

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.

die Naphtene nach verschiedenen aus dem Moskauer Laboratorium stammenden Experimenten als Hexahydrobenzole aufgefasst wurden, dass die entsprechenden Naphtensäuren mit den hexahydroaromatischen Monocarbonsäuren identisch seien; dieser Satz ergibt sich als logischer Schluss aus den oben angegebenen Prämissen und ist von Krämer und Böttcher angedeutet worden¹⁾, wenn auch nicht gerade ausgesprochen; ich selbst habe in dem ersten Theile der Untersuchung, welche sich hauptsächlich auf die Reindarstellung der niedriger siedenden Naphtensäuren bezog, auf die Wahrscheinlichkeit dieser hypothetischen Anschauungsweise hingewiesen.

Die weitere Bearbeitung des Materials bezweckte nun die experimentelle Begründung resp. Richtigstellung eben dieser Annahme. Das Ziel wollte ich in folgender Weise erreichen: 1) durch Ueberführung einer Naphtensäure in den zugehörigen Kohlenwasserstoff und die Vergleichung desselben mit dem entsprechenden Naphten; 2) durch die synthetische Darstellung einer hexahydrirten aromatischen Monocarbonsäure einen Vergleich mit der Naphtensäure derselben Zusammensetzung zu bewerkstelligen.

Erstens erhielt ich, diese Gedanken verfolgend, bei der Reduction der Heptanaphtencarbonsäure, $C_8H_{14}O_2$, mit concentrirter Jodwasserstoffsäure einen Kohlenwasserstoff C_8H_{16} , welcher gesättigt war und demnach zu der Polymethylenreihe gehörte, was weiter durch Bestimmung der Molecularrefraction bestätigt wurde; seine physikalischen Eigenschaften stimmten mit denen des Octonaphtens von Markownikow (Siedepunkt 119°) so gut überein, dass ich nicht an der Identität der beiden Kohlenwasserstoffe zweifeln konnte, um so weniger, da ich aus dem erhaltenen Körper durch Oxydation mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure erhielt, welche sich, allerdings mit schlechter Ausbeute, in ein wohlcharakterisirtes *m*-Xylolderivat, das Trinitro(*m*)xylol vom Schmelzpunkt 180° verwandeln liess, ebenso wie Markownikow das Octonaphten in denselben Körper verwandelte. Durch diesen Befund schien die Zusammengehörigkeit der niedrigeren Naphtensäuren mit den Naphtenen bewiesen, was ich auch ausgesprochen habe.

Um so mehr mussten die Ergebnisse überraschen, welche aus dem synthetischen Theil der Untersuchung hervorgingen. Nachdem es mir gelang, die völlige Hydrirung der Benzoësäure durchzuführen und die Hexahydrobenzoësäure²⁾, $C_7H_{12}O_2$, darzustellen, zeigte es sich, dass dieser Körper mit der von mir aus dem Naphtensäuregemenge isolirten Hexanaphtencarbonsäure, die man als das nächst-

¹⁾ Diese Berichte XX, 599.

²⁾ Die Hexahydrobenzoësäure war inzwischen auch von Hrn. Markownikow dargestellt worden; vergl. diese Berichte XXV, 370.

niedrigere Homologe der Heptanaphtencarbonsäure ansehen musste, nicht identisch war; die physikalischen Constanten wichen nämlich erheblich von einander ab.

Dieser Widerspruch konnte nun darauf beruhen, dass die aus dem Erdöl erhaltenen beiden Säuren $C_8H_{14}O_2$ und $C_7H_{12}O_2$ nicht homolog wären, sondern verschiedenen Polymethylenreihen angehören könnten. Indess lässt der Umstand, dass die beiden Naphtensäuren ein ganz ähnliches chemisches Verhalten zeigen, dass ihre Derivate, wie die charakteristischen Calcium- und Baryumsalze und die Amide äusserlich zum Verwechseln ähnlich sind, und schliesslich, dass sie in einem und demselben natürlich gebildeten Material vorkommen, kaum einen Zweifel über ihre nahe Verwandtschaft.

Eher bin ich nunmehr geneigt, die Ansicht, die Naphtensäuren seien Derivate der Naphtene, soweit diese Kohlenwasserstoffe¹⁾ als ausschliesslich aus den Hexahydrobenzolen bestehend angenommen werden, zu verlassen, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil es nicht möglich war, die Hexahydrobenzoesäure in dem Naphtensäuregemisch aufzufinden.

Da der Siedepunkt des Methylesters der genannten Säure nunmehr bekannt war, nahm ich nämlich den Versuch vor, diesen Körper aus dem Gemenge der Naphtensäureester womöglich zu isoliren. Es stand mir von dem früheren Theil der Arbeit ein besonders geeignetes Material zum Gebot, nämlich die um 180° siedende Zwischenfraction, welche bei der Isolirung der beiden Naphtensäuren $C_7H_{12}O_2$ und $C_8H_{14}O_2$ zurückgeblieben und demnach schon vielfach durchfractionirt war.

Nach weiterer 15maliger Destillation wurden 22 g eines bei $178-181^\circ$ ziemlich constant siedenden Methylesters erhalten. Die daraus isolirte Säure (16 g) zeigte den Siedepunkt $228-231^\circ$ (Quecks. im Dampf), und konnte also Hexahydrobenzoesäure (Siedep. 232 bis 233°) enthalten; im Uebrigen glich sie überaus den Naphtensäuren, entfärbte eine Bromlösung nicht und war gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung beständig.

Ich versuchte zuerst die Abscheidung durch Ausfrieren zu bewerkstelligen, und hierzu wurde die während des letzten Winters zeitweise herrschende starke Winterkälte benutzt. Eine Probe wurde erst während 24 Stunden einer Temperatur von -15° bis -18° ausgesetzt; es fand keine Ausscheidung statt. Jetzt wurden einige Krystalle fester Hexahydrobenzoesäure zugeführt und bei etwa derselben Temperatur stehen gelassen; nach weiteren 24 Stunden hatten sich die zugesetzten Krystalle aufgelöst, es schied sich aber auch jetzt nichts Festes ab.

¹⁾ Die benutzten Benennungen: Naphten und Naphtensäuren beziehen sich hier wie auch im Folgenden auf die niedrigeren Homologen dieser Reihen.

9 g der Säure wurde nun in das Amid übergeführt, nämlich durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid, Abdestilliren des Phosphoroxychlorids und Eintröpfeln des über 160° siedenden farblosen Oeles in bei 0° gesättigtes alkoholisches Ammoniak unter Abkühlen. Das nach dem Abdampfen des Alkohols zurückgebliebene und mit kaltem Wasser ausgewaschene Amid wurde einer fractionirten Krystallisation aus kochendem Wasser unterzogen; es war anzunehmen, dass das Amid der Heptanaphtensäure als in Wasser schwerer löslich zuerst auskrystallisiren würde, während das leichter lösliche Hexahydrobenzamid, falls es vorhanden war, in den Mutterlaugen zu suchen war. Es bot auch keine Schwierigkeit, eine grössere Menge des Naphtensäureamides, welches aus Aether-Ligroin umkrystallisirt den Schmp. 133° zeigte, zu erhalten; dagegen war es unmöglich, aus den leichter löslichen Antheilen einen Körper mit den Eigenschaften des Hexahydrobenzamid (Schmp. 184°) zu isoliren. Diese Fractionen besaßen theilweise eine butterartige Consistenz. Der Schmelzpunkt lag regelmässig unter 100° und unter dem Mikroskop zeigten dieselben kein einheitliches Aussehen.

Die noch restirenden 4 g der Säure wurden in ammoniakhaltigem Wasser aufgelöst und in sechs Portionen mit je 0.88 g in Wasser gelösten Silbernitrats ausgefällt, die Fractionen des Silbersalzes scharf abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, auf Porcellan gestrichen und schliesslich im Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrocknet. Die Analysen ergaben:

Berechnet für		Gefunden					
$C_7H_{11}O_2Ag$	$C_8H_{13}O_2Ag$						
Ag	45.96	43.42	40.49	42.08	42.33	43.00	42.43 42.79 pCt.

Auch dieser Versuch führte also zu dem Ergebniss, dass keine Hexahydrobenzoësäure, $C_7H_{12}O_2$, in der verarbeiteten Säure vorhanden war, denn sonst hätte die letzte Fraction höhere Zahlen ergeben, wie die für Heptanaphtencarbonsäure berechneten. Eigenthümlicher Weise zeigt sich dagegen diese Säure durch eine höher moleculare verunreinigt.

Wenn nun die Naphtensäuren aus Säuren der Hexahydrobenzoëreihe beständen, so musste es befremden, wenn das niedrigste Glied, die Hexahydrobenzoësäure selbst, unter denselben fehlen würde. Die zu den beschriebenen Versuchen angewandte Menge war aus einer sehr grossen Quantität ursprünglich verarbeiteter roher Naphtensäure (circa 100 kg¹⁾) herausfractionirt; es hätte sich fast alle Hexahydro-säure in dieser Fraction ansammeln und, wenn vorhanden, wenigstens theilweise isoliren lassen müssen, nachdem ihre Eigenschaften erkannt worden waren. Da nun keine Spur der Säure erhalten werden konnte,

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 869.

ist der Schluss berechtigt, dass die niedrigeren Naphtensäuren mit den hexahydroaromatischen Säuren nicht identisch sind und somit keine Hexamethylenderivate darstellen.

Diesem Schluss steht, wie schon hervorgehoben, der Umstand entgegen, dass die Heptanaphtensäure, $C_8H_{14}O_2$, bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor bei $220-240^\circ$ einen Kohlenwasserstoff C_8H_{16} lieferte, der die Eigenschaften des Octonaphtens, welcher von Markownikow als mit Hexahydro-*m*-xylol identisch angesehen wird, mit guter Uebereinstimmung zeigte; man konnte demnach die genannte Säure als Hexahydro-*m*-toluylsäure ansprechen.

Folgende Erwägungen scheinen indess die Beweiskräftigkeit dieses Befundes zu beeinträchtigen. Erstens musste, mit Bezugnahme auf die Eigenschaften der bekannten Homologen, die Hexahydro-*m*-xylolsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper sein und auch einen höheren Siedepunkt besitzen, als die Heptanaphtencarbonsäure, die dazu noch flüssig ist und auch bei starkem und langwierigem Abkühlen nicht erstarrt. Hierzu kommt, dass die Reduction bei einer hohen Temperatur ausgeführt worden, bei welcher das Eintreten anderer Lagerungsverhältnisse innerhalb des Moleküls schon möglich ist. Aehnliche von Umlagerungen begleitete Reactionen sind bekannt; so zeigt z. B. die von Wreden beobachtete Bildung des Tetra- und Hexahydro-*m*-xylols bei der Behandlung der Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure eine ebenso eigenthümliche und dabei ziemlich leicht verlaufende Umwandlung eines Tetramethylensystemes in ein Hexamethylensystem.

Der beobachtete Widerspruch könnte aber auch scheinbar sein, und zwar wäre derselbe durch die folgenden Erwägungen erklärlich, welche die Naphtene selbst betreffen. Diese Kohlenwasserstoffe sind durch verschiedene Reactionen in Derivate des Benzols umgewandelt, doch ist es niemals gelungen, diese Umwandlungen mit einer auch nur annähernd quantitativen Ausbeute zu bewerkstelligen. Es ist die Einheitlichkeit der Naphtene keineswegs bewiesen. Sie können auch Gemenge mehrerer Isomeren darstellen, welche sich durch die Verschiedenheit der in ihnen enthaltenen Polymethylenkerne unterscheiden. So könnte z. B. der Naphtenkohlenwasserstoff C_8H_{16} , ausser dem Dimethylhexamethylen (Hexahydroxylol), $C_6H_{10}(CH_3)_2$, dessen Vorkommen darin nachgewiesen worden ist, ein Trimethylpentamethylen, $C_5H_7(CH_3)_3$, oder ein Tetramethyltetramethylen, $C_4H_4(CH_3)_4$, u. s. w. enthalten, um nur die methylirten Abkömmlinge verschiedener Polymethylenkerne anzugeben. Es ist ausserdem wahrscheinlich, dass die Annahme auch plausibel macht, dass der Siedepunkt und das spec. Gewicht die einzigen bis jetzt allgemeiner angewandten physikalischen Merkmale, wodurch die Naphtene unterschieden werden, bei diesen so ähnlich aufgebauten

Kohlenwasserstoffen keine grossen Differenzen aufweisen würden. Es drängt sich mit einem Wort die Frage auf, warum die Naphtene ausschliesslich aus den in Bezug auf Beständigkeit weniger bevorzugten Hexamethylenhomologen, in deren Molekülen eine Spannung vorhanden ist, bestehen sollten, während z. B. die beständigeren Pentamethylenderivate fehlen. Eine Ursache könnte in der Annahme gesucht werden, die Naphtene seien secundäre Bildungen, die sich durch Hydrirungsprocesse aus ursprünglich entstandenen Benzolkohlenwasserstoffen ableiten. Indessen wird die Theorie von Engler immer mehr und mehr wahrscheinlich, wonach das Erdöl bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur gebildet worden, welche die Entstehung des Benzols und seiner Homologen durch pyrogene Reactionen nicht mehr zulässt; dieselben sind also eher als secundäre Producte einer Oxydation der Naphtene selbst zu betrachten.

Wären isomere Kohlenwasserstoffe aus anderen Polymethylenreihen in dem russischen Erdöl vorhanden, so wären sie kaum von den Hexamethylenderivaten durch fractionirte Destillation zu trennen; in diesem Falle müssen die somit isolirten Kohlenwasserstoffe Mischungen sein. Es ist an dieser Stelle daran zu erinnern, dass die Siedepunkte und spec. Gewichte der niedrigeren Naphtene in der That mit denen der entsprechenden Hexahydrobenzole nicht ganz übereinstimmen.

Die oben gemachte Annahme würde die Entstehung eines Kohlenwasserstoffs C_8H_{16} , der die Eigenschaften des Octonaphtens aufweist, aus einer Säure $C_8H_{14}O_2$, auch wenn diese keine hexahydroaromatische wäre, erklären. Andererseits würde damit auch die auffällige Erscheinung, dass die Naphtensäuren zu einer anderen Reihe gehören als die in demselben natürlichen Material vorkommenden Naphtene, in einer natürlicheren Beleuchtung dastehen.

Um aber den hypothetischen Grund zu verlassen, steht es nach meiner Ansicht fest, dass die Naphtensäuren zu einer anderen Polymethylenreihe als die Naphtene gehören — falls die letztgenannten ausschliesslich als Hexamethylenderivate (Hexahydrobenzole) aufgefasst werden.

Die von mir schon vor etwa einem Jahre ausgesprochene Ansicht ¹⁾, dass die Hexahydrobenzoëssäure mit Hexanaphtencarbonsäure nicht identisch, sondern isomer ist, hat Hrn. Zaloziecki ²⁾ zu einer Publication veranlasst, worin er unter Anderm nach einer ausführlichen Darlegung zu der eigenthümlichen Behauptung kommt, dass die Existenz von Isomeren der Hexahydrobenzoëssäure unmöglich wäre, nachdem nachgewiesen, dass sie nur in einer einzigen geometrischen Modification darstellbar war. Eine flüchtige Berechnung

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2618.

²⁾ Chemiker-Zeitung 1892, S. 905.

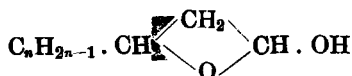
hat nun ergeben, dass wenigstens 17 structurisomere Säuren $C_7H_{12}O_2$ von dem Polymethylentypus, nämlich 8 Monocarbonsäuren der Trimethylen-, 7 der Tetramethylen- und 3 der Pentamethylenreihe möglich sind; vielleicht lässt sich diese Anzahl bei genauerer Durchsicht noch vermehren. Man hat also für die mit der Hexahydrobenzoesäure isomere Hexanaphtencarbonsäure unter vielen möglichen Formeln die Wahl zu treffen.

Hr. Zaloziecki weist im Gegentheil, auf die angebliche Nichtexistenz dieser Isomeren sich stützend, nochmals auf seine Theorie hin, die Naphtensäuren seien sogenannte »Lactoalkohole«. Da er dabei auch die von mir bearbeiteten Säuren, also die mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt, zu dieser eigenthümlichen Körperklasse rechnet, sehe ich mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst.

Die wichtigsten Reactionen, welche einen Körper als ein Carboxylderivat charakterisiren, sind die folgenden: Röthen des feuchten Lakmuspapiers; Salzbildung mit Carbonaten unter Austreiben der Kohlensäure; Esterbildung durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf seine alkoholische Lösung; Bildung eines Chlorides bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid; Esterbildung unter starker Wärmeentwicklung beim Mischen des Chlorids mit absolutem Alkohol; Bildung eines Amides bei der Einwirkung des Chlorides auf Ammoniumcarbonat, alkoholisches Ammoniak und auf wässriges Ammoniak; Bildung eines Nitrils aus dem Amid durch Wasserabspaltung; Uebergang des Amides in ein Amin unter Kohlendioxydabspaltung bei der Einwirkung von alkalischer Bromlösung. — Alle diese Reactionen sind bei den von mir untersuchten Naphtensäuren ausgeführt worden. Nun wird gefragt: Ist der Schluss berechtigt, dass die letztgenannten Verbindungen wirkliche Carbonsäuren darstellen? Ich glaube, jedermann wird die Antwort bejahend abgeben.

Nicht so Hr. Zaloziecki. Für ihn sind diese Reactionen keine Beweise. Die Umwandlung des Säureamides in ein Amin »kann jedoch«, um ein Beispiel zu geben, »durch eine Tautomerie dieser Verbindungen erklärt werden«.

Gegen Einwände dieser Art wird allerdings jede weitere Argumentation aussichtslos; doch muss hervorgehoben werden, dass, wenn den Naphtensäuren die von Zaloziecki gegebene Constitution¹⁾:



zukäme, sie, gleich anderen Oxyden der Fettreihe, ziemlich leicht, ja schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorwasserstoffsäure unter Aufnahme von Salzsäure und Spaltung der Oxydbindung reagieren

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1808.

müssten. Bei den niedrigeren Naphtensäuren tritt keine Einwirkung ein, selbst nicht beim Erhitzen mit dem Agens auf 250°. Andererseits müssten die nach der obigen Formel constituirten Körper leicht mit Kaliumpermanganat reagieren, weil sie Alkohole sind; die Naphtensäuren zeigen sich indess in dieser Hinsicht ganz beständig.

Zuletzt sei noch über den Verlauf der Oxydation der Heptanaphtencarbonsäure, $C_8H_{14}O_2$, berichtet, welche Operation diesmal mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure vorgenommen wurde. Bei einer früheren Gelegenheit¹⁾, wobei Salpetersäure als oxydirendes Agens angewandt wurde, hatte ich gefunden, dass keine andere Fettsäure als Essigsäure bei der Oxydation gebildet wird und dass die unter den Producten derselben auftretende ölige, wasserunlösliche Säure nichts anderes als unveränderte Heptanaphtensäure darstellt; ausserdem wurde Kohlensäure, Oxalsäure und eine nicht krystallisirbare, wasserlösliche Säure mehrwerthiger Natur erhalten. Da Herr Zaloziecki²⁾ behauptet, er habe bei der Oxydation seiner Säuren höhere Fettsäuren erhalten, was er als Beweis für ihre Natur als »Lactoalkohole« gelten lassen will, so hatte es ein gewisses Interesse, die Oxydation einer niedrigeren Naphtensäure nochmals und unter Anwendung grösserer Mengen und desselben Oxydationsmittels, wie das von dem genannten Autor angewandte, zu wiederholen.

4 g reiner Heptanaphtensäure wurden ca. 3 Tage mit 200 g Kaliumbichromat, 300 g Schwefelsäure und 1600 g Wasser (die von Zaloziecki angewandten Mengen) gekocht, bis die Reaction beendet war; es fand während derselben eine reichliche Kohlensäureentwicklung statt. Nachher wurde mit Wasserdampf destillirt, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirte, das Destillat mit Natron neutralisirt, auf ein kleines Volumen eingeeengt, mit Schwefelsäure stark angesäuert und die ölige abgeschiedene Schicht unter vorsichtigem Umschütteln in Aether aufgenommen. Die separirte Aetherlösung wurde wiederholt im Separator mit neuen Mengen Wasser ausgeschüttelt, diese Portionen gesammelt, mit der früher abseparirten wässrigen Schicht vereinigt und von neuem Wasserdampf in diese Flüssigkeit eingeleitet. Das sauer reagirende Destillat, worin keine Oeltropfen mehr zu sehen waren, wurde jetzt mit Soda genau neutralisirt und eingedampft. Man erhielt einen zu undeutlichen, hygroskopischen Nadeln erstarrenden Rückstand, der 3.5 g wog und die Essigätherreaction ganz deutlich gab; seine wässrige Lösung wurde in 5 gleich grossen Fractionen mit Silbernitrat gefällt. Es fiel schon beim ersten Zusatz ein in deutlichen platten Prismen krystallisirender

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2714.

²⁾ Chemiker-Zeitung 1892, 906.

Niederschlag aus; die übrigen Fractionen sahen ganz ähnlich aus. Nach dem Absaugen, Waschen mit wenig Wasser und Trocknen im Exsiccator, wobei Graufärbung eintrat, wurden bei der Analyse folgende Zahlen erhalten:

Ber. für $C_7H_5O_2Ag$	Gefunden				
Ag 64.67	64.10	64.57	64.54	64.57	64.18 pCt.

Das Salz bestand also ausschliesslich aus essigsauerm Silber.

Aus der ätherischen Lösung, welche die öligen, mit Wasserdampf flüchtigen Säuren enthielt, wurde der Aether verdampft und der Rückstand destillirt. Das Thermometer stieg sehr rasch bis auf 230° , und bis auf 237° gingen nur einige Tropfen über; bei dem Siedepunkt der Heptanaphtencarbonsäure, $237-239^\circ$ (Quecksilber im Dampf), destillirte die ganze Menge über, und in dieser Weise wurden 13 g der ursprünglichen Säure zurückerhalten. 3 g dieser Säure wurden mit der berechneten Quantität Silbernitrat in 4 Fractionen ausgefällt, die bei der Analyse den unten angegebenen Silbergehalt aufwiesen:

Ag	43.02	43.32	43.39	43.12 pCt.
----	-------	-------	-------	------------

Für heptanaphtencarbonsaures Silber, $C_7H_5O_2Ag$, berechnet sich $Ag = 43.37$ pCt. Die ölige Säure bestand demnach aus unangegriffenem Ausgangsmaterial.

Die nach der ersten Destillation zurückgebliebene Chromalaunlösung wurde eingengt und von auskrystallisirten unorganischen Salzen getrennt. Aether nahm daraus eine Säure auf, welche stark sauer reagierte und in Wasser leicht löslich war. Nach etwa 12maligem Ausschütteln wurde die Aetherlösung vereinigt, filtrirt und der Aether abdestillirt, der Rückstand in wenig Wasser aufgelöst, von Spuren eines Oeles abfiltrirt und nachher über Schwefelsäure hingestellt. Nach einigen Tagen krystallisirte eine Säure in grossen Rhomboëdern aus; als ihre Menge nicht mehr zunahm, wurde sie von der dicken Mutterlauge auf porösen Platten befreit und von Neuem aus wenig Wasser umkrystallisirt. Die Säure schmolz jetzt bei $180-181^\circ$, sublimirte ohne Zersetzung unter Verbreitung des stechenden Geruches, welchen Bernsteinsäure bei dem Erhitzen abgibt. Die Identität des Productes mit dieser Säure wurde durch die Darstellung des in kochendem Wasser fast unlöslichen, charakteristischen Baryumsalzes bewiesen. Das Salz war wasserfrei; 0.2144 g gaben nach 3stündigem Erhitzen auf 130° nur 0.0005 g ab; die Baryumbestimmung ergab:

Ber. für $C_4H_4O_4Ba$	Gefunden
Ba 54.15	53.99 pCt.

Hieraus geht hervor, dass Bernsteinsäure bei der Reaction gebildet wird; ausserdem entsteht eine in Wasser leicht lösliche, nicht krystallisirende Säure, welche nicht gereinigt und identificirt werden

konnte. Auch Oxalsäure ist in der Oxydationsflüssigkeit vorhanden, obwohl nur spurenweise; sie wurde in derselben qualitativ nachgewiesen.

Irgend eine Formel für die Heptanaphtencarbonsäure auf dieses Ergebniss der Oxydation zu gründen, wäre aussichtslos, da sowohl Essigsäure und Kohlensäure, wie Bernsteinsäure und Oxalsäure häufig bei Oxydationen auftreten. Nur kann man aus der Bildung der Essigsäure schliessen, dass wenigstens eine tertiär gebundene Methylgruppe in ihrem Moleküle vorhanden ist. Das Fehlen höherer Fettsäuren unter den Producten der Oxydation zeigt, dass keine längere offene Kette in der Heptanaphtencarbonsäure vorkommt.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, im December 1892.

558. C. Schall: Notiz über Brasilinmethyläther¹⁾.

(Eingegangen am 19. December.)

Auf Grund der Alkaliunlöslichkeit des von Hrn. Dralle und mir zuerst dargestellten Brasilinmethyläthers, sowie da es nicht gelang denselben noch höher zu methyliren oder zu acetyliren, hielten wir denselben für Brasilin mit vollständig alkylierten Hydroxylgruppen. Wir waren durchaus berechtigt, deren vier anzunehmen, da vollständig analysirte Tetracetylderivate des Brasilins vorlagen (diese Berichte XVII, 685; XVIII, 1139; XXII, 1552).

Trotzdem fielen uns die zu niedrigen Procentzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff auf, die wir bei Verbrennung unseres Methyläthers erhielten. Da der letztere leicht verschmiert (l. c. XXIII, 1430), so wurde zunächst als Ursache jener zu niedrigen Zahlen an eine schwer zu entfernende Beimengung sauerstoffreicherer Abkömmlinge des Aethers gedacht.

Die (l. c. XX, 3365) angeführten Analysenresultate stimmen besser auf die Formel $C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3$ eines Trimethyläthers, welche 69.51 pCt.²⁾ Kohlenstoff und 6.11 pCt. Wasserstoff verlangt.

Aber sämmtliche, bisher dargestellte Derivate des Methyläthers zeigen mit wenigen Ausnahmen bessere Uebereinstimmung gegenüber den ermittelten Procenten bei Annahme von drei statt vier Methoxylen.

Die für Dibromtetramethylbrasilin berechneten 32.00 pCt. Brom (l. c. XXII, 1433) stimmen mit den gefundenen Zahlen weniger als die 33.15 pCt. Brom, welche ein Dibromtrimethylbrasilinäther = $C_{16}H_9Br_2O_5(CH_3)_3$ fordert.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2365.

²⁾ l. c. XXI, 3013 steht in Folge eines Druckfehlers 69.15 pCt. Kohlenstoff statt 69.51 pCt.