 g). Das zeigt, daß das Zehnkohlenstoff-Skelett des Pinens trotz der gewaltsamen Reaktion in erheblichem Umfang erhalten geblieben ist; da diese Fraktionen nach Analyse und physikalischen Konstanten schon ziemliche Mengen von Polynaphthenen enthalten, ist es nicht unwahrscheinlich, daß ihnen Dihydro-pinen<sup>1)</sup> (Sdp. 166°;  $D_4^0 = 0.862$ ) beigemischt ist.

#### Nachweis des Dekanaphthens durch Nitrierung.

Die Fraktion XXII (Sdp. 165—172°) haben wir nach der Methode von Konowaloff<sup>2)</sup> durch Nitrieren in ein Mononitro-dekanaphthen übergeführt.

Dabei erhielten wir nach Entfernung entstandener primärer und sekundärer Nitroprodukte durch verdünntes Natron als gelbes Öl einen tertiären Nitrokörper, der nach mehrmaligem Rektifizieren bei 118—120° (12 mm) bzw. 146—148° (40 mm) siedete, und dessen Geruch identisch war mit dem des von Engler und Halmai<sup>3)</sup> beschriebenen Mononitro-dekanaphthens.

0.1922 g Sbst.: 0.4596 g  $CO_2$ , 0.1755 g  $H_2O$ . — 0.1632 g Sbst.: 11.1 ccm N (14.5°, 700 mm).

$C_{10}H_{19}NO_2$ . Ber. C 64.86, H 10.27, N 7.57.  
Gef. » 65.22, » 10.22, » 7.29.

$D^{20} = 1.0299$ ;  $n_D^{20} = 1.46572$ .

Die physikalischen Konstanten stimmen annähernd, aber nicht genau mit denen des von Markownikoff und Rudewitsch<sup>4)</sup> und des von Engler und Halmai<sup>3)</sup> dargestellten Nitro-dekanaphthens überein.

Die Gründe für diese Unstimmigkeiten dürften für unser Produkt die gleichen sein, wie sie Engler und Halmai (a. a. O.) für das ihre angeben. Jedenfalls zeigt die Bildung eines solchen Nitrokörpers deutlich die Anwesenheit von Naphthenen.

<sup>1)</sup> Sabatier und Senderens, C. r. **132**, 1254 [1901].

<sup>2)</sup> Konowaloff, *Z.* **1893**, 392; B. **28**, 363 [1895].

<sup>3)</sup> Engler und Halmai, a. a. O.

<sup>4)</sup> Markownikoff und Rudewitsch, C. **1899**, I, 176.

Die bei der Nitrierung nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffe siedeten bei 52—67° (12 mm); sie besaßen das spez. Gew. 0.8006 (15°) (vorher 0.8082) und den Brechungsindex 1.43881 (20°) (vorher 1.43891); das zeigt, daß beim Nitrieren nur ein Teil der Naphthene in Reaktion ging.

Schließlich haben wir auch versucht, den Beweis für die Anwesenheit von Naphthenen durch ihre Überführung in ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Dehydrierung, sei es mit Nickel nach Sabatier und Senderens<sup>1)</sup>, sei es mit Schwefel<sup>2)</sup>, zu erbringen. Wenn es bei den relativ geringen Mengen der meisten Fraktionen auch nicht möglich war, hierbei zu wohlcharakterisierten Verbindungen zu kommen, so zeigten doch alle untersuchten Fraktionen nach dem Überleiten über vernickelte Tonscherben bei 300° deutlich die Formalithreaktion von Nastjukoff, ein Zeichen eingetretener Dehydrierung. In der Hexanaphthen-Fraktion VII konnte nach dreimaligem Leiten über Nickel Benzol durch die Kyanolreaktion nachgewiesen werden.

#### Die über 250° siedenden Anteile.

Da die über 250° siedenden Kohlenwasserstoffe nicht gut zu charakterisieren sind, wurde auf ihre Trennung verzichtet.

Diese hochsiedenden Rückstände waren dunkelbraun, zähflüssig und rochen terpenartig. Spez. Gewicht = 0.9609 (17°/4°).

Wurde dieser Rückstand noch mehrmals in der oben beschriebenen Weise mit Aluminiumchlorid zersetzt und die bis 250° siedenden Teile stets abdestilliert, so wurde er hellgelb, schmierölartig.  $D_4^{15} = 0.9535$ ;  $n_D^{20} = 1.51048$ . Optisch inaktiv.

0.1292 g Sbst.: 0.4143 g CO<sub>2</sub>, 0.1475 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 87.45, H 12.77.

Er enthielt 13 % durch Schwefelsäure extrahierbare, ungesättigte Verbindungen.

Diese Rückstände sind also, insbesondere in ihrer Elementarzusammensetzung, durchaus analog den verschiedenen künstlichen und natürlichen Schmierölen<sup>3)</sup>; die Analysenzahlen zeigen außerdem, daß auch hier der für die Entstehung der Paraffine nötige Wasserstoff wie bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Amylen<sup>3)</sup> in der Hauptsache auf Kosten der Schmieröle entnommen wurde.

<sup>1)</sup> Sabatier und Senderens, A. ch. [8] 4, 363 und 457 [1905]; siehe auch Tausz, Dissertation, Karlsruhe 1911, 42, sowie Ubbelohde und Malaxa, Dipl.-Arbeit des letzteren, Karlsruhe 1909.

<sup>2)</sup> Markownikoff und Spady, B. 20, 1850 [1887].

<sup>3)</sup> Siehe die Zusammenstellung bei Engler und Routala, B. 43, 392 [1910].

Die Resultate dieser Arbeit bieten insofern einiges Interesse, als sich daraus ergibt, daß cyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie die Terpene, durch Behandlung mit Aluminiumchlorid als Katalysator qualitativ zu denselben oder doch ganz ähnlichen Kohlenwasserstoffgemischen führen, wie unter gleichen Umständen die offenkettigen Olefine. So wie z. B. Amylen, Hexylen usw. liefert auch das Pinen des Terpentins ein Kohlenwasserstoffgemisch, dessen leichtest siedende Teile gesättigte Methanhomologe, dessen höher siedende Teile mehr und mehr Naphthene, zuletzt auch Polynaphthene enthalten, während die am schwersten flüchtigen Teile Schmieröle derselben Zusammensetzung und Eigenschaften wie die natürlichen Schmieröle darstellen. Wenn auch nicht in gewöhnlichem Sinne, so ist aber offenbar doch in weiterem Sinne ein gewisses Gleichgewicht in Bezug auf die mit Aluminiumchlorid entstehenden Produkte vorhanden, derart, daß bei offenkettigen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen neben der Bildung leichtflüchtiger Methanhomologe Ringschließung zu gesättigten Naphthenen eintritt, während die Ringe der Terpene, neben der Bildung gesättigter Naphthene, sich teilweise zu offenkettigen, gesättigten Kohlenwasserstoffen umsetzen.

## 62. Erich Tiede und Emil Domcke: Zur Frage des aktiven Stickstoffs. III.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Januar 1914.)

In unserer letzten Mitteilung<sup>1)</sup> wiesen wir nach, daß das von Strutt und anderen Forschern der Bildung einer chemisch aktiven Stickstoffmodifikation zugeschriebene gelbe Nachleuchten des unter gewissen Bedingungen elektrisch durchfunkten Stickstoffs ausbleibt, wenn wirklich reiner, in erster Linie sauerstoff-freier Stickstoff angewendet wird<sup>2)</sup>.

Dieser Nachweis gelang uns vor allem dadurch, daß wir in dem Barium- und Kaliumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure eine Quelle für außerordentlich reinen Stickstoff fanden. Wir hatten aber in

<sup>1)</sup> B. 46, 4095 [1913].

<sup>2)</sup> Wir möchten an dieser Stelle besonders auf eine uns bisher entgangene Arbeit von E. Warburg (W. [4] 10, 180 [1903]) hinweisen, der in dem sogenannten, leuchtenden elektrischen Wind bei Spitzenentladung in Stickstoff eng verwandte Erscheinungen beschreibt und zu analogen Resultaten wie wir gelangt ist.