

schaften der Verbindung, das Verhalten zu Reagentien ähnelt sehr demjenigen des  $\alpha$ -Methylnaphtalins.

Die Thatsache war auffällig, dass das nächste Homologe des prachtvoll krystallisirenden Naphtalins eine, selbst bei  $-18^{\circ}$  noch nicht erstarrende Flüssigkeit sei. Die  $\alpha$ -Naphtylelessigsäure<sup>1)</sup> schien mir ein passendes Ausgangsmaterial, um  $\alpha$ -Methylnaphtalin darzustellen und dieses mit dem von Fittig erhaltenen zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurde trockne  $\alpha$ -Naphtylelessigsäure mit 3—4 Theilen reinem Kalk innig gemischt und aus einem Verbrennungsrohr in eine gekühlte U-förmige Vorlage destillirt. Alsbald verdichtet sich eine prachtvoll braunroth fluorescirende Flüssigkeit; sie wurde mit Aether aufgenommen, sowohl mit Alkali, als auch mit Säure gewaschen, schliesslich die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdunstet und der flüssige Rückstand fractionirt. Das Thermometer stieg sofort bis gegen  $230^{\circ}$ , dann ging eine fast farblose Flüssigkeit, grösstentheils bei  $232^{\circ}$  über, die der Analyse zufolge aus  $\alpha$ -Methylnaphtalin bestand:

| Berechnet für $C_{10}H_7CH_3$ |       | Gefunden   |
|-------------------------------|-------|------------|
| C                             | 92.96 | 93.17 pCt. |
| H                             | 7.04  | 7.04 »     |

Die Ausbeute an Methylnaphtalin nach dieser Methode ist recht befriedigend; aus ca. 10 g  $\alpha$ -Naphtylelessigsäure wurden gegen 5 g an Kohlenwasserstoff gewonnen. Wird die Destillation mit Kalk aus einer Glasretorte vorgenommen, so ist, jedenfalls durch das längere Verweilen des Reaktionsproduktes an den heissen Glaswänden, das Auftreten von Naphtalin zu beobachten; dasselbe entsteht als Hauptprodukt durch Destillation des Calciumsalzes der  $\alpha$ -Naphtylelessigsäure mit trockenem Kalk.

#### 295. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber kaukasischen Ozokerit.

(Eingegangen am 21. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die näheren Bestandtheile des in grosser Menge auf der Insel Tscheleken (im kaspischen Meere) vorkommenden Ozokerits liegen bis jetzt keine genaueren Beobachtungen vor. Petersen<sup>2)</sup> hat ein vielleicht von dort herstammendes »Erdharz von Baku« untersucht.

<sup>1)</sup> P. Boessneck. Diese Berichte XVI, 641.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 118, 82.

Er beobachtete an demselben den Schmelzpunkt =  $79^{\circ}$  und das specifische Gewicht = 0.903. Es enthielt: Kohlenstoff = 82.1; Wasserstoff = 13.6; Sauerstoff = 2.6; Asche = 1.6 pCt. Bei der Destillation lieferte es 81.8 pCt. eines Gemisches von Oel und Paraffin; das Paraffin schmolz bei  $54^{\circ}$  und enthielt: Kohlenstoff = 85.4; Wasserstoff = 14.8 pCt.

Weil das Paraffin des Ozokerits, wie wir unten zeigen werden, sich bei der Destillation unter Atmosphärendruck erheblich zersetzt, versuchten wir die Hauptbestandtheile des Ozokerits durch Lösungsmittel zu trennen.

Das uns übergebene Rohmaterial war eine braunschwarze, klebrige Masse, welche sich leicht und bis auf einen unbedeutenden Rückstand in kochendem Benzol löste. Wurde die filtrirte Lösung mit Alkohol versetzt, so fiel das meiste Paraffin heraus und die beigemengten Oele blieben grösstentheils in Lösung. Einfacher ist es, das zerkleinerte Rohmaterial in hohen Cylindern mit Aether zu übergiessen, gut umzuschütteln und dann, nach dem Absetzen, abzugiessen. In die ätherische Lösung geht alles Oel über und der meiste Farbstoff, so dass die ersten Auszüge fast schwarz gefärbt sind. Das rückständige, harte Material haben wir in einem Extraktionsapparate mit absolutem Essigäther ausgekocht. Das sich nun ausscheidende, bereits sehr wenig gefärbte Paraffin haben wir dadurch gereinigt, dass wir es in kochendem Benzol (Sdp.  $80-85^{\circ}$ ) lösten, die Lösung mit Thierkohle behandelten und dann je 10 Volume der filtrirten Lösung mit 3 Volumen absolutem Alkohol versetzten. Durch mehrfaches Wiederholen dieser Operation, Lösen in kochendem Benzol, Entfärben mit Kohle und Fällen mit absolutem Alkohol ist es uns gelungen, einen Kohlenwasserstoff in blendend weissen, glänzenden Krystallen zu erhalten. Da der an demselben beobachtete Schmelzpunkt sich weder durch weiteres Umkrystallisiren, noch durch fraktionirtes Fällen änderte, so stehen wir nicht an, denselben als ein homogenes Produkt zu betrachten und bezeichnen ihn als Leken, um an seine Herkunft zu erinnern. Das Leken bildet weitaus das Hauptprodukt aus dem Ozokerit, und weil dasselbe leicht rein zu erhalten ist und einen hohen Schmelzpunkt hat, dürfte der kaukasische Ozokerit ein hervorragendes Material zur Gewinnung von Ceresin u. s. w. bieten.

Das Leken bildet glänzende Krystalle. Schmp.  $79^{\circ}$ , specifisches Gewicht = 0.93917. Nach Sauerlandt<sup>1)</sup> hat Paraffin aus (galizischem?) Ozokerit vom Schmp.  $56^{\circ}$  ein specifisches Gewicht = 0.913; solches vom Schmp.  $72^{\circ}$  = 0.934; vom Schmp.  $76^{\circ}$  = 0.940; vom Schmp.  $82^{\circ}$  = 0.943.

<sup>1)</sup> Jahresbericht d. Chemie 1879, 1147.

Es löst sich 1 Theil Leken:

|    |        |         |  |            |
|----|--------|---------|--|------------|
| In | 254.8  | Theilen | Schwefelkohlenstoff                                    | bei 15°.   |
| »  | 755.8  | »       | Ligroïn (spec. Gew. = 0.663)                           | bei 14.5°. |
| »  | 124.3  | »       | Benzol (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ), (Sdp. 80—85°) | bei 15°.   |
| »  | 1334.8 | »       | Chloroform   | bei 16°.   |
| »  | 2767.8 | »       | Aether (spec. Gew. = 0.728)                            | bei 14.5°. |
| »  | 9534   | »       | Alkohol (von 96 pCt.)                                  | bei 16°.   |
| »  | 15257  | »       | absolutem Essigäther                                   | bei 16°.   |

In heissem Benzol, CS<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, löst sich das Leken sehr leicht; beim Erkalten gelatiniren die Lösungen aber zu einer vaselineartigen Masse und sind daher nicht zu filtriren. Nur aus Alkohol, Essigäther und Ligroïn scheidet sich das Leken in gut filtrirbarer Form ab. Es löst sich ferner leicht in Anilin und Nitrobenzol, aber fast gar nicht in Aceton.

Die Analysen des Lekens ergaben:

|   | Gefunden |       | Ber. für C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> |
|---|----------|-------|---|
| C | 85.23    | 85.1  | 85.7 pCt.                               |
| H | 14.72    | 14.57 | 14.3 »                                  |

Diese Analysen lassen nicht zwischen den Formeln C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> und C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> entscheiden. Im Braunkohlenparaffin fanden Lippmann und Hawliczek<sup>1)</sup>: Kohlenstoff = 85.3; Wasserstoff = 14.7 pCt.

Im Vacuum destillirt das Leken so gut wie unzersetzt über. Das Destillat ist nur etwas braun gefärbt, kann aber durch das Gemisch von Benzol und Alkohol leicht entfärbt werden und zeigt dann den ursprünglichen Schmelzpunkt. Der Rückstand in der Retorte ist fest und stark gefärbt. Bei der Destillation von Leken unter gewöhnlichem Druck geht anfangs etwas festes Produkt über, dann aber destilliren Oele und aus dem Destillate lässt sich nun selbst bei starkem Kühlen nur wenig festes Produkt abpressen. Daraus folgt, dass für die technische Verarbeitung des Ozokerites nur eine Destillation im Vacuum zu empfehlen ist. Aber auch für die Darstellung von Leken ist es am einfachsten, den rohen Ozokerit im Vacuum zu destilliren und die ersten flüssigen Destillate zu beseitigen. Für die späteren Reinigungen genügt es dann, das Destillat wiederholt in Benzol zu lösen und mit absolutem Alkohol zu fällen. Um das heftige Stossen zu vermeiden, lässt man in die geschmolzene Masse ein ausgezogenes Capillarrohr eintauchen, das mit einem Kohlensäurebehälter in Verbindung steht.

Das Leken ist sehr beständig. Bei wochenlangem Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (1 Volum rohe Säure, 2 Volume Wasser) auf dem Wasserbade wurden nur höchst geringe Mengen von sauren Oxydationsprodukten erhalten. Auch Chromsäuremischung wirkt bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 70.

100° kaum ein und ebenso wenig 4 procentige Chamäleonlösung. Als wir aber Chamäleonlösung in durch Schwefelsäure sauer gehaltener Lösung bei 100° einwirken liessen, verbrauchten wir auf 1 g Leken 500 ccm 4 procentiger Chamäleonlösung bis zu bleibender Röthung. Dies entspricht einem Verbrauche von 3 Theilen Sauerstoff auf 1 Theil Leken. Da nun nach der Gleichung  $\text{CH}_2 + \text{O}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  auf 1 Theil Kohlenwasserstoff  $(\text{CH}_2)_x$  verbraucht werden, so sieht man, dass durch angesäuerte Chamäleonlösung das Leken vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird. Zugleich spricht dieser Versuch zu Gunsten einer Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  für das Leken.

Von rauchender Schwefelsäure wird das Leken rasch in eine schwarze, krümelige Masse verwandelt. 3 g Leken wurden mit 30 g rauchender Schwefelsäure 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und blieben dann einige Tage in gelinder Wärme stehen. Dann wurde mit Wasser verdünnt und der erhaltene Niederschlag abfiltrirt und nach dem Waschen und Trocknen gewogen. Sein Gewicht betrug 4.25 g; in der abfiltrirten Schwefelsäure konnte keine Sulfonsäure nachgewiesen werden. An kochendes Benzol gab der Niederschlag 2.2 g Leken ab. Dann hinterblieb eine schwarze, kohlige Masse, welche beim Erhitzen stark Schwefligsäure entwickelte und beim Kochen mit Natronlauge eine fast schwarze Lösung lieferte. Gewöhnliches, käufliches Paraffin wurde einer ähnlichen Behandlung mit derselben rauchenden Schwefelsäure unterworfen. Das Produkt bildete aber keine so krümelige Masse, wie das Leken, und beim Behandeln mit Wasser und Kochen des Niederschlages mit Natronlauge wurden 2.4 g Paraffin zurückgewonnen.

Dieser Verlust scheint anzudeuten, dass das Leken vom (Braunkohlen-) Paraffin verschieden ist.

Brom wirkt auf eine kochende Lösung von Leken nur langsam ein. Rascher erfolgt die Einwirkung, wenn man Leken mit Brom und etwas Wasser im Rohr auf 100° erhitzt. Erhitzt man auf 150°, so erfolgt zwar auch Bromirung, aber das Rohprodukt stellt eine schwarze, kohlige Masse dar.

Wir erhitzen zunächst ein Gemisch von 6 g Leken, 3 g Brom und 2 ccm Wasser auf 100°. Das Produkt war krystallinisch. Durch Auskochen mit Eisessig wurde daraus ein krystallisirender, bei 74.5° schmelzender Körper erhalten, der aber nur 5.7—6.2 pCt. Brom enthielt. Offenbar war also in die Essigsäure zunächst hauptsächlich unverändertes Leken übergegangen. Bei einem zweiten Versuche wandten wir auf 6 g Leken 6 g Brom und 4 ccm Wasser an. Wir ermittelten, dass nach beendeter Einwirkung die Hälfte des Broms als Bromwasserstoff vorhanden war. Es war demnach keine direkte

Anlagerung erfolgt, sondern das Brom hatte substituierend eingewirkt. Das in Eisessig lösliche Reaktionsprodukt war krystallinisch und hielt 12.6 pCt. Brom.

Wir erwähnten oben, dass sich durch Aether aus dem Ozokerit kleine Mengen eines Oeles ausziehen lassen. Dasselbe wurde durch Destillation im Vacuum gereinigt. Es enthielt dann: Kohlenstoff = 86.13, Wasserstoff = 13.70 pCt., war also erheblich kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer als Leken. Specifisches Gewicht des Oeles = 0.8450 bei 18.5°. Bei  $-18^{\circ}$  schied es feste Kohlenwasserstoffe aus.

St. Petersburg, technologisches Institut.

### 296. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber halogensubstituirte Acetessigester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstanstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem durch die Untersuchungen von Duisberg<sup>1)</sup> festgestellt ist, dass im Acetessigester vier, bei gelindem Erwärmen sogar fünf Wasserstoffatome durch Brom ersetzt werden können, interessirte uns die Frage, ob der Dichloracetessigester, der bei gewöhnlicher Temperatur kein Chlor mehr aufzunehmen im Stande ist, unter denselben Bedingungen noch bromirt werden kann.

Zu diesem Zwecke liessen wir zu 20 g des zwischen 207—209° siedenden Esters allmählich 50 g Brom zutröpfeln und setzten das Gemisch dem direkten Sonnenlicht aus, wobei sich unter schwacher Erwärmung Bromwasserstoff entwickelte. Als nach mehrtägigem Stehen alles Brom verschwunden war, wurde die Flüssigkeit mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Natronkalk getrocknet. Die Analyse führte zu der Formel  $C_6H_6Cl_2Br_2O_3$ .

|   | Gefunden | Berechnet  |
|---|----------|------------|
| C | 20.17    | 19.65 pCt. |
| H | 1.68     | 1.95 »     |

Es hat sich also Dichlordibromacetessigester gebildet. Derselbe stellt eine schwach gelb gefärbte, in Wasser unlösliche, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit dar und besitzt bei  $19^{\circ}$  das spe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1378.