

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].

Die etwas größere Abweichung der gefundenen von den theoretischen Zahlen für die Mol.-Refr. der beiden höchstsiedenden Fraktionen erklärt sich durch eine geringe Beimischung eines niederen Homologen des Naphthensäure-methylesters.

Überführung der Ester in die entspr. Alkohole und Kohlenwasserstoffe.

Nonanaphthen.

60 g der Fraktion 208.5—211° wurden mit Natrium in absol. Alkohol reduziert. Nach der Zerlegung des Produktes mit Wasser destillierte man den Spirit unter Zuhilfenahme eines gut wirkenden Dephlegmators ab. Die ausgeschiedene ölige Schicht wurde mit Wasserdampf abgetrieben, der erhaltene Naphthen-alkohol in Äther aufgenommen, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und fraktioniert. Von 35 g ging der Hauptanteil (28 g, 1. Anal.) bei 211—213° (760) über, der Rest (2. Anal.) folgte bei 213—215°. Der Alkohol besitzt einen angenehmen Blumengeruch.

0.1444 g Sbst.: 0.4014 g CO₂, 0.1666 g H₂O. — 0.1599 g Sbst.: 0.4447 g CO₂, 0.1832 g H₂O.
C₉H₁₈O. Ber. C 76.00, H 12.74. Gef. C 75.78, 75.84, H 12.91, 12.82.

Das spez. Gew. der Fraktion 211—213° betrug $d_4^{20} = 0.8965$; $n_{20} = 1.4558$; daraus Mol.-Refr. = 43.03; Theorie für C₉H₁₈O 42.94.

Da die Zusammensetzung beider Alkohol-Fractionen die gleiche war, wurden sie mittels Jod und Phosphor in die Jodide übergeführt. 21 g der ersten Fraktion ergaben 33 g, 7 g der zweiten 11 g Jodid. Jedes dieser Jodide wurde für sich mittels Zinkstaub und verd. Alkohol bei schwachem Erwärmen in Reaktion gebracht. Die Reduktion geht rasch vor sich, die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen ist gut (13 g + 4 g); die Produkte wurden mit Wasserdampf abgetrieben, dann mit konz. Schwefelsäure behandelt, die jedoch ohne Einwirkung geblieben ist. Nach der Fraktionierung über Natrium resultierten zwei Hauptanteile: Sdp. 141.5—145° und 146—148° (757); $d_4^{20} = 0.7768$ und 0.7806.

Beide Fraktionen wurden der Dehydrogenisations-Katalyse mittels Palladiumschwarz bei 300—310° nach Zelinsky²⁾ unterworfen. Der Prozeß verlief ziemlich träge, die Wasserstoff-Entbindung war gering. Vor der Dehydrogenisation zeigte der erste Kohlenwasserstoff $n_{22} = 1.4260$; nach dem ersten Überleiten über den Katalysator war $n_{19} = 1.4321$, nach der zweiten 1.4376 und nach der dritten 1.4380. Der zweite Kohlenwasserstoff zeigte vor der Katalyse $n_{20} = 1.4283$, nach dem ersten Überleiten $n_{20} = 1.4315$; bei weiterem Überleiten über den Katalysator erhöhte sich der Brechungsindex dann nicht mehr.

Um die bei der Dehydrogenisation entstandenen geringen Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe zu entfernen, wurden die Katalysate mit rauchender Schwefelsäure (7%) behandelt. Die Säure färbte sich hierbei, ohne merklich einzuwirken, nur schwach grünlich-gelblich. Der von aromatischen Verbindungen befreite Kohlenwasserstoff wurde nach dem Waschen und Trocknen der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei der Hauptanteil (10 g) zwischen 142—144° übergang und ein geringerer Teil bei 144—148° folgte.

Die erste Hauptfraktion wurde analysiert: 0.1305 g Sbst.: 0.4110 g CO₂, 0.1663 g H₂O.
C₉H₁₈. Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 85.90, H 14.30.

Das spez. Gew. des Kohlenwasserstoffs betrug $d_4^{20} = 0.7809$; $n_{20} = 1.4306$; daraus Mol.-Refr. = 41.75; die Theorie verlangt 41.42.

²⁾ s. die voranstehende I. Mitteilung, sowie B. 44, 3121 [1911].

Den physikalischen Eigenschaften nach steht dieses Nonanaphthen dem synthetischen Trimethyl-cyclohexan³⁾ (Hexahydro-pseudocumol) von Zelinsky und Reformatsky sehr nahe, welches bei 143—144° siedet und dessen $d_4^{18} = 0.7807$ ist. Die Verbindung kann aber nicht der hexahydro-aromatischen Reihe angehören, da ihr das Dehydrogenisations-Vermögen abgeht. Um festzustellen, ob nicht doch etwa kleine Mengen hexahydro-aromatischer Anteile der Dehydrogenisation entgangen und dem Kohlenwasserstoff beigemischt waren, wurde die Fraktion 144—148° mit Brom und Aluminiumbromid behandelt. Es wurde ein öliges Bromierungsprodukt erhalten, das eine gewisse Menge Krystalle ausschied, welche, aus Toluol umkrystallisiert, bei 225—230° unter starker Zersetzung und Schwärzung schmolzen. Dieser Umstand zeigt deutlich, daß hier kein aromatisches Perbromid vorliegen konnte, da diese Körper nicht nur ohne Zersetzung schmelzen, sondern auch destilliert werden können.

Unser bei 142—144° siedender Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_9H_{18} enthält dieselbe Zahl von Kohlenstoffatomen wie die Naphthensäure, deren Methylester zum entsprechenden Alkohol reduziert worden war. Somit wurde die Oktanaphthen-carbonsäure (Nonanaphthensäure) in ein Nonanaphthen übergeführt, welches, durch Dehydrogenisierung von geringen Mengen Hexamethylen-Derivaten befreit, auf keinen Fall ein substituiertes Hexahydro-benzol sein kann. Die Verbindung ist ein Derivat eines anderen Ringsystems, wahrscheinlich des Cyclopentans. Den physikalischen Konstanten nach steht dieser Kohlenwasserstoff dem von dem einen von uns synthetisch erhaltenen 1-Methyl-2-propyl-cyclopentan⁴⁾, sowie dem synthetischen 1.3.5-Trimethyl-cyclohexan von Zelinsky und Namjetkin⁵⁾, sowie dem 1-Methyl-2-isopropyl-pentan⁶⁾ von Kischner nahe, weicht aber bedeutend von den methylierten Äthyl-cyclopentanen ab.

Wir führen die Versuchsdaten an:

Nonanaphthen aus der Oktanaphthen-

carbonsäure	Sdp. 142—144°;	$d_4^{20} = 0.7809$;	$n_{20} = 1.4306$.
1-Methyl-2-propyl-cyclopentan . . .	• 147.5—148°;	• $= 0.7806$;	$n_{19} = 1.4297$.
1-Methyl-2-isopropyl-cyclopentan . .	> 142°;	> $= 0.7792$;	$n_{20} = 1.4279$.
1.2.3-Trimethyl-cyclohexan	> 139°;	> $= 0.7746$;	$n_{14} = 1.4297$.
1.3-Dimethyl-5-äthyl-cyclopentan ⁷⁾ .	> 135.5—137°;	> $= 0.7700$;	$n_{20} = 1.4213$.
1.3-Dimethyl-2-äthyl-cyclopentan ⁸⁾ .	> 135—137°;	> $= 0.7703$;	—

Das von uns erhaltene Nonanaphthen unterscheidet sich aber scharf von dem Naphtha-Nonanaphthen von Markownikoff und Ogloblin⁹⁾, welches bei 135—136° siedet und dessen spez. Gew. $d_{20} = 0.7652$ beträgt.

Dekanaphthen.

Die oben erwähnten Fraktionen 3, 4 und 5 der Methylester unserer Naphthensäuren entsprachen ihrer Zusammensetzung nach, wie gezeigt wurde, den Methylestern der Nonanaphthen-carbonsäure (Dekanaphthensäure), besser gesagt: der isomeren Dekanaphthensäuren. Die Fraktion 3. 216—218.5° wurde in einer Menge von 90 g wie früher angegeben reduziert, wobei mit Wasserdampf 41 g Alkohol übergingen. Frak-

³⁾ B. 28, 2943 [1895], 29, 214 [1896].

⁴⁾ H. 38, 1288 [1906].

⁵⁾ H. 37, 630 [1905].

⁶⁾ H. 44, 860 [1912].

⁷⁾ H. 37, 627 [1905].

⁸⁾ H. 39, 1170 [1907].

⁹⁾ H. 15, 331 [1883].

tion 4. 218.5—220.5° (95 g) ergab nach der Reduktion 55 g Alkohol, und aus Fraktion 5. 220.5—223° (125 g) wurden 85 g Alkohol gewonnen.

Die erhaltenen Naphthen-alkohole wurden zuerst für sich fraktioniert, dann die passenden Teile vereint und die Mischungen einer erneuten Fraktionierung unterworfen. Es resultierten so zum Schluß 4 Hauptfraktionen: 1. 216—219° (26 g); 2. 219—221° (35 g); 3. 221—223° (33 g); 4. 223—225° (26 g). Die Anteile, welche unter 216° und über 225° siedeten, wurden nicht weiter berücksichtigt.

1. 0.1103 g Sbst.: 0.3123 g CO₂, 0.1273 g H₂O. — 2. 0.1122 g Sbst.: 0.3175 g CO₂, 0.1313 g H₂O. — 3. 0.1130 g Sbst.: 0.2906 g CO₂, 0.1196 g H₂O. — 4. 0.1120 g Sbst.: 0.3149 g CO₂, 0.1297 g H₂O.

C₁₀H₂₀O. Ber. C 76.83, H 12.90. Gef. C 77.21, 77.18, 76.95, 76.67, H 12.91, 13.09, 12.99, 12.96.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß wir eine Reihe isomerer Alkohole von gesättigtem cyclischem Charakter der angegebenen Zusammensetzung unter den Händen gehabt haben.

Ihre physikalischen Konstanten sind:

Sdp.	d_4^{20}	n_{20}	Mol.-Refr.	Mol.-Refr. ber. für C ₁₀ H ₂₀ O
216—219°	0.8964	1.4560	47.30	47.55
219—221°	0.8965	1.4578	47.46	
221—223°	0.8974	1.4580	47.43	
223—225°	0.8985	1.4595	47.50	

Die Alkohol-Fractionen wurden jede für sich mittels Jod und Phosphor in die Jodide übergeführt und die letzteren mit Zinkstaub in Gegenwart von wäßrigem Alkohol zu den Kohlenwasserstoffen reduziert. Die Überführung dieser Naphthen-alkohole in die entspr. Kohlenwasserstoffe verlief sehr glatt und gab gute Ausbeuten. Aus 31 g Alkohol (221—223°) wurden z. B. 52 g Jodid und 23 g Kohlenwasserstoff erzielt, d. h. 85 % der Theorie.

Die aus den erwähnten vier Alkohol-Fractionen erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden erst für sich fraktioniert, dann die passenden Anteile vereinigt und einer erneuten Fraktionierung unterworfen.

Hierbei wurden 3 Hauptfraktionen abgesondert, die einen gesättigten Charakter trugen und sich gegen Permanganat passiv verhielten: 1. 155—157° (10 g); 2. 157—159° (14 g); 3. 159—161° (13 g) bei 759 mm. Die tiefer bzw. höher siedenden Anteile blieben vorläufig unberücksichtigt.

1. 0.1133 g Sbst.: 0.3564 g CO₂, 0.1447 g H₂O. — 2. 0.1458 g Sbst.: 0.4573 g CO₂, 0.1863 g H₂O. — 3. 0.1297 g Sbst.: 0.4073 g CO₂, 0.1670 g H₂O.

C_nH_{2n}. Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 85.78, 85.53, 85.63, H 14.29, 14.30, 14.41.

Damit ist die cyclische Natur der erhaltenen Kohlenwasserstoffe und die Abwesenheit nachweisbarer Mengen von Kohlenwasserstoffen der Paraffin-Reihe erwiesen.

Die physikalischen Konstanten betragen:

$$1. d_4^{20} = 0.7849; n_{20} = 1.4305; \text{Mol.-Refr.} = 46.12.$$

$$2. \text{ » } = 0.7860; \text{ » } = 1.4314; \text{ » } = 46.14.$$

$$3. \text{ » } = 0.7866; \text{ — } \text{ — }$$

$$4. d_4^{13} = 0.7918; n_{13} = 1.4349; \text{ » } = 46.12.$$

Mol.-Refr. ber. für C₁₀H₂₀ 46.03.

Alle angeführten Daten sprechen dafür, daß wir es hier ausschließlich mit cyclischen Formen zu tun hatten.

Um die Kohlenwasserstoffe der Cyclohexan-Reihe von denen der anderen Ringsysteme zu trennen, wurden alle drei Fraktionen der Dehydrogenisations-Katalyse in Gegenwart von Palladiumschwarz unterworfen. Wasserstoff wurde hierbei jedoch fast gar nicht entwickelt, d. h. alle

Fraktionen konnten nur Spuren hydro-aromatischer Kohlenwasserstoffe enthalten. Die rauchende Schwefelsäure (7%) färbte sich kaum. Die gewaschenen und getrockneten Kohlenwasserstoffe wurden sorgfältig fraktioniert, wobei folgende Anteile gesammelt wurden:

1. Sdp. 151—154°; 2. Sdp. 154—157°; 3. Sdp. 157—160° bei 750 mm. Die erste Fraktion hat etwa 2 g ergeben, die zweite und dritte lieferten ca. 25 g.

2. 0.1252 g Sbst.: 0.3941 g CO₂, 0.1585 g H₂O. — 3. 0.1478 g Sbst.: 0.4646 g CO₂, 0.1847 g H₂O.

C₁₀H₂₂. Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 85.84, 85.72, H 14.07, 13.97.

Sdp. 154—157°: $d_4^{20} = 0.7869$; $d_4^{12} = 0.7942$; $n_{16} = 1.4350$.

» 157—160°: » = 0.7906; $d_4^{10.5} = 0.7995$; » = 1.4367.

Mol.-Refr. = 46.15 bzw. 46.19; für C₁₀H₂₀ ber. 46.03.

Das etwas erhöhte spez. Gew. nach der Katalyse erklärt sich damit, daß die Kohlenwasserstoffe erneut fraktioniert wurden und so die leichter siedenden Anteile, bis 154°, entfernt waren.

Die Dampfdichte in einer Stickstoff-Atmosphäre nach V. Meyer ergab: 0.0845 g (2. Fraktion) verdrängten 15.4 ccm N (21°, 754 mm), daraus D = 4.74 und Mol.-Gew. = 135.8. — 0.1309 g (3. Fraktion) verdrängten 23.0 ccm N (22°, 750 mm), daraus D = 4.97 und Mol.-Gew. = 142.2. Mol.-Gew. für C₁₀H₂₀ = 140.16.

Die erhaltenen Dekanaphthen'e können, wie oben gezeigt, keine Derivate des Hexamethylens sein; denn die letzteren weisen, mit Ausnahme des 1.1.3.5-Tetramethyl-cyclohexans, Sdp. 146—148°, von Zelinsky und Przewalsky¹⁰), einen höheren Siedepunkt auf. Markownikoff und Ogloblin¹¹) geben für ihr Naphtha-Dekanaphthen den Sdp. 160—162° an. Von den Dekanaphthenen sind außerdem bekannt ein Isodekanaphthen¹²) (150—152°) aus der Bibi-Eibat- und Balachany-Naphtha, sowie die etwas höher (162—164°) siedende Verbindung, das α-Dekanaphthen¹³), endlich das β-Dekanaphthen von Rudewitsch¹⁴), Sdp. 168.5—170°. Inwieweit unsere aus den Naphthensäuren erhaltenen Dekanaphthene genetisch mit den im fertigen Zustande in der Naphtha vorkommenden Dekanaphthenen verknüpft sind, werden spätere Untersuchungen zeigen.

Undekanaphthen.

Zur Untersuchung der aus der Dekanaphthen-carbonsäure (Undekanaphthensäure) stammenden Kohlenwasserstoffe wurden die Fraktionen 6 und 7 der Methylester, deren Analyse oben angeführt ist, verwendet. 88 g der Fraktion 229—231° und 55 g der Fraktion 231—233° wurden wie früher reduziert und die erhaltenen Alkohole wie in den vorhergehenden Fällen nach der Entfernung des Äthylalkohols in Äther aufgenommen. Die erste Fraktion lieferte 56 g, die zweite 40 g Naphthen-alkohol. Die Fraktionierung ergab 3 Hauptanteile: 1. Sdp. 228—230° (23 g); 2. Sdp. 230—232° (22 g); 3. Sdp. 232—234° (23 g), von denen die zweite und dritte Fraktion analysiert wurden:

2. 0.2021 g Sbst.: 0.5755 g CO₂, 0.2340 g H₂O. — 3. 0.1319 g Sbst.: 0.3761 g CO₂, 0.1536 g H₂O.

C₁₁H₂₂O. Ber. C 77.59, H 13.03. Gef. C 77.66, 77.76, H 12.95, 13.03.

Die physikalischen Konstanten betragen: 1. Fraktion: $d_4^{20} = 0.8970$; $d_4^{12} = 0.9019$; $n_{15.5} = 1.4612$; Mol.-Refr. = 51.86. — 2. Fraktion: $d_4^{20} = 0.8985$; $d_4^9 = 0.9037$; $n_{15.5} =$

¹⁰) H. 37, 961 [1905].

¹¹) H. 15, 332 [1883]; B. 16, 1873 [1883].

¹²) H. 22, 64 [1890].

¹³) H. 25, 382 [1893].

¹⁴) H. 30, 586 [1898].

1.4621; Mol.-Refr. = 51.90. — 3. Fraktion: $d_4^{20} = 0.9000$; $d_4^{10} = 0.9057$; $n_{16} = 1.4630$; Mol.-Refr. = 51.90. Für $C_{11}H_{22}O$ berechnet sich Mol.-Refr. = 52.15.

Da alle Fraktionen eine und dieselbe Zusammensetzung besaßen und offenbar ein Gemisch von Isomeren darstellten, wurden sie vereint und in Jodide übergeführt, wobei aus 66 g Alkohol 92 g Jodid erhalten wurden, welche, unmittelbar in wäßrigem Äthylalkohol mit Zinkstaub behandelt, 30 g Kohlenwasserstoff von gesättigtem Charakter ergaben. Durch Destillieren wurde das Produkt in mehrere Fraktionen zerlegt, von denen über 10 g bei 170—172° übergingen und folgende Eigenschaften aufwiesen:

$d_4^{20} = 0.7935$; $d_4^{15} = 0.7985$; $n_{14} = 1.4378$; Mol.-Refr. 50.65; Theorie für $C_{11}H_{22}$ 50.63.

Diese Hauptfraktion wurde zusammen mit dem zwischen 168—170° siedenden Anteil über ein sehr aktives Platinschwarz, mit der Geschwindigkeit von 20 Tropfen in der Minute, geleitet und so der Dehydrogenisations-Katalyse unterworfen. Der Brechungsexponent betrug vor der Katalyse $n_{15} = 1.4361$, nach einmaligem Überleiten über den Katalysator $n_{15} = 1.4372$. Praktisch blieb die Wasserstoff-Entbindung gänzlich aus. Nach der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure (7%) wurde der Kohlenwasserstoff gewaschen, getrocknet und über Natrium destilliert. 9 g lieferten hierbei zwei Fraktionen: 1. 165—168° und 2. 168—171°, deren Analyse ergab:

1. 0.1901 g Sbst.: 0.5963 g CO_2 , 0.2441 g H_2O . — 2. 0.1498 g Sbst.: 0.4713 g CO_2 , 0.1920 g H_2O .

C_nH_{2n} . Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 85.53, 85.78, H 14.36, 14.34.

1. $d_4^{20} = 0.7913$; $d_4^{10} = 0.7988$; $n_{22} = 1.4326$. — 2. $d_4^{20} = 0.7929$; $d_4^{11} = 0.7990$; $n_{22} = 1.4331$. Mol.-Refr. = 50.63 bzw. 50.59, ber. 50.63.

Die Dampfdichte wurde für beide Fraktionen nach V. Meyer in einer Stickstoff-Atmosphäre ermittelt: 0.0762 g Sbst. (1.) verdrängten 12.2 ccm Stickstoff (21°, 754 mm): $D = 5.39$; $M = 154.5$. — 0.1464 g Sbst. (2.) verdrängten 23.7 ccm Stickstoff (21°, 751 mm): $D = 5.33$, $M = 153.5$. Theorie für $C_{11}H_{22}$: $D = 5.32$ und $M = 154.2$.

Schließlich gingen wir noch von den Methylestern aus, deren Siedetemperatur in weiten Grenzen (zwischen 239 und 255°) lag. Diese Ester wurden wie gewöhnlich reduziert. Unsere Absicht war, die erhaltenen Endkohlenwasserstoffe aufs sorgfältigste zu fraktionieren. Im ganzen sind 260 g dieser Methylester in Arbeit genommen worden, aus denen nach dem Entfernen des Äthylalkohols und der Aufnahme in Äther 175 g Naphthenalkohol gewonnen wurden. Das gesamte Produkt ging bei 20 mm zwischen 130 und 145° über. 163 g dieses Alkohols gaben 240 g Jodid, welche uns nach der Reduktion mit Zinkstaub in wäßrigem Äthylalkohol 120 g rohen Kohlenwasserstoff lieferten. Nach dem Digerieren über Natrium wurde das Produkt einer mehrfachen Fraktionierung unterworfen. Von den erhaltenen Fraktionen wurden zwei näher untersucht: 1. 178—181° und 2. 181—184°. Die niedriger bzw. höher siedenden Anteile wurden beiseite gestellt.

1. 0.1145 g Sbst.: 0.3601 g CO_2 , 0.1437 g H_2O . — 2. 0.1321 g Sbst.: 0.4148 g CO_2 , 0.1730 g H_2O .

Gef. C 85.74, 85.69, H 14.04, 14.66.

Zur Katalyse über Platinschwarz wurden beide Fraktionen zusammen verwendet. Das Gemisch zeigte $n_{24} = 1.4361$. Der Brechungsindex wurde ermittelt nach dem ersten Überleiten zu $n_{24} = 1.4380$, nach dem zweiten Überleiten zu $n_{24} = 1.4400$, nach dem dritten Überleiten zu $n_{22} = 1.4412$.

Beim ersten und zweiten Überleiten über den Katalysator konnte man eine schwache Wasserstoff-Entbindung feststellen. Zur Entfernung der in kleinen Mengen gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde das Ka-

talysat zweimal mit rauchender Schwefelsäure (10%) behandelt, dann gewaschen und nach dem Trocknen über Natrium fraktioniert. In der Hauptmasse ging der Naphthen-Kohlenwasserstoff von 178—181° (740 mm) über.

0.1511 g Sbst.: 0.4728 g CO₂, 0.1974 g H₂O.

C₁₁H₂₀. Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 85.31, H 14.62.

$d_4^{20} = 0.7955$; $d_4^{23} = 0.7934$; $n_{20} = 1.4338$. Mol.-Refr. = 50.58; die Theorie verlangt für C₁₁H₂₀ 50.63.

Die Dampfdichte-Bestimmung, wie oben ausgeführt, ergab: 0.1143 g verdrängten 18.4 ccm Stickstoff (21°, 749 mm), woraus D = 5.40 und M = 153.5; theoretisches Mol.-Gew. = 154.2.

Hieraus ist ersichtlich, daß auch die höher als 239° siedende Methyl-ester-Fraktion, über die Alkohole in Kohlenwasserstoffe verwandelt, zum Undekannaphthen führt. Dieser Befund spricht für die Existenz einer ganzen Reihe von Dekannaphthen-carbonsäuren, welche im Endresultat zu den zwischen 165 und 181° siedenden isomeren Undekannaphthenen führen. Markownikoff und Ogloblin¹⁵⁾ geben für das aus der Naphtha isolierte Undekannaphthen den Sdp. 179—181° an.

Zusammenfassung.

Hinsichtlich der Natur der Naphthensäuren galt in der Literatur als feststehend, daß diese Säuren in der Hauptsache, besonders was die höheren Glieder betrifft, als Hexamethylen-Derivate, d. h. als hexahydro-aromatische Säuren, anzusehen sind. Diese Vorstellung hatte um so mehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen, als die Naphthene selber vorzugsweise als hydro-aromatische Kohlenwasserstoffe betrachtet wurden, obwohl einige Daten bereits darauf hinwiesen, daß in den Naphtha-Benzinen auch pentacyclische Gebilde enthalten sein können. Bisher wurde das Hexannaphthen mit Hexahydro-benzol, das Heptannaphthen mit Hexahydro-toluol, das Oktannaphthen mit Hexahydro-*m*-xylol, das Isooktannaphthen mit Hexahydro-*o*-xylol und das Nonannaphthen mit Hexahydro-pseudocumol als identisch aufgefaßt.

Wir aber kommen zu dem Schluß, daß die Naphthensäuren in der Hauptmasse keine Derivate der hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe sein können. Der Kern der Naphthensäuren ist allerdings ohne Zweifel cyclischer Natur, gehört jedoch nicht der Cyclohexan-Reihe an. In ihm können mannigfaltige Ringsysteme vorliegen, mit der Prävalenz irgend einer, vielleicht der Pentamethylen-Form. Die Frage nach der wahren Konstitution der in den Naphthensäuren anzunehmenden Ringsysteme unterliegt noch der weiteren Forschung.

Es erscheint uns nicht ohne Interesse, die physikalischen Konstanten der bei der Reduktion der Naphthensäuren erhaltenen Naphthene mit denen der aus Naphtha gewonnenen zu vergleichen. Hierzu mag die folgende Tabelle dienen:

Die Naphthene aus Naphthensäuren:		
C ₈ H ₁₆		C ₉ H ₁₈
Sdp. 124—126°	136—137.5°	142—144°
$d_4^{20} = 0.7700$	0.7744	0.7809
$d_{20} = 0.7713$	0.7757	—
$n_{20} = 1.4245$	1.4259	1.4306

¹⁵⁾ Ж. 15, 237 [1883].

$C_{10}H_{20}$		$C_{11}H_{22}$		
Sdp. 154—157°	157—160°	165—168°	168—171°	178—181°
$d_4^{20} = 0.7863$	0.7906	0.7913	0.7929	0.7955
$n_{16} = 1.4350$	1.4367	$n_{22} = 1.4326$	1.4331	$n_{28} = 1.4338$

Natürliche Naphthene¹⁶⁾:

C_8H_{16}				
Sdp. 119°	119°	122.3°	122—124°	
$d_0 = 0.7714$	0.7649	0.7768	0.7823	
$d_{17} = 0.7582$;	$d_0^{18} = 0.7503$;	$d_0^{17} = 0.7637$;	$d_0^{20} = 0.7670$	

C_9H_{18}		$C_{10}H_{20}$		
Sdp. 135—136°	150—152°	150—152°	160—162°	162—164°
$d_0 = 0.7808$	0.8043	0.8072	0.7950	0.7936
$d_{20} = 0.7652$	$d_0^{20} = 0.7896$	$d_0^{20} = 0.7982$	$d_{15} = 0.7830$	
$\nu = 0.7664$				

$C_{11}H_{22}$	
Sdp. 168.5—170°	179—181°
$d_0 = 0.8076$	0.8119
$d_0^{20} = 0.7929$	$d_{14} = 0.8002$; $d_{17} = 0.7995$.

Dieser Vergleich zeigt, daß die künstlich aus den Naphthensäuren erhaltenen Naphthene, mit Ausnahme des Undekanaphthens, ein höheres spez. Gew. besitzen als die natürlichen Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe.

9. Richard Willstätter und Heinrich Kraut: Über wasserarme Tonerde-Hydrate (III. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1923.)

Gefälltes Aluminiumhydroxyd ist von der Darstellungsweise abhängig in seinem chemischen Verhalten, im Wassergehalt und im Adsorptionsvermögen und zeigt darin Verschiedenheiten, die nicht mit der Dispersität der Niederschläge in einfachem Zusammenhang stehen. Die Unterschiede müssen darauf zurückgeführt werden, daß in den Gelen eine Anzahl verschiedener chemischer Verbindungen des Aluminiumoxyds mit Wasser existiert. Das Präparat (C) mit den ausgeprägtesten basischen Eigenschaften wurde in unserer zweiten Arbeit¹⁾ als feindisperses Gel beim Fällen von Aluminiumsulfat mit dem Gemisch von Ammoniak und Ammoniumsulfat gewonnen. Wir fanden in ihm das wasserreichste von den Aluminiumhydroxyden; es besitzt nämlich, über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet, die Zusammensetzung $Al_2O_3 + 3H_2O$, und es behält diese im trocknen Luftstrom unverändert bis 75°, was für das Vorliegen einer bestimmten chemischen Verbindung $Al(OH)_3$ beweisend ist.

Mit abnehmender Löslichkeit in Salzsäure und Natronlauge leiten andere Darstellungsweisen des Aluminiumhydroxyds von der Tonerde C über zu der Sorte A²⁾ von entgegengesetzter Natur, nämlich von geringster Reak-

¹⁶⁾ *J* 15, 237 [1883], 16, 294 [1884], 18, 256 [1886], 25, 382 [1893], 30, 586 [1898]; *B.* 16, 1873 [1883], 18, 186 [1885], 30, 1213 [1897].

¹⁾ *B.* 56, 1117 [1923]. ²⁾ s. die I. Mitt.: *B.* 56, 149 [1923].