

Wird der Lösung die Schwefelsäure durch vorsichtiges Neutralisiren mit Barytwasser entzogen, so liefert das Filtrat beim Eindampfen in vacuo einen farblosen Syrup von süßem und zugleich bitterem Geschmack. Es soll weiter versucht werden, denselben krystallisirt zu erhalten oder in andere charakteristische Derivate als das oben erwähnte Osazon überzuführen.

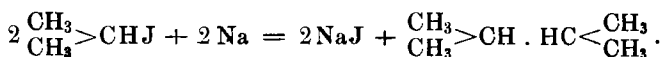
## 297. Ossian Aschan: Nachweis von Diisopropyl im Petroleumäther aus Baku.

(Eingegangen am 28. Juni.)

In einer früheren Publication<sup>1)</sup> über die Bestandtheile der niedrig siedenden Antheile des russischen Petroleums wurde gezeigt, dass der Haupttheil der bis 70° siedenden Paraffinkohlenwasserstoffe anormaler Structur ist. Ein nicht normaler Kohlenwasserstoff liegt auch in der damals erhaltenen, ziemlich bedeutenden Fraction vor, die bei 57—59° constant siedet. Nach der unten beschriebenen Untersuchung besteht diese aus Diisopropyl oder Tetramethyläthan,



Diisopropyl wurde früher ausschliesslich auf synthetischem Wege dargestellt, nämlich von Schorlemmer<sup>2)</sup>; er erhielt es, wie es scheint<sup>3)</sup>, in kleiner Ausbeute, bei der Einwirkung von Natrium auf in Aether aufgelöstes Isopropyljodid, woraus die Constitution zugleich erhellt:



Silon<sup>4)</sup> hat später dieselbe Reaction studirt; er fand, dass sie nur dann stattfindet, wenn der angewandte Aether wasserhaltig ist.

Nach den vorliegenden Angaben siedet Diisopropyl bei 58°. Sein spec. Gewicht beträgt bei 17.5° 0.668. Der Geruch erinnert an den des normalen Hexans. Bei der Einwirkung von Chlor auf den mit etwas Jod versetzten Kohlenwasserstoff erhielt Schorlemmer ein festes Dichlorid, welches bei 160° schmilzt und schon früher leicht sublimirt. Dagegen fand Silon, dass Chlor, welches in Abwesenheit von Jod auf den Kohlenwasserstoff einwirkt, zunächst zwei Monochloride erzeugt, später entsteht ein Dichlorid, welches mit dem von

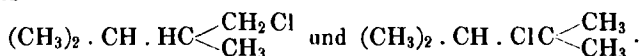
<sup>1)</sup> Finska vetenskaps societats förh. 1896, S. 140, Chem. Zeitg. 1897, S. 288.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 144, 184.

<sup>3)</sup> Ebenda 214, 167.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 5, 984; 6, 36, 147; 7, 953.

Schorlemmer nicht identisch ist. Theoretisch können thatsächlich nur zwei Monochloride vorausgesehen werden, ein primäres und ein tertiäres:



Silon trennte die beiden Chloride durch fractionirte Destillation. Die Siedepunkte lagen bei 118 resp. 124°. Die niedriger siedende Verbindung wurde von Silon als tertiär angesehen, die andere als primär.

Wie hieraus ersichtlich, stimmt der Siedepunkt des synthetisch erhaltenen Kohlenwasserstoffes (58°) mit der gleichen Constanten (57—59°) der natürlich vorkommenden, von mir isolirten Verbindung gut überein. Auch das spec. Gewicht der letzteren,

$$d_4^{17.25} = 0.66485,$$

zeigt leidliche Uebereinstimmung. Um auf chemischem Wege eine eventuelle Identität zu constatiren, eignet sich am besten die Einwirkung von Chlor. Diese Untersuchung, welche in Gemeinschaft mit Hrn. Stud. A. Parviainen vorgenommen wurde, zeigte Folgendes:

Der Kohlenwasserstoff wurde zur Chlorirung in eine mit Rückfluss versehene, äusserlich mit Eiswasser gekühlte Retorte eingeführt. Das Chlor wurde zuerst etwa 10 Minuten absorbirt, dann trat Reaction ein, die sich durch Aufkochen der Flüssigkeit kund gab. Um die Bildung höher chlorirter Producte zu vermeiden, wurden jedesmal durch Destillation die über 100° siedenden Antheile entfernt. Das bis 100° übergehende wurde successive neuen Chlorirungen unterworfen, bis kaum etwas mehr unter 100° überging. Bei der fractionirten Destillation mit dem Glinsky'schen Dephlegmator erhielt ich zwei Hauptfractionen 115—120° und 120—125°, aus denen weiter die engeren, constant siedenden Fractionen 117—119° und 123—125° sich abscheiden liessen.

Die Analyse ergab:

Fraction 117—119°: Cl 29.5, 29.7, 29.7.

» 123—125°: » 28.9, 29.5, 29.4.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ . Ber. Cl 29.5.

Hieraus ist ersichtlich, dass die bei 57—59° siedende Fraction des russischen Petroleumäthers aus Diisopropyl besteht. Dies wird noch dadurch bestätigt, dass das spec. Gewicht des bei 117—119° siedenden Monochlorides bei 22° 0.8769 betrug, während Pawlow<sup>1)</sup> dieselbe Constante für tertiäres Diisopropylchlorid zu 0.8784 bei 19° bestimmte. Für die zweite, übrigens viel kleinere Fraction

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 196, 124.

123—125° wurde das spec. Gewicht leider nicht bestimmt, bevor die ganze Menge verbraucht war.

Das niedrig siedende Chlorid giebt, nach der Destillation mit Silbernitrit und Sand, mit salpetriger Säure keine Nitrolsäure- resp. Pseudonitrol-Reaction nach Victor Meyer. Dagegen wurde mit der höher siedenden Fraction in der gleichen Weise eine, wenn auch undeutliche Nitrolsäurereaction erhalten. Das erhaltene Nitroproduct gab nämlich, in alkalische Nitritlösung eingeführt, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure eine braunrothe Färbung.

Im Anschluss an die beschriebenen Versuche sei erwähnt, dass das Diisopropyl, wie ich gefunden habe, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorsulfonsäure,  $\text{ClSO}_2\text{OH}$ , reagirt. Der Kohlenwasserstoff löst sich unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung und unter Selbsterwärmung vollständig in dem zugesetzten Reagens. Ich glaubte anfangs, dass eine Sulfonsäure gebildet worden wäre. Die Reaction ist aber complicirter Natur, indem das nur wenig gefärbte, syrupöse Einwirkungsproduct beim Eintröpfeln in Eiswasser in grösserer Menge ein Oel abscheidet, das in Aether löslich ist und dessen Geruch zugleich fuselartig und sulfidartig ist. Es färbt sich an der Luft grün, in Gegenwart von verdünnter Säure roth, und scheint ungesättigt zu sein, da es Kaliumpermanganat momentan abfärbt.

Aehnlich reagirt auch das bei 30° siedende Isopentan, welches ich früher (l. c.) aus dem Petroleumäther aus Baku isolirte. Falls es sich zeigen würde, dass auch andere Grenzkohlenwasserstoffe in dieser Art angegriffen werden, dann müsste das Dogma von der Resistenz der »Paraffine« eine weitere<sup>1)</sup> Modification erleiden. Ich behalte mir die Untersuchung der erwähnten Reaction vor.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

## 298. Ossian Aschan: Ueber das Vorkommen von Methylpentamethylen in kaukasischem Petroleumäther.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Markownikow und Spady<sup>2)</sup> haben im Jahre 1888 in den gegen 70° siedenden Antheilen der kaukasischen Naphta einen gesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  nachgewiesen, den sie Hexanaphten nannten. Er siedete bei 69—70° und war mit einem Paraffin, von dem er nicht befreit werden konnte, verunreinigt. Vor

<sup>1)</sup> Vergl. M. Konowalow, diese Berichte 26, Ref. 878.

<sup>2)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 20, 118.