

fahrungen unserer Arbeit auf diese ältere Substanz, so muß man die Reaktion im gleichen Sinne deuten.

Man gewinnt dementsprechend einen Körper von der Bruttoformel  $C_{15}H_{13}ON_3Br_4$ , für welchen sich die folgenden Prozentzahlen errechnen: C 31.54, H 2.29, N 7.36, Br 56.00. Der Vergleich seiner Analysenzahlen, abgesehen von dem Stickstoff-Werte, mit den theoretischen Prozentzahlen zeigt vollste Übereinstimmung, so daß die von uns aufgestellte Konstitutionsformel die richtige sein muß.

Endlich konnten wir bei einer weiteren Untersuchung des  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-glyoxylsäure-esters<sup>10)</sup>,  $Cl \cdot C(COO C_2H_5) : N.NH \cdot C_6H_3Cl_2$ , feststellen, daß die Einwirkung von Pyridin auf ihn ganz analog verläuft.

Kocht man 1 g  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-glyoxylsäure-ester in einer Mischung von 3ccm Pyridin mit 5ccm Methylalkohol 1 Stde. am Rückflußkühler, so färbt sich die Lösung tiefrot. Es empfiehlt sich, sie bei 40—50° einzutrocknen, bis alles überschüssige Pyridin restlos entfernt ist. Der Trockenrückstand ist relativ spröde. Er wird wiederholt aus destilliertem Wasser umkrystallisiert und besitzt dann eine zarte, gelbe Farbe. Im Capillarrohr wird der Körper bei 130° langsam schwarz, um bei 142° scharf zu schmelzen. Es ist ein Salz entstanden; denn seine neutrale, gelbe, wäßrige Lösung schlägt bei Zusatz von Soda und Ammoniak nach Rot um, während sich zugleich die Base abscheidet, die durch Säuren wieder gelöst wird. Von Pyridin wird die Verbindung besonders leicht mit roter Farbe aufgenommen, gut von Methyl- und Äthylalkohol. Konz. Schwefelsäure löst sie gelb. Gegen Salpetersäure ist sie relativ beständig, während rauchende Salpetersäure das Molekül zerstört und schließlich zu Oxalsäure oxydiert.

0.1075, 0.1199 g Sbst.: 0.1778, 0.1975 g  $CO_2$ , 0.0354, 0.0393 g  $H_2O$ . — 0.1099 g Sbst.: 11.1 ccm N (20°, 726 mm). — 0.0874 g Sbst.: 0.0976 g AgCl.

$C_{15}H_{14}O_2N_3Cl_3 + H_2O$  (392.59). Ber. C 45.85, H 4.10, N 10.71, Cl 27.09.  
Gef. » 45.12, 44.94, » 3.68, 3.66, » 11.20, » 27.63.

#### 114. J. Marcusson und F. Böttger: Die Zusammensetzung des Melens.

[Aus d. Staatl. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 23. Februar 1924.)

Das von Pictet und Bouvier<sup>1)</sup> in der Steinkohle, im Vakuum-Teer, im galizischen Paraffin und im Destillat des Bienenwachses aufgefundenene Melen wird von den genannten Forschern als ein festes Naphthen  $C_{50}H_{80}$  angesprochen. Es hat bei 25° das spez. Gew. 0.9128, bei 65° 0.7931, und schmilzt bei 62—63°. Von Kaliumpermanganat wird es weder in saurer, noch in alkalischer Lösung bei Zimmerwärme angegriffen, ebensowenig beim Kochen mit konz. Schwefel- oder Salpetersäure. Das Molekulargewicht wurde in Benzol-Lösung zu 408 ermittelt.

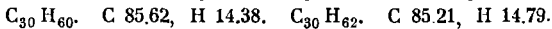
Gegen die angenommene Konstitution hat der eine von uns schon früher geltend gemacht<sup>2)</sup>, daß der cyclische Charakter des Melens nicht

<sup>10)</sup> B. 45, 3732 [1912].

<sup>1)</sup> B. 48, 930 [1915].

<sup>2)</sup> Ch. Z. 39, 616 [1915].

bewiesen sei; ebensowohl könne ein Grenzkohlenwasserstoff vorliegen, die Elementaranalyse lasse bei so hochmolekularen Körpern eine Entscheidung nicht zu. Das zeigt deutlich folgende Gegenüberstellung:



Von Pictet gefunden: C 85,21, 85,43, 85,38, 85,68, H 14,55 (aus Vakuum-Teer), 14,78 (aus Steinkohle), 14,69 (aus Paraffin), 14,12 (aus Bienenwachs).

Auf Grund des Einwandes haben Pictet und seine Mitarbeiter ihre Formel weiter zu stützen gesucht; sie haben das Melen mit 10% seines Gewichtes an wasserfreiem Aluminiumchlorid destilliert und dabei neben einem asphalt-artigen Rückstande ein Benzin-Destillat erhalten<sup>3)</sup>, in dem Hexan, Heptan und Octan nachgewiesen wurden. Sie erklären den Vorgang folgendermaßen: Das Aluminiumchlorid spaltet aus dem vorliegenden gesättigten Naphthen die Seitenketten ab; diese vereinigen sich miteinander oder mit einem gleichzeitig abgespaltenen H-Atom zu einem gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff. Das zweite Produkt der Zersetzung, ein Cyclen, polymerisiert oder kondensiert sich zu schwer flüchtigen, H-armen asphalt-ähnlichen Produkten, welche im Rückstande verbleiben.

Nach unseren Untersuchungen ist der Aluminiumchlorid-Versuch für die Naphthen-Struktur nicht beweisend. Wir haben gefunden, daß Braunkohlenteer-Paraffin, welches nach den grundlegenden Untersuchungen von Krafft aus Normalparaffinen besteht, bei der Destillation mit Aluminiumchlorid dieselben Produkte liefert wie Melen.

Für die weitere Klärung der Sachlage kam uns zustatten, daß es gelang, im indischen Paraffin eine neue reiche Fundgrube für Melen zu gewinnen. Das handelsübliche indische Paraffin schmilzt bei 59—60° und enthält nach unseren Feststellungen das Melen als Hauptbestandteil. Man erhält es durch mehrfaches Umkrystallisieren des Paraffins zunächst aus Benzol, dann aus Benzin leicht in größeren Mengen vom Schmp. 62—63°. Unser Präparat hatte bei 65° das spez. Gew. 0.7913, bei 25° 0.9037. Diese Werte kommen den Pictetschen nahe.

Behufs Entscheidung, ob ein Grenzkohlenwasserstoff oder ein Naphthen vorliege, wurde zunächst das Lichtbrechungsvermögen bestimmt. Naphthene sind bekanntlich viel stärker lichtbrechend als Paraffine. Unser Melen hatte bei 90° den Lichtbrechungsquotienten 1.4228 entsprechend 1.0 Skalenteilen des Butter-Refraktometers. Dieser Wert ist für Paraffin normal<sup>4)</sup>.

Charakteristisch ist auch für Melen das Verhalten gegen rauchende Salpetersäure (D. 1.5). Beim Erhitzen mit dieser Säure am Rückflußkühler geht das Melen allmählich in eine weiche, butterartige Masse, schließlich in ein gelbes, auf der Salpetersäure schwimmendes Öl über. Gießt man nach dem Erkalten die salpetersaure Schicht in Wasser, so scheiden sich keine Nitroverbindungen, sondern nur eine geringfügige Menge niedrig molekularer, stark riechender Fettsäuren (Buttersäure, Capronsäure und dergl.) ab. Auch die butterartige Masse enthält größtenteils flüssige Fettsäuren, außerdem etwas unzersetztes Ausgangsmaterial und N-haltige aliphatische Säuren. Das gleiche Verhalten zeigt bei Einwirkung von Salpetersäure Paraffin aus Braunkohlenteer. Ein ganz anderes Bild ergab sich dagegen, als Naphthene (aus russischem Erdöl) mit rauchender Salpetersäure behandelt wurden. Zunächst wurde beobachtet, daß die Reaktion energischer, unter Schäumen, verlief. Das auf der Säure schwimmende Öl wurde zähflüssiger, es bestand nach beendeter Umsetzung hauptsächlich aus Nitrokörpern, die sich mit Zinn und

<sup>3)</sup> C. 1916, II 1202.

<sup>4)</sup> vergl. Ulzer und Sommer, Ch. Z. 30, 142 [1906].

Salzsäure leicht reduzieren ließen. Die gebildeten Amine konnten diazotiert und mit Phenolen zu Azofarbstoffen gekuppelt werden.

Aus der nach Abtrennung des Öles verbleibenden salpetersauren Lösung fällte Wasser Nitrokörper aus, welche die gleichen Eigenschaften zeigten, wie die von der Säure nicht gelösten. Daß nicht nur monocyclische, sondern auch kondensierte Naphthene durch rauchende Salpetersäure nitriert werden, zeigten Versuche mit dem aus Polynaphthenen bestehenden Paraffinum liquidum. In diesem Falle schieden sich auf Zusatz von Wasser zur salpetersauren Schicht beträchtliche Mengen gelber, fester Nitrokörper ab. Beide Arten von Naphthenen verhalten sich also gänzlich anders als Melen.

Einen dritten Beweis für unsere Auffassung der Paraffin-Natur des Melens bot die katalytische Oxydation. In geschmolzenes Melen wurde in Gegenwart von Mangansuperoxyd, das auf Fullererde niedergeschlagen war, bei etwa 120° Sauerstoff eingeleitet. Schon bald trat der für Paraffin-Oxydation charakteristische Geruch nach Cocosfettsäuren auf, aus dem Reaktionsprodukt wurden nach dem Verfahren von Hönig und Spitz erhebliche Mengen fester Fettsäuren gewonnen.

Naphthene (aus russischem Erdöl) lieferten bei gleichartig geführter Oxydation dickölige, fadenziehende Polynaphthensäuren, die im Gegensatz zu den Fettsäuren in Benzin unlöslich waren und ein über 1 liegendes spez. Gew. aufwiesen.

Schließlich wurde noch eine biochemische Probe vorgenommen. Das Melen wurde, nach Tausz und Peter<sup>5)</sup>, der Einwirkung des *Bacterium aliphaticum* unterworfen, welches Paraffine assimiliert, Naphthenkerne dagegen nicht angreift. Die Bakterien wurden aus einem Leguminosen-Beet gewonnen, die Versuche wurden in sterilisierter, anorganischer Nährsalzlösung angesetzt, welcher als einzige Kohlenstoffquelle Melen in fein verteilter Form zugeführt wurde. Nach mehrtägigem Stehen bei 30° trat bei den mit Bakterien geimpften Proben Trübung, modriger Geruch und Bildung einer Bakterienhaut ein, die allmählich an Stärke zunahm. Die Menge des Melens wurde nach und nach geringer, indem es von den Bakterien aufgezehrt wurde. Mikroskopisch war massenhafte Neubildung von Bakterien in der charakteristischen Form des *Bacterium aliphaticum* feststellbar.

Nach dem beschriebenen chemischen und biochemischen Verhalten ist das Melen kein Naphthen, sondern ein Paraffin.

---

<sup>5)</sup> Zentralbl. f. Bakteriologie 49, 497 [1919].