

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 $\alpha$ -Methyladipinsäure.

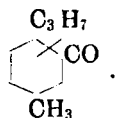
[Vorläufige Mittheilung.]

(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.

Methylpentamethylen giebt z. B. vorzugsweise Glutarsäure; es bildet sich dabei aber auch in ziemlicher Menge Bernsteinsäure. Die oxydirende Wirkung richtet sich, wie das zu erwarten war, vorzüglich auf den tertiären Kohlenstoff. Im Gegensatz dazu fand Kipping, dass  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylhexanon bei der Oxydation nicht die Glutarsäure, sondern Dioxymethylglutarsäure giebt.

Bei der Oxydation mittels Chamäleon haben Semmler aus Pulegon und Manasse und Rupe aus Menthon  $\beta$ -Methyladipinsäure erhalten. Untersuchungen, welche später publicirt werden, haben mir aber gezeigt, dass diese Säure nur in einer Quantität, die weniger als 50 pCt. der theoretischen ausmacht, entsteht. Daneben bilden sich die echte Pyroweinsäure und noch andere, nicht untersuchte Säuren. Die Spaltung wird nicht nur in einer Richtung zwischen CO und  $C_3H_7$ , sondern auch in verschiedenen anderen erfolgen.



Während bei den Kohlenwasserstoffen die Nebenketten die Wegweiser der Oxydationsrichtung sind, spielt in den Ketonen, dem Gesetze der gegenseitigen Einwirkung gemäss, die Carbonylgruppe die Hauptrolle. Die Feststellung der bestimmten Gesetze der Spaltungen hat ein unzweifelhaftes Interesse in der Beziehung, dass man die Möglichkeit gewinnt, aus den Spaltungsproducten über die Zusammensetzung der ursprünglichen Moleküle und zu gleicher Zeit über die Einflüsse, welche die verschiedenen Nebenketten in den Ketonen ausüben, zu urtheilen.

Die Anwendung der Salpetersäure als Oxydationsmittel ist in gewissen Fällen vortheilhafter wegen der Schnelligkeit des ganzen Processes der Darstellung, und es scheint, dass mit diesem Reagens die Spaltung viel einfacher ist. Unter dem Beistande des Hrn. W. Tscherdynzoff habe ich die Oxydation des  $\beta$ -Methylcyclohexanons und des Pulegons untersucht.

Im ersteren Falle erhielten wir eine Säure von der Zusammensetzung der Methyladipinsäure, welche nichts anderes als  $\alpha$ -Methyladipinsäure sein kann. Die Darstellung ist äusserst leicht und giebt fast die theoretische Menge.

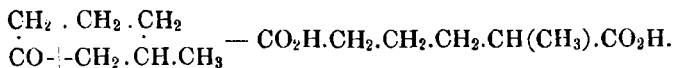
Die Säure schmilzt bei 52—53° und unterscheidet sich dadurch sowohl von der rechts- und links-drehenden wie von der racemischen  $\beta$ -Methyladipinsäure, deren Schmelzpunkte nach Tiemann bei 84° bzw. bei 94° liegen <sup>1)</sup>. Der Aethylester der neuen Säure ist links-drehend und siedet unter 40 mm bei 160° und unter gewöhnlichem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 903, 923.

Drucke bei 252—253° mit theilweiser Zersetzung. Der Ester der  $\beta$ -Säure siedet ohne Zersetzung bei 257°.

Diese Säure ist wahrscheinlich identisch mit der Säure, welche kürzlich Baeyer erwähnt <sup>1)</sup> und Wallach aus Methylcyclohexanon mittelst Kaliumpermanganats erhalten <sup>2)</sup> und später für die  $\beta$ -Säure erklärt hat <sup>3)</sup>.

Bei dieser Oxydation des  $\beta$ -Methylcyclohexanons ist die Spaltung ausschliesslich nach der Seite des Methyls gerichtet:



Die  $\alpha$ -Methyladipinsäure wird hoffentlich uns das Mittel geben, zu den Derivaten des  $\alpha$ -Methylpentamethylens überzugehen, welche jetzt noch fast unbekannt sind. Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes haben wir schon ein Keton von der Siedetemperatur 141—142° erhalten.

Die Reaction mit dem Pulegon verläuft nicht so einfach wegen des Vorhandenseins einer doppelten Bindung in seinen Molekülen. Die Oxydation greift die Moleküle bedeutend tiefer an, und es entsteht eine ziemliche Menge Oxalsäure. Wir beabsichtigen, auch andere substituirte geschlossene Ketone in Untersuchung zu nehmen, und wir würden sehr dankbar sein, wenn unsere Collegen, die solche Ketone besitzen, uns einige Gramm zur Disposition stellen würden.

### 300. Hermann Rey: Zahlenstudien in der Naphtalinreihe.

(Eingegangen am 12. Juni.)

In einem bestimmten, hier nicht näher zu erörternden Fall, sah ich mich der Aufgabe gegenüber, festzustellen, wie viele Isomere eines gegebenen, höher substituirten Naphtalinderivats theoretisch möglich seien. Trotz der mir zugänglichen, sehr reichhaltigen Literatur konnte ich nirgends entsprechende Angaben finden; daher versuchte ich, angeregt durch den erwähnten Fall, die »Isomeriezahlen« für alle denkbar möglichen Naphtalinderivate zu bestimmen, um mit dieser, hier nun vorliegenden Arbeit eine, wenn auch vielleicht nicht gerade sehr tief empfundene, Lücke der theoretischen Naphtalinchemie auszufüllen.

Versucht man es, die Isomeriezahl eines mehr als vierfach substituirten Naphtalinderivats für sich allein zu bestimmen, so stösst man auf fast unüberwindliche Schwierigkeiten, da mit rein mathematischen Speculationen nichts anzufangen ist, sondern vielmehr

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 862.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 289, 345.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 3339.