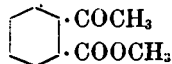


methan die zugehörigen Ketone liefern, und zwar erfolgt diese Reaktion nicht wegen des steigenden Molekulargewichtes, wie Hr. Schlotterbeck meint, langsamer, sondern weit energischer, als z. B. beim Benzaldehyd selbst.

Ich habe mich seither, im Hinblick auf die Aldehydsäuren, von deren Untersuchung ich ausgegangen war, namentlich auch mit der Frage der Überführbarkeit des »wahren« Phthalaldehydsäureesters in Acetophenoncarbonsäureester beschäftigt.

Läßt sich zeigen, daß letzterem — einer bei 268° siedenden Flüssigkeit — die Formel



zukommt, und geht der Phthalaldehydsäureester in dieses Produkt über, so ist für ihn die Carbonsäureform sicherer bewiesen, als dies auf anderen Wegen möglich war.

Das gleiche Verfahren kann auf verschiedene analoge Fälle angewendet werden.

Ich benutze diese Gelegenheit, um Hrn. Geheimrat Gabriel, der mir zu einem Vorversuche eine Probe Acetophenoncarbonsäure überlassen hat, bestens hierfür zu danken.

Die Resultate meiner weiteren Untersuchungen »Über die Einwirkung von Diazomethan auf Aldehydsäuren und Aldehyde« werden wieder in den Monatsheften für Chemie erscheinen. Indem ich mir nochmals nachdrücklichst das Studium der einschlägigen Reaktionen vorbehalte, erkläre ich gleichzeitig meine Bereitwilligkeit, eine Abgrenzung des Arbeitsgebietes mit Hrn. Schlotterbeck vorzunehmen.

118. Felix B. Ahrens: Über Octane aus Steinkohlenölen.

[Aus dem landwirtschaftlich-technischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 16. Februar 1907.)

Das Material bestand aus den Ölen, welche nach der Nitrierung von Toluol abgetrieben waren; es wurde destilliert und durch Nitriergemisch von dem noch vorhandenen Toluol befreit. Es siedete dann größtenteils zwischen 121—125°; zur folgenden Untersuchung wurde die Fraktion 121—122° verwendet. Sie bildet eine farblose Flüssigkeit, die erst in flüssiger Luft zu einer paraffinähnlichen Masse erstarrt; spez. Gew. bei 23° 0.7245.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Ber. C 84.2, H 15.7.

Gef. » 84.1, 84.4, » 15.3, 15.3.

Durch Einleiten von Chlor entstehen Mono-, Di- und Trichlorprodukte. Das Monochlorderivat ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 164—166°.

0.161 g Sbst.: 0.1564 g AgCl.

$C_{10}H_{17}Cl$. Ber. Cl 23.81. Gef. Cl 24.02.

Das Dichlorderivat ist eine gelbe Flüssigkeit, die unter 49 mm Druck bei 122—124° siedet.

0.1464 g Sbst.: 0.233 g AgCl.

$C_8H_{16}Cl_2$. Ber. Cl 38.7. Gef. Cl 39.3.

Brom wirkt unter Bromwasserstoffentwicklung ein, das Produkt zersetzt sich bei der Destillation.

Zur Herstellung der Nitroverbindungen wurde der Kohlenwasserstoff mit der fünffachen Menge Salpetersäure von 1.075 spez. Gew. 12 Stunden auf 130° erhitzt. Die Säure wurde eingedampft und hinterließ einen teils sirupösen, teils krystallinischen Rückstand. Nach mehrmaligem Abdampfen mit Wasser wurden beide Säuren mit Alkohol getrennt.

Die sirupöse Säure wurden ins Silbersalz übergeführt: ein gelatinöser Niederschlag, der nach mehrfachem Dekantieren und Auswaschen durch Auflösen in Salpetersäure und Wiederfällen mit Ammoniak gereinigt wurde.

0.1272 g Sbst.: 0.09 g CO_2 , 0.0268 g H_2O . — 0.1006 g Sbst.: 0.0774 g AgCl.

$C_4H_7(OH)(COOAg)_2$. Ber. C 19.15, H 2.10, Ag 57.44.

Gef. » 19.30, » 2.36, » 57.80.

Die freie Säure bildete einen dicken, gelben Sirup, der auch nach Wochen im Exsiccator nicht erstarrte; bei der Vakuumdestillation zersetzte sie sich. Die Eigenschaften der Säure und des Silbersalzes würden auf β -Methyl-oxy-glutarsäure hinweisen.

Die krystallinische Säure ließ sich aus heißem Alkohol umkrystallisieren, bildete kleine, weiße Krystalle und schmolz glatt bei 184°. Säuren zweier Darstellungen ergaben:

0.1402 g Sbst.: 0.2062 g CO_2 , 0.068 g H_2O . — 0.1986 g Sbst.: 0.295 g CO_2 , 0.0968 g H_2O .

$C_7H_{12}O_7$. Ber. C 40.38, H 5.70.

Gef. » 40.11, 40.51, » 5.42, 5.45.

Die Nitroverbindungen wurden in gewöhnlicher Weise gewaschen, entsäuert, getrocknet, im Vakuum destilliert und darauf zur Trennung tertiärer und sekundärer Verbindungen in Natriumäthylat gelöst. Aus dieser Lösung wurde die tertiäre Nitroverbindung durch Wasser abgeschieden, der gelöste Rest mit Petroläther ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wurde bis zur Trübung mit Essigsäure versetzt und mit Borsäurelösung die sekundäre Nitroverbindung frei gemacht. Dieselbe wurde mit Wasserdampf abgetrieben.

Das *tertiäre* Nitro-octan war eine fast farblose Flüssigkeit, die unter 36 mm Druck bei 113—114° destillierte. Ihr spez. Gew. bei 19.5° ist 0.9671.

0.0953 g Sbst.: 0.2122 g CO₂, 0.0942 g H₂O. — 0.1426 g Sbst.: 12 ccm N (24°, 751 mm).

C₈H₁₇NO₂. Ber. C 60.37, H 10.69, N 8.87.
Gef. » 60.72, » 10.98, » 9.30.

Das *sekundäre* Nitro-octan destillierte unter 30 mm Druck bei 114—115°; das spez. Gew. bei 19.5° = 0.9342; es ist ebenfalls eine fast farblose Flüssigkeit.

0.156 g Sbst.: 12.4 ccm N (24°, 753 mm). — 0.148 g Sbst.: 11.8 ccm N (22°, 752 mm).

C₈H₁₇NO₂. Ber. N 8.87. Gef. N 9.14, 8.97.

Die Nitroverbindungen wurden nun mit Stanniol und Salzsäure reduziert; wenn man dabei zu große Erwärmung durch jeweiliges Abkühlen vermied, war die Reduktion ohne erhebliche Bildung von Ketonen mit guter Ausbeute durchzuführen. Die Abscheidung der gebildeten Amine geschah in üblicher Weise.

Die *tertiäre* Base wurde ins Pikrat übergeführt und zwar in Benzollösung; das auskristallisierte Salz wurde abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert. Ein kleiner Teil erwies sich als unlöslich in Benzol. Derselbe wurde aus Alkohol-Wasser umkristallisiert und schmolz bei 200°.

0.1034 g Sbst.: 0.1764 g CO₂, 0.058 g H₂O.

(C₈H₁₇.NH₂).C₆H₂(NO₂)₃(OH). Ber. C 46.88, H 6.19.
Gef. » 46.53, » 6.27.

Das Pikrat wurde in Base und diese ins Platindoppelsalz verwandelt; dasselbe stellte kleine, glänzende Kristalle vor, die oberhalb 200° verkohlten.

0.1302 g Sbst.: 0.1358 g CO₂, 0.0654 g H₂O. — 0.1046 g Sbst.: 0.0304 g Pt.

(C₈H₁₇.NH₂)₂.H₂PtCl₆. Ber. C 28.74, H 5.98, Pt 29.16.
Gef. » 28.45, » 5.58, » 29.17.

Die Hauptmenge des Pikrats wurde aus Wasser umkristallisiert und schmolz dann bei 138°.

0.1348 g Sbst.: 0.2316 g CO₂, 0.0744 g H₂O. — 0.14 g Sbst.: 19.1 ccm N (18°, 756 mm).

(C₁₈H₁₇.NH₂).C₆H₂(NO₂)₃(OH). Ber. C 46.88, H 6.19, N 15.60.
Gef. » 46.86, » 6.17, » 15.69.

Aus dem Pikrat wurde mit Kali die Base abgeschieden. Dieselbe ist eine farblose, scharf riechende Flüssigkeit vom Sdp. 155—156° und dem spez. Gew. 0.8051 bei 22.5°.

0.0961 g Sbst.: 0.2614 g CO₂, 0.125 g H₂O.

C₈H₁₇.NH₂. Ber. C 74.4, H 14.72.

Gef. » 74.2, » 14.55.

Die Base gibt ein Platinchloridchlorwasserstoffsaltz, welches in gelben Krystallen aus konzentrierten Lösungen der Komponenten sich ausscheidet; es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und einem Gemisch von Alkohol-Äther. Er zersetzt sich oberhalb 200°.

0.1478 g Sbst.: 0.1548 g CO₂, 0.081 g H₂O. — 0.0966 g Sbst.: 0.0282 g Pt.

(C₈H₁₇.NH₂)₂.H₂PtCl₆. Ber. C 28.72, H 6.10, Pt 29.16.

Gef. » 28.56, » 6.09, » 29.19.

Mit Goldchlorid entsteht in konzentrierter Salzsäurelösung der Base ein in langen Nadeln oder derben Krystallen anschließendes Salz, das in Wasser sehr leicht löslich ist; Schmp. 77—79°.

0.1408 g Sbst.: 0.0592 g Au.

(C₈H₁₇.NH₂).HAuCl₄. Ber. Au 41.97. Gef. Au 42.05.

Die sekundäre Base wurde ebenfalls in Benzollösung in eine Benzollösung von Pikrinsäure gegossen. Es schieden sich zwei Salze aus; das eine schied sich sogleich ab und schmolz bei 108°, das zweite krystallisierte erst bei längerem Stehen des Filtrats und nach Konzentration der Lösung aus. Dasselbe schmolz bei 82—83°.

Das Pikrat vom Schmp. 108° wurde mit Kali zerlegt und lieferte eine scharf riechende, farblose Base vom Sdp. 164—166° und dem spez. Gew. bei 22.5° 0.801.

0.1308 g Sbst.: 0.3578 g CO₂, 0.1712 g H₂O. — 0.1086 g Sbst.: 0.2951 g CO₂, 0.1412 g H₂O.

C₈H₁₇.NH₂. Ber. C 74.42, H 14.72.

Gef. » 74.60, 74.11, » 14.50, 14.45.

Das Platindoppelsaltz entsteht in konzentrierter Lösung als gelber, krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser, Alkohol und Alkohol-Äther leicht löslich ist. Oberhalb 200° tritt Schwärzung ein.

0.1112 g Sbst.: 0.1176 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1026 g Sbst.: 0.03 g Pt.

(C₈H₁₇.NH₂)₂.H₂PtCl₆. Ber. C 28.74, H 5.98, Pt 29.16.

Gef. » 28.94, » 5.95, » 29.24.

Das Golddoppelsaltz ist in Wasser leicht löslich, krystallisiert daraus in gelben Nadelchen vom Schmp. 41—42°.

0.1168 g Sbst.: 0.0462 g Au.

(C₈H₁₇.NH₂).HAuCl₄ + 1½H₂O. Ber. Au 39.61. Gef. Au 39.56.

Das Pikrat bildet aus Benzol feine, glänzende Nadeln; es löst sich in Alkohol, schmilzt unter heißem Wasser und löst sich dann darin. Schmp. 108°.

0.1474 g Sbst.: 0.2546 g CO₂, 0.084 g H₂O. — 0.1484 g Sbst.: 0.2528 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.1554 g Sbst.: 21.2 ccm N (19°, 754 mm).

(C₈H₁₇.NH₂).C₆H₅(NO₂)₃(OH). Ber. C 46.88, H 6.19, N 15.60.

Gef. » 47.11, 46.46, » 6.34, 6.06, » 15.57.

Das Pikrat vom Schmp. 82—83° wurde ebenfalls zerlegt und eine Base vom Sdp. 163—164° und dem spez. Gew. bei 22.5° 0.788 erhalten.

0.096 g Sbst.: 0.26 g CO₂, 0.127 g H₂O.

C₈H₁₇.NH₂. Ber. C 74.42, H 14.72.

Gef. » 74.30, » 14.80.

Das Platinsalz bildet feine Blättchen und Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Alkohol-Äther, zersetzt sich oberhalb 200°.

0.0905 g Sbst.: 0.0265 g Pt.

(C₈H₁₇.NH₂)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 29.16. Gef. Pt 29.28.

Das Golddoppelsalz fällt ölig aus, krystallisiert aber schnell in gelben Blättchen vom Schmp. 42—43°.

0.1052 g Sbst.: 0.0416 g Au.

(C₈H₁₇.NH₂).HAuCl₄ + 1½ H₂O. Ber. Au 39.61. Gef. Au 39.54.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die in Benzol, Alkohol, Wasser löslich sind, unter warmem Wasser ölig werden. Schmp. 82—83°.

0.1128 g Sbst.: 0.1948 g CO₂, 0.0642 g H₂O.

C₈H₁₇NH₂.C₆H₂(NO₂)₃OH. Ber. C 46.88, H 6.19.

Gef. » 47.10, » 6.37.

Auffallend war die vollständige Übereinstimmung in Schmelzpunkt und Zusammensetzung der Golddoppelsalze der beiden sekundären Basen; es wäre denkbar gewesen, daß der niedrigere Schmelzpunkt des zweiten Pikrats auf Verunreinigung zurückzuführen war. Es wurde deshalb das Goldsalz zersetzt, die Base abgeschieden und in Pikrat verwandelt. Dasselbe hatte aber wieder den alten glatten Schmp. 82—83°.

119. M. Scholtz und E. Wassermann: Über die sterische Hinderung der *o*-Substituenten bei der Ringschließung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald, pharm. Abtlg.]

(Eingegangen am 19. Februar 1907.)

Bei der Einwirkung von 1.4-Dibromiden auf primäre, aromatische Amine fand M. Scholtz vor mehreren Jahren¹⁾, daß der Reaktionsverlauf davon abhängt, ob die Aminogruppe einen *o*-Substituenten besitzt. Es ließ sich sowohl beim *o*-Xylylenbromid, wie auch beim 1.4-Dibrompentan, CH₂.CHBr.CH₂.CH₂.CH₂Br, ohne Rücksicht

¹⁾ Diese Berichte **31**, 414, 627, 1154, 1707 [1898] und M. Scholtz und P. Friemehl, diese Berichte **32**, 848 [1899].