

551. Ossian Aschan: Zur Kenntniss der Hexahydrobenzoëssäure.

(Eingegangen am 29. December.)

In dem 17. Hefte dieser Berichte¹⁾ ist von Markownikow eine Mittheilung über Hexahydrobenzoëssäure, von ihm »Heptanaphtensäure« genannt, erschienen, welche mich zu der Publication folgender Zeilen veranlasst.

Markownikow macht, und wie es scheint, nachdrücklich, auf die Unterschiede aufmerksam, welche zwischen meinen früheren²⁾ und den jetzt von ihm mitgetheilten Angaben über die Schmelz- und Siedepunkte der Hexahydrobenzoëssäure und einiger ihrer Derivate bestehen. Auch mir ist dieser Umstand aufgefallen, doch scheinen mir die Differenzen zu unbedeutend, um nur darauf die Annahme einer Isomerie der von ihm und mir auf verschiedenen Wegen erhaltenen Substanzen zu begründen. Die meisten Bestimmungen beziehen sich nämlich auf eine höhere Temperatur, wobei die Schwierigkeiten, einen genauen und gewissenhaften Vergleich der benutzten Thermometer (es wurden solche von Anschütz angewandt) mit Normalthermometern anzustellen, fast unüberwindlich sind. Im vorliegenden Falle scheint die Annahme, dass die Abweichungen auf der Benutzung und Handhabung verschiedener Instrumente beruhen, deshalb besonders zutreffend, da es sich um einen constanten Unterschied in gleichem Sinne, welcher ca. 2° beträgt, handelt.

Differenter zeigt sich die von Markownikow erhaltene Hexahydrobenzoëssäure in einer anderen Hinsicht, nämlich in ihrem auffallenden Verhalten gegen Kaliumpermanganat. Hierüber äussert er sich in folgender Weise. »Eine sehr verdünnte Chamäleonlösung wird von der alkalischen Lösung der Säure so schnell entfärbt, dass ein Unterschied mit der Benzoleinsäure (Tetrahydrosäure) nur dann beobachtet werden kann, wenn man die Reaction mit beiden Säuren nebeneinander macht.«

Da die Kaliumpermanganatprobe von Baeyer, welche eine ausgedehnte und allgemein anerkannte Anwendung zur Diagnosticirung der organischen Körper, besonders der Säuren, als gesättigt oder ungesättigt erhalten hat, in diesem Falle versagen sollte, so habe ich das Verhalten der von mir dargestellten Hexahydrobenzoëssäure zu Chamäleonlösung nochmals geprüft, und zwar mit einer sehr verdünnten Lösung des Reagens gearbeitet.

Es wurden 0.1 g der Säure, deren Reinheit durch die Analyse controllirt war³⁾, in 1 ccm Sodalösung (10 pCt.) und 2 ccm Wasser

1) Diese Berichte XXV, 3355.

2) Ann. d. Chem. 271, 231.

3) Ann. d. Chem. 271, 262.

aufgelöst und die Lösung zuerst mit 1 Tropfen $\frac{1}{100}$ norm. Kaliumpermanganatlösung (auf $\frac{1}{100}$ norm. Oxalsäurelösung eingestellt) versetzt; erst nach 23 Minuten trat Entfärbung ein. Dieselbe Probe wurde nun weiter mit 1 ccm derselben Lösung, also mit einer Menge von 0.00032 g Kaliumpermanganat gemischt. Trotz des verschwindend kleinen Zusatzes war die Lösung noch nach $11\frac{1}{2}$ Stunden gefärbt. Eine gleiche Probe von Δ^2 -Tetrahydrosäure wurde nebenan ganz in derselben Weise behandelt; sie zeigte auch nach weit grösseren Zusätzen immer eine so momentane Entfärbung, dass eine Schätzung der Entfärbungszeit unmöglich war. Aus dem Versuch geht unzweideutig hervor, dass sich die Baeyer'sche Kaliumpermanganatprobe auch in dem geschilderten Falle bewährte.

Die von mir dargestellte Säure zeigt somit ein anderes Verhalten als die Markownikow'sche Substanz. Sehr interessant finde ich die letztgenannte auch darin, dass sie allmählich bei wiederholter Behandlung mit Kaliumpermanganat ihre Reactionsfähigkeit mit diesem Agens verliert. Markownikow sagt darüber, dass sich die alkalische Lösung bei ziemlich grosser Quantität der Säure und Anwendung starker Chamäleonlösung anfänglich nach einigen Secunden und dann nach und nach langsamer entfärbt.

Es scheint mir indess die von Markownikow angewandte Methode zur Reinigung der Substanz, Destillation und Auspressen der durch Abkühlung erhaltenen Krystalle, keine glücklich gewählte, da die ungesättigte Säure, welche neben der völlig hydrirten Verbindung entsteht, aller Wahrscheinlichkeit nach die Δ^1 -Tetrahydrosäure, welche einzig gegen Alkalien bei höherer Temperatur beständig ist, darstellt und ihr Schmelzpunkt (29°) fast vollständig mit dem der Hexahydrosäure (28°) zusammenfällt. Ich glaube, dass man eben die Kaliumpermanganatmethode zur Reinigung der Hexahydrosäure benutzen muss, um sie vollständig von den ungesättigten Säuren trennen zu können, wie es Baeyer bei der Reinigung der Hexahydrophthal-säuren gemacht hat.

Die Hydrirung der Benzoesäure mit Natriumamalgam geht nach Markownikow bedeutend langsamer von statten, als von mir angegeben. Ich weise in dieser Hinsicht auf eine frühere Publication hin¹⁾. Die Reinheit des Quecksilbers spielt, wie schon damals hervorgehoben, einen beschleunigenden Einfluss auf die Reaction, und die angegebene Zeit bezieht sich auf die Anwendung eines sehr reinen Amalgams. In den Fällen, wo ich kein so reines Quecksilber anwandte, hat sich die Beendigung des Processes ziemlich verzögert.

In der Mittheilung wird weiter betont, dass die von mir angewandte Δ_2 -Tetrahydrosäure Benzoesäure enthält; dieser Umstand war

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1864.

mir wohl bekannt und er ist von mir selbst wiederholt betont worden¹⁾. Was ich aber über die Einheitlichkeit derselben Säure gesagt habe, bezieht sich auf die Abwesenheit von isomeren Säuren in der undestillirten Substanz, und das glaube ich auch durch die Darstellung und Untersuchung des Amides und des Dibromides dargethan zu haben. Wenn Markownikow in der destillirten Substanz andere Säuren erhalten haben will, so sind seine Angaben darin mangelhaft, dass die Darstellung wohlcharakterisirter Derivate derselben unterblieb; sollten sie sich als richtig herausstellen, so würden meine Resultate dadurch nicht berührt. Eine mehrmalige Destillation einer so leicht veränderlichen Substanz wie die Δ_2 -Tetrahydrosäure kann leicht mehr oder weniger durchgreifende Veränderungen oder Umlagerungen herbeiführen. Ich habe selbst auf ihre Umlagerung bei der Destillation in ein indifferentes Oel früher hingewiesen²⁾.

Was die Umwandlung der Δ_2 -Tetrahydrosäure in Benzoësäure bei dem Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure betrifft, so ist sie weniger auffallend, als es beim ersten Betrachten scheint. Sie ist eine secundäre Reaction, welche auf der Einwirkung des bei dem Hauptprocesse der weiteren Hydrirung der Tetrahydrosäure auftretenden freien Jods beruht. Die Umwandlung der Terpene in Cymol, einiger Campherarten in Carvacrol u. s. w. stellten ganz analoge Reactionen dar.

Es liegt jetzt auch eine Neubestimmung des Krystallwassers in dem Calciumsalze der Hexahydrosäure vor; von Markownikow wurde dasselbe zu 5 Molekülen, von mir zu 4 Molekülen bestimmt. Die zwei Präparate, worauf sich meine früheren Angaben bezogen, waren aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zuerst an der Luft zur Gewichtsconstanz liegen lassen, bevor die Bestimmung vorgenommen wurde. Markownikow liess sein Salz, das aus Wasser umkrystallisirt war, nur eine Stunde an der Luft und nachher im Exsiccator bis zum constanten Gewicht liegen. Die neue Bestimmung zeigt Folgendes:

Ber. für $(C_4H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O - 23.43$ pCt. Krystallwasser, gef. 21.56 pCt. ³⁾
 » » $(C_2H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O - 19.70$ » » » 20.04 » ⁴⁾

Ob nun der Ueberschuss an Wasser, welcher nach dem einstündigen Liegen an der Luft über der Menge, die erst im Exsiccator oder beim Erhitzen entweicht, an dem Salz constatirt werden konnte, wirklich auf dem Vorhandensein noch eines Moleküles Krystallwasser beruht, oder ob es sich um mechanisch adhärende Feuchtigkeit

¹⁾ Ann. d. Chem. 271, 236, 248, 261.

²⁾ Ann. d. Chem. 271, 236.

³⁾ Abgepresst und 1 Stunde an der Luft getrocknet.

⁴⁾ An der Luft bis zum constanten Gewicht getrocknet.

handelt, lasse ich unentschieden. Allerdings lässt sich dieses »Molekül« schwerlich bestimmen, da es schon gleichzeitig mit der übrigen Feuchtigkeit entweicht.

Einige andere Umstände, zum Beispiel die Oxydirbarkeit der A_2 -Tetrahydrosäure durch die Luft und das specifische Gewicht des Methylesters, habe ich, wegen Mangel an Material, noch nicht Gelegenheit gehabt von Neuem zu prüfen. Falls es sich hier wirklich um nicht zutreffende Angaben handelt, wird es mir angelegen sein, dieselben zu berichtigen, und bin ich in dem Falle Markownikow für die Hinweise auf dieselben aufrichtig dankbar.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, 22. December 1892.

552. Ossian Aschan: Ueber die in den Erdölen aus Baku vorkommenden Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. December.)

Im Folgenden möchte ich eine Zusammenstellung der Resultate, die aus den früher¹⁾ mitgetheilten Ergebnissen der Untersuchung über das oben genannte Thema hervorgehen, in aller Kürze mittheilen. Ich bemerke zugleich, dass ich die Arbeit keineswegs als völlig abgeschlossen betrachte, dass ich aber dieselbe, wegen einer brieflichen Reclamation seitens des Hrn. Markownikow, welcher die am leichtesten zugänglichen Säuren dieser Reihe zuerst isolirt hat und die weitere Bearbeitung derselben in Anspruch nimmt, wenigstens vorläufig aufzugeben gedenke. Wenn die Arbeit also in Folge dieser Umstände, nicht den wünschenswerthen Abschluss erhalten hat und die wirkliche Natur der Naphtensäuren noch verborgen bleibt, sehe ich mich doch zu dieser Publication veranlasst, um meine Ansicht in dieser Hinsicht klarzulegen und etwaigen Missverständnissen²⁾ vorzubeugen. Am Schlusse dieser Mittheilung sind schliesslich einige weitere Versuche beschrieben, welche theils älteren, theils jüngsten Datums sind.

Als die Untersuchung begonnen wurde, war die Ansicht ziemlich verbreitet und wohl auch allgemein angenommen: 1) dass die Naphtensäuren Derivate der Naphtene und zwar die Carbonsäuren derselben darstellten, was zuerst Markownikow ausgesprochen hat³⁾; 2) weil

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 867; XXIV, 2710; vergl. auch XXIV, 1864 und 2617.

²⁾ Vergl. Zaloziecki, Chemiker-Zeitung 1892, 905.

³⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1883, (1), 237 und 307.