

dem offenen Kolben gebläut. Beim Stehen über Nacht schied sich eine teils gelbrote, teils braunrote krystalline Masse ab, die feucht 26 g wog. Diese Masse verbrannte unter Verpuffungserscheinungen. Die wäßrige Lösung färbte Wolle schwach gelb. Durch Lösen in heißem Wasser und Filtrieren wurden geringe Mengen anhaftender Schmierer entfernt. Die kirschröte wäßrige Lösung gab mit verd. Salzsäure einen gelbbraunen Niederschlag, der aus verd. Alkohol umkrystallisiert wurde. Dabei blieb ein Teil ungelöst und schied sich als braunes Harz ab, von dem heiß abfiltriert wurde. Beim Abkühlen fielen flimmernde Krystalle aus, die sich nach dem Absaugen als gelbbraune, metallisch glänzende Blättchen erwiesen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol lag eine weiße Substanz vor. Sie wurde im Phosphorpentoxyd-Exsiccator getrocknet. Die Substanz schmilzt bei 77—78° zu reinem roten Öl, am Schmelzröhrchen zeigt sich durch teilweise Sublimation der Substanz grüne Fluorescenz.

0,1118 g Subst.: 14,0 ccm N (16°, 764 mm).

$C_7H_6O_5N_2$. Ber. N 14,2. Gef. N 14,8.

Bei jedesmaligem Erwärmen in Alkohol, also auch bei jedem Umkrystallisieren verharzt ein Teil der Substanz.

Das von dem Niederschlag befreite Verseifungsprodukt wurde mit so viel Wasser versetzt, daß eine Schichtenbildung eintrat. Der wäßrige Teil schied beim Versetzen mit Salzsäure ein braunschwarzes Harz aus, das in Benzol teilweise löslich ist. Bei der Destillation des Öles tritt keine Stickoxyd-Entwicklung mehr auf, es wurden ca. 12 g nichtverseifbare Nitroprodukte erhalten. In dem von dem Niederschlag durch Abfiltrieren befreiten wäßrigen Teil wurde durch Ferrosulfat und Schwefelsäure salpetrige Säure bzw. Salpetersäure nachgewiesen.

7. N. Zelinsky: Über die chemische Natur des Naphthensäuren (I).

[Aus d. Laborat. f. Organ. Chemie d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 11. April 1923.)

Die chemische Natur der Naphthensäuren ist bis jetzt noch nicht mit völliger Klarheit ermittelt. Die mit der Konstitution, den Eigenschaften, der Genesis und den Beziehungen dieser Säuren zur Naphtha in Zusammenhang stehenden Fragen begannen bereits vor etwa 50 Jahren das Interesse der Chemiker zu erregen, und beanspruchen auch heute noch die Aufmerksamkeit der Forscher in hohem Maße.

Die von mir unternommene und zum Teil bereits durchgeführte Untersuchung bezieht sich auf die Naphthensäuren, welche in der kaukasischen Naphtha enthalten sind. Die ersten Veröffentlichungen über diese Säuren rühren von Eichler¹⁾, Hell und Meidinger²⁾, Zoloziecki³⁾ und Charitschkow⁴⁾ her; Untersuchungen von bleibendem Wert hat auf diesem Gebiet jedoch zuerst Aschan⁵⁾ veröffentlicht.

Die von Aschan isolierten Naphthensäuren sind die ersten Repräsentanten einer großen Klasse natürlicher Verbindungen, welche er als Deri-

¹⁾ Bull. Soc. Natur. Moscou 46, 274 [1874]. ²⁾ B. 7, 1216 [1874], 10, 850 [1877].

³⁾ B. 24, 1808 [1891]. ⁴⁾ Ж. 29, 691 [1897].

⁵⁾ B. 23, 867 [1890], 24, 2710 [1891], 25, 3661 [1892], 31, 1801, 1803 [1893], 32, 1764 [1899].

vate des Hexanaphthens, alias Hexahydro-benzols oder Hexamethylens, betrachtete. Mit Jodwasserstoffsäure erhielt Aschan aus der Heptanaphthen-carbonsäure bei höherer Temperatur einen Kohlenwasserstoff, der zum größten Teil bei 117—118° siedete und durch seine chemische Zusammensetzung, sein Verhalten und seine physikalischen Konstanten mit dem Oktanaphthen von Markownikoff und Ogloblin identifiziert wurde. Rauchende Schwefelsäure führte beide Kohlenwasserstoffe in *m*-Xylol über; bei Behandlung mit Nitriersäure wurde Trinitro-*m*-xylol gebildet. Jedoch waren die Ausbeuten an aromatischem Nitroprodukt sehr gering⁶⁾. Dies klärte sich später dahin auf, daß in beiden Produkten neben größeren oder kleineren Mengen von Hexahydro-*m*-xylol auch andere Kohlenwasserstoffe enthalten waren, da für das spez. Gew. des synthetischen 1,3-Dimethyl-hexamethylens von Zelinsky⁷⁾ eine viel größere Zahl ermittelt wurde. Dieser Umstand fand seinerzeit jedoch keine genügende Beachtung.

Nach der oben erwähnten Arbeit von Aschan unterwarf Markownikoff die α -Oktanaphthensäure (die Heptanaphthen-carbonsäure Aschans) der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und erhielt einen in weiten Grenzen (95—113°) siedenden Kohlenwasserstoff, der sich als eine Mischung von Heptanaphthen (Hexahydro-toluol) und Oktanaphthen (Hexahydro-xylol) erwies.

Es wurde hierdurch ein bestimmtes Verhältnis zwischen den Naphthensäuren und hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen hergestellt. Inwiefern die letzteren den Naphthenen wie auch den Naphthensäuren zugrunde zu legen sind, ersieht man unter anderem daraus, daß Markownikoff⁸⁾ die Reduktionsprodukte der isomeren Toluylsäuren als Naphthensäuren betrachtet.

Jedoch konnte die Zugehörigkeit sämtlicher Naphthensäuren zu der hexahydro-aromatischen Reihe nicht aufrecht erhalten werden. Dieser Umstand zwang Aschan zu der Annahme, daß die beiden von ihm aus der Naphtha abgeschiedenen Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_{12}O_2$ und $C_8H_{14}O_2$ keine eigentlichen Homologen seien, sondern verschiedenen Polymethylen-Reihen angehören, welche einander nahestehen und ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen. Da es Aschan nicht gelang, unter den niedrig siedenden Naphthensäuren Hexahydro-benzoesäure festzustellen, hat er später angenommen, daß die ersten Glieder der Naphthensäuren keine hydro-aromatischen Säuren darstellen, und daß die Naphthensäuren überhaupt einer anderen Polymethylen-Reihe angehören als die Naphthene, falls die letztgenannten ausschließlich als Hexamethylen-Derivate (Hexahydro-benzole) aufgefaßt werden. Markownikoff⁹⁾ war anderer Meinung, d. h. er hielt an der Auffassung fest, daß die Naphthensäuren ebenfalls Derivate des Hexamethylens sein können.

Um sichere Unterlagen über die chemische Natur der Naphthensäuren zu erhalten, unternahm ich die im Folgenden angeführten Untersuchungen. Ich war bestrebt, nur solche Arbeitsmethoden anzuwenden, welche die Isomerisation der einzelnen Ringsysteme ausschließen und zu Kohlenwasserstoffen führen, die dieselbe Zahl von Kohlenstoffatomen wie die Naphthen-

⁶⁾ B. 20, 1851 [1887]. ⁷⁾ B. 28, 780 [1895].

⁸⁾ Ж. 24, 556 [1892], 25, 631 [1893]. ⁹⁾ Ж. 25, 639 [1893].

säuren selbst enthalten. Die so gewonnenen Kohlenwasserstoffe mußten einem vielseitigen Studium unterworfen werden, bis wir bezüglich der Natur des cyclischen Kernes, dessen Carbonsäure vorlag, bestimmte Schlüsse ziehen konnten. Unsere Arbeitsmethode war hierbei die folgende: Angenommen, wir wollen von der Heptanaphthen-carbonsäure (oder einer anderen Naphthensäure) ausgehen. Wir stellen dann zunächst deren Methyl-ester dar, analysieren zur Kontrolle die Verbindung, reduzieren sie zum Alkohol und gehen hiernach zum Jodid über, aus welchem dann schließlich der entsprechende Kohlenwasserstoff erhalten wird, der nun seinerseits entweder eine einheitliche Verbindung darstellen oder aus einem Gemenge von Isomeren bestehen kann. Nehmen wir an, daß die erhaltenen isomeren Formen aus Derivaten des Cyclohexans, Cyclopentans und Cyclobutans bestehen. Die neu gebildete Methylgruppe muß in dem entstandenen Kohlenwasserstoff entweder die Stelle eines Wasserstoffatoms im Kern oder in der Seitenkette einnehmen. Der erhaltene Kohlenwasserstoff oder das Gemisch von Isomeren wird zwecks Aufklärung des zugrunde liegenden Ring-systems nunmehr der Dehydrogenisations-Katalyse unterworfen, und zwar nach der von Zelinsky¹⁰⁾ vorgeschlagenen und erprobten Methode. Die hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe gehen hierbei in die aromatischen über, während die übrigen cyclischen Formen nicht der Dehydrogenisation unterliegen. Denn es werden, wie sich gezeigt hat, nicht nur die Kohlenwasserstoffe der Cyclopentan- und Cycloheptan-Reihe von Palladium-bzw. Platinmohr nicht verändert, sondern auch der Tetramethylen-Ring widersteht der Dehydrogenisations-Katalyse. Dieser Tatbestand wurde seinerzeit¹¹⁾ von mir zunächst für die Cyclobutan-carbonsäure und ihren Ester direkt festgestellt; es unterliegt jetzt aber keinem Zweifel mehr, daß von allen cyclischen Gebilden nur das Hexamethylen bzw. seine Derivate befähigt sind, katalytisch in Wasserstoff und den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoff zu zerfallen.

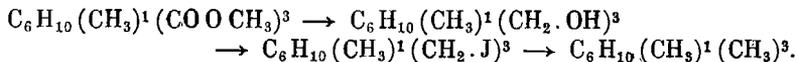
Nach der Entfernung der durch die Katalyse entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe bleiben nur Verbindungen zurück, welche den tetra-, penta- und heptacyclischen Systemen angehören können. Dadurch wird die Aufgabe wesentlich vereinfacht, und man erhält gleichzeitig ein Bild von dem Mengenverhältnis der verschiedenen Kohlenwasserstoffe im Ausgangsmaterial.

Mich interessierte jedoch die Überführung der Naphthensäuren in die entsprechenden individuellen Kohlenwasserstoffe — eine Aufgabe die experimentell kaum zu lösen ist, weil es außerordentlich schwer hält, aus dem komplizierten Säuregemenge ein bestimmtes Isomeres zu isolieren — weniger als die Frage nach dem allgemeinen Charakter des nach der Reduktion der Naphthensäuren entstehenden Kohlenwasserstoff-Gemenges. Selbstverständlich war ich bestrebt, solche Ausgangsprodukte in Arbeit zu nehmen, welche einer bestimmten Zusammensetzung entsprachen. Angenommen, wir gehen von Methylestern der isomeren Naphthensäuren aus, welche die Zusammensetzung eines Esters der Heptanaphthen-carbonsäure besitzen. Unter der Annahme, daß wir es hier in der Hauptsache mit dem Ester der *m*-Okta-

¹⁰⁾ B 44, 3121 [1911], 45, 3678 [1912].

¹¹⁾ noch nicht veröffentlichte Beobachtung.

naphthensäure, d. h. Hexahydro-*m*-toluylsäure nach Markownikoffs Bezeichnung, zu tun haben, so müssen wir nach der weiter oben bereits skizzierten Reihe von Umwandlungen schließlich zum Oktanaphthen, d. h. zum Hexahydro-*m*-xylol, kommen:



Die übrigen Isomeren des *m*-Oktanaphthensäure-esters geben dann die ihnen entsprechenden cyclischen Formen. Wir erhalten somit ein Gemisch cyclischer Kohlenwasserstoffe von derselben Zusammensetzung, das wir nunmehr dem näheren Studium und der Differenzierung unterwerfen müssen.

Beschreibung der Versuche¹²⁾.

(Gemeinschaftlich mit A. Tschuksanowa.)

Die Rohsäuren der Bakuer Naphtha wurden von mir bereits vor Jahren durch wiederholtes Lösen in verd. Ätzelauge und Extrahieren der neutralen Öle mit Äther einer gewissen Reinigung unterzogen. Die so vorgereinigten Säuren wurden dann getrocknet und mit überhitztem Dampf, dessen Temperatur schließlich auf 250° gesteigert wurde, übergetrieben. Dann wurde bei 20 mm Druck fraktioniert, wobei größere Menge erst oberhalb 145° übergingen:

Sdp.	145—155°	155—165°	165—175°	175—185°	185—195°	195—205°	205—215°
g	1119	1691	1625	1180	1026	517	286
<i>d</i> ¹⁵	0.9520	0.9615	0.9685	0.9725	0.9735	0.9735	—

Im ganzen standen mir von den auf diese Weise gereinigten Säuren 7444 g zur Verfügung. Die erhaltenen Destillate stellten farblose Öle dar, die frei von dem unangenehmen Geruch waren, der nur den niedrig (unter 145° bei 20 mm) siedenden Säureanteilen eigen ist. Die Muster dieser Säuren stehen bei mir in verschlossenen Gefäßen nun bereits über 15 Jahre; sie haben mit der Zeit, abgesehen von der höchstsiedenden (Sdp. 205—215°), etwas nachgedunkelten Fraktion, nur eine schwache, goldgelbe Färbung angenommen.

Von diesem Säurevorrat wurden die einzelnen Fraktionen verestert. Die erhaltenen Methylester wurden mit Soda gewaschen, getrocknet, dann mehrfach fraktioniert und die Fraktionen erst innerhalb 10°, dann 5° gesammelt. Von den niedrig siedenden Anteilen haben wir zunächst einen Teil der Fraktion 190—195° einer weiteren Fraktionierung unterworfen und sie in folgende Destillate zerlegt:

Sdp.	189—192°	192—195°	195—196°	196—198°	198—200°	200—203°	203—206°
g	20	26	35	37	61	55	33
<i>n</i> _D ²⁰	1.4361	1.4363	1.4366	1.4378	1.4379	1.4390	1.4403

Um zu sehen, ob die Brechungskurve mit steigender Temperatur eventuell Knickungen aufweist, haben wir die Brechungsexponenten festgestellt; die Erhöhung derselben erfolgt jedoch stetig.

Jede dieser Fraktionen wurde für sich reduziert. Die Methode von Bouveault ist auf die Naphthensäure-ester anwendbar und gibt gute Ausbeuten — bei den niedrigen Fraktionen 50—60%, bei den höheren 70—90% d. Th. — an primären Naphthen-alkoholen. So lieferten 61 g der Fraktion 198—200° mit 54 g Natrium und 244 g absol. Alkohol 32 g

¹²⁾ Die Arbeit wurde schon vor dem Ausbruch des Weltkrieges begonnen, konnte aber erst in der letzten Zeit zu Ende geführt werden.

Naphthen-alkohol. 33 g der Fraktion 203—206° gaben bei der entsprechenden Behandlung 25 g Alkohol.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zerlegt und der Äthylalkohol mit Hilfe eines Dephlegmators abdestilliert. Der restierende ölige Naphthen-alkohol wurde mit Wasserdampf abgetrieben und dann in Äther aufgenommen.

Auf diese Weise wurden sämtliche oben aufgeführte Fraktionen behandelt. Die nicht reduzierten Säureanteile wurden aus der alkalischen Lösung gefällt und isoliert. Diese Säuren haben wir bei 20 mm Druck fraktioniert.

Sdp.	144—144.5°	144.5—145°	145—146°	146—150°	150—152°
n_D^{14}	1.4586	1.4539	1.4540	1.4548	1.4557

Um uns über die Zusammensetzung der äußeren Fraktionen Gewißheit zu verschaffen, haben wir die Fraktionen 1 und 5 der Analyse unterworfen.

1. 0.1600 g Sbst.: 0.3949 g CO₂, 0.1483 g H₂O. — 5. 0.1600 g Sbst.: 0.4043 g CO₂, 0.1494 g H₂O.

C₈H₁₄O₂. Ber. C 67.53, H 9.93. C₉H₁₆O₂. Ber. C 69.17, H 10.33.

Gef. C (1.) 67.32, (5.) 68.92, H (1.) 10.37, (5.) 10.45.

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß die niedrigen Fraktionen Heptanaphthen-carbonsäure, die höheren dagegen Oktanaphthen-carbonsäure darstellen. Die Fraktionen 1, 2 und 3 wurden nunmehr von neuem esterifiziert und die erhaltenen Methylester bei 743 mm fraktioniert: Sdp. 186—189°; 189—192°; 192—195°.

Die Analyse der Fraktion 186—189° ergab: 0.2099 g Sbst.: 0.5319 g CO₂, 0.1992 g H₂O.

C₉H₁₆O₂. Ber. C 69.17, H 10.33. Gef. C 69.10, H 10.62.

Danach liegt auch in dieser Fraktion der Methylester einer Heptanaphthen-carbonsäure vor.

Somit siedet der Methylester der »Heptanaphthen-carbonsäure« in weiten Grenzen und stellt demgemäß ein Gemenge verschiedener Isomere dar. Aschan¹³⁾ glaubt dagegen, daß es ihm gelungen sei, aus dem Methylester vom Sdp. 190—192° eine Heptanaphthen-carbonsäure (Sdp. 237—239°) in reinem Zustande zu isolieren.

Um zu ermitteln, bei welcher Siedetemperatur dem Produkt das höhere Homologe beigemischt zu werden beginnt, haben wir auch die Methylester-Fraktion vom Sdp.₇₅₀ 202—204° analysiert, welche bei der erneuten Fraktionierung der Fraktionen 6 und 7 erhalten wurde.

C₉H₁₆O₂. Ber. C 69.17, H 10.33. C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.55, H 10.66.

Gef. C 69.87, H 10.59.

Die Analyse zeigt, daß diese Fraktion ca. 50% eines höheren Homologen enthalten muß. Man kann annehmen, daß die sorgfältig fraktionierten Methylester der niedrigen Naphthensäuren erst von 200° an gewisse Anteile Oktanaphthen-carbonsäure-methylester beigemischt enthalten. Dies ist um so wahrscheinlicher, als die freie Säure von der Zusammensetzung C₉H₁₆O₂ (Oktanaphthen-carbonsäure) von Aschan¹⁴⁾ aus dem bei 209—212° siedenden Methylester isoliert wurde.

Die Methylester der »Heptanaphthen-carbonsäure« sieden demnach in den weiten Grenzen von 186—200°; die den Estern zugrunde liegende natürliche Naphthensäure besteht somit aus einer Reihe von isomeren Säuren, unter welchen vermutlich die isomeren *o*-, *m*- und *p*-Hexahydro-toluylsäuren (die Methyl-naphthensäuren Markownikoffs¹⁵⁾) vorwalten, deren Methylester bei 188—190°, 196—197° und 190—192° sieden.

13) B. 23, 867 [1890].

14) loc. cit.

15) H. 25, 632 [1893].

Primäre Naphthen-alkohole.

Wie oben erwähnt, wurde jede der 7 Naphthensäure-ester-Fractionen für sich reduziert; die resultierenden Naphthen-alkohole wurden fraktioniert und dann analysiert. Für die Siedetemperaturen und die Brechungsexponenten der einzelnen Fractionen, wie wir sie im Laufe der Arbeit erhalten haben, ergaben sich die folgenden Zahlen:

Sdp.		n_D^{20}	Sdp.		n_D^{20}
1.	195 — 196.5° (746)	= 1.4530	6.	199 — 201° (760)	= 1.4541
2.	196.5 — 198.5° »	= 1.4522	7.	201 — 203° (753)	= 1.4548
3.	197 — 199° (760)	= 1.4539	8.	204 — 207° (762)	= 1.4551
4.	197 — 202° »	= 1.4540	9.	207 — 210° (754)	= 1.4565
5.	198.5 — 200.5° »	= 1.4552.			

Für die Fractionen 3 und 6 wurden auch das spez. Gew. ($d_4^{16} = 0.8992$ bzw. 0.8993) und das Molekular-Brechungsvermögen (38.65 bzw. 38.66) ermittelt; Mol.-Refr. für $C_8H_{16}O$ ber. 38.47.

0.1785 g Sbst. (1.): 0.4908 g CO_2 , 0.2055 g H_2O ; 0.1547 g Sbst. (2.): 0.4246 g CO_2 , 0.1763 g H_2O ; 0.1171 g Sbst. (3.): 0.3215 g CO_2 , 0.1329 g H_2O ; 0.1680 g Sbst. (3.): 0.4620 g CO_2 , 0.1944 g H_2O ; 0.1198 g Sbst. (4.): 0.3307 g CO_2 , 0.1380 g H_2O ; 0.1272 g Sbst. (5.): 0.3516 g CO_2 , 0.1458 g H_2O ; 0.1371 g Sbst. (6.): 0.3764 g CO_2 , 0.1560 g H_2O ; 0.1511 g Sbst. (7.): 0.4166 g CO_2 , 0.1725 g H_2O ; 0.1616 g Sbst. (8.): 0.4555 g CO_2 , 0.1859 g H_2O ; 0.1665 g Sbst. (8.): 0.4594 g CO_2 , 0.1884 g H_2O ; 0.1275 g Sbst. (9.): 0.3536 g CO_2 , 0.1464 g H_2O .

$C_8H_{16}O$. Ber. C 74.94, H 12.59.

Gef. 1. C 74.99, H 12.88; 2. C 74.85, H 12.75; 3. C 74.87, H 12.70; 3. C 74.99, H 12.95; 4. C 75.26, H 12.89; 5. C 75.34, H 12.82; 6. C 74.89, H 12.74; 7. C 75.18, H 12.77; 8. C 75.19, H 12.87; 8. C 75.25, H 12.66; 9. C 75.63, H 12.85.

Die Analysen-Ergebnisse zeigen, daß die erhaltene Reihe der Naphthen-alkohole, ausgenommen Fraction 9. vom Sdp. 207—210°, die durch Reduktion des bei 203—206° siedenden Methylesters erhalten wurde, der Formel $C_8H_{16}O$ entsprechen. Diese isomeren Verbindungen vom Sdp. 195—207° wollen wir vorläufig als Oktanaphthen-alkohole bezeichnen. Der Fraction 207—210° ist zur Hälfte das höhere Homologe, der Nonanaphthen-alkohol, beigemischt, welcher 76 % Kohlenstoff und 12.74 % Wasserstoff enthalten muß. Wir werden späterhin sehen, daß die primären Nonanaphthen-alkohole, die aus den entsprechenden Säure-estern durch Reduktion entstehen, von 211° an sieden. Somit wird unsere Annahme, daß die der Reduktion unterworfenen Methylester vom Sdp. 186—200° als Derivate der Heptanaphthen-carbonsäure (Oktanaphthensäure) anzusprechen sind, durch die Umwandlung dieser Ester in Oktanaphthen-alkohole bestätigt.

In der Literatur¹⁶⁾ findet sich die Angabe über einen Alkohol, welcher von Petroff durch Reduktion eines bei 177—178° siedenden Naphthensäure-methylesters erhalten wurde. Dieser Alkohol siedet sehr tief (183—184°) und ist nicht einheitlich, da aus ihm durch Wasserentziehung ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entstand, dem Toluol (?) beigemischt war.

Die aus den Naphthen-alkoholen gewonnenen Kohlenwasserstoffe.

Die den Naphthen-alkoholen entsprechenden Kohlenwasserstoffe wurden über die Jodide gewonnen; auf das Gemisch von 2 Mol. Alkohol und 1 At. rotem Phosphor kamen 3 At. Jod, die in kleinen Portionen eingetragen wurden, zur Einwirkung. Nach Beendigung der Reaktion erhitzte man das

¹⁶⁾ H. 43. 1200 [1911].

Ganze weitere 2—3 Stdn. im Wasserbade. Wir ziehen diese in Abwesenheit von Wasser verlaufende Jodid-Darstellungsmethode vor, da das Erhitzen der Alkohole mit rauchender Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren die Möglichkeit etwaiger Isomerisation nicht ausschließt.

Die Alkohol-Fractionen wurden einzeln in Jodide übergeführt, das Produkt mit schwachem Alkali und Wasser gewaschen, dann mit Zinkstaub in Gegenwart von 75—80-proz. Äthylalkohol behandelt. Als Beispiel führen wir die bei der Verarbeitung der Fraktion 198.5—200.5° erhaltenen Resultate an. 20 g dieses Naphthen-alkohols ergaben 40 g Jodid (95% d. Th.), woraus 18 g (86%) Kohlenwasserstoff erhalten wurden. Nach der Behandlung der oben bezeichneten Alkohol-Fractionen standen uns über 60 g der entsprechenden Kohlenwasserstoffe zur Verfügung. Die nahe siedenden Anteile wurden vereinigt und einer erneuten Fraktionierung unterworfen, wobei folgende Fraktionen gewonnen wurden:

Sdp.	124.5—126.5°	126.5—128.5°	128.5—130°	130—132°	132—136°	136—188°	138—142°
n_{20}^{20}	1.4218	1.4221	1.4230	1.4236	1.4239	1.4251	1.4265
d_4^{22}	0.7664	0.7691	—	—	—	—	—

Für die 1. Fraktion wurde $n_{22} = 1.4202$ ermittelt, entspr. Mol.-Refr. = 37.03; die Theorie verlangt für C_9H_{16} 36.82.

Die Hauptmenge der Kohlenwasserstoffe ging unter 132° über. Die höher siedenden Fraktionen entstanden nur aus den Alkoholen vom Sdp. 201—207°.

Die aus den Naphthen-alkoholen resultierenden Kohlenwasserstoffe stehen in ihren allgemeinen Eigenschaften den Hexamethylen- und Pentamethylen-Formen nahe. Sie tragen gesättigten Charakter, sind indifferent gegen Permanganat und konz. Schwefelsäure und haben den Geruch von reinem Benzin mit einer leichten aromatischen Nuance. Die Formel C_7H_{12} wurde durch die Analyse festgestellt.

0.1380 g Sbst. (124.5—126.5°): 0.4343 g CO_2 , 0.1795 g H_2O . — 0.1049 g Sbst. (128—130°): 0.3290 g CO_2 , 0.1357 g H_2O .

C_9H_{16} . Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 85.83, 85.55, H 14.57, 14.45.

Ein Teil der Fraktion 124.5—126.5° wurde mit Brom und Aluminiumbromid behandelt, wobei sehr geringe Mengen eines aromatischen Perbromids gebildet wurden, das ohne Zersetzung bei 245° schmolz. Damit ist erwiesen, daß in der genannten Fraktion eine geringe Beimischung von Hexahydro-xylol vorhanden war.

Dehydrogenisation der Kohlenwasserstoffe.

Als Katalysator wurde Platinschwarz verwandt, wovon 35 g, durch Reduktion von Ammoniumplatinchlorid mittels Ameisensäure und Alkali erhalten, in Arbeit genommen und zu einer gleichmäßig dicken Schicht in einem 90 cm langen Rohr aus Jena-Glas von 10 mm lichter Weite verteilt wurden. Das Rohr wurde im elektrisch geheizten Ofen unter Durchleiten von sorgfältig gereinigtem, trockenem Wasserstoff allmählich auf 300° gebracht. Dann unterbrach man den Wasserstoff-Strom und fing, mittels eines kleinen Scheidetrichters, mit der Zuführung des betreffenden Kohlenwasserstoffs an, welcher langsam, etwa 15—20 Tropfen in der Minute, zugeführt wurde. Die Vorlage war mit einer Waschflasche verbunden, so daß man die Intensität der bei der Katalyse stattfindenden Wasserstoff-Entbindung beurteilen konnte. Zur Katalyse wurden 16.7 g der aus den vereinigten ersten 3 Fraktionen erhaltenen Kohlenwasserstoffe verwandt, welche zwischen 124° und 130° siedeten.

Beim ersten Überleiten über den Katalysator wurde nur eine sehr geringe Wasserstoff-Entwicklung festgestellt. Das Kondensat ergab $n_{20} = 1.4252$. Es wurde nochmals unter den gleichen Bedingungen durch das Katalysator-Rohr geschickt und diese Operation im ganzen 3-mal wiederholt, wonach der Dehydrogenisations-Prozeß völlig zum Stillstand gekommen war. Das Katalysat zeigte nun $n_{20} = 1.4270$; das Produkt war daher nur sehr wenig verändert; es wog 15 g und stellte eine farblose Flüssigkeit dar, ohne irgend welche Merkmale einer tieferen Zersetzung zu zeigen.

Um die in ganz geringen Mengen entstandenen aromatischen Anteile zu entfernen, wurde das Katalysat mit rauchender Schwefelsäure (7%) sorgfältig geschüttelt, bei welcher Behandlung, wie ein Vorversuch lehrte, Xylol leicht und vollständig in die Schwefelsäure übergeht. Das gewaschene und getrocknete Kohlenwasserstoff-Gemenge ergab drei Fraktionen: 1. Sdp. 124—126°; 2. 126—130°; 3. 130—132° (760 mm), wobei die erste Fraktion über die Hälfte des Gesamtproduktes ausmacht.

1. 0.1325 g Sbst.: 0.4148 g CO₂, 0.1673 g H₂O. — 1. 0.1148 g Sbst.: 0.3605 g CO₂, 0.1462 g H₂O. — 3. 0.1629 g Sbst.: 0.5139 g CO₂, 0.2075 g H₂O.

C₁₁H₂₂. Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 85.37, 85.71, 86.02, H 14.13, 14.25, 14.26.

Fraktion 124—126° (korr.): $d_{20} = 0.7733$; $d_4^{20} = 0.7700$; $n_{20} = 1.4245$. — Fraktion 130—132° (korr.): $d_{20} = 0.7747$; $d_4^{20} = 0.7733$; $n_{20} = 1.4260$.

Molekulargewichts-Bestimmung in Diphenylamin-Dampf nach V. Meyer: 0.0738 g (1. Fraktion) verdrängten 16.4 ccm Stickstoff (18°, 734 mm). D = 3.93; die Theorie verlangt 3.88.

Die Berechnung des Mol.-Gew. erfolgte nach der Formel: $M = 61.900 \cdot \frac{s \cdot T}{v \cdot b}$.

M für C₉H₁₆ ber. 112.1; gef. 112.8. Mol.-Refr. gef. 37.18; die Theorie verlangt 36.82.

Alle diese Daten sprechen dafür, daß der Kohlenwasserstoff nach der Katalyse wenig verändert war und, nach der Befreiung von geringen Beimengungen an aromatischen Anteilen (Hexahydro-xylol), in der Hauptsache cyclische Formen, die nicht der Hexamethylen-Reihe angehören, darstellte.

Die höheren Fraktionen der aus den entsprechenden Naphthen-alkoholen erhaltenen Kohlenwasserstoffe, Sdp. 130—132° und 132—136° (750 mm), wurden zusammengetan und gleichfalls der Dehydrogenisations-Katalyse unterworfen. Wasserstoff wurde dabei kaum entwickelt, der Brechungsindex war nur wenig erhöht: $n_{20} = 1.4234 \rightarrow 1.4246 \rightarrow 1.4268$. Nach der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure siedete der Hauptteil bei 130—132° (760 mm).

Die Fraktionen 136—138° und 138—142° dieser aus den Naphthen-alkoholen entstandenen Kohlenwasserstoffe wurden frisch destilliert, miteinander vereint und dann in demselben Rohr gleichfalls der Katalyse unterworfen. Sie änderten kaum ihren Brechungsindex: $n_{20} = 1.4265 \rightarrow 1.4271$. Nichtsdestoweniger wurde das Produkt mit rauchender Schwefelsäure gewaschen, wobei die Säure eine schwach gelbe Färbung annahm. Nach dem Waschen mit Wasser und der Destillation über Natrium ging der Kohlenwasserstoff in der Hauptsache bei 136—138.5° (korr.) über und wies folgende Eigenschaften auf:

$d_{20} = 0.7757$, $d_4^{20} = 0.7744$; $n_{20} = 1.4259$. Daraus Mol.-Refr. = 41.73; ber. für C₉H₁₈ 41.43.

Dampfdichte nach V. Meyer: 0.0743 g Sbst. verdrängten 15.4 ccm Stickstoff (17°, 736 mm). Dampfdichte demnach 4.19; Mol.-Gew. 120; für C₉H₁₈ ber. 4.31 und 126.14.

Die beträchtlichen Abweichungen von den theoretischen Zahlen erklären sich durch Beimischung der niedriger siedenden Verbindungen, der Oktanaphthene. Das

gleiche Mol.-Gew. (119.8) wurde für die niedriger siedende Fraktion 130—132° gefunden. Diese beiden Fraktionen stellen demnach Mischungen von Okta- und Nonanaphthen dar.

Derselbe Katalysator, welcher sich bei den soeben beschriebenen Versuchen gegen diese Naphthene passiv verhielt, behielt seine Aktivität gegenüber Hexamethylen, Hexahydro-xylol oder Menthan.

Es ist demnach zweifellos, daß die aus den Naphthensäuren erhältlichen Naphthene in der Hauptmasse dem katalytischen Dehydrogenisations-Prozeß nicht unterliegen, daher nur geringe Mengen hexahydro-aromatischer Kohlenwasserstoffe enthalten können.

Die oben angeführten experimentellen Daten zeigen, daß alle 8 Fraktionen der Naphthen-alkohole mit den Sdpp. 195—207°, die aus den Methyl-estern der Heptanaphthen-carbonsäure erhalten wurden, eine und dieselbe Zusammensetzung besitzen. Die daraus abgeleiteten Kohlenwasserstoffe können nur der Formel C_8H_{16} entsprechen; sie bestehen, wie es ihr Verhalten bei der Dehydrogenisations-Katalyse zeigt, aus cyclischen Gebilden, welche keine substituierten Cyclohexane sein können.

Um dessen ganz sicher zu sein, wurde ein Parallelversuch mit der Darstellung von Hexahydro-*o*-xylol, dessen Sdp. demjenigen unserer Hauptfraktion 124—126° nahe liegt, unternommen. Für das reine *o*-Xylol hat Moody¹⁷⁾ den Sdp. zu 144.5° (korr.) festgestellt. Das von Kahlbaum bezogene, frisch destillierte *o*-Xylol ging bei 143.2—143.6° über (745 mm), $n_{20} = 1.5048$.

Wir unterwarfen es nun der Hydrogenisation in Gegenwart von frisch bereitetem Platinmohr, da ein bereits öfters für die Dehydrogenisation verwandter Platinmohr hierfür zwar noch weiterhin brauchbar bleibt, für Zwecke der Hydrogenisation aber wenig geeignet ist.

Etwa 30 g Platinmohr wurden im Rohr im Wasserstoff-Strom auf 150—160° gebracht und dann mit dem Durchleiten von *o*-Xylol in ziemlich raschem Tempo (30 Tropfen in der Minute) begonnen. Die Anlagerung von Wasserstoff ging sehr energisch vor sich. Nach 3-maliger Wiederholung der Operation blieb der Brechungsexponent $n_{19} = 1.4329$ konstant. Die Behandlung mit rauchender Schwefelsäure (7%) hat gezeigt, daß in dem reduzierten Produkt kein Xylol mehr enthalten ist. Nach dem Waschen und Trocknen ging der Gesamt-Kohlenwasserstoff bei 126.8—127.3° (748 mm) über; korr. Sdp. 127.5—128°. Die anderen Konstanten waren: $d_{20} = 0.7903$; $d_4^{20} = 0.7886$; d_4^{20} , nach der Korrektur auf den luftleeren Raum, 0.7893. $n_{20} = 1.4321$; Mol.-Refr. = 36.82, ber. für C_8H_{16} 36.82.

Aus den angeführten Zahlen ersieht man, daß die physikalischen Konstanten von möglichst einheitlichem Hexahydro-*o*-xylol und diejenigen von unserem Oktanaphthen völlig verschieden sind. Berücksichtigt man ferner das passive Verhalten des aus der Heptanaphthen-carbonsäure erhältlichen Oktanaphthens bei der Katalyse, so ist es klar, daß hier nicht etwa eines der Hexahydro-xylole für sich oder in Mischung mit seinen Isomeren vorliegen kann.

Die natürliche Heptanaphthen-carbonsäure stellt also ein Gemenge verschiedener Isomere dar, in welchem die Hexahydro-toluylsäuren nur in ganz geringen Mengen vertreten sind; der Hauptanteil jedoch leitet

¹⁷⁾ Soc. 77, 277 [1900].

sich von anderen Ringsystemen, wahrscheinlich vom Pentamethylen und vielleicht auch vom Tetramethylen, ab. Die beiden, von Aschan und Markownikoff bereits verhältnismäßig gut untersuchten, niedrigeren Homologen sind, wie aus den mitgeteilten Beobachtungen ersichtlich, Abkömmlinge eines Ringgebildes, welches mit dem Cyclohexan nicht identisch sein kann.

Die früher von Aschan gezogene Schlußfolgerung, daß die Naphthensäuren $C_7H_{12}O_2$ und $C_8H_{14}O_2$ keine Homologen seien, sondern Glieder verschiedener Polymethylensysteme darstellen, kann nicht aufrecht erhalten werden. Diese beiden Säuren sind Derivate eines und desselben Polymethylenkernes, welcher in diesen Naturprodukten vorzuwalten scheint. Der Hexamethylenring spielt, wie wir nunmehr sicher zeigen konnten, bei der Bildung der Naphthensäuren keine wesentliche Rolle. Aber nicht nur die niedrigeren, sondern auch die höheren Naphthensäuren stellen, wie aus der nachstehenden Abhandlung ersichtlich, in der Hauptsache keine hexahydro-aromatischen Säuren dar.

8. N. Zelinsky und E. Pokrowskaja: Über die chemische Natur der Naphthensäuren (II).

[Aus d. Laborat. f. Organ. Chemie d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 11. April 1923.)

Beschreibung der Versuche.

Die in der voranstehenden Abhandlung erwähnten über 200° siedenden Methylester der sorgfältig gereinigten Naphthensäuren wurden der wiederholten Fraktionierung unterworfen. Die einzelnen Fraktionen ergaben folgende Analysenzahlen:

Frakt. 1, $202-204^\circ$ (750): 0.1954 g Sbst.: 0.5006 g CO_2 , 0.1850 g H_2O . — Frakt. 2, $208.5-211^\circ$ (753): 0.1964 g Sbst.: 0.5066 g CO_2 , 0.1885 g H_2O . — Frakt. 3, $216-218.5^\circ$ (736): 0.1070 g Sbst.: 0.2812 g CO_2 , 0.1076 g H_2O . — Frakt. 4, $218.5-220.5^\circ$ (736): 0.1107 g Sbst.: 0.2910 g CO_2 , 0.1117 g H_2O . — Frakt. 5, $220.5-223^\circ$ (736): 0.1168 g Sbst.: 0.3075 g CO_2 , 0.1156 g H_2O . — Frakt. 6, $229-231^\circ$ (736): 0.1194 g Sbst.: 0.3181 g CO_2 , 0.1159 g H_2O . — Frakt. 7, $231-233^\circ$ (736): 0.2193 g Sbst.: 0.5824 g CO_2 , 0.2143 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.55, H 10.66.

$C_{11}H_{20}O_2$. » » 71.68, » 10.92.

$C_{12}H_{22}O_2$. » » 72.66, » 11.19.

Gef. C 69.87, 70.34, 71.66, 71.71, 71.78, 72.73, 72.43.

» H 10.59, 10.74, 11.28, 11.29, 11.06, 10.86, 10.93.

Diese Zahlen weisen darauf hin, daß wir es bei den Siede-Intervallen von $208-233^\circ$ nur mit den Methylestern der Okta-, Nona- und Dekanaphthen-carbonsäure¹⁾ zu tun haben, wenn auch der Kohlenstoff-Gehalt der ersten Fraktion nicht ganz dem für den Methylester der Nonanaphthensäure zu erwartenden Wert entspricht.

Die physikalischen Konstanten der Ester:

Sdp. $208.5-211^\circ$: $d_4^{17} = 0.9403$; $n_{17} = 1.4422$; Mol.-Refr. = 47.89. — Sdp. $216-218.5^\circ$: $d_4^{16} = 0.9399$; $n_{16} = 1.4447$; Mol.-Refr. = 52.11. — Sdp. $218.5-220.5^\circ$: $d_4^{16} = 0.9398$; $n_{16} = 1.4452$; Mol.-Refr. = 52.18. — Sdp. $220.5-223^\circ$: $d_4^{16} = 0.9400$; $n_{16} = 1.4458$; Mol.-Refr. = 52.22. — Sdp. $229-231^\circ$: $d_4^{12} = 0.9437$; $n_{12} = 1.4498$; Mol.-Refr. = 56.41. — Sdp. $231-233^\circ$: $d_4^{12} = 0.9445$; $n_{12} = 1.4500$; Mol.-Refr. 56.40.

Mol.-Refr. ber. für $C_{10}H_{18}O_2 = 47.83$, für $C_{11}H_{20}O_2 = 52.45$, für $C_{12}H_{22}O_2 = 57.07$.

¹⁾ vergl. Markownikoff und Ogloblin, *Ж.* 15, 346 [1883]; *B.* 16, 1873 [1883].