

normalen deutschen Rosenöl, welches von der Firma Schimmel & Co. aus ganz frischen Rosen dargestellt wird, so wenig enthalten, dass er nur bei Verarbeitung sehr grosser Quantitäten Oel aufgefunden werden konnte. Ueber diese Versuche wird demnächst ausführlich berichtet; auch soll die aus dem Zibeth erhaltene und für Skatol angesprochene Substanz in etwas grösserer Menge dargestellt und genauer mit synthetischem Skatol verglichen werden.

Leipzig, den 19. Juni 1900. Laboratorium von Schimmel & Co.

298. W. Markownikoff: Ueber die quaternären Paraffine.

[Zweite vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich in diesem Journale über Trimethyläthylmethan und einige seiner Derivate berichtet. Der Kohlenwasserstoff wurde synthetisch und aus kaukasischer Naphta erhalten. Es war wünschenswerth, die bei dieser Untersuchung gemachten Beobachtungen auch an höheren Homologen zu verificiren. Dabei konnte man noch einige Erscheinungen von allgemeinem theoretischem Interesse erwarten.

Das nächste Homologe, Trimethylpropylmethan, kann fast mit gleichem Erfolge durch Einwirkung des tertiären Butyljodids auf Zinkpropyl oder auf Zinkjodpropyl, d. h. auf das Product der Einwirkung des Propyljodids auf Zink, dargestellt werden. Der letztere Weg ist kürzer; die erste Methode aber giebt direct ein viel reineres Product, und deshalb haben wir dieselbe hauptsächlich benutzt. Die Ausbeute lässt noch viel zu wünschen übrig. Weil sich das tertiäre Butyljodid leicht in Butylen und Jodwasserstoff spaltet, entgeht viel von dieser Substanz der gewünschten Reaction. Um dies möglichst zu vermeiden, ist es rathsam, das Zinkpropyl in grösserer Quantität als dem Verhältnisse $(C_3H_7)_2Zn + 2C_4H_9J$ entspricht, in Reaction zu nehmen.

Butyljodid wurde tropfenweise zu dem gut abgekühlten Zinkpropyl zugesetzt und nach einem Tage die Reaktionsmasse mit Eis zersetzt. Die ausgeschiedene Oelschicht enthält, ausser dem gesuchten Kohlenwasserstoff, noch Beimischungen von dem zur Reaction angewendeten Jodid und von condensirten Butylenen. Behandelt man es vorsichtig, erst unter Abkühlung und dann bei gewöhnlicher Temperatur, mit Salpeterschwefelsäure, so werden das Jodid und die Polybutylene zerstört, und man erhält ein Product, welches fast voll-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1445.

ständig bei 78—79° siedet. 100 g Zinkpropyl und 243 g Butyljodid gaben 19 g reinen Kohlenwasserstoff.

Trimethylpropylmethan, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, siedet bei 78° (B. = 743). Spec. Gewicht bei $\frac{0^\circ}{0^\circ} = 0.6910$, bei $\frac{20^\circ}{0^\circ} = 0.6743$.

0.2317 g Subst.: 0.7121 g CO_2 , 0.3374 g H_2O .

C_7H_{16} . Ber. C 84.00, H 16.00.

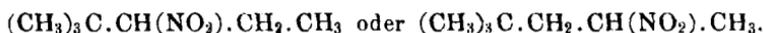
Gef. » 83.82, » 16.18.

Concentrirte Salpetersäure greift diesen Kohlenwasserstoff ebenso wenig wie das niedrige Homologe -- Trimethyläthylmethan -- an. Bei Zimmertemperatur ist die Einwirkung während zwei Wochen kaum merkbar.

Beim Erhitzen mit verdünnter Säure ist auch das Verhalten dieses Paraffins dem des Trimethyläthylmethans ähnlich. Die vergleichenden Versuche mit Säuren vom spec. Gewicht 1.125, 1.235, 1.350, 1.400 haben gezeigt, dass nach neunstündigem Erhitzen bei 100° die Substanz nicht angegriffen wird. Es ergab sich, dass die Anwendung einer Säure vom spec. Gewicht 1.235 und der Temperatur 110—115° während 27 Stdn. die besten Bedingungen zur Darstellung der Nitroverbindung bietet.

Nitroisooheptan, $\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{NO}_2$, siedet unter dem Drucke von 40 mm bei 89—90° und zersetzt sich beim Destilliren unter gewöhnlichem Drucke. Sein specifisches Gewicht ist 0.9520 bei $\frac{0^\circ}{0^\circ}$ und 0.9401 bei $\frac{20^\circ}{20^\circ}$. Die Kalium- und Natrium-Verbindungen zersetzen sich theilweise beim Lösen in Wasser. Die rohe Nitroverbindung gab keine Reaction auf Nitrolsäure. Die Pseudonitrolreaction ist lichtblau. Es bildet sich also bei den angegebenen Bedingungen keine primäre Nitroverbindung.

Um die Frage zu entscheiden, welches von den beiden möglichen Derivaten,



entstanden ist, haben wir die Nitroverbindung mit einem grossen Ueberschusse von starker Kalilauge behandelt, nach dem Verdünnen mit Wasser zu einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure zugetropt und das entstandene Keton mit Wasser abdestillirt. Beim Fractioniren der mit geschmolzener Pottasche getrockneten Producte ging der Haupttheil bei 125—126° über, und der Rest destillirte bei 126—130° und 130—160°.

Unser Keton hatte folgende Eigenschaften: es siedete bei 125—126° (B. = 756°) und hatte das spec. Gewicht 0.8258 $\frac{0^\circ}{0^\circ}$ und 0.8106 $\frac{20^\circ}{0^\circ}$. Es ist ziemlich löslich in Wasser und giebt keine Verbindung mit doppeltschwefligsaurem Natrium.

Wischnegradsky¹⁾ giebt für das aus Trimethylelessigsäurechlorid und Zinkäthyl synthetisch erhaltene Aethylbutylpinakolin den Sdp. 125.5—126° an.

Nach Berechnung der von ihm angegebenen Zahlen erhält man für das spec. Gewicht bei $\frac{0'}{0''} = 0.8306$, und $\frac{21''}{0''} = 0.8121$.

Die Uebereinstimmung der Siedetemperatur und der specifischen Gewichte, sowie auch die Herkunft von einem Kohlenwasserstoffe bestimmter Structur, lässt keinen Zweifel mehr, dass unser Keton nichts anderes als Aethylbutylpinakolin war.

Wir haben gezeigt, dass gewöhnliches Pinakolin mit doppelt-schwefligsauren Alkalien nicht in Reaction tritt. Diese Eigenschaft scheint eine für alle Pinakoline allgemeine zu sein.

Die Structur unseres Ketons entscheidet die Frage über die Structur der Nitroverbindung. Ihre Formel ist $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}(\text{NO}_2).\text{C}_2\text{H}_5$. Sie ist das einzige Nitroderivat, welches beim Nitriren aus Trimethylpropylmethan entstand. Dies wurde dadurch bewiesen, dass alle Fractionen des unreinen Ketons mit Semicarbazid nur eine Verbindung vom Schmp. 174—175° gaben.

Man erhält das Semicarbazon direct in ganz reinem Zustande. Die Verbindung bildet sich aber langsam und entsteht erst nach einigen Tagen. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in langen, feinen Nadeln, die bei ziemlich raschem Erhitzen bei 173—174° schmelzen. Bei langsamem Erhitzen beobachtet man eine viel niedrigere Schmelztemperatur (168°) wegen der Zersetzung der Substanz beim Erhitzen.

Bei der Bildung des Nitroisoheptans begegnen wir einem neuen Beispiel der allgemeinen Regel, welcher sich die Bildung von Substitutionsproducten unterwirft. In Kohlenwasserstoffen wird immer leichter der Wasserstoff desjenigen Kohlenstoffatoms ersetzt, welcher mehr unter dem Einflusse anderer Kohlenstoffaffinitäten sich befindet. In unserem Falle ist es der Wasserstoff der Gruppe CH_2 , welche besonders durch das nächste Kohlenstoffatom C beeinflusst wird, dessen sämtliche übrigen Verwandtschaftseinheiten durch Kohlenstoffe der Methylene besetzt sind.

Die Nitroverbindung wurde auch nach üblicher Methode in das Amin, $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{C}_2\text{H}_5$, übergeführt. Das Chloroaurat desselben bildet kleine, wasserfreie Nadeln. Die wässrigen Lösungen dieses Salzes erleiden eine langsame Zersetzung unter Ausscheidung von metallischem Golde.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab 43.51 pCt. Au (statt 43.34 pCt.)

¹⁾ Ann. d. Chem. 178, 104.

Der Weg zur Ausscheidung des beschriebenen Isoheptans aus Naphta ist durch dessen Eigenschaften angezeigt. In einer Mischung mit cyclischen Kohlenwasserstoffen wird es, ähnlich dem Trimethyläthylmethan, leichter durch verdünnte Salpetersäure als in reinem Zustande in eine Nitroverbindung übergeführt. In einer solchen Mischung wird aber vorzugsweise der cyclische Kohlenwasserstoff nitriert. Die auf diesen Eigenschaften gegründete Methode hat uns in der That zu den gewünschten Resultaten geführt.

Eine Fraction, Sdp. 78–80°, der kaukasischen Naphta, aus welcher durch Ausfrieren mittels flüssiger Luft der Haupttheil des Hexanaphtens ausgeschieden war, bearbeitete man mit rauchender Schwefelsäure, um alle Beimischungen tertiärer Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Dann wurde der Kohlenwasserstoff einer fractionirten Destillation über Natrium unterworfen und die Fraction 77–80° mit Salpetersäure, spec. Gewicht 1.15, bei 110–115° drei Mal nach einander nitriert. Nach dem Abdestilliren des unangegriffenen Theiles wurde er mit Salpetersäure, spec. Gewicht 1.4, gekocht und über Natrium destillirt. So erhielten wir einen Kohlenwasserstoff vom spec. Gewicht $\frac{0^{\circ}}{0^{\circ}} = 0.7083$; $\frac{20^{\circ}}{0^{\circ}} = 0.6921$ und dem Sdp. 78.5–79° (B. = 757). Die stärkste Salpetersäure wirkt darauf sehr langsam ein.

Das sind die Eigenschaften, welche das Trimethylpropylmethan charakterisiren.

Es ist mir sehr angenehm, meinen Dank Hrn. G. Iwanoff für die thätige Hülfe, welche er mir bei der Untersuchung des synthetischen Isoheptans geleistet hat, hier auszusprechen.

Die Untersuchung wird ausführlich im Journ. der russ. chem. Gesellschaft und in den Annalen publicirt.

299. W. Markownikoff: Ueber die Oxydation der cyclischen Verbindungen und die α -Methyladipinsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

Ich habe früher gezeigt, dass alle normalen Polymethylene durch Salpetersäure sehr regelmässig oxydirt werden, indem die geschlossene Kette zu einer zweibasischen Säure von demselben Kohlenstoffgehalte aufgespalten wird. Eine gleiche Spaltung wurde von mir früher am Suberon und von anderen Chemikern beim Pimelin- und Adipin-Keton beobachtet. Bei den substituirten Kohlenwasserstoffen und Ketonen verläuft die Reaction nicht so einfach.