

und in schönen Krystallen erhalten wurde. Hr. Goldmann ist im hiesigen Laboratorium mit Untersuchung der Derivate obiger Chlorverbindung, die einen sehr reactionsfähigen Körper darstellt, beschäftigt. Mittelest Cyankalium und Kalihydrat hofft er die Diphenylessigsäure, mittelst Natriums das Tetraphenyläthan zu erhalten. Es wurde bereits nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Natrium hauptsächlich zwei Produkte entstehen: eine zwischen 254 und 255° siedende, farblose, ölige, stark riechende Flüssigkeit und ein in gut ausgebildeten Nadeln krystallisirender fester Körper. In einer weiteren Mittheilung soll darüber ausführlich berichtet werden.

Universitäts-Laboratorium Halle a./S.

327. Carl Schorlemmer: Uebel Methylhexylcarbinol.

(Eingegangen am 3. August.)

Vor mehreren Jahren habe ich gezeigt, dass der aus Ricinusöl erhaltene Caprylalkohol kein primärer Alkohol, sondern Methylhexylcarbinol ist. Später fand ich, dass das daraus dargestellte Octan genau dasselbe specifische Gewicht und denselben Siedepunkt hat, wie das aus dem primären Butyljodid gewonnene Dibutyl. Es ist daher äusserst wahrscheinlich, dass diese zwei Paraffine identisch sind. In diesem Falle aber muss der Alkohol bei der Oxydation normale Capronsäure liefern. Die Entscheidung dieser Fragen ist jetzt, Dank der schönen Untersuchungen von Lieben und Rossi, sehr einfach.

Den Caprylalkohol, welchen ich für meine Untersuchung benutzte, bezog ich aus der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt. Derselbe war ein fast reines Produkt und enthielt nur, neben etwas Methylhexylketon, eine sehr geringe Menge hoch siedender Körper. Ich reinigte ihn daher zunächst durch fractionirte Destillation und erhielt so ein Produkt, welches unter einem Drucke von 734.2 M. M., und mit dem Thermometer ganz in Dampf, bei 170°—176° siedete. Da jedoch diese Hauptfraction, sowie die höher siedenden, mit einer Lösung von sauerem Natriumsulfit geschüttelt, an dasselbe Ketone abgaben und die Möglichkeit vorlag, dass ausser Methylhexylketon, noch andere Ketone vorhanden seien, deren Gegenwart eine Trübung der Resultate verursachen konnte, so habe ich den Alkohol durch wiederholte Behandlung mit sauerem Natriumsulfit weiter gereinigt.

Ich fand indessen, dass ausser Methylhexylketon kein anderes Keton, oder nur höchstens spurenweise vorhanden war. Denn, als ich die, aus der am höchsten siedenden Fraction abgeschiedenen Ketone destillirte, siedete es bei 173°—175°, während die reine Verbindung constant bei 173° siedet. Bei diesen und den anderen Bestimmungen

wurde dasselbe Zincke-Geissler'sche Thermometer benutzt und der Quecksilberfaden war immer ganz im Dampf.

Das reine Methylhexylcarbinol siedet bei einem Barometerstand von 755 M. M. bei 177° — 178° und die daraus dargestellte Capronsäure bei 204° — 206° . Dieselbe wurde in das Calciumsalz und das Bariumsalz verwandelt und diese wurden analysirt und ihre Löslichkeit bestimmt.

Calciumcapronat $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ist in heissem Wasser etwas mehr löslich als in kaltem und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung, in dünnen, glänzenden Blättchen oder breiten Nadeln aus. 100 Raumtheile der bei 15° gesättigten Lösung enthalten 2.700 Gewichtstheile des wasserfreien Salzes, das als Kalk bestimmt wurde.

Das Calciumsalz der normalen Capronsäure hat genau dieselben Eigenschaften. Lieben und Rossi fanden, dass 100 Gewichtstheile der bei 18.5° gesättigten Lösung 2.707 Theile wasserfreies Salz enthalten.

Bariumcapronat $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ ist wasserfrei und viel löslicher in heissem Wasser, als in kaltem. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich in federförmigen Büscheln aus. Es sind dieses genau die Eigenschaften des Salzes der normalen Säure.

100 Raumtheile der bei 15° gesättigten Lösung enthalten 8.122 Gewichtstheile des Salzes, als Bariumcarbonat bestimmt. Nach Lieben und Rossi enthalten 100 Gewichtstheile der bei 18.5° gesättigten Lösung 8.4967 Theile des Salzes der normalen Säure.

Aus diesen Ergebnissen geht demnach hervor, dass die aus Methylhexylcarbinol erhaltene Capronsäure die normale Säure ist und dass folglich das entsprechende Octan zu den normalen Paraffinen gehört.

Nun habe ich aber früher gefunden, dass bei der Einwirkung von Chlor auf diese Kohlenwasserstoffe, neben einem primären Chlorid, sich ein secundäres bildet, das die Gruppe $-\text{CHCl}-\text{CH}^3$ enthält. Denn die daraus erhaltenen Alkohole geben bei der Oxydation eine reichliche Menge von Essigsäure. Als ich aber das aus Methylhexylcarbinol dargestellte Octan in gleicher Weise behandelte, erhielt ich neben einer kleinen Menge einer Octylsäure, ein Gemisch niederer Fettsäuren, wahrscheinlich aus Propionsäure und Valeriansäure bestehend, aber es war keine Spur von Essigsäure nachzuweisen.

Es liegt also die Frage vor: warum verhält sich dieses Octan so verschieden von anderen normalen Paraffinen? Mit der Lösung dieser Aufgabe werde ich mich zunächst beschäftigen.

Ich habe früher angegeben, dass Methylhexylcarbinol bei 181° siede. Ich halte jedoch meine neue Beobachtung für richtiger, da mir

dieses Mal viel mehr Material zur Verfügung stand, und ausserdem es ein Gesetz zu sein scheint, dass ein normal-secundärer Alkohol, welcher die Gruppe $---CH(OH)---CH_3$ enthält, bei derselben Temperatur siedet, wie der normal-primäre Alkohol, welcher ein Atom Kohlenstoff weniger enthält. Dies zeigt ein Blick auf die folgende kleine Tabelle, in der nur solche Alkohole aufgeführt sind, die genauer untersucht sind.

	Siedepunkt.		Siedepunkt.
$C_3 H_7 \cdot OH$	97°—98°	$C_3 H_6 (OH) CH_3$	96°—98°
$C_5 H_{11} \cdot OH$	137°	$C_5 H_{10} (OH) CH_3$	136°
$C_7 H_{15} \cdot OH$	175.7°—177.5°	$C_7 C_{14} (OH) CH_3$	177°—178°

Hieraus scheint hervor zu gehen, dass die Erhöhung des Siedepunkts, welche der Eintritt des Methyls bewirken sollte, vollständig ausgeglichen wird durch die Erniedrigung welche, wie Naumann gezeigt hat, durch die Verschiebung des Sauerstoffs nach der Mitte der Atomkette hin, verursacht wird. Dies wird ferner bestätigt dadurch, dass auch der primäre Isobutylalkohol und das Methylisobutylcarbinol bei derselben Temperatur 108° sieden.

328. H. E. Roscoe: Ueber ein neues Uranchlorid.

(Eingegangen am 3. August.)

Bei einer früheren Gelegenheit habe ich gezeigt, dass ein dem höchsten und beständigsten Oxyde des Vanadins $V_2 O_5$ entsprechendes Pentachlorid nicht existirt. Die höchste Chlorstufe welche dieses Metall bildet ist das Tetrachlorid $V Cl_4$; dasselbe ist zwar leicht zu erhalten; aber es zersetzt sich ebenso leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in das beständige Trichlorid $V Cl_3$ und freies Chlor. Ferner habe ich nachgewiesen, dass Wolfram ein dem Trioxyde entsprechendes Hexachlorid $W Cl_6$ bildet; aber diese Verbindung ist ebenfalls leicht zersetzbar und zerfällt beim Erhitzen in das beständige Pentachlorid $W Cl_5$ und Chlor.

Derselbe Mangel an Uebereinstimmung in der Zusammensetzung oder den Eigenschaften der höchsten Oxyde und Chloride findet ebenfalls statt beim Molybdän, dessen höchste Chlorstufe das Pentachlorid $Mo Cl_5$ ist¹⁾, und beim Schwefel, welcher ein Tetrachlorid bildet, welches sich schon unter 0° zersetzt²⁾.

Diesen Beispielen habe ich ein neues hinzuzufügen. Man kennt bis jetzt kein Uranhexachlorid, sondern nur das entsprechende Oxy-

1) Liechti u. Kempe, Liebigs Ann. Bd. 169, S. 344.

2) Michaelis. Daselbst 170, 1.