

diren sich nur beim Erhitzen und dabei vollkommen regelmässig, indem sie in die zweibasischen Säuren derselben Kohlenstoffzahl übergehen. Von den Isonaphtenen haben wir Methyl- und Dimethyl-Pentamethylen, Methyl- und Dimethyl-Hexanaphtene untersucht. Die concentrirte Salpetersäure wirkt darauf im Allgemeinen energisch, ohne äussere Erwärmung. Es scheint, dass die Einwirkung ebenso wie bei den analog construirten Paraffinen desto lebhafter ist, je einfacher das Molekül des Kohlenwasserstoffes ist. Die dabei entstehenden Oxydationsproducte sind ganz andere, als bei Paraffinen. Man erhält hauptsächlich die zweibasischen Säuren, deren Zusammensetzung mit der Structur des Kohlenwasserstoffes in Beziehung steht, und aus einem und demselben Kohlenwasserstoff bilden sich gleichzeitig verschiedene Säuren. Grösstentheils entstehen in vorwiegender Menge Bernsteinsäure und Glutarsäure.

Um die Kenntnisse über die Einwirkung der Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe zu ergänzen, bleibt nur noch übrig, die

$\gamma$ -(geito)-Naphtene,  $1.1-(\text{CH}_3)_n \text{CR}_2 (\text{CH}_2)_n$ , z. B. 1.1-Dimethylhexamethylen,

$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$   
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , zu erforschen, deren Vertreter noch nicht bekannt sind. Ihr chemischer Charakter wird wahrscheinlich dem der analog construirten quaternären Isoparaffine ähnlich sein.

Die Nitroschwefelsäure verhält sich gegen alle cyclischen Kohlenwasserstoffe vollständig ähnlich wie gegen die Paraffine. Die Einwirkung fängt nur beim Erhitzen an, und wir haben dabei die Bildung von Nitroproducten beobachtet. In dieser letzteren Beziehung ist die Reaction nicht nur mit Naphtenen, sondern auch mit Paraffinen erforschungswürth.

22. April

3. Mai

## 226. W. Markownikoff: Ueber die quaternären Paraffine $\text{CR}_4$ .

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Je weiter und tiefer die Untersuchungen verschiedene Naphtheile umfassen, desto öfter begegnet man darin Substanzen, welche den Chemikern wenig bekannt sind. Es ist nicht schwer vorauszusehen, dass die Vervollkommnung der Untersuchungsmethoden uns bald in die Möglichkeit setzen wird, die Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande zu gewinnen, welche durch die chemischen Processe der Natur in so colossaler Menge vorbereitet, aber vermittelt unserer

Laboratoriumssynthesen noch nicht erreicht sind. Die in den letzten 10 Jahren gemachten Fortschritte in unseren Kenntnissen der Zusammensetzung verschiedener Naphtasorten sind genügend beweisführend, dass die ausgesprochenen Hoffnungen nicht unrealisirt bleiben werden. In der kaukasischen und der amerikanischen Naphta sind ausser den Naphtenen und normalen Paraffinen auch die Paraffine von der Formel  $R_2CH \cdot CHR_2$  und  $CHR_3$  bekannt geworden. Jetzt können wir auch die Isoparaffine der Formel  $CR_4$  hinzufügen.

Bei der Untersuchung der Pentamethylen enthaltenden Fractionen der kaukasischen Naphta haben wir die Bildung der Nitro- resp. Amido-Producte beobachtet, welche die Pentamethylenderivate bedeutend verschmierten<sup>1)</sup>. Wir überzeugten uns beim Arbeiten mit grösseren Quantitäten, dass diese Nebenproducte die Derivate eines sehr wenig bekannten Isohexans, nämlich Trimethyläthylmethan, vorstellten. Es ist uns jetzt gelungen, diesen Kohlenwasserstoff in reinem Zustande auszuscheiden, sowie auch die Gegenwart einiger seiner Homologen in Naphta nachzuweisen. Wir theilen hier die Angaben über einige Derivate des Isohexans mit, welches wir synthetisch in reinem Zustande erhalten haben, um sein Verhalten zu starker Salpetersäure zu erklären. Ausführlicher wird dies im J. russ. ph.-ch. Ges. publicirt.

Die aus der Fraction 49—50<sup>o</sup> erhaltenen Nitroproducte wurden zuerst mit der theoretischen Menge einer alkoholischen Lösung von Alkali bearbeitet und mit Wasser verdünnt. Behandelt man die ausgeschiedene Oelschicht nochmals mit einem grossen Ueberschusse von Alkali, so bleibt nur ein kleiner Theil ungelöst. Beim Einleiten von Kohlensäure in die mit Wasser verdünnte alkalische Lösung scheidet sich ein krystallinisches Product aus, das fast reines Nitrohexan vorstellt. Bei der fractionirten Destillation ging es bei 165—166<sup>o</sup> über und gab bei der Analyse Zahlen, welche vollständig dem Nitrohexan entsprachen. Gefunden 54.97 pCt. C, 10.16 pCt. H, Theorie: 54.96 pCt. C, 9.92 pCt. H.

Um die Frage zu erledigen, ob diese secundäre Nitroverbindung ein Derivat des Trimethyläthylmethans war, benutzten wir die Mischung der Nitroderivate, welche bei der ersten Behandlung mit Alkali in Lösung übergegangen und nach üblicher Methode daraus ausgeschieden war. Diese Mischung wurde wieder in Aetzkali gelöst und tropfenweise zu einer Lösung von Zinnchlorid in überschüssiger Salzsäure zugethan, und die dabei entstandenen Oxime durch Kochen und Destillation in eine Mischung der Ketone übergeführt. Sie sott bei 105—120<sup>o</sup>, hauptsächlich 105—108<sup>o</sup>. Wenn in unserer Mischung von Nitroproducten wirklich ein secundäres Nitrohexan vorhanden war,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 674.

so müsste die Ketonnischung neben dem cyclischen Adipinketon auch Pinacolin enthalten, welches sich aus der Nitroverbindung bilden sollte, wie es die Formeln zeigen:



Um die Ketone von einander zu trennen, wurde die Mischung mit doppeltschwefligsaurem Natrium behandelt, mit welchem nur das cyclische Keton in Verbindung tritt, und die Reactionsproducte mit leichtem Petroläther ausgezogen. Nach dem Abtreiben des Aethers erhielten wir etwa 2 g der Substanz, welche Menge vollständig genügend war, um die Identität mit dem Pinacolin nachzuweisen. Das Keton siedete bei  $105-106^\circ$ ,  $B = 742$  mm und hatte das specif. Gewicht  $D_{40}^{20} = 0.8209$ .

Die Analyse gab die Zahlen, welche der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  entsprachen. Pinacolin siedete unter denselben Bedingungen bei  $106^\circ$  ( $B = 756$  mm); specif. Gewicht  $D_{40}^{20} = 0.8254$ . Das Semicarbazid-derivat unseres Ketons zeigte den Schmp.  $156-157^\circ$ ; das aus Pinacolin dargestellte schmolz bei  $156-158^\circ$ .

Trimethyläthylmethan. Der Kohlenwasserstoff wurde aus Naphta nach dreimaliger Nitrirung der Fraction  $50-51^\circ$  mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1.235 bei  $100^\circ$  erhalten und durch Kochen mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1.4 gereinigt. Er ging vollständig bei  $48.5^\circ$  über ( $B = 739$  mm) und zeigte das specif. Gewicht  $D_{40}^{20} = 0.6646$ . Die Analyse gab 83.41 pCt. C, 16.34 pCt. H. Die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  fordert: 83.71 pCt. C, 16.28 pCt. H. Der Siedepunkt und das specif. Gewicht fallen vollständig mit den von uns für den synthetischen Kohlenwasserstoff gefundenen Werthen zusammen.

Dieser Kohlenwasserstoff findet sich augenscheinlich auch in der amerikanischen Naphta, was aus den Untersuchungen von S. Joung zu ersehen ist<sup>1)</sup>. In der Fraction  $49.5-49.6^\circ$  hat S. Joung Pentamethylen nachgewiesen. Vergleicht man aber ihr specif. Gewicht  $0.7035 \frac{10^\circ}{4^\circ}$  mit demjenigen des Pentamethylens  $0.7506 \frac{20.5^\circ}{4^\circ}$  und dem Werth  $0.6662 \frac{10^\circ}{4^\circ}$ , welch' letzteren wir für Trimethyläthylmethan gefunden haben, so ist es einleuchtend, dass der bei  $49.5^\circ$  siedende Theil der amerikanischen Naphta, ausser Pentamethylen noch einen Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe enthält. Die von S. Joung beobachtete Beständigkeit dieser Mischung gegen rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur ist beweiskräftig genug dafür, dass man bestimmt sagen kann, dass dieser Kohlenwasserstoff nichts anderes als Trimethyläthylmethan sei.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 1898, 907.

Die Nitroverbindung,  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$ , siedet in reinem Zustande ohne Zersetzung bei  $167.5-167.8^\circ$  ( $B = 748$  mm). Sie ist krystallinisch, schmilzt bei  $40^\circ$ , hat einen dem Campher ähnlichen Geruch, ist leicht sublimirbar und in Alkohol, besonders aber in Petroläther, leicht löslich. Sie verflüchtigt sich leicht an der Luft und geht in ziemlich beträchtlicher Menge mit den Dämpfen der Lösungsmittel bei deren Abdestilliren über. Beim Nitriren des reinen Kohlenwasserstoffes wurde keine Spur von den primären Nitroverbindungen beobachtet.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht sie in ein bei  $101.5-102.5^\circ$  siedendes Amin,  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$ , über.

Das chlorwasserstoffsäure Salz desamins ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt in kleinen Nadeln, die bei  $245^\circ$  noch nicht schmolzen.

Das Chloroplatinat ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und bildet ziemlich dicke, kurze, vierseitige, orange Prismen. Aus heissen gesättigten Lösungen scheiden sich glänzende, würfelähnliche Krystalle aus.

Das Chloraurat,  $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{NH}_3\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$ , ist bedeutend schwerer löslich und wird sogleich in kleinen gelben Nadeln erhalten. Aus warmen Lösungen krystallisirt es in langen, dünnen, orangegelben Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten. Es schmilzt bei  $186-187^\circ$  und fängt an, bei  $196^\circ$  sich zu zersetzen.  $0.1709$  g gaben  $0.0766$  g  $\text{Au} = 44.70$  pCt., berechnet  $44.63$  pCt. Dasselbe Amin wurde auch aus reinem Pinacolinnoxim in grösserer Quantität erhalten. Es siedete bei  $102-103^\circ$  ( $B = 747$  mm). Es raucht nicht an der Luft und hat einen starken Geruch. Seine Platin- und Gold-Doppelsalze sind dem beschriebenen vollständig gleich. Eine Analyse des Goldsalzes gab  $44.64$  pCt.  $\text{Au}$ .

Das Oxim ist leicht zu erhalten, wenn man etwa 3 Stunden lang die Mischung der betreffenden Ingredientien, unter Zusatz von Wasser und etwas Alkohol und Aetznatron kocht. Beim Erkalten erstarrt das Oxim krystallinisch. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und dem Trocknen siedete es ganz constant bei  $171.6^\circ$  ( $B = 748$  mm) und schmolz bei  $77-78^\circ$ ; die lufttrocknen Krystalle schmolzen bei  $76-77^\circ$ . Der Körper ist theilweise in Wasser und leicht in Alkohol und Petroläther löslich; er krystallisirt aus dem ersteren in kleinen hellen Prismen und aus dem Petroläther in ziemlich grossen Tafeln. Er ist sehr leicht flüchtig.

Synthetisches Trimethyläthylmethan ist von Gorjaë-noff<sup>1)</sup> aus tertiärem Butyljodid und Zinkäthyl erhalten und sehr ober-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 165, 107.

flächlich untersucht worden. Goriaïoff giebt ihm den Sdp. 43—48°. Der auf unsere Veranlassung von G. Ivanoff dargestellte Kohlenwasserstoff siedete nach seiner Reinigung ganz constant bei 49.5°. Nach dem Behandeln bei gewöhnlicher Temperatur mit starker Salpetersäure verändert sich der Siedepunkt nicht und die Analyse gab befriedigende Resultate.

Der Kohlenwasserstoff siedete bei 49.6—49.7° (B = 760 mm), specif. Gewicht  $D_{0^{\circ}}^{0^{\circ}} = 0.6662$ ;  $D_{0^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0.6488$ . Starke Salpetersäure wirkt darauf bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam ein (während eines Monats ist nur etwa  $\frac{1}{4}$  in Lösung gegangen); bei 100° aber wurde die Substanz schnell zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt.

Bemerkenswerth ist sein Verhalten zu verdünnter Salpetersäure. In einer Mischung mit Pentamethylen wird eine ziemliche Menge des Kohlenwasserstoffes durch Salpetersäure vom specif. Gewicht 1.235 schon bei 100° in seine Nitroverbindung übergeführt, in reinem Zustande aber ist er unter diesen Bedingungen kaum angreifbar, und die Einwirkung fängt erst bei 110° an. Die Reaction ist aber sehr träge und erst von 125° an wird eine ziemliche Menge des Kohlenwasserstoffes theils oxydirt, theils in seine Nitroverbindung übergeführt.

Unlängst hat Simanowitsch<sup>1)</sup> aus Isobutyljodid und Zinkäthyl einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 47.5—50°  $D_{0^{\circ}}^{0^{\circ}} = 0.7305$  erhalten. Er hat die Meinung ausgesprochen, dass diese Substanz Trimethyläthylmethan sei und durch die Isomerisation des Isobutyljodids entstanden ist. Die Bearbeitung mit rauchender Salpetersäure wird die Frage entscheiden, ob hier wirklich ein quaternäres Hexan vorhanden ist.

Tetramethylmethan,  $C(CH_3)_4$ . Bei den Untersuchungen der gasförmigen Kohlenwasserstoffe aus Naphta hat Hr. Kossatkin eine Fraction ausgeschieden, die ziemlich constant um 9° sott. Nach dem Behandeln mit starker Salpetersäure ist der Körper meistens ungelöst geblieben. Diesem Verhalten nach ist hier das Vorhandensein des quaternären Pentans, welcher nach Lwoff bei 9° siedet, sehr wahrscheinlich.

<sup>1)</sup> Journ. russ. chem. Ges. 1899, 38.