

242. Gust. Komppa: Die Überführung der Naphthensäuren in Naphthene.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule in Helsinki, Finnland.]
(Eingegangen am 29. April 1929.)

Der Grundgedanke dieser Arbeit — den ich schon im Jahre 1913 meinem damaligen Mitarbeiter Dr. O. Routala mitteilte — war, daß man versuchen sollte, die Naphthensäuren mit Hilfe von modernen, gelinden Reduktionsmethoden in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe überzuführen, um zu prüfen, ob sie wirklich Carboxylderivate der in derselben Petroleumart vorkommenden Naphthene sind; denn die Methoden, die man früher zu diesem Zweck gebraucht hatte (Reduktion mit HJ-Säure und Phosphor bei höherer Temperatur) waren nicht mehr beweiskräftig. Wir wollten also die Ester der Baku-Naphthensäuren nach der Bouveault-Blancschen Methode zuerst in die entsprechenden Alkohole, diese dann vorsichtig in die zugehörigen Chloride und letztere endlich durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in die Stamm-Kohlenwasserstoffe überführen. Diese letztgenannten Substanzen sollten dann mit entsprechenden, aus Baku-Naphtha isolierten Naphthenen verglichen werden.

Dr. Routala hatte auch schon damals zu diesem Zweck ziemlich große Quantitäten roher Bakusäuren¹⁾ von den neutralen Verunreinigungen befreit, in die Methylester übergeführt und diese weitgehend fraktioniert, als er leider durch anderweitige Beschäftigung verhindert wurde, das begonnene Arbeitsprogramm weiter zu führen. Es dauerte dann lange Jahre, bevor ich in cand. chem. J. M. Kanerva einen passenden Mitarbeiter zur Realisierung des oben genannten Gedankens gewann. Wir hatten die mühevollen Fraktionierung der Methylester (siehe den experimentellen Teil) gerade beendet, als die interessanten und inhaltsreichen Abhandlungen von Zelinsky²⁾, in welchen dasselbe Problem verfolgt wird, in unsere Hände kamen. Da wir nach unseren so zeitraubenden Arbeiten bei der Bearbeitung des Ausgangsmaterials die Sache nicht ganz aufgeben wollten, haben wir wenigstens diejenigen unserer innerhalb 3⁰ siedenden Fraktionen, welche die Undecanaphthensäure enthalten sollten (d. i. die Fraktionen von 227—245⁰) in Untersuchung genommen (die Undecanaphthensäure hatte nämlich Zelinsky nicht in reinem Zustande erhalten), obgleich wir schon vermuten konnten, daß die Schwierigkeiten bei dieser höher molekularen Säure noch größer sein würden, als bei den niedriger siedenden, von kleinerer Molekülgröße.

Da nun die weitgehendste und sorgfältigste Fraktionierung der Ester zu keiner einheitlichen Verbindung, nicht einmal zu wirklichen Hauptfraktionen, führte³⁾, wurden die Ester verseift und die freien Säuren im Vakuum fraktioniert. Es zeigte sich dann bald, daß man jetzt sehr deutliche Hauptfraktionen bekam, wie aus der Siedekurve auf S. 1563 hervorgeht.

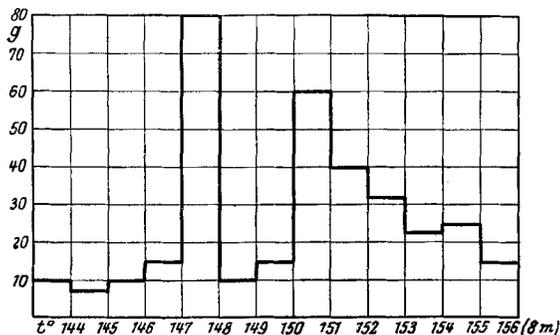
Leider mußten wir aber bald konstatieren, daß die in größter Menge vorkommende Hauptfraktion, Sdp. 147—148⁰, keinen einheitlichen Körper,

¹⁾ Die Beschaffung dieser Säuren verdanke ich meinem Freunde Ing. chem. E. Kahelin, der damals in Baku beschäftigt war. ²⁾ B. 57, 42 u. 51 [1924].

³⁾ Siehe den experimentellen Teil; vergl. auch Markownikow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 25, 647 [1893].

nicht einmal isomere Säuren enthielt, sondern daß sie eine konstant siedende Mischung von Deka- und Undecanaphthensäuren war, wie die Titration, sowie die Analysen des Silbersalzes und des Säurechlorides zeigten.

Wir versuchten dann, aus dieser Hauptfraktion krystallisierbare Derivate zu erhalten, um durch deren Umkrystallisation zum Ziel zu gelangen, wie man ja bei den niedrigeren Homologen dieser Gruppe durch Krystallisation der Säure-amide ebenfalls



dazu gekommen ist. Aber auch diese Methode führte uns in diesem Falle nicht zum Ziel, ebensowenig wie unsere Versuche, ein krystallinisches Säureanilid oder -toluid oder gar Alkaloidsalze zu erhalten.

Schließlich gelang es uns aber doch, nicht nur scharf und konstant siedende Hauptfraktionen, sondern, wie wir glauben, auch einheitliche Körper zu erhalten. Als wir das Säure-chlorid der Fraktion 147—148° (8 mm) im Vakuum fraktionierten, zeigte es sich nämlich, daß es schon relativ leicht eine ziemlich scharf siedende Hauptfraktion (ca. 75%) gab. Deshalb wurden alle Säure-Fractionen von 150—156° (8 mm), die auf Grund der Molekulargewichts-Bestimmungen hauptsächlich aus Undecanaphthensäure bestanden, zusammengewogen, in Chloride übergeführt und im Vakuum (8 mm) fraktioniert. Nach 5-maliger Fraktionierung war das Resultat folgendes:

103—106.5° ...	13 g
106.5—108° ...	105 g
108—110°	46 g
110—112°	16 g

Die Hauptfraktion gab jetzt bei der Analyse Werte, die mit den für Undecanaphthensäure-chlorid berechneten gut übereinstimmten.

Nunmehr wurde diese Hauptfraktion in den Äthylester verwandelt; auch dieser siedete jetzt bis zu ca. 80% konstant bei 247—248.5° (762 mm). Ebenso einheitlich erwiesen sich der aus demselben Säure-chlorid dargestellte Methylester, der zum größten Teil bei 236—237° (763 mm) siedete, und die aus diesem Ester durch Verseifung erhaltene Naphthensäure, die ebenfalls von Anfang bis zu Ende zwischen 271—272° (763.5 mm) übergang. Alle diese drei letztgenannten Körper gaben jetzt bei der Analyse Werte, die mit der Theorie für die Undecanaphthensäure bzw. deren Ester gut übereinstimmten.

Es war nun eine Leichtigkeit, aus dem reinen Äthylester der Undecanaphthensäure durch Reduktion nach Bouveault-Blanc den entsprechenden primären Alkohol, Undecanaphthenol, $C_{10}H_{19}.CH_2.OH$, darzustellen. Auch dieser siedete konstant zwischen zwei Graden. Sein Siedepunkt liegt bei 236.5—237.5°; er ist ein nicht erstarrendes, dickes Öl, dessen Geruch an die höheren aliphatischen Alkohole erinnert. Wir stellten aus diesem Alkohol ein Cinnamat und dessen Dibromid dar, um zu sehen, ob sie sich in krystallinischem Zustande erhalten ließen, was jedoch nicht

gelang. Besonders hoch war auch in diesem Falle die Exaltation der spezifischen Dispersion $E_{\Sigma\beta} - \Sigma\alpha$ für das Cinnamat.

Aus dem Undecanaphthenol wurde dann mittels Phosphor-pentachlorids, unter Beobachtung größter Vorsicht, das entsprechende primäre Chlorid, $C_{10}H_{19}.CH_2.Cl$, dargestellt. Dies ist eine leichtbewegliche, petroleum-ähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. $74-76^{\circ}$ (7 mm). Als dieses Chlorid mit Natrium und Alkohol reduziert wurde, erhielten wir den entsprechenden Kohlenwasserstoff, Undecanaphthen (= Hendekaphthen), $C_{10}H_{19}.CH_3$. Auch er ist eine leichtbewegliche, wasserklare Flüssigkeit von benzin-petroleum-ähnlichem Geruch und siedet bei 183.5 bis 184.5° (764.5 mm). Spezif. Gew. $d_4^{20} = 0.81284$.

Markownikow und Oglobin⁴⁾ haben aus Baku-Naphtha ein Undecanaphthen isoliert, dessen Sdp. sie mit $180-185^{\circ}$ und dessen spezif. Gew. mit (0°) 0.8119 angeben. Sicher sind unsere Kohlenwasserstoffe identisch, nur hatten Markownikow und Oglobin einen nicht ganz so reinen Körper in Händen wie wir; auch ihre physikalischen Konstanten sind nicht mit solcher Genauigkeit bestimmt wie die unsrigen.

Auf Grund dieser Untersuchung können wir also mit Sicherheit sagen, daß die in der Baku-Naphtha vorkommende Undecanaphthensäure ein carboxyliertes Derivat des in derselben Petroleumart vorkommenden Undecanaphthens ist. Ebenso wird dies wohl auch bei den übrigen Naphthensäuren der Fall sein.

Zu welcher cyclischen Kohlenwasserstoff-Gruppe das synthetische Naphthen gehört, haben wir nicht untersucht, um Hrn. Zelinsky auf seinem interessanten Arbeitsgebiet nicht zu stören.

Ich will hier noch bemerken, daß bei der Berechnung der spezifischen Gewichte die experimentell gefundenen Werte in dieser Abhandlung nicht nur auf Wasser von $+4^{\circ}$, sondern auch auf den luft-leeren Raum umgerechnet worden sind.

Beschreibung der Versuche.

Das Ausgangsmaterial bestand aus rohen Naphthensäuren von Baku, die zur Reinigung in Natronlauge gelöst wurden. Durch die alkalische Lösung wurde Wasserdampf geleitet, um die flüchtigen neutralen Bestandteile zu entfernen. Die darnach freigemachten Säuren wurden dann mit Methylalkohol und Schwefelsäure esterifiziert, und die Methylester (insgesamt 2 kg) mit Hilfe gut funktionierender Dephlegmatoren⁵⁾ 25-mal systematisch und ganz besonders sorgfältig fraktioniert⁶⁾; trotzdem wurde dabei keine richtige Ansammlung von Hauptfraktionen beobachtet. Zu demselben Ergebnis ist auch Markownikow⁷⁾, der wohl die größten Erfahrungen

4) B. 16, 1877 [1883]; nach Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 15, 335 [1883], wäre der Siedepunkt wieder $179-181^{\circ}$.

5) Als der für unsere Zwecke am besten geeignete Dephlegmator erwies sich ein 40 cm langes Hempelsches Rohr, gefüllt mit Raschig-Ringen und umgeben mit Asbestwolle, einem weiteren Rohr und darauf noch mit Asbestpapier.

6) Diese Fraktionierung allein dauerte ca. 4 Monate.

7) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 25, 647 [1893].

auf diesem Gebiete hatte, gekommen⁸⁾. Aus Gründen, die im allgemeinen Teil dieser Abhandlung schon angegeben sind, nahmen wir zur näheren Untersuchung nur die zwischen 227° und 245° innerhalb 3° übergehenden Methylester-Fractionen, welche die Undecanaphthensäure enthalten sollten.

Da nun die Fraktionierung der Ester zu keinem einheitlichen Körper führte, versuchten wir, ob man nicht durch Destillation der entsprechenden freien Säuren zu besseren Resultaten kommen könnte. Die Ester-Fractionen von 227—245° (zusammen 589 g) wurden also jede für sich mit Kalilauge verseift und die erhaltenen Säure-Fractionen (ohne sie mit CaCl₂, mit welchen sie reagieren, zu trocknen) im Vakuum unter Anwendung eines Dephlegmators (8 mm) fraktioniert.

Das Resultat war nach 10 Fraktionierungen das folgende:

140—144°	11 g	
144—145°	8 g	
145—146°	10 g	
146—147°	15 g	
147—148°	80 g 178.9 Mol.-Gew.
148—149°	9 g 181.0 „ „
149—150°	15 g 182.8 „ „
150—151°	60 g 184.1 „ „
151—152°	40 g 184.3 „ „
152—153°	30 g 184.4 „ „
153—154°	22 g 184.8 „ „
154—155°	23 g	
155—156°	15 g	
		<hr/>	
		338 g	

Die Molekulargewichte wurden durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, ohne Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel, bestimmt, da wir auf diese Weise gleichmäßigere Resultate erhielten. Das Resultat wurde noch durch die Analyse des Silbersalzes aus der Fraktion 147—148° kontrolliert:

0.1000 g Ag-Salz: 0.0378 g Ag; Mol.-Gew. gef. 178.5. 0.1000 g Ag-Salz: 0.0377 g Ag; Mol.-Gew. gef. 179.3. Also im Durchschnitt ebenfalls 178.9.

Eine kleine Menge derselben Säure-Fraktion wurde mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid-Lösung auf die gewöhnliche Weise in das Chlorid verwandelt. Im Vakuum (9 mm) destillierte der größte Teil bei 103—105°.

Zur Chlor-Bestimmung wurde es nur mit alkoholischem Kali verseift, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert, die frei gewordene Naphthensäure mit Äther extrahiert und aus der wäßrigen Lösung das Chlor mit AgNO₃ gefällt. 0.2450 g Sbst.: 0.1777 g AgCl.

Auf Grund dieses Chlor-Gehaltes berechnet sich das Mol.-Gew. wiederum zu 179.2.

Aus allen diesen Befunden geht also hervor, daß die konstant bei 147 bis 148° siedende Säure-Fraktion eine Mischung von ca. 37% Decanaphthensäure (Mol.-Gew. 170.14) und 63% Undecanaphthensäure (Mol.-Gew. 184.16) darstellt.

⁸⁾ vergl. auch entgegengesetzte Behauptungen, besonders diejenigen betreffs der niedrigeren Säure-ester von Heil und Meidinger, B. 7, 1218 [1874]; Aschan, Comment. variae in memoriam actorum CCL annorum edidit Univ. Helsingforsiensis. Studier inom Naphthengruppen I, S. 29 [1890].

Um nun zu reiner Undecanaphthensäure, oder zum mindesten zu einer Mischung von isomeren Undecanaphthensäuren, zu gelangen, versuchten wir, krystallisierbare Derivate von ihnen zu erhalten. Als solches kam in erster Linie das Amid in Frage.

20 g des oben erwähnten Säure-chlorids wurden in 100 ccm konz. Ammoniak-Lösung, die auf -10° abgekühlt war, eingetropfet. Jeder Tropfen reagierte zischend unter Bildung einer weißen, käsigen Fällung, die mit einem Glasstab zerkleinert werden mußte, da sie sonst große Mengen unveränderten Chlorids einschloß. Nach langem Stehen in der Kältemischung wurde das gebildete Amid mit Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb es als weißes Pulver zurück. Es ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Ligroin und sehr schwer in Wasser.

Entgegen der Behauptung in Engler-Hofer (I, 443), daß sich die meisten Naphthensäure-amide aus Wasser gut umkrystallisieren lassen, konnte unser Amid nicht gut aus Wasser umkrystallisiert werden. Wir haben es zuerst aus warmem Ligroin umkrystallisiert, worin es sich leicht löst und sich beim Erkalten als eine die ganze Lösung füllende, krystallinische Masse abscheidet. Da es aber auch nach mehreren solchen Umkrystallisationen keinen konstanten Schmelzpunkt zeigte, wurde es weiter aus einer Mischung von Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Auch hieraus scheidet es sich als die ganze Lösung füllende weiße Masse aus, welche sich unter dem Mikroskop als eine aus kleinen Krystallschuppen bestehende Substanz erwies. Aber auch nach 7 solchen Umkrystallisationen zeigte das Amid noch keinen konstanten Schmelzpunkt; der letzte war $120-122^{\circ}$.

Ebenso resultatlos blieben unsere Versuche, die Säure-Fractionen mittels der Chinin-Salze (eine gelatine-artige Masse) oder durch Überführung in die entsprechenden Säure-anilide oder -toluide (klebrige Massen) weiter zu reinigen. Und wenn wir die konstant siedende Säure-Fraktion $147-148^{\circ}$ (8 mm) mit Methylalkohol wieder esterifizierten, so siedete der erhaltene Methyl ester zwischen $223-240^{\circ}$, also mit einem Intervall von 17° .

Schließlich gelang es uns aber doch, sehr scharf siedende Hauptfraktionen und, wie es scheint, auch einheitliche Körper zu erhalten. Es zeigte sich nämlich, als wir das Säure-chlorid der Fraktion $147-148^{\circ}$ (8 mm) im Vakuum fraktionierten, daß es schon eine ziemlich scharf siedende Hauptfraktion ergab. Deshalb wurden alle Säure-Fractionen von 150° bis 156° (8 mm) — die ja doch, auf Grund der Mol.-Gew.-Bestimmungen hauptsächlich aus Undecanaphthensäure bestehen mußten — zusammengeworfen und auf folgende Weise in das Säure-chlorid verwandelt:

190 g Säure wurden mit 230 g Phosphor-pentachlorid zuerst in kleinen Portionen und mit solcher Schnelligkeit versetzt, daß die Temperatur nicht über 40° stieg. Der Flaschen-Inhalt färbte sich dabei zuerst rotviolett, wurde dann aber ganz dunkel und undurchsichtig. Später mußte auf 60° erwärmt werden, um die Reaktion zu Ende zu führen; dabei hellte sich die Farbe immer mehr auf und wurde schließlich schwach gelblich. Wir ließen über Nacht stehen, gossen dann von einer kleinen Menge überschüssigen PCl_5 ab und destillierten im Vakuum. Nach dem Absieden des $POCl_3$ bekamen wir nach 5-maliger Fraktionierung unter 8 mm folgende Resultate:

103—106.5 ^o	13 g	108—110 ^o	46 g
106.5—108 ^o	105 g	110—112 ^o	16 g

Die Hauptfraktion, 106.5—108^o, gab jetzt bei der Analyse (ausgeführt wie oben) Zahlen, die gut mit den für Undecanaphthensäure-chlorid berechneten Werten übereinstimmen.

0.2798 g Sbst.: 0.1995 g AgCl. — 0.2564 g Sbst.: 0.1814 g AgCl.
 $C_{10}H_{19}.CO.Cl$. Ber. Cl 17.50. Gef. Cl 17.63, 17.51.

Wir stellten aus diesem reinen Chlorid ebenfalls die Anilide und *p*-Toluide der Undecanaphthensäure dar, aber auch diese waren unkrystallisierbare, klebrige Massen.

Äthylester der Undecanaphthensäure, $C_{10}H_{19}.COOC_2H_5$.

Der Äthylester wurde aus dem reinen, bei $106.5-108^{\circ}$ (8 mm) siedenden Chlorid der Säure (60 g) mit absol. Äthylalkohol (100 ccm) auf die gewöhnliche Weise dargestellt. Die Komponenten reagierten schon in der Kälte unter Wärme-Entwicklung. Nach dem Waschen und Trocknen mit geglühter Pottasche wurde der Ester unter gewöhnl. Druck (762 mm) destilliert, wobei er wie folgt siedete:

244—247 ⁰	4 g
247—248.5 ⁰	45 g
248.5—250 ⁰	8 g

Der bei $247-248.5^{\circ}$ übergehende Äthylester ist eine vollständig farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von charakteristischem, anhaftendem Fruchtgeruch.

0.2532 g Sbst.: 0.6820 g CO_2 , 0.2586 g H_2O .

$C_{13}H_{24}O_2$. Ber. C 73.54, H 11.40. Gef. C 73.41, H 11.43.

$d_4^{20} = 0.92356$; $n_D^{20} = 1.44818$; $n_{\alpha}^{20} = 1.44579$; $n_{\beta}^{20} = 1.45369$; $n_{\gamma}^{20} = 1.45801$.

	M_D	M_{α}	M_{β}	M_{γ}	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Gef.	61.527	61.243	62.182	62.693	0.939	1.450
Ber.	61.686	61.415	62.920	62.920	0.940	1.525
EM	-0.159	-0.172	-0.169	-0.227	-0.001	-0.075
E Σ	-0.075	-0.081	-0.079	-0.107	-1.065 %	-4.920 %

Methylester der Undecanaphthensäure, $C_{10}H_{19}.COOCH_3$.

Der Methylester wurde ganz ähnlich wie der oben erwähnte Äthylester aus 10 g Säure-chlorid und 10 g absol. Methanol dargestellt. Abgesehen von ganz unbedeutenden Vor- und Nachläufen, siedete der erhaltene Methylester bei $236-237^{\circ}$ (763 mm). Geruch und äußere Eigenschaften ganz ähnlich wie beim Äthylester.

$d_4^{20} = 0.93528$; $n_D^{20} = 1.44984$; $n_{\alpha}^{20} = 1.44758$; $n_{\beta}^{20} = 1.45535$; $n_{\gamma}^{20} = 1.45983$.

	M_D	M_{α}	M_{β}	M_{γ}	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Gef.	56.906	56.658	57.510	57.998	0.852	1.340
Ber.	57.068	56.818	57.683	58.209	0.870	1.411
EM	-0.162	-0.160	-0.173	-0.211	-0.018	-0.071
E Σ	-0.081	-0.081	-0.087	-0.106	-2.075 %	-5.040 %

Undecanaphthensäure, $C_{10}H_{19}.COOH$.

Bei der Verseifung des reinen, oben erwähnten Methylesters mit Kalilauge erhielten wir eine Säure, welche von Anfang bis zu Ende zwischen $271-272^{\circ}$ (763.5 mm) siedete⁹⁾. Diese Undecanaphthensäure war eine klare, farblose Flüssigkeit, deren relativ schwacher Geruch nicht besonders unangenehm war und eher an höhere Fettsäuren erinnerte.

Die Säure wurde nur in Form ihres Silbersalzes analysiert:

0.3472 g Sbst.: 0.1280 g Ag. — $C_{11}H_{18}O_2Ag$. Ber. Ag 37.06. Gef. Ag 36.87.

⁹⁾ Die meisten früheren Autoren geben für diese Säure niedrigere Siedepunkte an; so z. B. Heil und Meidinger: $258-261^{\circ}$, Zaloziecki: $255-260^{\circ}$, Frangopol: $263-266^{\circ}$, doch Pyhälä schon: $267-269^{\circ}$.

Die physikalischen Eigenschaften der Säure waren:

$$n_D^{20} = 0.9707; n_D^{20} = 1.46237; n_\alpha^{20} = 1.46021; n_\beta^{20} = 1.46820; n_\gamma^{20} = 1.47292.$$

	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	52.204	51.994	52.769	53.226	0.775	1.232
Ber.	52.332	52.101	52.897	53.377	0.793	1.291
EM	-0.128	-0.107	-0.128	-0.151	-0.018	-0.059
EΣ	-0.069	-0.058	-0.069	-0.082	-2.27%	-4.57%

Undecanaphthenol, $C_{10}H_{19}.CH_2.OH.$

Der reine, bei 106.5—108° (8 mm) siedende Äthylester wurde in 2 Portionen zu je 15 g auf die gewöhnliche Weise mit Natrium (15 g) und absol. Alkohol (100 ccm) nach Bouveault-Blanc reduziert. Aus dem Reduktionsprodukt wurde nach dem Hinzufügen von etwas Wasser zuerst der Äthylalkohol zum größten Teil aus dem Wasserbade abdestilliert und dann erst der gebildete Naphthenalkohol mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem Wasserdampf-Destillat wurde er mit Äther extrahiert (er bildet dabei schwer abtrennbare Emulsionen), dann die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und daraus der Äther abdestilliert.

Der so erhaltene neue, primäre Naphthenalkohol siedete vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 236—238°; er bildet ein farbloses, dickes Öl, dessen Geruch an die höheren aliphatischen Alkohole erinnert. Der eigentliche Siedepunkt liegt bei 236.5—237.5°.

$$n_D^{20} = 0.90245; n_D^{20} = 1.46469; n_\alpha^{20} = 1.46245; n_\beta^{20} = 1.47063; n_\gamma^{20} = 1.47527.$$

	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	52.101	51.885	52.673	53.118	0.788	1.233
Ber.	52.321	52.098	52.881	53.355	0.782	1.271
EM	-0.220	-0.213	-0.208	-0.237	+0.006	-0.038
EΣ	-0.128	-0.124	-0.121	-0.138	+0.768%	-2.990%

0.2110 g Sbst.: 0.5990 g CO_2 , 0.2468 g H_2O . — 0.2032 g Sbst.: 0.5760 g CO_2 , 0.2380 g H_2O .

$C_{11}H_{22}O$. Ber. C 77.57, H 13.03. Gef. C 77.42, 77.31, H 13.09, 13.10.

Undecanaphthenol-cinnamat, $C_{10}H_{19}.CH_2.O.Oc.CH:CH.C_6H_5.$

Dieser Ester wurde dargestellt in der Hoffnung, daß er oder zum mindesten sein Dibromid krystallinisch zu erhalten wären; aber auch diese Erwartung ist nicht eingetroffen.

3 g Undecanaphthenol wurden mit 4 g Cinnamoylchlorid auf 50° erwärmt, bis die lebhaft Chlorwasserstoff-Entwicklung nachgelassen hatte; dann wurde das Erhitzen auf dem Wasserbade so lange fortgesetzt, als sich noch Chlorwasserstoff-Dämpfe entwickelten. Das ölige Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst, die Lösung mehrmals mit Natriumcarbonat-Lösung geschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Da der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers nicht erstarrte, wurde er in gutem Vakuum destilliert. Er siedete bei 219—220° (7 mm) und bildete eine farblose, dickflüssige, beinahe geruchlose Flüssigkeit, die nicht einmal, mit festem Kohlendioxyd und Äther abgekühlt, erstarrte.

0.2092 g Sbst.: 0.6125 g CO_2 , 0.1777 g H_2O . — 0.1945 g Sbst.: 0.5688 g CO_2 , 0.1646 g H_2O .

$C_{20}H_{26}O_2$. Ber. C 79.94, H 9.40. Gef. C 79.85, 79.75, H 9.50, 9.51.

$$d_4^{20} = 1.00222; n_D^{20} = 1.53728; n_a^{20} = 1.53248; n_\beta^{20} = 1.55329.$$

	M _D	M _α	M _β	M _β —M _α
Gef.	93.592	92.893	94.900	3.007
Ber.	89.943	89.417	91.168	1.756
EM	+ 3.649	+ 3.476	+ 4.732	+ 1.251
EΣ	+ 1.218	+ 1.160	+ 1.575	+ 71.24 %

Vom Cinnamat wurde trocknes Brom in Chloroform-Lösung addiert, doch blieb auch nach dem Verdampfen des Lösungsmittels das Additionsprodukt als ein sehr dickflüssiges, nicht erstarrendes Öl zurück, welches nicht mehr genauer untersucht wurde.

Undecanaphthenylchlorid, C₁₀H₁₉.CH₂.Cl.

5 g Undecanaphthenol wurden in 5 g Phosphoroxychlorid gelöst und zu dieser Lösung 6 g Phosphorpentachlorid allmählich zugefügt. Im Anfang fand die Reaktion schon in der Kälte statt; sie wurde jedoch bald so träge, daß die Mischung allmählich erwärmt werden mußte. Auch hier war dieselbe Farbenveränderung zu beobachten, wie bei der Darstellung des Säurechlorides, sogar noch stärker, und auch hier verschwand die Farbe am Ende der Reaktion beinahe vollständig. Dann wurde das abgekühlte Reaktionsprodukt auf Eis gegossen. Nach dem Stehen über Nacht hatte sich das entstandene Naphthenylchlorid als Ölschicht auf der Oberfläche gesammelt. Es wurde abgehoben und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat mit Äther extrahiert, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert, siedete es bei 74—78° (7 mm). Es ist eine wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an Petroleum erinnert. $d_4^{20} = 0.89318$.

0.2652 g Sbst. (nach Stepanow): 0.2017 g AgCl.

C₁₁H₂₁Cl. Ber. Cl 18.79. Gef. Cl 18.81.

Undecanaphthen, C₁₁H₂₂.

Undecanaphthenylchlorid wurde in zwei Portionen zu je 5 g in absolut-alkoholischer Lösung (400 ccm) unter Erwärmen mit Natrium (30 g) reduziert. Nach dem Lösen des Metalls wurde etwas Wasser hinzugefügt und der Alkohol, unter Anwendung eines gut funktionierenden Dephlegmators, zum größten Teil abdestilliert. Dabei stieg der gebildete Kohlenwasserstoff an die Oberfläche und wurde nach dem Hinzufügen von mehr Wasser mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde zuerst der Äther resp. Alkohol abdestilliert, und dann siedete der Kohlenwasserstoff von Anfang bis zu Ende zwischen 183—185°. Nach der Rektifikation über Natrium lag sein Siedepunkt bei 183.5—184.5° (764.5 mm).

Das synthetisch erhaltene Undecanaphthen ist eine leichtbewegliche, wasserklare Flüssigkeit, deren Geruch an Benzin und Petroleum erinnert.

0.2074 g Sbst.: 0.6522 g CO₂, 0.2692 g H₂O. — 0.2337 g Sbst.: 0.3039 g H₂O.

C₁₁H₂₂. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.76, H 14.55, 14.55.

$$d_4^{20} = 0.81284; n_D^{20} = 1.44834; n_a^{20} = 1.44597; n_\beta^{20} = 1.45431; n_\gamma^{20} = 1.45940.$$

	M _D	M _α	M _β	M _γ	M _β —M _α	M _γ —M _α
Gef.	50.811	50.579	51.396	51.893	0.817	1.314
Ber.	50.796	50.576	51.350	51.814	0.776	1.256
EM	+ 0.015	+ 0.003	+ 0.046	+ 0.079	+ 0.041	+ 0.058
EΣ	+ 0.009	+ 0.002	+ 0.029	+ 0.051	+ 5.29 %	+ 4.62 %

Das von Markownikow¹⁰⁾ aus der Baku-Naphtha isolierte Undecanaphthen (Hendekanaphthen) siedete bei 180—185° und hatte bei 0° ein spez. Gew. von 0.8119.

Für bei der Ausführung der Versuche geleistete geschickte Hilfe sage ich auch an dieser Stelle den HHrn. Dr. O. Routala und Dipl.-Ing. J. M. Kanerva meinen herzlichsten Dank.

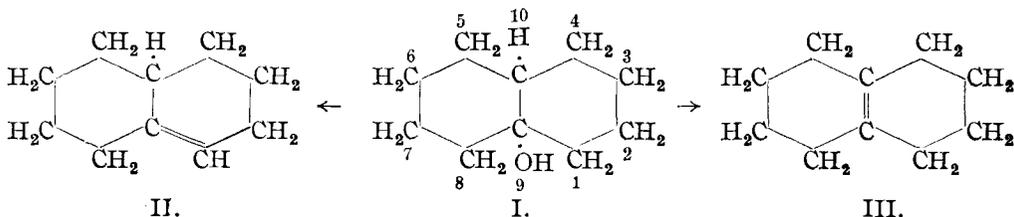
Ich werde prüfen, ob meine Säure-chlorid-Reinigungsmethode auch bei den übrigen Naphthensäuren zu einheitlichen Körpern führt.

243. S. Nametkin und E. Glagoleff: Über das Oktalin aus dem tertiären Dekalol.

[Aus d. Chem. Laborat. d. II. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 3. April 1929.)

S. Nametkin und Olga Madaeff-Ssitscheff¹⁾ haben gezeigt, daß bei andauerndem Kochen des Dekalins mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 zwei Nitro-dekalin, ein sekundäres und ein tertiäres, sich bilden. Das das Hauptreaktionsprodukt darstellende tertiäre Nitro-dekalin wurde dann weiter zu dem entsprechenden Amin reduziert und dieses mittels Salpetrigsäure in ein tertiäres Dekalol übergeführt; von letzterem aus konnten die Verfasser schließlich zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, einem Oktalin, gelangen. Schon damals wurde darauf hingewiesen, daß die Wasser-Abspaltung aus dem tertiären Dekalol (I) in zwei Richtungen verlaufen kann, die zu zwei isomeren Oktalinen (II oder III) führen:



Die Frage, welche der beiden Formeln (II oder III) das in der erwähnten Arbeit beschriebene Oktalin hat, ließen die Verfasser unbeantwortet. Ihrer Lösung ist die gegenwärtige Arbeit gewidmet. Das Problem der Konstitutions-Bestimmung des Oktalins besteht in der Aufklärung der Frage über die Stellung der Doppelbindung (1—9 oder 9—10). Dazu wählten wir folgende Methode: Durch Einwirkung von Benzopersäure erhielten wir aus unserem Oktalin ein Oxyd, verwandelten das letztere in das entsprechende Glykol und dehydratisierten dieses durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure. Die chemische Natur dieses Dehydratationsproduktes mußte die von uns behandelte Frage aufklären: wenn das in Rede stehende Glykol sekundär-tertiären Charakter gehabt, dem Oktalin also die Δ^{1-9} -Formel (II) entsprochen hätte, so hätte das Dehydratationsprodukt das entsprechende Keton α -Dekalon sein müssen, da nach O. Wallach²⁾ die Dehydratation alicyclischer sekundär-tertiärer α -Glykole normal verläuft und zu den entsprechenden Ketonen

¹⁰⁾ B. 16, 1877 [1883].

¹⁾ B. 59, 370 [1926].

²⁾ A. 396, 268 [1913].