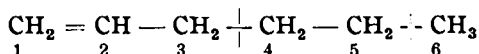


Intensität sich ohne weiteres aus dem Wachsen des Abstandes von der Störstelle ergibt. Wie ich früher gezeigt habe¹⁰⁾, beträgt die durch die größere Entfernung hervorgerufene Erhöhung der Aktivierungswärme für die Spaltung in 5.6 gegenüber der in 3.4 z. B. im α -Hexylen:



etwa 5 Cal. Dieser Unterschied genügt, um z. B. die Glucose-Spaltung in 5.6 bei mäßiger Temperatur ganz zurücktreten zu lassen¹⁰⁾.

Somit sind die „Regeln“ abgeleitet. Ihre Deutung war deshalb besonders einfach, weil die Dissoziationsvorgänge, um die es sich hier handelt, in nullter Näherung so beschrieben werden können, als wenn die die Kette bildenden C-Atome entkoppelt wären. Es handelt sich ja in diesem Falle, wie London gezeigt hat²⁶⁾, nicht mehr um ein System von Elektronen, sondern um ein System von Atomen bzw. Atomgruppen. Dann aber treten, wie das Butylen- und Butadien-Beispiel zeigen, an aufeinander folgenden C-Atomen Elektronen entgegengesetzter Spinrichtung auf. Dringen in die Räume zwischen 2 C-Atomen Elektronen bestimmter Spinrichtung, die B-Elektronen, dann können sie Spinpaare nur mit den Elektronen antiparallelen Spins bilden. Da diejenigen Kombinationen aus Energiegründen nicht möglich sind, die zur Bildung freier Ionen führen, so bleiben nur bestimmte Spaltnöglichkeiten übrig, die mit den durch die Regeln gegebenen übereinstimmen.

Die hier auf Grund der Fermi-Statistik und Spinkombinatorik entwickelten Vorstellungen geben wohl zum ersten Male ein einfaches Bild von dem kinetischen Verhalten der Valenzelektronen in einem ungesättigten, organischen, reagierenden Molekül.

Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G.

337. B. A. Kasansky und A. F. Plate: Aromatisierung einiger Cyclopentan-Homologen und Paraffine in Gegenwart von Platin-Kohle.

[Aus d. Zelinsky-Laborat. für organ. Chemie d. Moskauer Staats-Universität.]
(Eingegangen am 22. Juni 1936.)

Von Zelinsky, Kasansky und Plate ist gezeigt worden, daß Cyclopentan¹⁾ und seine einfachsten Homologen²⁾ — Methyl-, Äthyl- und Propylcyclopentan — in Gegenwart von Platin-Kohle in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei 300–310° unter Ringsprengung hydriert werden und dabei, soweit man auf Grund der Elementaranalyse und der physikalischen Eigenschaften urteilen kann, in Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe mit Isostruktur übergehen. Als wir die Untersuchung der Kontakt-Umwandlungen bei weiteren Homologen von Cyclopentan unter den oben gegebenen Bedingungen aufnahmen, stießen wir auf eine ganz unerwartete Erscheinung. *n*-Butyl-cyclopentan, *sek.* Butyl-cyclopentan und Isoamyl-cyclopentan wurden in einer Wasserstoff-Atmosphäre nicht nur unter Bildung

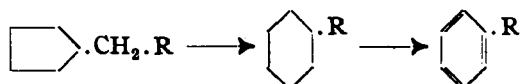
²⁶⁾ Ztschr. Phys. **46**, 461 [1928].

¹⁾ B. **66**, 1415 [1933].

²⁾ B. **68**, 1869 [1935].

von Paraffinen hydriert, sondern gingen teilweise in aromatische Kohlenwasserstoffe über. In einigen Fällen nahm der Brechungsindex nicht ab, wie wir es früher bei den Kontakt-Umwandlungen der einfachsten Cyclopentan-Homologen beobachtet hatten, sondern wuchs sogar merklich an, wie es bei der katalytischen Dehydrierung von hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen der Fall ist. Diese Erscheinung veranlaßte uns, Versuche in Abwesenheit von Wasserstoff, in Kohlensäure- oder Stickstoff-Atmosphäre vorzunehmen. Die Aromatisierung ließ sich dabei noch deutlicher wahrnehmen, während die Hydrierung zu Paraffinen nur in geringem Maße stattfand; in den ausgeschiedenen Reaktionsgasen ließ sich der bei der Aromatisierung gebildete Wasserstoff leicht nachweisen.

Die Bildung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs kann durch Ring-Erweiterung auf Kosten des Kohlenstoffs der Seitenkette erfolgen (1. Reaktions-Schema).



Solche Fälle von Ring-Erweiterungen sind gut bekannt³⁾ und sind auch bei Derivaten von Cyclopropan⁴⁾, Cyclobutan⁵⁾ und Cyclohexan⁶⁾ beobachtet worden. Obwohl solche Umwandlungen meistens bei sauerstoffhaltigen Verbindungen und Halogen-Derivaten festgestellt wurden, kann man sie auch bei Kohlenwasserstoffen antreffen. So konnte Nenitzescu die Umwandlung von Methyl-cyclopentan in Cyclohexan bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid⁷⁾ und von Hexahydro-1-methyl-hydrinden in Naphthalin in Anwesenheit von Platin-Kohle⁸⁾ nachweisen. Eine analoge Umwandlung könnte auch in unserem Fall stattgefunden haben; es bleibt aber unverständlich, weshalb Methyl-, Äthyl- und Propyl-cyclopentan, die ja die gleiche Fähigkeit zu einer Ring-Erweiterung besitzen, wie Butyl-cyclopentan, in dieser Richtung nicht in nachweisbarem Maße umgesetzt werden, während aus Butyl-cyclopentan aromatische Kohlenwasserstoffe in solcher Menge gebildet werden, daß man sie leicht isolieren und untersuchen kann. Deshalb ist noch eine andere Reaktionsmöglichkeit denkbar: Der Sechsring wird durch Schließung der Seitenkette des Butyl-cyclopentans gebildet und das dabei entstehende Hydrindan kann in einem Überschuß von Wasserstoff leicht unter Sprengung des 5-gliedrigen Rings in *o*-Äthyl-toluol übergehen, wie Turowa-Pollak⁹⁾ nachgewiesen hat (2. Reaktions-Schema).

³⁾ Zelinsky u. Pappe, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 625 [1905]; Meerwein, A. **396**, 200 [1913]; Rosanow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 591 [1915]; Nametkin u. Morosowa, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1607 [1905].

⁴⁾ Demjanow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 621 [1905].

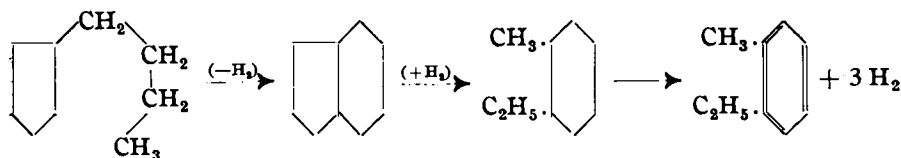
⁵⁾ Demjanow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 35 [1903]; B. **40**, 4959 [1907]; Kishner, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1211 [1910].

⁶⁾ Demjanow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **36**, 175 [1904]; Wallach, A. **353**, 326 [1907]; Rosanow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 318 [1916].

⁷⁾ Nenitzescu u. Cantuniari, B. **68**, 1097 [1933].

⁸⁾ Nenitzescu u. Cioranescu, B. **69**, 1040 [1936].

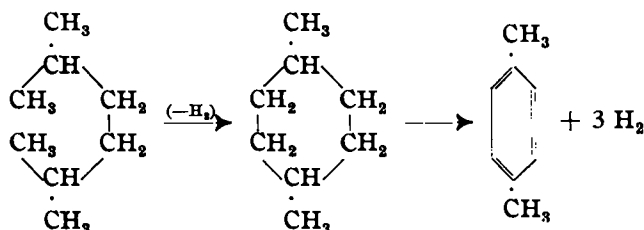
⁹⁾ Journ. allgem. Chem. **6**, 947 [1936] (russ.).



Nach dem ersten Schema müssen als Folge der Aromatisierung monosubstituierte, nach dem zweiten *o*-disubstituierte Benzol-Homologen entstehen.

Die eingehende Untersuchung der Reaktionsprodukte bei der Kontakt-Umwandlung von *n*-Butyl-cyclopentan hat gezeigt, daß hauptsächlich *o*-Äthyl-toluol und eine geringe Menge eines monosubstituierten Benzol-Homologen, das bei der Oxydation Benzoesäure liefert, gebildet werden. Die Reaktion verläuft also in diesem Fall hauptsächlich nach Schema 2.

Die Wahrscheinlichkeit, daß die Aromatisierung nach dem zweiten Schema erfolgt, würde noch größer werden, wenn es gelingen würde zu zeigen, daß Paraffine mit verzweigten Ketten ebenso zu 6-gliedrigen Ringen cyclisiert und darauf in aromatische Kohlenwasserstoffe übergeführt werden könnten. Bei der Kontakt-Umwandlung von Di-isobutyl über Platinkohle erst in einer Wasserstoff-Atmosphäre und dann in Stickstoff fand deutliche Aromatisierung statt unter Bildung von *p*-Xylol.



Später konnten wir feststellen, daß man auf diese Weise nicht nur Paraffine mit Iso-Struktur, wie Di-isobutyl und Di-isoamyl (liefert *m*-Cymol), sondern auch normale Kohlenwasserstoffe aromatisieren kann, z. B. *n*-Octan, das dabei in Äthyl-benzol und *o*-Xylol übergeht. Auf Grund dieser Ergebnisse kommt noch ein drittes Reaktions-Schema in Betracht, nach welchem in der Wasserstoff-Atmosphäre erst eine Sprengung des 5-gliedrigen Ringes unter Bildung eines Iso-Paraffins stattfindet, das dann aromatisiert wird.

Vielleicht kann man auf diese Weise erklären, warum *sek.* Butyl-cyclopentan, $\square \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, in einer Wasserstoff-Atmosphäre so viele aromatische Kohlenwasserstoffe liefert, obwohl das durch Ring-Erweiterung daraus entstandene 1.1-Diäthyl-cyclohexan wegen seiner Struktur nicht die Möglichkeit gehabt hätte, sich zu aromatisieren¹⁰⁾ und, andererseits, die Seitenkette des *sek.* Butyl-cyclopentans nicht lang genug ist, um die Bildung von aromatischen Verbindungen durch Cyclisierung der Kette zu einem 6-Ring zu erlauben.

¹⁰⁾ Zelinsky u. Djelzowa, B. 56, 1716 [1923].

Die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei so niedrigen Temperaturen (300—310°) ist bei verhältnismäßig einfachen Kohlenwasserstoff-Systemen fast noch nie beobachtet worden. Für kompliziertere polycyclische Systeme wurde die Bildung von aromatischen Ringen von Zelinsky und Titz¹¹⁾ festgestellt (Überführung von Dicyclohexyl-äthan in Phenanthren unter den Bedingungen der Dehydrierungskatalyse bei 310° über Platinkohle). Paraffine mit 6, 7, 8 und 10 Kohlenstoffatomen wurden von Moldawsky und Mitarbeitern unter ganz anderen Bedingungen katalytisch aromatisiert¹²⁾. Die Reaktion fand bei 460—470° über Chromoxyd statt und war von einer Bildung von gasförmigen und flüssigen Olefinen begleitet, die in unseren Versuchen vollständig fehlten.

Die Aromatisierung von Cyclopentan-Homologen und Paraffinen über Platin-Katalysatoren zeigt wieder einmal die schon öfters hervorgehobenen eigenartigen Beziehungen zwischen dem 6-gliedrigen Kohlenstoffring und der Oberfläche von Platin-Katalysatoren, und zwar in etwas anderem Licht. Früher beobachtete man auf der Platin-Oberfläche eine selektive Dehydrierung von schon existierenden 6-gliedrigen Systemen¹³⁾; jetzt aber sehen wir, wie diese Systeme erst auf der Oberfläche aus offenen Kohlenstoffketten gebildet und darauf dehydriert werden. Weitere Untersuchungen sollen erweisen, ob solche Umwandlungen auch auf anderen Metall-Katalysatoren stattfinden können.

Nach einmaligem Durchleiten der untersuchten Kohlenwasserstoffe über den Katalysator wurden durchschnittlich 10% aromatische Kohlenwasserstoffe erhalten; dieser Wert hängt von den Eigenschaften des Katalysators und besonders von der Aktivität der Kohle ab, auf der das Platin niedergeschlagen ist. Ein Katalysator auf hoch aktiver Kohle lieferte bedeutend größere Ausbeuten. Die Aktivität des Katalysators nahm mit der Zeit ab; wenn aber mit gründlich gereinigten Kohlenwasserstoffen gearbeitet wurde, blieb der Katalysator monatelang reaktionsfähig.

Die Frage, weshalb Methyl-, Äthyl- und Propyl-cyclopentan sich nicht aromatisieren lassen, sowie die Untersuchung der Aromatisierbarkeit von Paraffinen mit 6 und 7 Kohlenstoffatomen in Gegenwart von Platin-Kohle ist der Gegenstand unserer gegenwärtigen Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche.

n-Butyl-cyclopentan.

Aus Cyclopentanon und *n*-Butylbromid nach Grignard und Dehydrieren des entstandenen Butyl-cyclopentyl-carbinols mit 20-proz. wäßr. Oxalsäure wurde Butyl-cyclopentan dargestellt, das, in alkohol. Lösung in Gegenwart von Palladiumschwarz hydriert, *n*-Butyl-cyclopentan lieferte.

n-Butyl-cyclopentan: Sdp._{762.7} 154.5—156°; n_D^{18} 1.4336; d_4^{18} 0.7862; MR 41.75 (ber. für C₉H₁₈ 41.56). Die Kontakt-Umwandlungen dieses Kohlenwasserstoffes in Gegenwart von Platin-Kohle wurden in einem Glasrohr im elektrischen Heizofen vorgenommen.

¹¹⁾ B. 62, 2869 [1929].

¹²⁾ Doklady Akad. Nauk SSSR. 1 (X), Nr. 9, 343 [1936].

¹³⁾ Zelinsky u. Balandin, Ztschr. physikal. Chem. 126, 267 [1927]; Balandin, Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 289 [1929].

1) Versuche in Wasserstoff-Atmosphäre: Wir führen die Ergebnisse nach 2-maligem Durchleiten von Butyl-cyclopentan über Kohle mit 20% Pt bei 305—315° mit einer Geschwindigkeit von 4—5 Tropfen je Min. an. Das Katalysat ging bei 70—170° über; $n_D^{21.5}$ 1.4285. Bei der fraktionierten Destillation mit einem Vigreux-Dehlegmator von 80 cm Länge wurden folgende Fraktionen erhalten, von denen einige mit 2% SO_3 enthaltender Schwefelsäure behandelt wurden:

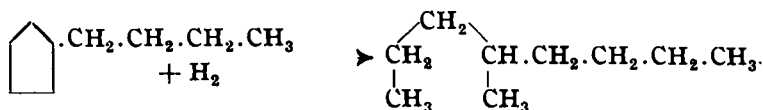
1a)	70—115°	3.22 g	}	n_D^{20} 1.4120	H_2SO_4 absorbiert
1b)	115—140°	5.5 g			
2)	140—143°	12.7 g	}	„ 1.4150	5.1%
3)	143—146°	3.0 g		„ 1.4179	
4)	146—152°	7.0 g	}	„ 1.4300	16.0 %
5)	152—155°	1.4 g		„ 1.4502	
6)	155—170°	1.4 g	}	„ 1.4732	50.8%
7)	Rest	0.7 g		„ 1.4910	
		34.92 g	Im ganzen		9.5%.

Die aus dem beschriebenen und aus den folgenden Versuchen stammenden Fraktionen vom Sdp. 140—146° wurden mit Schwefelsäure behandelt, mit Wasser und Alkali gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und mit einem 1 m langen Vigreux-Dehlegmator über Natrium destilliert. Es wurde eine Fraktion vom Sdp._{739.3} 140—141° erhalten; n_D^{20} 1.4093; d_4^{20} 0.7278. MR. 43.56, ber. für C_9H_{20} 43.76.

0.2122 g Subst.: 0.6507 g CO_2 , 0.2974 g H_2O .

C_9H_{20} . Ber. C 84.10, H 15.90. Gef. C 84.03, H 15.76.

Nach ihrer Zusammensetzung und ihren physikalischen Eigenschaften nähert sich diese Fraktion dem 4-Methyl-octan¹⁴⁾ (Sdp.₇₇₀ 141.7—141.9°; n_D^{20} 1.4027; d_4^{20} 0.7320), dessen Bildung aus Butyl-cyclopentan man sich leicht auf folgendem Wege vorstellen kann:



Die bei der Behandlung der Fraktionen 4, 5 und 6 mit Schwefelsäure gebildete Schicht wurde mit Bariumcarbonat übersättigt; die entstandenen Bariumsalze wiederholt mit kochendem Wasser behandelt und der wäbr. Auszug auf ein geringes Volumen eingedampft. Beim Erkalten bildete sich auf der Oberfläche der Lösung eine krystalline Schicht, die abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat krystallisierten beim allmählichen Verdunsten der Lösung große Aggregate von zusammengewachsenen Täfelchen, die viel Ähnlichkeit mit Blumenkohlköpfen besaßen, was nach Claus und Pieszcsek¹⁵⁾ für das Bariumsalz der β -2-Äthyl-toluol-sulfonsäure von der Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{S})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ charakteristisch ist.

0.4240 g Subst.: 0.0364 g H_2O , 0.1680 g BaSO_4 .

$\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{S})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 9.12, Ba 23.29.

Gef. „ 8.59, „ 23.32.

Beim Leiten von Butyl-cyclopentan über einen anderen Katalysator (mit 26% Pt) wurden ähnliche Ergebnisse erhalten: das Katalysat ging bei

¹⁴⁾ Clarke, Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 683 [1912].

¹⁵⁾ B. **19**, 3090 [1886].

77—160° über; n_D^{20} 1.4290; es enthielt 10.9% aromatische Kohlenwasserstoffe. Die schwefelsaure Schicht mit den in ihr gelösten Sulfonsäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde mit überhitztem Dampf behandelt; die übergegangenen aromatischen Kohlenwasserstoffe (1.2 g) siedeten zwischen 140—165°; n_D^{20} 1.4938. Sie wurden mit Hilfe von 4-proz. Kaliumpermanganatlösung nach Ullmann¹⁶⁾ oxydiert. Die nach dem Entfernen und Auswaschen von MnO_2 erhaltene Lösung wurde angesäuert und destilliert. Als die übergehende Lösung nicht mehr sauer reagierte, wurde die Destillation unterbrochen, das Destillat mit Soda neutralisiert, stark eingedampft und mit Salzsäure angesäuert. Es fiel Benzoesäure (Schmp. 120.5—121°) aus. Der Destillationsrückstand wurde auch stark eingedampft und mit Äther extrahiert; nach Entfernen des Äthers fiel eine Säure aus, die bei der Sublimation die für Phthalsäure-anhydrid charakteristischen Nadeln lieferte und beim Schmelzen mit Resorcin eine positive Reaktion auf Fluorescein gab.

2) Versuche in Kohlendioxyd-Atmosphäre: Sie wurden mit einem 20% Platin enthaltenden Katalysator auf schwach aktiver Kohle durchgeführt. Dieser Katalysator besaß eine ausgeprägte dehydrierende Fähigkeit, hydrierte aber Benzol schlecht. Bei der oben angegebenen Temperatur und Durchleitungsgeschwindigkeit wurde ein Katalysat vom Sdp. 140—165° und n_D^{20} 1.4496 erhalten (der Rest im Kolben wies nach der Destillation n_D^{20} 1.4925 auf). Schwefelsäure mit 2% SO_3 bindet 16.8% aromatische Kohlenwasserstoffe. Nach der Behandlung mit Schwefelsäure siedete der Rest zwischen 145—155° und zeigte $n_D^{19.5}$ 1.4331. Für eine weitere Untersuchung reichte die Substanz nicht aus.

3) Versuch in einer Stickstoff-Atmosphäre: Die Versuchsbedingungen waren die gleichen, der Katalysator hatte scharf ausgeprägte hydrierende und dehydrierende Aktivität (26% Pt). Das nach einmaligem Durchleiten erhaltene Katalysat ging zwischen 140—163° über; n_D^{20} 1.4375. Nach sorgfältiger Destillation mit einem Vigreux-Dephlegmator (80 cm) wurden folgende Fraktionen erhalten:

1)	140—153.5°	3 g	$n_D^{21.5}$ 1.4311
2)	153.5—155.5°	10 g	n_D^{20} 1.4358
3)	155.5—163°	3 g	„ 1.4445
4)	Rest	2.4 g	„ 1.4726.

Aus diesen Werten ist zu ersehen, daß die größte Fraktion dem unveränderten Butyl-cyclopentan entspricht, während das in einer Wasserstoff-Atmosphäre erhaltene Katalysat mehr Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe enthielt. Wir setzten die Untersuchung des Katalysats, das in Stickstoff-Atmosphäre erhalten wurde, fort.

sek. Butyl-cyclopentan.

Der Kohlenwasserstoff wurde durch Hydrieren von Methyl-äthylfulven¹⁷⁾ dargestellt und besaß folgende Eigenschaften: Sdp._{763.7} 152.5—153.5°; n_D^{18} 1.4370; d_4^{18} 0.7971; MR 41.46 (berechnet für C_8H_{18} 41.56). Die Versuche wurden in Gegenwart von Platin-Kohle (26% Pt) in einer Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt. Nach einmaligem Durchleiten wurde ein Produkt mit n_D^{20} 1.4270, nach 2-maligem mit n_D^{21} 1.4333 und nach 3-maligem mit n_D^{20} 1.4293

¹⁶⁾ B. 86, 1798 [1903].

¹⁷⁾ Kasansky, Plate u. Gnatenko, B. 69, 954 [1936].

erhalten. Bei der Destillation begann es bei 110° (n_D^{18} 1.4142) zu siedend und ging bis 153° über (n_D^{18} des letzten Tropfens 1.4725). Der geringe Kolbenrückstand besaß n_D^{18} 1.4871. Das ganze Destillat wurde mit 2% SO_3 enthaltender Schwefelsäure behandelt, wobei 25.4% gebunden wurden. Der nach der Behandlung mit Schwefelsäure hinterbliebene Rest ging bei 108° bis $137^{\circ}/745$ mm über; n_D^{25} 1.4062; er bestand augenscheinlich fast gänzlich aus Paraffinen und enthielt kein Ausgangsmaterial mehr. Wir beabsichtigen in der Zukunft die Kontakt-Umwandlungen von *sek.* Butyl-cyclopentan eingehender zu untersuchen.

Isoamyl-cyclopentan.

Isoamyl-cyclopentan wurde auf gleiche Weise wie *n*-Butyl-cyclopentan synthetisiert; Sdp.₇₆₀ $171\text{--}172^{\circ}$; n_D^{25} 1.4340; d_4^{20} 0.7868; MR 46.35 (ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ 46.18).

Das in einer Wasserstoff-Atmosphäre erhaltene Katalysat mit Sdp. $110\text{--}178^{\circ}$ und n_D^{19} 1.4435 enthielt 21% aromatische Kohlenwasserstoffe. Nach der Schwefelsäurebehandlung siedete der Rest zwischen $135\text{--}159^{\circ}$ und besaß n_D^{21} 1.4145.

In einer Kohlendioxyd-Atmosphäre wurde nach 3-maligem Überleiten ein Katalysat mit Sdp. $155\text{--}180^{\circ}$ und n_D^{23} 1.4548 erhalten. Schwefelsäure absorbierte 35% davon. Nach Entfernen der aromatischen Kohlenwasserstoffe siedete der Rest bei $155\text{--}170^{\circ}$; n_D^{25} 1.4240. Diese Versuche wurden mit sehr geringen Substanzmengen durchgeführt, so daß die Reaktionsprodukte nicht weiter untersucht werden konnten. Wir besitzen jetzt eine größere Menge dieses Kohlenwasserstoffs und untersuchen die Reaktionsprodukte eingehend.

Di-isobutyl.

Di-isobutyl wurde nach Würtz aus Isobutylbromid dargestellt; Sdp.₇₆₀ $106.5\text{--}108^{\circ}$; d_4^{20} 0.6952; n_D^{20} 1.3934; MR 39.22 (berechnet für C_8H_{18} 39.14).

In einer Wasserstoff-Atmosphäre wurde unter den früheren Bedingungen ein Katalysat mit n_D^{19} 1.4125 erhalten. Die fraktionierte Destillation mit einem Vigreux-Deplegmator (80 cm) ergab folgende Fraktionen:

1)	94— 105°	42 g	n_D^{18} 1.3978
2)	105— 110°	32 g	„ 1.3992
3)	Rest	7 g	„ 1.4630.

Die Fraktion vom Sdp. $105\text{--}110^{\circ}$ wurde 3-mal über den gleichen Katalysator in einer Stickstoff-Atmosphäre geleitet; das erhaltene Produkt zeigte n_D^{18} 1.4220. Bei seiner Destillation wurde eine Fraktion vom Sdp. $130\text{--}136^{\circ}$ und n_D^{21} 1.4880 erhalten; der Destillationsrest besaß n_D^{21} 1.4990. Dieses letzte Produkt wurde mit dem Destillationsrest des in Wasserstoff durchgeführten Versuchs vereinigt und ausgefroren; es trennten sich 4.5 g *p*-Xylol vom Schmp. $10\text{--}12^{\circ}$ ab. Alle anderen bei der Destillation erhaltenen Fraktionen wurden mit 2% SO_3 -haltiger Schwefelsäure bearbeitet. Zusammen mit dem isolierten Xylol machte die Menge der durch Schwefelsäure gebundenen aromatischen Kohlenwasserstoffe 35% der Gesamtmenge des Katalysats aus. Aus der Schwefelsäureschicht konnte durch Hydrolyse noch Xylol abgetrennt werden. Es wurde mit der erst erhaltenen Portion vereinigt und noch einmal ausgefroren. Sdp.₇₆₀ $136\text{--}136.5^{\circ}$; n_D^{25} 1.4940; d_4^{25} 0.8574; Schmp. $11.5\text{--}12.5^{\circ}$.

n-Octan.

Nach Würtz aus Butylbromid dargestellt. Sdp.₇₆₃ 123.5—124°; d_4^{20} 0.7040; n_D^{20} 1.3986; MR 39.18 (berechnet für C₈H₁₈ 39.14). In einem Stickstoffstrom wurde ein Katalysat mit n_D^{20} 1.4060 erhalten. Bei der Destillation mit einem Vigreux-Dephlegmator (80 cm) wurden folgende Fraktionen isoliert:

1)	85—123.5°	2.5 g	n_D^{20} 1.4013
2)	123.5—125°	35.0 g	$n_D^{20.5}$ 1.4025
3)	125—130°	10.1 g	„ 1.4049
4)	Rest	3.0 g	„ 1.4543.

Es zeigte sich nach der Behandlung mit 2% SO₃-haltiger Schwefelsäure, daß in der ersten Fraktion keine aromatische Kohlenwasserstoffe waren, während die anderen insgesamt 10% von diesen, auf das ganze Katalysat gerechnet, enthielten. Der nach der Behandlung der Fraktionen 2 und 3 zurückbleibende Rest ging bei 120—125° über, n_D^{21} 1.3998; er bestand also fast ausschließlich aus *n*-Octan. Die aromatischen Bestandteile wurden aus der Schwefelsäure mit Hilfe von überhitztem Dampf isoliert; nach Schütteln mit etwas Schwefelsäure siedete das Destillat bei 135.5—140°; $n_D^{21.5}$ 1.4978. Nach der Oxydation nach Ullmann wurden Benzoesäure und Phthalsäure in ungefähr gleicher Menge erhalten.

Di-isoamyl.

Das Di-isoamyl wurde nach Würtz aus Isoamylbromid dargestellt und besaß folgende Konstanten: Sdp.₇₅₆ 158.5—159°; n_D^{20} 1.4096; d_4^{20} 0.7248; MR 48.56 (ber. für C₁₀H₂₂ 48.38). Das bei 305—310° im Wasserstoffstrom erhaltene Katalysat mit n_D^{20} 1.4170 lieferte bei der Destillation die Fraktionen:

1)	73—155°	9.1 g	$n_D^{20.5}$ 1.4090
2)	155—170°	57.2 g	n_D^{20} 1.4210.

Schwefelsäure mit 2% SO₃ adsorbierte 8.7%. Die Schwefelsäureschicht wurde mit überhitztem Dampf behandelt; das Hydrolysenprodukt der Sulfonsäuren siedete nach der Fraktionierung bei 173—177°; $n_D^{20.5}$ 1.4295; $d_4^{20.5}$ 0.8584. Bei der Nitrierung nach Kelbe¹⁸⁾ wurde Trinitro-*m*-cymol (Schmp. 69°) erhalten.

Ein anderer Versuch mit dem gleichen Katalysator bei 350° lieferte ein Katalysat vom Sdp. 95—175° und n_D^{20} 1.4243. Schwefelsäure absorbierte 17.3% aromatische Kohlenwasserstoffe.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, zum Schluß unserem Lehrer, Hrn. Prof. N. D. Zelinsky, Mitglied der Akademie, für das unserer Arbeit stets entgegengebrachte Interesse und seinen Beistand sowie für die Überlassung von Ausgangsmaterial den innigsten Dank auszusprechen.

¹⁸⁾ A. 210, 54 [1881].