

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, ClSO_2OH , 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 weitere¹⁾ 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 Spady²⁾ haben im Jahre 1888 in den gegen 70° siedenden Antheilen der kaukasischen Naphta einen gesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel C_nH_{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

¹⁾ Vergl. M. Konowalow, diese Berichte 26, Ref. 878.

²⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 20, 118.

drei Jahren nahmen Markownikow und Konowalow¹⁾ die Untersuchung dieser Fraction wieder auf. Mittels ihrer Nitrirungsmethode gelang es ihnen, aus einem bei etwa 70° siedenden Antheil vom spec. Gewicht 0.71 ein tertiäres Nitroproduct von der Formel $C_6H_{11}NO_2$ zu fassen. Dass der diesem Nitrokörper entsprechende Kohlenwasserstoff kein Hexamethylen sein konnte, ist ohne Weiteres verständlich. Er musste daher ein Penta-, Tetra- oder Trimethylen - Abkömmling sein. Durch die weiteren Arbeiten Markownikow's²⁾ über das synthetische Methylpentamethylen, sowie durch die von Kijner³⁾ vorgenommene genaue Untersuchung des Wreden'schen sog. Hexahydrobenzols, welches er als Methylpentamethylen charakterisirte, wurde die Identität des das obige Nitroproduct liefernden Kohlenwasserstoffs mit Methylpentamethylen schon ziemlich wahrscheinlich.

Zufälliger Weise habe ich bei in anderer Richtung vorgenommenen Versuchen den Beweis erbringen können, dass Methylpentamethylen in der genannten Fraction vorkommt. Bei Versuchen, Paraffin- und Naphta-Kohlenwasserstoffe ohne Anwendung von Druck⁴⁾ zu nitriren, habe ich unter Anderem einen sorgfältig herausfractionirten Antheil kaukasischen Petroleumäthers, der bei etwa 71° siedete und dessen spec. Gewicht $d_4^{20} = 0.7145$ war, der Einwirkung rauchender Salpetersäure ausgesetzt. Die Zusammensetzung der Fraction war die eines durch Paraffinkohlenwasserstoff verunreinigten Naphtens.

$C_{10}H_{20}$. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 84.63, » 14.88.

Bei Anwendung der sechsfachen Menge der Säure war der Kohlenwasserstoff nach dem Kochen während einiger Stunden verschwunden. Beim Stehen über Nacht hatten sich in der sauren Flüssigkeit viel nadelförmige Krystalle abgeschieden, die abfiltrirt wurden und nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 185° schmolzen. Nach einigem Einengen der Flüssigkeit wurde noch mehr von der Substanz erhalten. Obigen Schmelzpunkt zeigte an demselben Thermometer reine, synthetische Bernsteinsäure. Die Analyse ergab, dass diese Säure in der That vorlag:

$C_4H_6O_4$. Ber. C 40.68, H 5.09.

Gef. » 40.98, » 5.15.

Als das ursprüngliche saure Filtrat mit Wasser verdünnt wurde, fiel ein anderer fester Körper indifferenten Natur aus, der campher-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1234.

²⁾ Diese Berichte 30, 1222.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 56, 364.

⁴⁾ Diese Versuche wurden nach Erscheinen der Publication über dasselbe Thema von Worstall, Chem. Centralbl. 1898, I, S. 927, nicht weitergeführt.

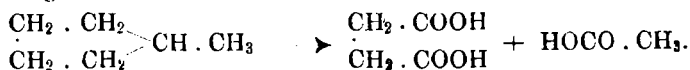
artig roch, in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol leicht löslich war. Der Schmelzpunkt wurde bei 185—187° gefunden. Zur Analyse reichte die Menge nach der Reinigung nicht.

In der wässrigen, salpetersauren Lösung war viel Essigsäure vorhanden. Nach Abstumpfen des grössten Theiles der Salpetersäure mit Alkali wurde mit Wasserdampf destillirt, die kleine vorhandene Menge salpetriger Säure im Destillate mit einigen Tropfen Kaliumpermanganat zerstört, das Destillat neutralisirt und nach Verdampfen mit absolutem Alkohol ausgekocht. Hierbei ging viel Natriumacetat in Lösung. Zum Ueberfluss wurde noch eine Analyse des daraus bereiteten Silbersalzes gemacht:

$C_2H_3O_2Ag$. Ber. Ag 64.67. Gef. Ag 64.62.

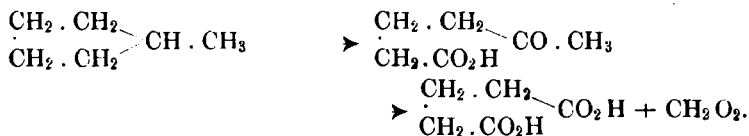
Beim Erhitzen derselben Fraction mit gewöhnlicher, concentrirter Salpetersäure, bildet sich eigenthümlicher Weise eine nicht unbeträchtliche Menge Nitrobenzol; aus 60 g Kohlenwasserstoff wurden nicht weniger als 4 g Nitrobenzol erhalten. Auch in diesem Falle ist nach beendigter Oxydation viel Essigsäure vorhanden. Die Bernsteinsäure ist aber nicht gleich von derselben Reinheit zu erhalten, wie im vorigen Falle.

Die Bildung der beiden Hauptproducte der Oxydation, Bernsteinsäure und Essigsäure, ist nur mit dem Vorhandensein von Methylpentamethylen in der untersuchten Fraction vereinbar, wie folgende Gleichung lehrt:



Hierbei ist zu bemerken, dass Markownikow¹⁾ schon früher die Oxydation von Polymethylenkohlenwasserstoffen mittels Salpetersäure zu Constitutionsbestimmungen verwendet hat.

Durch längere Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Hexahydrobenzol (aus Benzol dargestellt) bei niedriger Temperatur hat ferner Kijner²⁾, neben Essigsäure, die Bildung einer bei 93° schmelzenden Säure constatirt, die er als mit Glutarsäure identisch annimmt. Die Bildung dieser Säure, falls sie wirklich vorliegt, könnte man sich bei dieser gemässigten Art der Oxydation in folgender Weise denken:



In der That wurde von Kijner auch die Bildung von Ameisensäure bei der Oxydation nachgewiesen.

¹⁾ Diese Berichte 1897, 975.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 56, 367.

Eigenthümlich ist die Bildung von Nitrobenzol bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den Naphtakohlenwasserstoff. In dem von mir angewandten Ausgangsmaterial war, wegen der weit getriebenen Fractionirung, die Gegenwart von Benzol in erheblicherer Menge nicht gut möglich. Da auch Kijner immer die Bildung von Nitrobenzol aus dem Methylpentamethylen constatirt (l. c.), so mahnt dieser Umstand zu einiger Vorsicht, aus der Bildung von Nitrobenzolkohlenwasserstoffen bei der Nitrirung von Petroleumfractionen resp. anderen ähnlichen Destillaten definitiv auf das Vorhandensein der entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe selbst zu schliessen.

Helsingfors, Laboratorium der Universität.

299. C. Harries und F. Kaiser: Ueber Reduction des Methylcyclohexenons.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Knoevenagel¹⁾ hat das Methylcyclohexenon mit Natrium und Alkohol zum Methylcyclohexanol reducirt. Wir untersuchten die Reduction des Methylcyclohexenons mit 2.5-procentigem Natriumamalgam in saurer Lösung und mit Aluminiumamalgam in Aether nach der früher von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Eschenbach²⁾ ausgearbeiteten Methode.

8 g Hexenon in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit Kältemischung gekühlt, werden allmählich mit 135 g 2.5-procentigem Natriumamalgam behandelt — 1 Molekül H_2 auf 1 Molekül Hexenon —. Die Flüssigkeit wird durch 20-procentige Essigsäure stets schwach sauer gehalten. Darnach wird der Alkohol abgedampft, der Rückstand neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Das vom Aether befreite Reductionsproduct scheidet bald feine, weisse Nadeln aus, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol als etwas derbere, prismatische Gebilde erhalten werden. Ausbeute gering, etwas besser beim Arbeiten mit Aluminiumamalgam.

Der Schmelzpunkt liegt bei 160—161°.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:

0.2080 g Subst.: 0.5762 g CO_2 , 0.1860 g H_2O .

$C_{14}H_{22}O_2$. Ber. C 75.68, H 9.91.

Gef. » 75.55, » 9.93.

¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 141; 297, 150.

²⁾ Diese Berichte 29, 383.