

Dass aber das Lupeol nicht mit α - oder β -Amyrin identisch ist, geht, abgesehen von anderen Umständen, schon aus der grossen Verschiedenheit im specifischen Drehungsvermögen hervor; während für das Lupeol $[\alpha]_D = + 27.0^\circ$ gefunden wurde, ist für α -Amyrin $[\alpha]_D = + 91.59^\circ$ für β -Amyrin $= + 99.81^\circ$.

Zürich, im August 1891.

Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

440. Ossian Aschan: Ueber die in dem Erdöl aus Baku vorkommenden Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. August.)

In der ersten Mittheilung über dieses Thema habe ich die Isolirung der Säure $C_7H_{12}O_2$, der Hexanaphtencarbonsäure, und einige Salze und Derivate derselben beschrieben. Ich lasse hier einige Beobachtungen über ihre nächsthöheren Homologen, die Säuren $C_8H_{14}O_2$ und $C_9H_{16}O_2$ folgen.

Heptanaphtencarbonsäure, $C_8H_{14}O_2$.

Diese Säure hat Markownikow schon früher¹⁾ unter Händen gehabt. Er behandelte die aus der rohen Petroleumsäure dargestellten und fractionirten Methylester vom Siedepunkt 185—190° und 190—195° mit Alkalien und reinigte die Säure durch partielle Sättigung mit Alkali. Die freie Säure, welche nach ihm gegen 238° siedet, hat er nicht analysirt, wohl aber ihr Silbersalz. Ihre Salze sollen unkry-stallisirbar und wenig charakteristisch sein.

Weil ich ein weit reichlicheres Material verarbeitete — es standen mir ca. 6 kg einer bis 270° siedenden Rohsäure zur Verfügung — (Markownikow hatte nur 500 g einer bis 295° siedenden rohen Säure in Arbeit genommen) und dasselbe vor der Esterification sorgfältig von beigemengten Kohlenwasserstoffen, deren Gegenwart die Fractionirung erheblich erschwert, befreit hatte, gelang es mir, ausser der bei 162—164° (uncorr.) siedenden Fraction, welche den früher beschriebenen Hexanaphtencarbonsäuremethylester enthielt, zwei andere bei 186.5—189.5° (uncorr.) resp. 205—210° (uncorr.) siedende Haupt-

¹⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Gesellschaft 1887 [2], 156.

fractionen zu erhalten, die aus den Methylestern der homologen Säuren $C_8H_{14}O_2$ und $C_9H_{16}O_2$ bestanden.

Nach der Verseifung des Methylesters mit alkoholischer Natronlauge und nach dreimaligem Fractioniren des mit Schwefelsäure ausgefällten Oeles bekam ich 120 g der reinen Heptanaphtencarbonsäure, welche bei $237-239^{\circ}$ (Quecksilber ganz in Dampf) siedete. Die Entfernung der letzten Spuren von Feuchtigkeit ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden und gelingt nur unter Zuhilfenahme besonderer Kunstgriffe. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_{14}O_2$		Gefunden	
C	67.60	67.42	67.46 pCt.
H	9.86	10.08	10.20 »

Die Heptanaphtencarbonsäure ist ein farbloses, etwas dickflüssiges Oel, dessen Geruch dem der Fettsäuren sehr ähnlich ist. Gegen Brom und Kaliumpermanganat (Reaction von Baeyer) verhält sie sich indifferent bei gewöhnlicher Temperatur; sie enthält deshalb keine doppelte Bindung. Specif. Gewicht: $D \frac{0}{0} = 0.9982$; $D \frac{20}{20} = 0.9830$; $D \frac{15}{4} = 0.9855$.

Der Refractionscoefficient wurde im Abbé'schen Refractometer und in Natriumlicht gemessen; er beträgt $n = 1.4486$, woraus das Molecularbrechungsvermögen $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 38.7$ erhalten wird. Bei der Anwendung der Conrady'schen Zahlen¹⁾ für C, H und O berechnet sich für die Formel $C_8H_{14}O_2$ das molekulare Brechungsvermögen zu 38.7. Theorie und Versuch zeigen also eine völlige Uebereinstimmung, woraus hervorgeht, dass die Heptanaphtencarbonsäure eine ringförmige, völlig hydrierte Kohlenstoffkette enthält.

Sie ist eine ziemlich starke Säure, welche Calciumchlorid unter Chlorwasserstoffentwicklung allmählich zersetzt. Ihre Calcium- und Baryumsalze werden durch Kohlensäure nicht zersetzt, was nach Markownikow mit den höheren Homologen dieser Reihe geschieht.

Die Heptanaphtencarbonsäure ist isomer mit der von Perkin jun. und Freer²⁾ synthetisch dargestellten, bei $235-236^{\circ}$ siedenden Methylhexamethylencarbonsäure (1.2).

Der Methylester siedet in reinem Zustande bei $190-192^{\circ}$ (Quecksilber im Dampf); specifisches Gewicht: $D \frac{18}{18} = 0.9357$. Sie besitzt einen angenehmen, aber auf die Dauer ekelregenden fruchtähnlichen Geruch. Analyse:

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chemie 1889, 210.

²⁾ Diese Berichte XXI, 736.

Ber. für C ₉ H ₁₆ O ₂	Gefunden
69.23	69.12 pCt.
10.26	10.18 »

Das Kaliumsalz, C₇H₁₃COOK, wurde durch Ausziehen des nach dem Verdampfen einer mit Kaliumcarbonat neutralisierten Lösung der Säure erhaltenen Rückstandes mit absolutem Alkohol gewonnen; es stellt eine bei 100° weiche, bei gewöhnlicher Temperatur feste, farblose Masse dar, welche nach längerem Verweilen im Exsiccator krystallinisch und pulverisirbar wird und in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich ist.

Ber. für C ₈ H ₁₃ O ₂ K	Gefunden
K 21.67	21.51 pCt.

Natriumsalz, C₇H₁₃COONa. Darstellung wie bei dem Kaliumsalz. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erstarrt der Rückstand zu einer halbfesten Masse, worin deutliche Krystalle des Salzes, sehr biegsame, lanzettförmige Nadeln, mit der Lupe wahrgenommen werden können. Diese zerfallen beim Trocknen an der Luft unter Abgabe von Krystallwasser oder Alkohol zu einer auch in der Wärme festen, krystallinischen Masse, welche nicht hygroskopisch ist. Analyse des bei 100° getrockneten Salzes:

Ber. für C ₈ H ₁₃ O ₂ Na	Gefunden
14.03	14.01 14.05 pCt.

Das Calciumsalz, (C₇H₁₃COO)₂Ca, zeigt ganz ähnliche Eigenschaften wie das hexanaphtentencarbonäure Calcium. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung in der Wärme scheidet es sich als eine zähe Haut aus, welche beim Erkalten in Lösung geht. Lässt man die Lösung über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so bilden sich lange, wasserhelle Nadeln; die in der Kälte gesättigte Lösung scheidet einen Theil des Salzes beim Erhitzen als amorphe Trübung aus, welche nach dem Erkalten wieder verschwindet. Dieses Verhalten des Calciumsalzes scheint somit allgemein den Gliedern der Naphtensäurerreihe zuzukommen. Die Analyse des bei 140° getrockneten Salzes ergab:

Ber. für. (C ₈ H ₁₃ O ₂) ₂ Ca	Gefunden
Ca 12.42	12.02 12.43 pCt.

Baryumsalz, (C₇H₁₃COO)₂Ba. Die wässerige Lösung des Salzes scheidet in der Wärme grosse, wasserfreie, glänzende Blätter ab, welche ihre Krystallstructur beibehalten, wenn sie schnell aus der kochenden Lösung abfiltrirt und mit Fliesspapier getrocknet werden. Lässt man aber die Lösung mit den darin vorhandenen Krystallen erkalten, so gehen sie in eine zähe, amorphe Masse über, welche erst bei 100° wieder krystallinisch wird. Es ist dem Baryumsalze der

Hexanaphtencarbonsäure in allen Beziehungen ähnlich und in Alkohol leicht löslich. Analyse des bei 130° getrockneten Salzes:

Ber. für $(C_8H_{13}O_2)_2Ba$	Gefunden
Ba 32.69	32.35 pCt.

Das Silbersalz, ein käsiger Niederschlag, etwas in kochendem Wasser und in Alkohol löslich, wurde in drei Fractionen aus der ammoniakalischen Lösung der Säure ausgefällt, welche folgenden Silbergehalt zeigten:

Ber. für $C_8H_{13}O_2Ag$	Gefunden
Ag 43.37	43.75 43.19 43.20 pCt.

Chlorid, $C_7H_{13}COCl$. Dieser Körper wurde aus 10 g der Säure (1 Mol.) und 15 g (1 Mol.) Phosphorpentachlorid dargestellt und vom Phosphoroxychlorid durch fractionirte Destillation getrennt. Es siedet bei 193—195° (uncorr.) und stellt eine schwere, lichtbrechende Flüssigkeit dar, die mit der Zeit dunkel wird und den Fettsäurechloriden ähnlich riecht. Wasser zersetzt das Chlorid nur äusserst langsam. Analyse:

Ber. für $C_8H_{13}OCl$	Gefunden
Cl 22.11	22.26 pCt.

Das Amid, $C_7H_{13}CONH_2$, entsteht leicht, aber in ungenügender Ausbeute bei der Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf das Chlorid. Nachdem die heftig verlaufende Reaction vorüber ist, scheidet man das Amid mit Wasser ab, krystallisiert es einmal aus kochendem, mit Natronlauge versetztem Wasser und nachher aus einer Mischung von Aether und Ligroin um. Schmelzpunkt 133°.

Ber. für $C_8H_{15}ON$	Gefunden
N 9.93	10.27 pCt.

Das Amid bildet silberglänzende Platten oder flache Nadeln, die mit Wasser erhitzt schon unterhalb 100° schmelzen. Eine Spur von Feuchtigkeit drückt den Schmelzpunkt bedeutend herunter. Es siedet unter gewöhnlichem Druck ungefähr bei 250°, wobei ein Theil in das Heptanaphthenonitril übergeht.

Zur Charakterisirung dieser Verbindung kann noch hinzugefügt werden, dass sie schon unterhalb 100° sublimirt, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und in concentrirter Chlorwasserstoffsäure ungemein löslich ist. Hierbei bildet sich wahrscheinlich eine salzartige Verbindung, denn nach dem Ausschütteln der Lösung mit Aether und Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein dickflüssiges Oel zurück, das stark chlorhaltig ist und erst allmählich unter Abgabe von Chlorwasserstoff das Amid in festem Zustande zurücklässt. Schüttelt man die ätherische Lösung des reinen Amides mit festem Calciumchlorid, so bildet sich eine salzartige Verbindung, welche die Flüssigkeit mit schönen grossen Krystalltafeln erfüllt; leider zerfliessen dieselben schon

unter Aether zu einer Flüssigkeit; nach dem Umschütteln sieht man die ätherische Lösung in drei Schichten getheilt, nämlich eine obere, aus fast reinem Aether bestehend, eine mittlere, welche die zerflossene salzartige Verbindung (Amid + Calciumchlorid) enthält, und die untere, die eine concentrirte wässerige Chlorcalciumlösung darstellt. Das Amid ist sehr beständig gegen kochende Alkalien, wird aber durch concentrirte Säuren leicht gespalten.

Zur Darstellung grösserer Mengen des Amides wandte ich später, als ich es als Rohmaterial zur Darstellung des Heptanaphtenamins brauchte (siehe unten), die Schmelzung der Säure (10 g) mit Rhodanammonium (8 g) in einem kleinen Kolben auf einer Asbestplatte an, bis eine Probe, auf einem Uhrglas gerieben, krystallinisch erstarre, was ca. 40 Minuten in Anspruch nahm. Ich glaube, dass dieses Verfahren auch für andere, höher siedende Säuren bei der Darstellung ihrer Amide mit Vortheil benutzt werden kann. Das Product wurde entweder durch Destillation, wobei allerdings ein Theil in Nitrit übergeht, oder durch Umkristallisiren aus 1prozentiger Natronlauge gereinigt, wobei das Amid in guter Ausbeute (70 pCt.) erhalten wird.

Heptanaphtenonitrit, $C_7H_{13}CN$. Dieser Körper entsteht, wie schon gesagt, beim Destilliren des Amides und wurde aus dem Destillat entweder durch Wasserdampfdestillation oder durch Ausziehen desselben mit kaltem Ligroin von dem Amid getrennt. Es bildet eine lichtbrechende Flüssigkeit mit charakteristischem, den höheren Fettsäurenitrilen ähnlichen Geruch, welche bei 199—201° (corr.) siedet. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_{13}N$	Gefunden
N 11.88	11.14 pCt.

Das Nitrit zeigt die Radzewski'sche Reaction¹⁾, indem es nach längerem Stehen mit alkalischer Wasserstoffsuperoxyd-Lösung bei ca. 30° in das Amid, $C_7H_{13}CONH_2$ (Schmelzpunkt 133°), zurückverwandelt wird. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zu Heptanaptencarbonsäure verseift. Refractionscoefficient $n_D = 1.4452$.

Die Oxydation der Heptanaptencarbonsäure (1 Theil) durch Salpetersäure (10 Theile vom specifischen Gewicht 1.3), welche ich vorgenommen habe, verläuft beim Kochen ziemlich träge. Es bildet sich hierbei Essigsäure, Kohlensäure und Spuren von Oxalsäure, während das Hauptproduct aus einer in Wasser sehr leicht löslichen, sirupösen Säure besteht, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Sie ist allem Anschein nach eine mehrbasische Säure, da der Silbergehalt des in drei Fractionen ausgefällten Silbersalzes 61.16, 61.21 resp. 60.98 pCt. betrug, und wahrscheinlich eine Oxsäure.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 355.

Heptanaphthenamin, $C_7H_{13} \cdot NH_2$.

Um aus einer Naphtencarbonsäure zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff zu gelangen, habe ich die obengenannte Verbindung aus dem Amid der Heptanaphtencarbonsäure nach der Hofmann'schen Reaction dargestellt; es war meine Absicht, das Amin später durch Salpetricösäure in den Alkohol, das Jodid und das Heptanaphthen selbst zu verwandeln. Obwohl die Ausführung des letzteren Theiles dieser Aufgabe völlig gescheitert ist, will ich im Folgenden kurz über die Darstellung und Eigenschaften des Amins, welches einen wohlcharakterisierten Körper darstellt, berichten.

Die Ueberführung des Säureamides in das Amin nach der schönen Methode von Hofmann geht ausserordentlich leicht und mit guter Ausbeute vor sich. Statt das Amid zuerst mit der berechneten Menge Brom zu mischen und das Bromamid durch überschüssige Alkalilauge zu zersetzen, habe ich das Brom in der Lauge gelöst und die Hypobromitlösung auf das Amid einwirken lassen, hauptsächlich weil das Bromamid eine sehr lose Verbindung ist, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihre Componenten zerfällt.

11.4 g (1 Mol.) Brom wurden langsam und unter guter Kühlung in eine Lösung von 13 g (etwas mehr als 4 Mol.) Natriumhydrat in 200 ccm Wasser eingetropft und 10 g (1 Mol.) des Amides mit einer kleinen Menge dieser Lösung in einem Mörser übergossen, fleissig damit verrieben, um zugleich eine Zerkleinerung und ein gleichmässiges Benetzen des Amides durch die Flüssigkeit zu erreichen. Die breiartige Masse wurde nachher mit neuen Mengen der Hypobromitlösung in einen Kolben gespült, mit dem noch übrig gebliebenen Theil dieser Lösung vereinigt und durch fleissiges Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung gebracht. Da die Reaction schon in der Kälte beginnt, erhält man eine trübe Flüssigkeit, welche weiter auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nachdem die Temperatur etwa auf 80° gestiegen war, hatte sich das Amin als eine schwach braun gefärbte Schicht abgeschieden, ohne dass eine Entwicklung von Kohlendioxyd bemerkt wurde. Das Amin wurde mit Wasserdämpfen ohne Schwierigkeit aus der Reactionsflüssigkeit isolirt, das Destillat mit Chlorwasserstoffösäure übersättigt, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand, welcher bald krystallisierte, wurde, da eine Probe sich vollkommen in absolutem Alkohol löste und somit kein Chlorammonium enthielt, in wenig Wasser von Neuem gelöst, mit einem Ueberschusse von 30 prozentiger Kalilauge versetzt und noch festes Kaliumhydrat hinzugefügt. Das ausgeschiedene Oel nahm man in Aether auf und behandelte den Rückstand nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels längere Zeit auf dem Wasserbade mit festem Kalihydrat, wodurch das Amin schliesslich wasserfrei wurde, was für die später erfolgende Destillation wichtig

ist, da es im wasserhaltigen Zustande keinen constanten Siedepunkt zeigt. Nach dreimaliger Fractionirung siedete das Amin mit Ausnahme einiger Tropfen constant bei 151—153° (corr.). Die Ausbeute beträgt 66 pCt. der theoretischen Analyse:

Ber. für C ₇ H ₁₅ N		Gefunden
C	74.31	74.07 pCt.
H	13.27	13.20 »
N	12.42	12.67 »

Das Heptanaphtenamin stellt ein leichtflüssiges, wasserhelles Öl dar, welches leichter als Wasser ist und einen betäubenden, ammoniakalischen aber zugleich conin-ähnlichen Geruch besitzt. Es raucht stark an der Luft und zieht Kohlensäure aus derselben an, so dass es, im offenen Gefässe aufbewahrt, nach einigen Tagen zu einer durchscheinenden Masse erstarrt, die in Mineralsäuren unter Aufbrausen löslich ist. Als primäres Amin giebt es mit Schwefelkohlenstoff und Eisenchloridlösung die Senfölreaction und mit Chloroform, Alkohol und Kaliumhydrat eine, allerdings schwache Carbylaminreaction.

Das Chlorhydrat, C₇H₁₃NH₂Cl, bildet grosse, glasglänzende und biegsame Blätter, welche in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich und stark hygroskopisch sind. Analyse:

Ber. für C ₇ H ₁₆ NCl		Gefunden
Cl	23.74	23.40 pCt.

Das Platindoppelsalz bildet grosse, goldglänzende Blätter, welche in reinem kochendem Wasser und Alkohol schwerlöslich, dagegen in mit Chlorwasserstoffsäure versetztem Wasser leicht löslich sind und aus zusammengewachsenen hexagonalen Tafeln mit deutlichen Pyramidflächen bestehen. Weil sich das Salz auch beim vorsichtigen Erhitzen rasch durch die ganze Masse zersetzt, fielen die Platinbestimmungen in der Regel zu niedrig aus:

Ber. für (C ₇ H ₁₅ N · HCl) ₂ PtCl ₄		Gefunden
Pt	30.49	30.20 30.14 30.19 pCt.

Beim Kochen einer concentrirten, neutralen Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes, welche mit der berechneten Menge Kaliumnitrit versetzt worden war, fand Stickstoffentwickelung statt und es destillirte mit den Wasserdämpfen eine ölige Flüssigkeit über, während in dem Reactiongefäß eine nicht unbeträchtliche harzige Verbindung zurückblieb. Das Destillat reagierte stark alkalisch und enthielt viel von der ursprünglichen Base, welche mit Salzsäure von dem neutralen Reactionsproduct getrennt und mit diesem identifiziert werden konnte. Nach der Aufnahme des neutralen Öles in Aether, konnte eine bei 161—163° siedende Flüssigkeit herausfractionirt werden, welche einen fuseligen, scharfen Geruch besaß und wohl den Heptanaphtenalkohol darstellte. Da sie indessen gelb gefärbt war und auch noch stick-

stoffhaltige Körper enthielt, konnte ich aus der kleinen somit erhaltenen Menge kein reines Product gewinnen. Offenbar findet die Zersetzung des salpetrigsauren Salzes des Amins bei so hoher Temperatur statt, dass das Salz schon einer partiellen Dissociation unterliegt, wobei die freigewordene salpetrige Säure ihren oxydirenden und esterificirenden Einfluss auf den gebildeten Alkohol ausüben kann.

Beweis, dass die Naphtensäuren sich von den Naphtenen ableiten und die Monocarbonsäuren derselben darstellen.

Der Umstand, dass die Naphtensäuren der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ in denjenigen Erdölen vorkommen, welche reich an Naphtenen sind, und somit diese Kohlenwasserstoffe begleiten, hat zu der Annahme geführt, dass sie einfache Derivate und zwar die Monocarbonsäuren der Naphtene darstellen. Diese auf der Hand liegende Ansicht haben zuerst Markownikow und Ogloblin in ihrer ersten Abhandlung über Naphtene ausgesprochen¹⁾. Indess fehlten noch schlagende Beweise für diese Annahme, denn alle Versuche, die bis jetzt ausgeführt wurden, um durch Oxydation aus den Kohlenwasserstoffen zu den Säuren zu gelangen, sind an der schweren Oxydirbarkeit der Naphtene gescheitert.

Versuche, die Säuren zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen zu reduciren, sind von Markownikow ausgeführt worden, dieselben sind aber nur als vorläufig zu betrachten und können deshalb nicht als Beweise gelten. Die diesbezügliche Angabe Markownikow's²⁾ hat wörtlich in Uebersetzung folgende kurze Fassung: »Vorläufige Versuche zeigen, dass die Naphtensäuren beim Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff, in Naphtene verwandelt werden, in derselben Art wie die Fettsäuren in Paraffine übergehen, wie Krafft gezeigt hat.« Diese Versuche sind meines Wissens später nicht wiederholt worden und haben auch keine präzisere Gestaltung, welche ihnen das Gepräge wissenschaftlicher Thatsachen gegeben hätte, erhalten.

Nachdem meine Versuche, vermittelst des Heptanaphtenamins zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff zu gelangen, gescheitert waren und auch ein anderer, noch in grösserem Maasstabe ausgeführter Versuch, durch trockne Destillation des Baryumsalzes der Oktonaphtencarbonsäure mit Baryumformiat das erste Reductionsproduct dieser Säure, den Aldehyd derselben, zu erhalten, ohne Erfolg blieb³⁾, wandte

¹⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch. 1883 [1], 237 und 307; diese Berichte XVI, 1876.

²⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch. 1887 [2], 157.

³⁾ Es bildete sich hierbei ein Oel, welches von 90° ab bis über 300° unter constantem Steigen des Thermometers siedete und ausser sehr kleinen Mengen eines Aldehyds keine fassbaren Producte enthielt.

ich die Reductionsmethode von Krafft an und wählte als Object der Reduction die Heptanaphtencarbonsäure, hauptsächlich weil der entsprechende Kohlenwasserstoff der Naphtenreihe, das Oktonaphten, früher von Markownikow in reinem Zustande dargestellt und ziemlich genau untersucht worden war. Ich arbeitete in folgender Weise:

Je 4 g der Säure wurden mit 0.4 g rothen Phosphors und 3 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) in starkwandigen Einschmelzröhren eingeschmolzen, welche zuerst 4 Stunden auf 200—210° erhitzt wurden. Nach dem Erkalten wurden die Röhren geöffnet, mit 0.4 g Phosphor beschickt, wieder zugeschmolzen und von Neuem auf 220° 4—5 Stunden erhitzt; diese Operation wurde noch zweimal wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass man nach dem dritten und vierten Öffnen der Röhre außer dem Phosphor noch 0.4—0.5 ccm Wasser einführt und die Temperatur bis auf 240° steigerte. Das wiederholte Zusammelzen der Röhre ist eine zeitraubende Operation, bietet aber keine allzu grossen Schwierigkeiten, wenn man vorsichtig arbeitet und die zu erhitzen Stellen des Rohres vorher mit Wasser und Alkohol in- und auswendig gut reinigt; trotz des gewaltigen Druckes, welcher in den Rohren herrscht, ist mir keines von den 16 Rohren, wovon jedes viermal zugeschmolzen wurde, gesprungen. Es konnte die stufenweise erfolgende Fortschreitung der Reduction gut verfolgt werden. Das nach dem ersten und zweiten Erhitzen dunkelgefärbte und dickflüssige Reactionsproduct schied schon nach dem dritten Erhitzen ein helles leichtflüssiges Öl ab, und nach beendigter Reduction war es fast vollständig, mit Ausnahme einer kleinen Menge harzartiger Körper und einer in grossen gelben Blättern krystallisirenden phosphorhaltigen Substanz, in den Kohlenwasserstoff verwandelt. Dieser, dessen Menge in jedem Rohre ca. 1.5 ccm betrug, wurde abpipettirt, das vereinigte Reactionsproduct gesammelt, mit wenig Natronlauge geschüttelt, von der wässerigen Schicht getrennt und mit metallischem Natrium einige Zeit in der Wärme digerirt.

Bei der nachher über metallischem Natrium vorgenommenen Destillation stieg die Temperatur schnell auf 112°, darauf langsamer auf 115°. Bei 115—119° ging die Hauptmenge über, nachher stieg sie wieder, erst langsamer, dann ziemlich schnell auf 240° und zwischen 240 bis 260° ging wieder eine kleine Menge des Kohlenwasserstoffes über. Diese Fraction, welche ich nicht näher untersucht habe, besass einen ausgeprägten Geruch des russischen Brennpetroleums und besteht vermutlich aus einem Körper, der durch Zusammentreten zweier bei der Reduction gebildeten Reste $C_7H_{13} \cdot CH_2$ — entstanden war; er war gegen Brom indifferent und halogenfrei.

Der niedriger siedende Kohlenwasserstoff, der bei der ersten Destillation zwischen 112—122° in mehreren Fractionen aufgefangen

worden war, wurde einer sorgfältigen Fractionirung unterworfen. Hierbei nahmen die ersten und letzten Fractionen immer mehr ab, und schliesslich wurde bei der zehnten Destillation eine bei 117—118° (Luftdruck 742 mm) constant siedende Fraction erhalten, deren Menge 9 g und somit ungefähr die Hälfte der ganzen Menge des erhaltenen Kohlenwasserstoffes betrug. Aus 48 g Heptanaphthencarbonsäure hatte ich somit 29 pCt. an reinem Kohlenwasserstoff erhalten. Krafft gibt an, dass die Ausbeute an Paraffinen aus den höheren Fettsäuren niemals 50 pCt. übersteigt. Die langwierige fractionirte Destillation konnte nicht ohne Verluste geschehen, und hätte ich mich mit dem weniger constanten Siedepunkt von 116—119° begnügt, den z. B. Wreden für sein synthetisch dargestelltes Hexahydroisoxylol angiebt, so hätte ich die Ausbeute von 50 pCt. sicher erreicht. Es war aber in diesem Falle sehr wichtig, einen vollkommen reinen und constant siedenden Kohlenwasserstoff behufs der späteren Bestimmungen seiner physikalischen Constanten zu erhalten. Die Analyse der Fraction vom Siedepunkt 117—118° ergab Folgendes:

Ber. für C ₈ H ₁₆		Gefunden	
C	85.71	85.48	85.31 pCt.
H	14.29	14.42	14.42 »

Der Kohlenwasserstoff stellt eine leichtflüssige, lichtbrechende Flüssigkeit dar, deren Geruch etwas an Petroleum erinnert, indessen schwächer und weniger unangenehm ist. Brom übt bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung darauf aus; auch nach 10 Stunden war die Farbe des zugesetzten Broms unverändert. Concentrirt Schwefelsäure wirkt auch beim Erwärmen nicht ein, dagegen löst ein Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure den Kohlenwasserstoff ziemlich leicht (siehe weiter unten). Rauchende Salpetersäure scheint in der Kälte keine Einwirkung auszuüben; in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure findet indessen Oxydation statt. Aus Obigem geht hervor, dass der Kohlenwasserstoff völlig hydrirt ist und keine doppelte Bindung enthält.

Das spec. Gewicht beträgt: D $\frac{0}{0} = 0.7706$; D $\frac{0}{4} = 0.77049$; D $\frac{17}{17} = 0.7580$; D $\frac{17}{4} = 0.75714$; D $\frac{17}{0} = 0.7573$. Hieraus berechnet sich das Molecularvolumen bei 0° zu 145.4.

Der Refractionscoefficient wurde zu n^D = 1.4186 bei 17° gefunden; hieraus erhält man das molekulare Brechungsvermögen $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 37.32$. Für C₈H₁₆ berechnet sich¹⁾ dieselbe Constante zu 37.01. Hieraus kann man die wichtige Schlussfolgerung

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chemie 1889, 210.

ziehen, dass der erhaltene Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung C_8H_{16} hat, was aus den Analysen allein nicht hervorgeht, da alle Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} dieselben Zahlen geben, und weiter wird der schon oben angesprochene, aus dem chemischen Verhalten des Kohlenwasserstoffes abgeleitete Schluss, dass derselbe einen ringförmigen, völlig hydrirten Kern enthält, nochmals bestätigt.

Die physikalischen Constanten des erhaltenen Kohlenwasserstoffs stimmen nun mit denen des von Markownikow aus dem kaukasischen Petroleum ausgeschiedenen Oktonaphthens so vollkommen überein, als es für zwei auf so verschiedenen Wegen erhaltene Präparate desselben chemischen Individuums irgend möglich ist. Ich lasse in folgender Tabelle eine Zusammenstellung der zugehörigen Zahlen folgen¹⁾

Kohlenwasserstoff	Autoren	Siedepunkt	Spec. Gewicht	$\frac{d_v}{d_\tau}$	Molek. Vol.
Oktonaphthen	Markownikow	119° (bei 755 mm)	{ 0.7714 (0°) 0.7582 (17°)	0.000777 $(\frac{0}{17})$	145.9 (bei 0°)
Kohlenwasserstoff C_8H_{16}	Aschan	117—118° (bei 742 mm)	{ 0.7706 (0°) 0.7580 $(\frac{17}{17})$	0.00078 $(\frac{0}{17})$	145.4 (bei 0°)

Auf die erhaltenen Ergebnisse gestützt, erachte ich als bewiesen, dass der aus Heptanaphthencarbonsäure durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure erhaltene Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} mit Markownikow's Oktonaphthen identisch ist. Da die Reduction in der Weise verlaufen ist, dass die Carboxylgruppe reducirt worden, so ist, weil die niedrigeren Glieder der Naphtensäuren ihren Eigenschaften nach eine homologe Reihe bilden, der Schluss berechtigt, dass die Naphtensäuren die Monocarbonsäuren der Naphtene darstellen.

An dieser Stelle möchte ich einige Bemerkungen über eine Abhandlung von R. Zaloziecki: »Ueber die chemische Constitution der Sauerstoffverbindungen (Säuren) im Erdöl«²⁾ knüpfen. Dieser Herr hat einige Säuren mit dem Kohlenstoffgehalt von C_{10} , C_{11} resp. C_{12} und der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ aus einem Erdöl galizischer Herkunft isolirt, welche ihrem ganzen Verhalten nach Naphtensäuren

¹⁾ Die Zahlen für Oktonaphthen sind einer im Jahre 1889 in russischer Sprache erschienenen Monographie von M. Konowalow: »Die Naphtene, Hexahydrobenzole und ihre Derivate«, entnommen.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1808.

sind. Auf eine einzige, übrigens schlecht stimmende Jodbestimmung einer Verbindung gestützt, die er mit Jod und rothem Phosphor aus dem Körper $C_{10}H_{18}O_2$ erhalten hat, und welche allem Anscheine nach das Jodid der Säure ist, nach ihm aber einen »Jodäther« darstellen soll, läugnet er die Carbonsäurenatur der in dem Erdöl vorkommenden Sauerstoff-Verbindungen und schreibt ihnen Structurformeln zu, die zwar schön aussehen, aber aller Berechtigung entbehren. Trotzdem hat er die Aethylester dieser Verbindungen durch Einleiten von Chlorwasserstoff in das Gemisch derselben mit Aethylalkohol dargestellt, ein Verfahren, das bis jetzt nur die Darstellung der Ester der Carbonsäuren, nicht aber die der Aether der gesättigten Alkohole erlaubte.

Ich will noch gegen die Ansichten des Herrn Zaloziecki hervorheben, dass das ganze Verhalten der niedrigeren Homologen der Naphtensäurerreihe der ihnen von Markownikow zuerst zuertheilten Carbonsäurenatur entspricht. Die überaus leicht verlaufende Esterbildung, die beständigen und theilweise gut charakterisierten Salze, die in gewöhnlicher Weise aus ihnen entstehenden Chloride, Amide und Nitrile und ferner das aus dem Heptanaphthencarbonsäureamid leicht zu erhaltende Heptanaphthenamin u. s. w. beweisen, dass sie eine Carboxylgruppe enthalten müssen. Obwohl die Anhäufung von Kohlenstoff und Wasserstoff in den höheren Homologen die sauren Eigenschaften derselben abschwächt, wie es auch in der Fettsäurerreihe geschieht, und den Carbonsäurecharakter weniger deutlich hervortreten lässt, so sind bis jetzt keine Gründe für die Nichtexistenz der Carboxylgruppe in ihnen vorgebracht.

Für die oben ausgesprochene Ansicht, dass der aus Heptanaphthencarbonsäure erhaltene Kohlenwasserstoff C_8H_{16} das Oktonaphthen Markownikow's darstellt, kann ich noch einen weiteren Beweis liefern, indem es mir gelungen ist, denselben in ein wohlcharakterisiertes *m*-Xylolderivat zu überführen. Bekanntlich haben Markownikow und Spady¹⁾ aus dem Oktonaphthen durch Oxydation mit rauchender Salpeterschwefelsäure Trinitro-*m*-xylo vom Schmelzpunkt 179—180° erhalten.

Die übrig gebliebene Menge des Kohlenwasserstoffs (7—8 g) wurde nach der Angabe der genannten Forscher portionenweise in einer starkwändigen Glasflasche mit eingeschliffenem Ppropfen mit ca. 10 g rauchender Schwefelsäure versetzt. Beim Umschütteln trat Erwärmung und Entwicklung von Schwefeldioxyd ein; das Gas wurde nach und nach durch vorsichtiges Lüften des Ppropfens entfernt. Nach jedem Zusatze der Säure nahm die Menge des Kohlenwasserstoffs sichtlich ab, und nachdem ca. 130 g zugesetzt worden, war er ganz

¹⁾ Diese Berichte XX, 1851.

verschwunden. Man verdünnte die stark dunkel gefärbte Reactionsflüssigkeit mit etwa 2 L Eiswasser, die Lösung wurde filtrirt und mit Baryumcarbonat bis zur neutralen Reaction versetzt. Das Filtrat von Baryumsulfat wurde später vorsichtig bis zur Trockne verdampft; hierbei wurden zwei Baryumsalze erhalten, ein schwerlösliches krystallinisches und ein zweites, das als gummiartige Masse zurückbleibt. Beim Versetzen einer kleinen Probe des Salzes mit Schwefelsäure schied sich eine Sulfosäure in wasserhellen Prismen aus. Die Gesammtmenge des Baryumsalzes wurde durch Soda in das Natriumsalz, eine undeutlich krystallinische Masse, übergeführt und aus diesem die Sulfongruppen nach der Armstrong'schen Methode durch concentrirte Schwefelsäure und Wasserdampf abgespalten. Mit den Wasserdämpfen destillirte eine kleine Menge eines indifferenten Körpers über, welcher mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem vorsichtigen Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand tropfenweise und unter guter Kühlung mit einer überschüssigen Mischung von Salpeterschwefelsäure (1 : 3) übergossen, dann vorsichtig erwärmt und schliesslich gekocht, bis das anfangs ölige Nitirungsproduct in der Wärme fest wurde. In gewöhnlicher Weise isolirt, stellte es eine lichtgelbe, krystallinische Masse dar, welche nach dem Trocknen aus einer heissen Mischung von 5 Theilen Alkohol und 1 Theil Benzol umkrystallisiert wurde. Beim Erkalten und nach längerem Stehen schied sich ein Körper in langen, schwach gelben, bei 180° schmelzenden Prismen aus.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$	Gefunden
C 39.84	39.64 pCt.
H 2.90	3.09 »
N 17.42	17.47 »

Es wurden im Ganzen 0.6 g des Nitroproductes erhalten, also lässt die Ausbeute viel zu wünschen übrig. Seiner Analyse, den Löslichkeitsverhältnissen und seinem Schmelzpunkt nach ist dieser Körper das Trinitrometaxylol, $CH(CH_3)_2\overset{1}{N}\overset{3}{O}\overset{2}{O}\overset{4}{O}\overset{6}{O}$. Markownikow und Spady geben den Schmelzpunkt zu 179—180° an.

Durch die Umwandlung des von mir aus Heptnaphtencarbonsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffs C_8H_{16} in Trinitro-*m*-xylol ist die Identität desselben mit Oktonaphthen (Sdp. 119°) bewiesen und der chemische Zusammenhang der Naphtensäuren mit den Naphtenen ausser Zweifel gestellt¹⁾.

¹⁾ Die oben beschriebenen Versuche zur Klarlegung des Verhältnisses zwischen Naphtenen und Naphtensäuren sind im Laboratorium des Hrn. Prof. J. Wislicenus in Leipzig, das Uebrige im Universitätslaboratorium zu Helsingfors ausgeführt.

Oktonaptencarbonsäure, $C_9H_{16}O_2$.

Wie schon früher angegeben, besteht die bei $205 - 210^\circ$ (uncorr.) siedende Esterfraction aus dem Methylester dieser Säure. Aus dem Ester in gewöhnlicher Weise erhalten, siedet die Säure nach dreimaliger Fractionirung bei $251 - 253^\circ$ (corr.). Die Analyse ergab die Zahlen:

Ber. für $C_9H_{16}O_2$	Gefunden
C 69.24	68.92 pCt.
H 10.26	10.42 »

Die Oktonaptencarbonsäure, welche schon früher von Markownikow¹⁾ erhalten und durch die Analyse des Silbersalzes und des Amides charakterisiert worden ist, besitzt das spec. Gewicht $D \frac{0}{0} = 0.9893$; $D \frac{20}{20} = 0.9795$ und gleicht ihrer Homologen in jeder Beziehung. Die Calcium- und Baryumsalze werden nicht durch Kohlensäure zersetzt. Aus dem Refractionscoefficienten $n = 1.453$ erhält man das Molekulargleichgewicht $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 43.0$; für die Formel $C_9H_{16}O_2$ berechnet sich dieselbe Constante zu 43.4.

Der Methylester siedet bei $211 - 213^\circ$ (corr.) und hat das spec. Gewicht $D \frac{18.4}{18.4} = 0.9352$. Der Körper ist gleich den anderen Methylestern dieser Reihe hygroskopisch und kann nur beim längeren Erwärmen mit Chlorcalcium wasserfrei erhalten werden. Er besitzt einen im verdünnten Zustande nicht unangenehmen, fruchtähnlichen Geruch.

Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$	Gefunden
C 70.59	70.31 pCt.
H 10.59	10.71 »

Das Silbersalz, ein käsiger Niederschlag, wurde in drei Fractionen ausgefällt.

Ber. für $C_8H_{15}COOAg$	Gefunden
Ag 40.84	40.70 40.81 41.06 pCt.

Baryumsalz. Darstellung wie bei den homologen Säuren. Beim Verdunsten auf dem Wasserbade wird das Salz nicht krystallinisch abgeschieden, sondern als wasserhelle, zähe Tropfen erhalten, welche auch beim Erkalten nicht fest werden. Erst beim Trocknen bei 100° wird es vollkommen fest und krystallinisch. Die undeutlichen Krystallindividuen zeigen Fettglanz. Nach dem Trocknen ist das Salz fast unlöslich in kaltem Wasser, weil es davon nur schwierig benetzt wird; beim Kochen löst es sich leicht. In Alkohol sehr leicht

¹⁾ Journ. der russ. chem.-physik. Gesellsch. 1887 (2), 156.

löslich bleibt es nach Verdunsten des Lösungsmittels als glasartiger Firniß zurück. Analyse:

Ber. für $(C_8H_{15}CO_2)_2Ba$	Gefunden
Ba 30.65	30.10 30.51 pCt.

Das Chlorid wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure leicht erhalten und vom Phosphoroxychlorid durch fractionirte Destillation getrennt. Der Siedepunkt liegt bei $206 - 208^{\circ}$ (uncorr.). Es stellt ein schweres, schwach riechendes Oel dar, welches, längere Zeit aufbewahrt, eine violette Färbung annimmt und durch Wasser schwer zersetztlich ist.

Ber. für $C_8H_{15}COCl$	Gefunden
Cl 20.35	20.70 pCt.

Das Amid, aus dem Chlorid dargestellt, bildet, aus benzolhaltigem Ligroin umkristallisiert, grosse, dünne Blätter, welche einen starken Silberglanz zeigen. Schmelzpunkt $128 - 129^{\circ}$. Es ist auch in kochendem Wasser schwer löslich, Alkohol, Aether und Benzol nehmen es leicht auf. Ich habe diesen Körper nicht analysirt, weil er, wie gesagt, früher von Markownikow dargestellt wurde. Er gibt den Schmelzpunkt zu $128 - 130^{\circ}$ an.

441. H. Salkowski: Zur Kenntniss der Thioharnstoffe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Königl. Akademie zu Münster i.W.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die folgenden Zeilen sollen einige in der Literatur befindliche irrite Angaben über substituirte Thioharnstoffe berichtigten und einen Beitrag zur Kenntniss ihrer Bildungsweise liefern.

I. Benzylthioharnstoff.

Durch meine Untersuchung über das ätherische Oel des weissen Senfs¹⁾ wurde ich veranlaßt, die benzylirten Thioharnstoffe darzustellen, und habe dabei Nachstehendes beobachtet.

1. Symmetrischer Dibenzylthioharnstoff, $CS(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, schmilzt nicht, wie Strakosch²⁾ angiebt, bei 114° , sondern bei 148° . Die aus Alkohol in glänzenden Blättern krystallisirende Verbindung wird, wie bekannt, leicht erhalten durch Erhitzen einer

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2137.

²⁾ Diese Berichte V, 696.