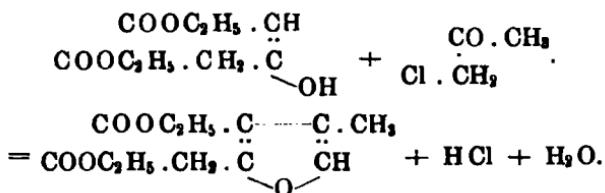


Enolform mit Chloraceton reagirt und das Ammoniak lediglich Salzsäure abspaltend wirkt:



Es entsteht ein Derivat des 2.4-Dimethylfurfurans neben geringen Mengen eines 2.5-Dimethylpyrrolderivates, sodass die Condensation des Chloracetons in zwei Richtungen, sowohl mit der Methylengruppe der Ketonform des Acetondicarbonsäureesters, als mit der Hydroxylgruppe seiner Enolform stattfindet.

Hantzsch hatte, als er Chloraceton mit Acetessigester und wässrigem Ammoniak condensirte, einen 2.4-Dimethylpyrrolcarbonsäureester erwartet, statt dessen aber auch das 2.5-Dimethylderivat als Krystallabscheidung, neben viel Oel, erhalten. Vermuthlich enthalten diese Oele ebenfalls Furfuranderivate. Hr. Widmer hat es auf Veranlassung des Einen von uns unternommen, dieser Frage in Verbindung mit der weiteren Ausarbeitung der oben skizzirten Reactionen näherzutreten.

Zürich. Chem.-analyt. Labor. d. Eidg. Polytechnicums. April 1899.

269. Ossian Aschan: Ueber die Bildung der Adipinsäure aus der um 80° siedenden Naphtenfraction des russischen Petroleumäthers.

(Eingegangen am 10. Juni 1899.)

Im Jahre 1892 habe ich, auf Grund einer längeren, theils analytischen, theils synthetischen Untersuchung über die niedrigeren Naphtensäuren des bakuanischen Erdöls, die Ansicht ausgesprochen¹⁾, dass diese Säuren keine Abkömmlinge der in demselben Material vorkommenden Naphtene sind, falls letztere gemäss der zu jener Zeit allgemein verbreiteten Ansicht ausschliesslich als Hexamethylenverbindungen (Cyclohexane) aufgefasst werden. Aus diesem Grund schien mir die letztere Behauptung nicht stichhaltig. Die einzigen Thatsachen, welche dafür sprachen, waren einige, besonders in dem

¹⁾ Diese Berichte 25, 3661.

Laboratorium von Markownikoff durchgeföhrte Verwandlungen der Naphtene in Benzolderivate; allein entweder wurden die Umwandlungen bei höherer Temperatur ausgeführt, oder die Ausbeute war, wenn sie bei niedrigeren Temperaturen glückten, keine erhebliche. Es war nicht nur wahrscheinlich, sondern sogar nothwendig anzunehmen, dass unter den Naphtenkohlenwasserstoffen, ausser den Cyclohexanen, noch andere Polymethylentypen, wie Pentamethylene, Tetramethylene etc. vorhanden sind, welche dann als Stammkörper für die Naphtensäuren gelten könnten. Die Behauptung über die Nichteinheitlichkeit der natürlichen Naphtene hat sich durch spätere Untersuchungen verschiedener Forcher, wie Markownikow, Kishner, M. Konowalow u. A., als richtig erwiesen. Die Naphtene enthalten ganz bestimmt Pentamethylene¹⁾, und auch das Vorkommen von Hexamethylenen ist sehr wahrscheinlich geworden.

Im letzten Herbste trat nun Hr. Bruhn²⁾ mit der Ansicht auf, dass die Naphtene ausschliesslich Pentamethylene seien, was ihm sowohl aus geometrischen Gründen plausibler, als auch aus den Resultaten einer ausführlichen neueren Untersuchung von Markownikoff³⁾ hervorzugehen schien. Obwohl mir die in letzterer Hinsicht von Hrn. Bruhn vorgebrachten Gesichtspunkte nicht zutreffend schienen, war es doch wünschenswerth, die Frage über das Vorkommen von Hexamethylenen einer erneuten und endgültigen Prüfung zu unterziehen. In dieser Hinsicht liegen schon Beobachtungen vor. Markownikoff⁴⁾ hat durch Oxydation des von ihm als Hexanaphten bezeichneten, bei ca. 80° siedenden Kohlenwasserstoffs, C_8H_{12} , mit Salpetersäure eine Säure erhalten, die er für Adipinsäure hält. Die Substanz wurde aber von ihm nicht analysirt, wenigstens liegen hierüber keine Daten vor. Hatte die aus dem Kohlenwasserstoff erhaltene Säure die Zusammensetzung der Adipinsäure, so müsste natürlich der Kohlenwasserstoff Hexamethylen sein, und das Vorkommen der Cyclohexane unter den Naphtenen wäre endgültig bewiesen.

Durch die vorliegende kleine Arbeit wurde die Annahme Markownikoff's über die Identität des Oxydationsproductes mit Adipinsäure durch die Analyse bestätigt, und zugleich eine ziemlich ergebnige Methode zur Darstellung von Adipinsäure ausgearbeitet. Da letztere ein überaus schwer zugänglicher Körper (Handelspreis 5 Mk. pro 1 g), aber andererseits ein wichtiges Ausgangsmaterial ist, z. B. für die Darstellung von Verbindungen des Cyclopentans, der Glutarsäure etc., so dürfte Folgendes über die

¹⁾ Diese Berichte 81, 1803.

²⁾ Chem.-Zeitg. 22, 900. ³⁾ Ann. d. Chem. 301, 154.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 302, 34; 302, 1.

Darstellung von Adipinsäure

für Manchen willkommen sein. In seiner Arbeit (l. c.) empfiehlt Markownikoff die Anwendung zugeschmolzener Röhren oder birnförmiger Kolben. Nach meinen Erfahrungen erhält man eine ebenso gute Ausbeute unter Anwendung der bei 78—82° siedenden Fraction und beim Operiren in offenen Gefässen, wenn man eine Salpetersäure von geeigneter Stärke (spec. Gew. 1.42) anwendet.

Als Rohmaterial diente mir ein von der Firma Gebrüder Nobel in Baku stammender Petroleumäther, die erst siedenden Anteile der Naphta, dessen Zusendung ich der Liberalität des Hrn. Director Dr. Carl Treumann in Baku verdanke. Auf mein specielles Verlangen war das Material weder mit Schwefelsäure noch mit Lauge behandelt worden. Zur Gewinnung des erwünschten Productes wurde der Petroleumäther in Portionen von 5—10 L mit einem Depblegmator, aus einem 1.5 m hohen, mit Glasscherben gefüllten, 3—4 cm weiten Glasrohr bestehend, destillirt. Zur Erleichterung des Rücklaufes der condensirten Flüssigkeit in die Blase wurde vor dem Anfüllen der Glasscherben ein langer Glasstab in das Rohr eingesetzt. Die bis 65—70° übergehenden Anteile werden getrennt aufgefangen und der Rückstand, etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ der ganzen Menge, für je 4° aufgefangen, event. unter Benutzung eines kürzeren Dephlegmators, und diese Fractionen von Neuem 5—6 Mal durchfractionirt, bis sie einigermaassen constant siedeten. Aus 20 L der ursprünglichen Flüssigkeit wurden so etwa 1.5 L der Fraction 78—82° erhalten. Das spec. Gewicht betrug $d_{15}^{15} = 0.752$.

Der Koblenwasserstoff wird mit der 10-fachen Menge concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.42 in einer Retorte erhitzt, damit die Berührungsfläche möglichst gross ist. Gute Kühlung erforderlich. Wenn die entweichenden Gase nach etwa 50—60 Stunden aufhellen, wobei noch eine kleine Schicht von unangegriffenen Kohlenwasserstoffen resp. Nitroproducten zurückbleibt, wird der Inhalt bis auf $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbade verdampft. Er erstarrt zu einer fast weissen, krystallinischen Masse, die mit etwa dem gleichen Volumen kalten Wassers gut verrieben und nach 12 Stunden scharf abgesaugt wird. Die Krystalle löst man in der eben nötigen Menge 25-procentigem Ammoniak, die Lösung wird, event. nach Auflösung kleiner Mengen abgeschiedenen Ammoniumsalzes mit Wasser, zweimal ausgeäthert, zum Sieden erhitzt und mit concentrirter Salzsäure bis zu mässig saurer Reaction versetzt. Beim Erkalten krystallisiert die Adipinsäure in grossen, glanzlosen Blättern aus, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Aeusserliche Eiskühlung vergrössert die Ausscheidung. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus

wenig siedendem Wasser wurde eine weisse, bei 149.5° schmelzende Säure gewonnen.

0.2523 g Sbst.: 0.4532 g CO₂, 0.1600 g H₂O.

C₆H₁₀O₄. Ber. C 49.32, H 6.85. Gef. C 48.99, H 7.05.

Um die Säure weiter zu charakterisiren, wurde sie nach der von mir unlängst angegebenen Methode¹⁾ vermittelst Phosphortrichlorid in das Chlorid und dieses in das Amid, C₄H₈(CO . NH₂)₂, verwandelt. Letzteres zeigte den Schmp. 222° und krystallisiert in kleinen, undeutlichen Gebilden, die selbst in heissem Wasser schwer löslich sind. Das von Henry²⁾ in anderer Weise hergestellte Amid schmilzt bei 220°, bildet undeutliche Krystalle und ist auch in Wasser schwer löslich.

Was die Ausbeute betrifft, so erhielt ich einmal aus 250 g des Kohlenwasserstoffs 44 g Adipinsäure; bei einer zweiten Darstellung lieferten 120 g der Fraction 21 g Adipinsäure, im Allgemeinen entstehen aus 100 g Kohlenwasserstoff 17—18 g. Die Mutterlaugen liefern bei der Aufarbeitung weitere Mengen der Säure, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser unschwer zu reinigen ist.

Die Ausbeute hängt natürlich von dem Gehalt der angewandten Fraction an Cyclohexan ab, welcher seinerseits von dem spec. Gewicht angezeigt wird; wie erwähnt, zeigte das von mir angewandte Material d₁₅¹⁵ = 0.752. Anwendbar ist natürlich jeder Petroleumäther, der aus naphtenreichen Erdölen stammt. Unter den westeuropäischen Sorten kommen in dieser Hinsicht in erster Linie hannoveranisches und galizisches Erdöl in Betracht.

Bei dem hohen Preise der Adipinsäure und ihrer grossen Anwendbarkeit für Synthesen dürfte es für die Petroleumraffinerien lohnend sein, die Fraction 78—82° für die Adipinsäuredarstellung extra herauszudestilliren und vorrätig zu halten.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, im Juni 1899.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2344. ²⁾ Compt. rend. 100, 943.