

Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand wird in heißem Aceton gelöst und zu der erkalteten Flüssigkeit Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Nach allmählicher Verdunstung des Acetons scheiden sich im Laufe einiger Tage mehrere millimeterlange, farblose Nadeln der Verbindung ab. Diese werden abgesaugt und können jetzt ohne Schwierigkeit aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute 5 g.

Für die Analyse war bei 100° unter vermindertem Druck über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1726 g Sbst. gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 2.25 cem $\frac{1}{10}$ n-Ammoniak.

$C_{35}H_{43}O_{20}N$ (809.35). Ber. N 1.73. Gef. N 1.82.

Die Verbindung krystallisiert in farblosen, feinen Nadeln. Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert sie bei 182° und schmilzt zu einer hellgelben Flüssigkeit unter geringer Zersetzung bei 186°. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigäther, schwerer in Äther, Petroläther, kaltem Alkohol, Methylalkohol, so gut wie unlöslich in Wasser.

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Chloroform.

0.5061 g Sbst, Gesamtgewicht der Lösung 12.4955 g, spez. Gewicht 1.46°, drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr um -0.89° nach links, mitlin $[\alpha]_D^{20} = -15.04^\circ$ in Chloroform.

109. Amé Pictet und Maurice Bouvier:

Über die gesättigten Kohlenwasserstoffe des Vakuumteers.

(Eingegangen am 1. Mai 1915.)

Mit dem Namen Vakuumteer ist von uns das flüssige Produkt bezeichnet worden, welches durch Destillation der Steinkohle unter vermindertem Druck und bei einer 450° nicht übersteigenden Temperatur erhältlich ist. Wie wir in unserer ersten Mitteilung über diesen Gegenstand¹⁾ angegeben haben, besteht der aus der Steinkohle von Montrambert (Loire) gewonnene Vakuumteer aus ca. 95 % Kohlenwasserstoffen und 5 % anderer Verbindungen (hauptsächlich Alkoholen und Basen). Nach Entfernung der letzteren durch Schütteln mit verdünnter Säure und Kochen mit Natrium enthält das zurückbleibende Öl ungefähr gleiche Teile gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Von den gesättigten wurden bereits zwei von uns isoliert,

¹⁾ B. 46, 3342 [1913]

welche den Formeln $C_{10}H_{20}$ und $C_{11}H_{22}$ entsprachen; sie erwiesen sich als identisch mit zwei von Mabery im canadischen Petroleum aufgefundenen Kohlenwasserstoffen. Ferner wurde wahrscheinlich gemacht, daß der Körper $C_{10}H_{20}$ 1.2.4.5-Tetramethyl-cyclohexan ist.

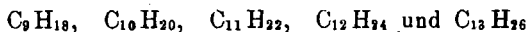
Die Untersuchung der gesättigten Kohlenwasserstoffe des Vakuumteers haben wir weiter geführt; vorliegende Mitteilung hat zum Zweck, unsere ersten Angaben über sie zu vervollständigen.

Zur Trennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe von den ungesättigten behandelten wir anfangs ihr Gemisch mit schwach rauchender Schwefelsäure, welche nur die letzteren auflöst. Diese Methode liefert zwar die gesättigten Kohlenwasserstoffe sofort absolut rein, hat aber den großen Nachteil, daß die ungesättigten dabei zum größten Teil verloren gehen, indem man sie nur schwierig und unvollständig aus ihren sulfurierten Verbindungen wiedergewinnen kann. Deswegen haben wir später die Trennung auf eine andere Weise zu bewerkstelligen gesucht, und zwar nach dem Verfahren von Edeleanu, welches bekanntlich bei der technischen Verarbeitung des Steinöls angewandt wird und darin besteht, daß man das Rohöl mit flüssigem Schwefeldioxyd schüttelt. Dabei werden alle aromatischen und ungesättigten Verbindungen ohne Veränderung gelöst, während die gesättigten sich als überschwimmende Schicht abcheiden; einfaches Abdestillieren des Schwefeldioxyds liefert die ersten zurück.

Dieses Verfahren haben wir, und zwar mit dem besten Erfolge, beim Vakuumteer angewandt. Die so gewonnenen gesättigten Kohlenwasserstoffe¹⁾ waren rein und gaben bei darauf folgender Behandlung mit rauchender Schwefelsäure nur noch minimale Quantitäten Substanz ab. Sie wurden über Natrium rektifiziert und in Vigreuxschen Kolben mehrmals, schließlich von 2 zu 2°, unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Wir sonderten folgende Hauptfraktionen ab:

135—137°, 160—161°, 172—174°, 189—191°, 211—213°
und 227—229°.

Alle diese Fraktionen zeigten bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung, der allgemeinen Formel C_nH_{2n} entsprechend. Das Molekulargewicht der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe wurde kryoskopisch bestimmt. Dabei zeigte es sich, daß sie eine homologe Reihe:



bilden. Da sie sich gegen Brom, Permanganat, rauchende Schwefelsäure, Salpetersäure als gesättigt verhalten, so sind sie als Cyclane,

¹⁾ Über die ungesättigten Kohlenwasserstoffe wird später berichtet werden.

und wahrscheinlich als Homologe des Cyclohexans zu betrachten. Indessen gelang uns die vollständige Feststellung ihrer Konstitution nur bei den ersten zwei Gliedern der Reihe, welche als Hexahydro-mesitylen und Hexahydro-durol identifiziert wurden.

Unter Atmosphärendruck konnte das Kohlenwasserstoffgemisch nur bis 240° destilliert werden; oberhalb dieser Temperatur findet Zersetzung statt. Die Destillation wurde aber im Vakuum (15 mm) weiter geführt und lieferte noch eine bedeutende Menge eines dickflüssigen, gelb bis braun gefärbten Öles. Entgegen unserer früheren Angabe, schieden diesmal diese höheren Fraktionen beim längeren Stehen nadelförmige Krystalle ab. Diese, aus Aceton umkrystallisiert, schmelzen bei 62—63° und besitzen die Formel $C_{20}H_{60}$; dieser feste Kohlenwasserstoff gehört somit derselben Reihe an, wie die vorigen.

Die Eigenschaften der im Vakuumteer neu aufgefundenen Bestandteile wurden ebenfalls mit denen verglichen, die Mabery für die von ihm aus amerikanischen Steinölen isolierten Kohlenwasserstoffen angibt. Hier, wie bei den in unserer ersten Mitteilung beschriebenen Körpern $C_{10}H_{20}$ und $C_{11}H_{22}$, stellte sich wieder vollkommene Übereinstimmung heraus. Somit tritt die weitgehende chemische Analogie des Vakuumteers mit gewissen Steinölen, besonders dem canadischen, von neuem hervor.

Im Folgenden geben wir die Eigenschaften der einzelnen neuen Kohlenwasserstoffe an.

Fraktion 135—137°.

Hexahydro-mesitylen, C_9H_{18} .

0.1080 g Sbst.: 0.3375 g CO_2 , 0.1443 g H_2O .

C_nH_{2n} . Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. „ 85.23, „ 14.85.

Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch in Benzol.

0.1402 g Sbst.: 3.17 g Benzol, 1.77° Erniedrigung.

C_9H_{18} . Ber. Mol.-Gew. 126. Gef. Mol.-Gew. 125.

Dichte $^{20}_4 = 0.7590$, $n^{20}_D = 1.4212$.

Molekularrefraktion: C_9H_{18} . Ber. 41.42. Gef. 42.11.

Aus kalifornischem Petroleum isolierte Mabery¹⁾ einen Kohlenwasserstoff C_9H_{18} vom Sdp. 135° und spez. Gew. 0.7591. Durch Erwärmen desselben mit Salpetersäure erhielt er gelbe, bei 85° schmelzende Nadeln, die er mit Dinitro-mesitylen identifizierte. Unser Kohlenwasserstoff, der gleichen Behandlung unterworfen, lieferte

¹⁾ Am. Soc. 25, 259 [1901].

uns dasselbe Nitroderivat. Die beiden Kohlenwasserstoffe sind demnach identisch und als Hexahydro-mesitylen aufzufassen¹⁾.

Fraktion 160—161° (C₁₀H₂₀).

0.1862 g Subst.: 0.5847 g CO₂, 0.2464 g H₂O.

C_nH_{2n}. Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. » 85.64, » 14.70.

Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch in Benzol.

0.1902 g Subst.: 3.53 g Benzol, 1.88° Erniedrigung.

C₁₀H₂₀. Ber. Mol.-Gew. 140. Gef. Mol.-Gew. 141.

Dichte₄²⁰ = 0.7680, n_D²⁰ = 1.4272.

Molekularrefraktion: C₁₀H₂₀. Ber. 46.03. Gef. 46.80.

Dieser Körper ist mit dem in unserer ersten Mitteilung beschriebenen, bei 172—174° siedenden Kohlenwasserstoff C₁₀H₂₀ isomer.

Im kalifornischen Petroleum sind von Mabery zwei Kohlenwasserstoffe derselben Formel aufgefunden worden; der eine²⁾ besitzt den Sdp. 160—162° und die Dichte 0.7745, der zweite³⁾ siedet bei 158—160° und hat eine Dichte von 0.7742°. Sie sind wahrscheinlich unter sich identisch; ob sie mit unserem Kohlenwasserstoff es auch sind, muß bei Mangel an anderen Angaben dahingestellt werden.

Fraktion 211—213° (C₁₂H₂₄).

0.2059 g Subst.: 0.6448 g CO₂, 0.2676 g H₂O.

C_nH_{2n}. Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. » 85.41, » 14.54.

Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch in Benzol.

0.2943 g Subst.: 8.72 g Benzol, 1.01° Erniedrigung.

C₁₂H₂₄. Ber. Mol.-Gew. 168. Gef. Mol.-Gew. 167.

Dichte₄²¹ = 0.7862, n_D²¹ = 1.4293.

Molekularrefraktion: C₁₂H₂₄. Ber. 55.23. Gef. 55.12.

Im canadischen Petroleum befindet sich nach Mabery⁴⁾ ein Kohlenwasserstoff C₁₂H₂₄ vom Sdp. 212—214°, D²⁰ = 0.7857 und n_D = 1.4289. Mit ihm ist der unsere offenbar identisch.

¹⁾ Hexahydro-mesitylen ist von verschiedenen Forschern durch Hydrierung des Mesitylens dargestellt worden. Die so erhaltenen Produkte zeigen denselben Siedepunkt, wie unser Kohlenwasserstoff. Ihre Dichten sind aber durchweg höher gefunden worden; sie schwanken zwischen 0.7744 und 0.7884. Vielleicht handelt es sich hier um zwei Stereoisomere resp. deren Gemisch.

²⁾ Am. Soc. 25, 267 [1901].

³⁾ Am. Soc. 25, 276 [1901].

⁴⁾ Am. Soc. 19, 470 [1897].

Fraktion 227—229° (C₁₃H₂₆).0.2091 g Sbst.: 0.6595 g CO₂, 0.2731 g H₂O.C_nH_{2n}. Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. » 86.02, » 14.61.

Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch in Benzol.

0.2086 g Sbst.: 6.37 g Benzol, 0.89° Erniedrigung.

C₁₃H₂₆. Ber. Mol.-Gew. 182. Gef. Mol.-Gew. 184.Dichte $\frac{20}{4} = 0.7953$, $n_D^{20} = 1.4379$.Molekularrefraktion: C₁₃H₂₆. Ber. 59.84. Gef. 60.02.

Die Fraktion 228—230° des Petroleums von Canada enthält nach Mabery¹⁾ einen Kohlenwasserstoff C₁₃H₂₆ von $D^{20} = 0.7979$ und $n_D = 1.444$.

Der feste Kohlenwasserstoff.

Wie oben erwähnt, schieden alle Fraktionen unseres Destillats von 200 bis 285° (unter 15 mm Druck) nadelförmige Krystalle aus. Um diese zu isolieren, zeigte es sich am zweckmäßigsten, die halbfesten Massen bei Wasserbadtemperatur in möglichst wenig Aceton zu lösen und die Lösungen auf 0° abzukühlen. Die so wieder abgeschiedenen Krystalle werden in der Kälte abfiltriert, mit Aceton ausgewaschen und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert. Sie schmelzen dann bei 59—61°.

Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz im Vakuum noch einmal rektifiziert. Unter 15 mm Druck geht sie zwischen 265° und 280° über, erleidet aber dabei eine teilweise Zersetzung. Erst bei einem Druck von 0.5 mm (Quecksilberpumpe) ist sie unverändert flüchtig und gelang es uns, daraus eine einheitliche Hauptfraktion vom Sdp. 218° zu erhalten. Sie erstarrt sofort zu einer amorphen, blendend weißen, paraffinartigen Masse. Durch einmalige Krystallisation aus Aceton erhielten wir flache, perlmutterglänzende Nadeln, die bei 62—63° schmolzen. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Aceton erhöhte sich dieser Schmelzpunkt nicht.

Der Körper ist in Alkohol, Äther und Aceton in der Kälte wenig, beim Erwärmen leicht löslich. Von kaltem Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff wird er etwas leichter aufgenommen. Mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig.

Seine Dichte beträgt:

in festem Zustande (bei 25°)	0.9128
in geschmolzenem Zustande (bei 65°)	0.7931
(bei 100°)	0.7620

¹⁾ Am. Soc. 33, 264 [1905].

Die Analyse (siehe weiter unten) führte zur Formel C_nH_{2n} . Die Molekulargewichtsbestimmung durch Kryoskopie in Benzol ergab:

0.1102 g Stbst., 11.74 g Benzol, 0.115° Erniedrigung.

Mol.-Gew. $C_{29}H_{58}$. Ber. 406. $C_{30}H_{60}$. Ber. 420. Gef. 408.

Von Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung wird der Körper in der Kälte nicht angegriffen; ebensowenig beim Kochen mit konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure. Brom wirkt erst bei ca. 250° ein unter Bildung von Bromwasserstoff. Bei direktem Sonnenlicht findet aber Substitution (in Tetrachlorkohlenstofflösung) bereits bei Wasserbadtemperatur statt. Man erhält ein hellgelbes Öl von $D_4^{20} = 1.212$, welches wir aber zur Analyse nicht vollständig reinigen konnten, da es sich bei der Destillation auch unter 0.5 mm Druck unter Bildung von Bromwasserstoff und Hinterlassung einer kohligten Masse zersetzt. Nach der Menge des verbrauchten Broms zu urteilen, scheint hier ein Dibromderivat vorzuliegen.

Nach diesen Ergebnissen ist der Körper gesättigt und gehört derselben homologen Reihe an, wie die oben beschriebenen flüssigen Kohlenwasserstoffe¹⁾.

Nach Isolierung dieses festen Bestandteils des Vakuumteers lag es nahe, hier auch zu untersuchen, ob es in andern natürlichen oder künstlichen Produkten aufzufinden wäre. Zu diesem Zwecke wurde in erster Linie das Produkt untersucht, welches Pictet und Ramsayer²⁾ durch Extrahieren der Steinkohle mit siedendem Benzol erhielten. In der Tat gelang es uns, aus den höher siedenden, zur Untersuchung noch nicht gelangten Fraktionen dieses Extraktes, durch Behandlung mit kaltem Aceton einen festen Körper abzuscheiden, welcher in der oben beschriebenen Weise gereinigt sich mit dem Kohlenwasserstoff aus Vakuumteer als identisch erwies. Zusammensetzung (siehe unten), Dichte (0.913), Schmelzpunkt (62—63°, Mischprobe 62—63°) und sonstige Eigenschaften stimmten vollständig überein. Dieses Ergebnis scheint uns wichtig zu sein, indem es zeigt, daß der betreffende Kohlenwasserstoff in der Kohle als solcher präexistiert und nicht erst bei der Vakuumdestillation durch pyrogene Kondensation entsteht.

¹⁾ Durch Vakuumdestillation einer englischen bituminösen Kohle haben neuerdings Jones und Wheeler (Soc. 105, 150 [1914]) einen festen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 52.5—54° erhalten, dem sie die Formel $C_{26}H_{54}$ oder $C_{26}H_{56}$ geben.

²⁾ B. 44, 2486 [1911]. Das genauere Studium dieses Extraktionsprodukts ist bereits in Angriff genommen worden; wir hoffen, darüber bald berichten zu können.

In zweiter Linie handelte es sich darum, zu erkennen, ob dieser feste Bestandteil der Kohle sich, wie die flüssigen Kohlenwasserstoffe, auch in gewissen Steinölen (resp. in dem daraus gewonnenen Paraffin) vorfinden ließe. In Betreff der festen Bestandteile der amerikanischen Steinöle scheint Mabery¹⁾ bloß die von Pennsylvanien untersucht zu haben, aus denen er verschiedene Glieder der Reihe C_nH_{2n+2} isolierte. Irgend welche Angaben dieses Forschers über die festen Bestandteile der Petroleumsorten von Canada oder Kalifornien (welche durch die überwiegende Gegenwart der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} charakterisiert sind) konnten wir wenigstens in der Literatur nicht finden. Es war leider nicht möglich, uns Proben dieser letzteren Sorten zu verschaffen und die Vergleichung selbst auszuführen. Wir begnügten uns deshalb vorläufig, ein Paraffin aus galizischem Steinöl in dieser Hinsicht zu untersuchen. Durch Behandlung mit Aceton und Fraktionieren unter 0.5 mm Druck konnten wir daraus eine bedeutende Menge der Fraktion 218° abscheiden und daraus dieselben Nadeln vom Schmp. 62—63° leicht gewinnen. Nach Vermischen mit dem Kohlenwasserstoff aus Kohle erlitt dieser Schmelzpunkt keine Erniedrigung. Dieselbe Übereinstimmung fanden wir in der Zusammensetzung, Dichte, Löslichkeitsverhältnissen und chemischen Verhalten. Somit wird für den festen Kohlenwasserstoff wie für die übrigen flüssigen das gemeinsame Vorkommen in der Steinkohle und im rohen Petroleum bewiesen.

Auch in einem Schmieröle aus galizischem Petroleum konnten wir kleine Mengen desselben Kohlenwasserstoffs nachweisen.

Endlich begegneten wir ihn noch in anderer unerwarteter Weise. Unter den festen Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n} sind in der Literatur nur zwei aufgezeichnet, nämlich das Ceroten, welches Brodie²⁾ vor geraumer Zeit bei der trocknen Destillation des chinesischen Waxes bekam, und das Melen, welches derselbe Forscher³⁾ durch gleiche Behandlung des europäischen Bienenwaxes erhielt. Das Ceroten schmilzt bei 57—58° und besitzt die Formel $C_{27}H_{54}$; es ist also von unserem Kohlenwasserstoff verschieden. Anders verhält es sich aber mit dem Melen. Es zeigt den Schmp. 62°; seine Formel, die Brodie aus derjenigen des entsprechenden Alkohols, $C_{30}H_{62}O$, ableitete, ist $C_{30}H_{60}$; diese Formel stimmt mit der von uns kryoskopisch bestimmten Molekulargröße unseres Kohlenwasserstoffs ziemlich gut überein. Zwar betrachtet es Brodie, seiner empirischen Formel nach, als ein Homologes des Äthylens, gibt jedoch keinen experimentellen Beweis dafür, daß es ungesättigt sein sollte. Es lag

¹⁾ Am. Soc. 33, 278 [1905].

²⁾ A. 67, 210 [1848]. ³⁾ A. 71, 156 [1849].

also nahe, auf eine eventuelle Identität unseres Kohlenwasserstoffs mit dem Melen zu prüfen.

Zu diesem Zwecke wurde Bienenwachs nach den Angaben von Brodie behandelt¹⁾, das entstandene Melen in der oben geschilderten Weise gereinigt und mit den Kohlenwasserstoffen anderer Herkunft verglichen. Hier wurde wieder die vollständigste Übereinstimmung in allen Eigenschaften konstatiert. Im besonderen schmolzen alle Gemische der verschiedenen Proben konstant bei 62—63°.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß derselbe feste und gesättigte Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{60}$ sich zugleich in der Steinkohle von Montrambert

in dem daraus gewonnenen Vakuumteer,
im galizischen Petroleum
und im Destillationsprodukt des Bienenwachses
vorfindet. Wir behalten für ihn den Namen Melen trotz seiner unrichtigen Endung bei.

Analysen des Melens verschiedener Herkunft.

- I. (aus Vakuumteer) 0.1092 g Subst.: 0.3412 g CO_2 , 0.1420 g H_2O .
 II. (aus Steinkohle) 0.1526 » » 0.4780 » » 0.2015 » »
 III (aus Petroleum) 0.1531 » » 0.4793 » » 0.2010 » »
 IV. (aus Bienenwachs) 0.1060 » » 0.3330 » » 0.1338 » »

$C_{30}H_{60}$. Ber. C 85.62.

Gef. » I. 85.21, II. 85.43, III. 85.38, IV. 85.68.

Ber. H 14.38.

Gef. » I. 14.55, II. 14.78, III. 14.69, IV. 14.12.

Zum Schluß seien die Haupteigenschaften der aus dem Vakuumteer von Montrambert bisher isolierten gesättigten Kohlenwasserstoffe nochmals tabellarisch zusammengestellt:

Formel und Konstitution	Siedepunkt (730 mm)	Dichte	Existiert auch im Petroleum von
C_9H_{18} (Hexahydro-mesitylen)	135—137°	0.7590	Kalifornien
$C_{10}H_{20}$	160—161°	0.7680	—
$C_{10}H_{20}$ (Hexahydro-durol)	172—174°	0.7765	Canada
$C_{11}H_{22}$	189—191°	0.7838	Canada
$C_{12}H_{24}$	211—213°	0.7862	Canada
$C_{13}H_{26}$	227—229°	0.7953	Canada
$C_{30}H_{60}$ (Melen).	Sdp. 218° (0.5 mm)	0.9128	Galizien

Genf, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Reindarstellung und Analyse des Melens wurden von Dr. H. Berlin ausgeführt.