

175. W. Markownikoff: Ueber einige neue Bestandtheile der kaukasischen Naphta.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber).

In einer vor einigen Jahren publicirten Untersuchung ¹⁾ bin ich zu dem Schlusse gekommen, dass die unter 60° siedenden Bestandtheile der kaukasischen Naphta (aus dem Balachanythale) ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe bestehen. Durch die wichtige Anzeige, die das spec. Gewicht giebt, wurde ich, zufälliger Weise, bei der Untersuchung eines Musters des Benzins zu einer anderen Anschauung geführt. Die Bestimmungen der spec. Gewichte verschiedener Fractionen haben mir dieses Mal andere Werthe gegeben, die aus folgender Tabelle leicht zu ersehen sind ²⁾.

| Sdp. 97°—99° | 97°—95° | 95°—93° | 93°—91° | 91°—89° | 89°—87°* | 87°—85°* |
|---|------------|----------|----------|----------|-----------|-----------------------|
| Spec. Gew. ^{15°} 85°—83°* 0.753 | 0.741 | 0.738 | 0.730 | 0.726 | 0.729 | 0.735 |
| | 83°—81°* | 81°—79° | 79°—77° | 77°—75° | 75°—73° | 73°—71° |
| 0.754 | 0.759 | 0.755 | 0.749 | 0.742 | 0.745 | 0.731 |
| 72°—70°** | 70°—68° | 68°—66° | 66°—64° | 64°—62° | 62°—60° | 60°—58°* |
| 0.712 | 0.692 | 0.680 | 0.673 | 0.668 | 0.666 | 0.668 |
| 58°—56°* | 56°—54°* | 54°—52°* | 52°—50°* | 50°—48°* | 48°—46°** | 46°—44° |
| 0.677 | 0.688 | 0.700 | 0.716 | 0.718 | 0.704 | 0.677 |
| 44°—42° | 42°—40° | 40°—38° | 38°—36° | 36°—34° | 34°—32° | 32°—30° ³⁾ |
| 0.663 | (zu wenig) | 0.646 | 0.643 | 0.638 | 0.633 | 0.629 |

Die ausführliche Besprechung dieser Tabelle an einem anderen Ort aufschiebend, bemerke ich jetzt nur Folgendes: mit dem Sinken der Siedetemperatur sinkt auch allmählich das spec. Gewicht, aber nur bis zu einem gewissen Grade, wo das spec. Gewicht wieder zu steigen anfängt, wie es die mit * bezeichneten Fractionen zeigen. Ausserdem sind noch mit ** bezeichnete Stellen zu bemerken, wo ein plötzliches Fallen eintritt. Die erste grosse Steigungsperiode beobachtet man von 87°—81°, die zweite von 58°—48°, und hier ist noch zu bemerken,

¹⁾ Journ. d. Russ. Chem. Gesellschaft. 1890, 23.

²⁾ Für die in kleinen Intervallen siedenden Proben, z. B. von 90°—105°, wurde die Erscheinung schon früher bemerkt, aber fast ausser Acht gelassen.

³⁾ Alle Bestimmungen wurden mit der Westphahl'schen Waage gemacht; der Unterschied von 1° für die nebenstehenden Fractionen 70°—72°, 71°—73°, rührt von den auf 1° unrichtigen Angaben des Thermometers her, was erst nach vollendetem Fractioniren erkannt wurde.

das zwischen den Fractionen 58° — 48° und 48° — 46° das spec. Gewicht plötzlich um die Grösse 0.014 gefallen ist. — Vergleicht man die spec. Gewichte der bekannten Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe mit den spec. Gewichten der bei der entsprechenden Temperatur siedenden Fractionen, so findet man, dass die spec. Gewichte bei Naphtakohlenwasserstoffen manchmal bedeutend höher sind, was nur durch die Beimischung von cyclischen Kohlenwasserstoffen zu erklären ist. So hat z. B. normales Hexan, Sdp. 68.4° — 68.8° , $D_{17^{\circ}}^{17^{\circ}} = 0.6630$, und die Fraction 68° — 70° spec. Gewicht 0.692; normales Pentan siedet bei 37° , $D_{17^{\circ}}^{17^{\circ}} = 0.6263$, das spec. Gewicht der Fraction 36° — 38° ist 0.643 u. s. w. Nun ist es bekannt, dass in den Fractionen 68° — 73° Methylpentamethylen vorhanden ist, und dieser Tabelle nach kann man behaupten, dass dieser Kohlenwasserstoff hauptsächlich in den Fractionen von 71° — 75° aufgehäuft ist. Es ist augenscheinlich, dass die Fractionen 79° — 81° , 81° — 83° , 83° — 85° auch einen cyclischen Kohlenwasserstoff enthalten, vielleicht einen der Trimethyltetramethylene oder Tetramethyltrimethylen.

Wir richteten unsere Aufmerksamkeit erst auf die Fractionen 48° — 50° und 50° — 51° , in welchen das, bei etwa 50° — 51° ($D_{20.5^{\circ}}^{20.5^{\circ}} = 0.751$) siedende Cyclopentan vorausgesetzt werden konnte. Die bis jetzt ausgeführten Untersuchungen haben das völlig bestätigt.

Beim Nitriren erhielt Stud. Kaschirin aus diesen Fractionen hauptsächlich ein secundäres Nitroproduct, welches bei der Reduction ein Amin gab. Um dasselbe mit Amidocyclopentan zu vergleichen, bereiteten wir dieses letztere nach Wislicenus' Angaben und haben gefunden, dass es ein sehr charakteristisches Benzoylderivat giebt. Die Verbindung krystallisirt aus warmem Alkohol in prächtig ausgebildeten, durchsichtigen Quadrattäfelchen mit dem Schmelzpunkte 157.5 — 158.5° . Eben solche Krystalle haben wir aus einer Benzoylverbindung unseres Amins ausgeschieden, Schmp. 156 — 158° . Zu demselben Schlusse führte uns auch die Untersuchung der in grosser Quantität beim Nitriren gebildeten krystallinischen Säuren. Sie bestanden fast ausschliesslich aus Glutarsäure.

Beim Krystallisiren aus Wasser bildete die Säure grosse Quadratafelchen, die bei 96.5° — 97° schmolzen und bei der Analyse ihres Silbersalzes richtige Zahlen gaben.

Ber. Procente: C 17.34, H 1.73, Ag 62.43.

Gef. » » 17.25, » 1.76, » 62.45.

Die ausschliessliche Bildung der Glutarsäure zeigt, dass der cyclische Theil unserer Ausgangskohlenwasserstoffe hauptsächlich aus Pentamethylen bestand. Beim Nitriren des Naphtakohlenwasserstoffes, welcher hauptsächlich aus Hexamethylen bestand, erhielten wir auch

in vorwiegender Menge die entsprechende zweibasische Säure, Adipinsäure.

Es ist daraus zu schliessen, dass die cyclischen Kohlenwasserstoffe, die keine Seitenkette enthalten, bei der Oxydation mit Salpetersäure in die entsprechende zweibasische Säure übergehen.

Die Oxydationsprocesse der cyclischen Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten hoffen wir durch die Untersuchungen der daraus entstehenden Säuren aufzuklären. Wir können schon jetzt hinzufügen, dass die Oxydation auch mit starker Salpetersäure ausgeführt werden kann.

Um das Vorhandensein der substituirten Tetramethylene in Naphtakohlenwasserstoffen nachzuweisen, sind auch die Untersuchungen der Fractionen von 35—45° im Gange.

Da keines von den bisher bekannten, von 90.5°—98° siedenden isomeren Octanen ein so hohes spec. Gewicht besitzt, wie es unsere entsprechenden Fractionen hatten, so nahm Stud. Laskowsky die Fraction 91°—93° in Arbeit. Seine Untersuchungen haben gezeigt, dass wir es hier mit einem Kohlenwasserstoff C_7H_{14} , der die Seitenkette enthält, zu thun hatten.

Es bildete sich beim Nitriren ein tertiäres Nitroproduct mit dem Sdp. 98°—99° (B = 40 mm); die Analyse gab die Zahlen, welche der Formel $C_7H_{13}NO_2$ entsprechen.

Ber. Procente: C 58.73, H 9.9, N 9.97.

Gef. » » 59.13, » 8.90, » 9.90, 9.89.

Nebenbei entstehen in kleinerer Menge auch secundäre Nitroproducte.

Das tertiäre Amin siedet bei 131°—132°, $D_{0^{\circ}}^{0^{\circ}} = 0.8299$, $D_{0^{\circ}}^{30^{\circ}} = 0.8122$; der entsprechende tertiäre Alkohol, der aus dem Aminalsalz mit Natriumnitrit dargestellt wurde, siedete bei 144—145°, $D_{0^{\circ}}^{0^{\circ}} = 0.8806$. Er zeigte auch in der Kälte keine Neigung zur Krystallisation. Ein Versuch, aus $C_7H_{13}J$ vermittelst des Zinkkupferpaares einen Kohlenwasserstoff zu erhalten, glückte uns nicht.

Bei der Darstellung des Alkohols wurde als Nebenproduct ein ungesättigter Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Zusammensetzung keine andere sein dürfte, als C_7H_{12} . Die kleine Menge dieses Körpers (etwa 2 g), die wir besaßen, wurde 13 Stunden mit starker Jodwasserstoffsäure auf 220° erhitzt. Der auf diese Weise erhaltene Kohlenwasserstoff ging beim Dephlegmiren hauptsächlich bei 88—93° über. Die sich dabei vorfindenden Polymerisationsproducte siedeten von 94°—130° und 130°—240°. Beim nochmaligen Fractioniren erhielten wir sehr wenig bei 88—91°, und der Haupttheil siedete von 91—93° (B = 745 mm) sein spec. Gewicht war $D_{0^{\circ}}^{0^{\circ}} = 0.7399$; $D_{0^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0.7232$; (berechnet) $D_{0^{\circ}}^{30^{\circ}} = 0.7231$. Die Bestimmung der Dampfdichte gab 3.45; berechnet für

C_7H_{14} 3.39. Die bei $\frac{20^{\circ}}{4}$ für das spec. Gewicht gefundene Zahl ist bedeutend niedriger, als die von Zelinsky und Rudsky für ihr synthetisches Dimethylpentamethylen gefundene¹⁾.

Diese Chemiker betrachten ihren Kohlenwasserstoff als ein vollständig reines Product, welches das spec. Gew. $D_{\frac{20}{4}}^{20} = 0.7543$ hat. Sie haben ihre Substanz durch zweimaliges Fractioniren aus einem Product ausgeschieden, das durch Erhitzen des Alkohols $C_7H_{13}.OH$ mit Jodwasserstoff bei 220° erhalten war und von unbekannter Temperatur bis 250° siedete. Das Vorhandensein eines niedriger, als 92° siedenden Theiles ist ein genügender Fingerzeig für das Entstehen von Spaltungs- oder von Isomerisations-Producten.

Die Aufklärung der Natur des von Laskowsky untersuchten Kohlenwasserstoffes ist weiteren Forschungen vorbehalten.

Moskau, $\frac{2.}{14.}$ April 1897.

176. Carl Bülow und Eugen Mann: Ueber das *o*-Nitro-*p*-phenylendiamin.

[Zweite Mittheilung; aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.] (Eing. am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer vorläufigen Mittheilung über das Verhalten des *o*-Nitro-*p*-phenylendiamins gegen Nitrit machte Bülow²⁾ darauf aufmerksam, dass sich in saurer, wässriger Lösung nur eine der beiden Amidogruppen diazotiren lässt. Erst nachdem die entstandene Diazoverbindung mit combinationsfähigen Körpern »gekuppelt« worden ist, wird auch die zweite reactionsfähig gegen salpetrige Säure. Dieses besondere Verhalten wurde dem Einfluss der Nitrogruppe zugeschrieben, da die nicht nitrirte Base unter denselben Umständen sich wesentlich anders verhält.

Wir haben uns jetzt etwas eingehender mit dem genannten Nitrodiamin beschäftigt und sind dabei zu den folgenden Ergebnissen gekommen:

Die Base bildet, gleichwie das Gottlieb'sche³⁾ *p*-Nitro-*o*-phenylendiamin, mit verdünnter Salzsäure ein sehr beständiges einsäuriges, mit concentrirter Säure ein unbeständiges zweisäuriges Chlorhydrat, welches, bei $110-120^{\circ}$ getrocknet, allmählich HCl verliert und in

¹⁾ Diese Berichte 29, 403. Sie fanden bei dem ersten Fractioniren bis 92° (0.3 g), bei $92^{\circ}-94^{\circ}$ (3 g), bei $94^{\circ}-100^{\circ}$ (0.5) u. s. w.

²⁾ Diese Berichte 29, 2284. ³⁾ Ann. d. Chem. 85, 17.