

129. W. Markownikoff. Ueber das Vorkommen des
Hexanaphtens in kaukasischer Naphta.

(Eingegangen am 28. März.)

Vor einigen Jahren hatte ich zusammen mit Spadi über Hexanaphten (Hexamethylen) in kaukasischer Naphta berichtet. Den damaligen Kenntnissen über die Siedepunkte der Hexahydroderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe gemäss suchten wir diesen Körper zwischen Kohlenwasserstoffen, welche bei 70° siedeten. Die ausführlichen Untersuchungen, welche N. Kijner später in unserem Laboratorium mit dem Reductionsproduct des Benzols ausgeführt hat, scheinen diese Vermuthungen zu bestätigen. Sein vollständig reines Hexahydrobenzol siedet bei $69-71^{\circ}$. Weitere Untersuchungen haben mir aber gezeigt, dass ungeachtet einer sorgfältigen Reinigung mit rauchender Schwefelsäure, mehrerer Analysen und des constanten Siedepunktes $69-71^{\circ}$ unsere Substanz wenigstens aus drei Kohlenwasserstoffen bestand. Die vielmal wiederholten Versuche, einen Kohlenwasserstoff C_6H_{12} mit der Siedetemperatur $69-71^{\circ}$ aus Benzin oder Gasolin von verschiedenen kaukasischen Naphtaquellen zu erhalten, blieben fruchtlos.

Seitdem aber durch Baeyer's Untersuchungen die Siedetemperatur 79° für das synthetische Hexamethylen bekannt geworden ist, war es interessant, diese Muttersubstanz einer grossen und mit jedem Tage an Wichtigkeit zunehmenden Reihe Naphtenkohlenwasserstoffe in der Naphta zu finden, was uns dieses Mal wirklich gelungen ist.

Unser Material bestand aus Kohlenwasserstoffen vom Siedepunkt $78-80^{\circ}$, die vollständig frei von aromatischen Kohlenwasserstoffen waren und sehr sorgfältig fractionirt wurden. $D_{15}^{15} = 0.756$ zeigte, dass hier ausser einigen Beimengungen von Paraffinen hauptsächlich ein Naphten vorhanden war. Um die chemische Natur desselben zu erkennen, benutzte ich die ausgezeichnete Nitrirungsmethode von M. Konowaloff.

Aus Hexamethylen kann nur ein secundäres Mononitroderivat entstehen, $(CH_2)_6CHNO_2$; die primären und tertiären Nitroproducte könnten nur auf Kosten der Beimischungen von Kohlenwasserstoffen, welche primäre und tertiäre Wasserstoffe enthalten, gebildet werden. Unser Kohlenwasserstoff hat uns beim Nitriren ein Nitroproduct gegeben, welches durch Lösen in Kalilauge von Beimischungen, die im Ganzen etwa 10 pCt. ausmachten, getrennt wurde. Eine Reaction auf Nitrolsäure gab es nicht. Der in Kalilauge lösliche Theil bestand also nur aus secundären Nitrokörpern. Das aus der alkalischen Lösung ausgeschiedene Product siedete hauptsächlich bei $197-200^{\circ}$ und gab bei der Analyse Zahlen, die der Formel $C_6H_{11}NO_2$ entsprechen.

Nach dem Reduciren mit Zinn und Salzsäure erhielten wir ein Amin, das in allen seinen Eigenschaften mit dem Baeyer'schen Hexamethylenamin identisch war. Es siedete bei 132—134° (Baeyer giebt 133—134° an) und gab ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches salzsaures Salz, das, mit Aether aus alkoholischer Lösung gefällt, bei 204° schmolz und mit Goldchlorid ein aus heissem Wasser in goldgelben Blättchen krystallisirendes Salz bildete. Dieses Salz enthielt ein Molekül Krystallwasser, welches beim Trocknen im Exsiccator oder bei 100° entweicht. Getrocknetes Salz gab beim Glühen 44.63 pCt. Gold. Die Theorie fordert 44.84 pCt. Unser Kohlenwasserstoff bestand also unzweifelhaft hauptsächlich aus Hexanaphten oder Hexamethylen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und wir beabsichtigen auch diesen interessanten Kohlenwasserstoff in reinem Zustande darzustellen, um seine Eigenschaften näher kennen zu lernen.

Bei diesen Untersuchungen hat mir Herr I. Th. Murawieff Beistand geleistet, wofür ich ihm meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Moskau, $\frac{10.}{22.}$ März 1895.

130. C. Liebermann und G. Cybulski: Ueber Hygrin und Hygrinsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.]

Für die aus weiter unten angeführten Gründen nothwendig gewordene Neubearbeitung der Hygrinsäure erhielten wir das Rohhygrin wieder durch die freundliche Fürsorge der Braunschweiger Chininfabrik. Dies Material stammte aus bolivianischen, namentlich Cuskoblättern, welche bei 0.8 pCt. Gesamttalkaloïden bis 0.2 pCt. Hygrin enthielten, und war an dem für die Hygrinsäuredarstellung erforderlichen »niedrig siedenden« Hygrin schon in der Fabrik dadurch angereichert worden, dass man die ätherische Hygrinlösung mit starker (1.4 spec. Gew.) Salpetersäure ausgeschüttelt hatte. Hierbei scheidet sich ein Theil des »hochsiedenden« Hygrins als krystallisirtes Nitrat aus (s. weiter unten), und kann so abgetrennt werden.

Unser Rohhygrin bestand aus den wieder frei gemachten Basen der vom krystallisirten Nitrat abfiltrirten Salze, und stellte eine dickflüssige braune Masse dar, die wir folgendermaassen auf niedrigsiedendes Hygrin verarbeiteten. Je 200 g Rohbase wurden zur Zerstörung etwaiger Acylegonine ohne Verdünnung mit 150 g 33proc. Salzsäure stark übersäuert¹⁾ und im Wasserbade 1 Stunde am Luft-

¹⁾ Die Neutralisation erforderte ca. 120 g derselben Säure.