

OSSIAN ASCHAN

**NAPHTENVERBINDUNGEN  
TERPENE UND CAMPHERARTEN**



OSSIAN ASCHAN

Naphtenverbindungen  
Terpene und Campherarten

inkl. Pinusharzsäuren  
sowie Körper der Kautschukgruppe

---

Eigene Beiträge zur

Chemie der alicyclischen  
Verbindungen

zum Teil auch in bezug auf die Technik und mit  
Anregungen für weitere Arbeitsaufgaben



Berlin und Leipzig 1929

WALTER DE GRUYTER & CO.

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung – J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung  
Georg Reimer – Karl J. Trübner – Veit & Comp.

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten

-----  
Copyright 1929 by WALTER DE GRUYTER & Co.  
vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung — J. Guttentag, Verlags-  
buchhandlung — Georg Reimer — Karl J. Trübner — Veit & Comp.  
Berlin W 10, Genthiner Straße 38

**OTTO WALLACH**

**dem Altmeister der Terpenchemie**

**in Verehrung gewidmet**



## Vorwort

Die Mehrzahl der Arbeiten des Verfassers beziehen sich auf die **Chemie der alicyclischen Verbindungen** sowie auf damit in theoretischer und technischer Hinsicht nahe verwandte Gebiete, wobei auch wichtige Industriezweige gelegentlich befruchtet worden sind. Das vorliegende Werk<sup>1)</sup> bezweckt also hauptsächlich, die Kenntnis über dieses große Gebiet der organischen Verbindungen zu erweitern.

Während der noch fortdauernden Entwicklungsstufen der experimentellen Arbeiten des Verf.s sind mehrere Resultate zu verzeichnen, die wegen mangelnder Zeit noch nicht veröffentlicht worden sind. Darauf beruht es, daß unsere Darstellung in theoretischer bzw. praktischer Hinsicht erheblich mehr enthält, als früher der Öffentlichkeit übergeben wurde. Obwohl die Quellen für neue Arbeitsaufgaben des Verf.s noch nicht versiegt sind, so ist es immerhin für die Forschung von einigem Nutzen, daß eine Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse jener Aufgaben sowie über die nicht bearbeiteten Anregungen für weitere Arbeiten veröffentlicht wird. Daher sind derartige Angaben fast jedem Kapitel des Werkes unter der Bezeichnung „Anregungen und Ergänzungen“ angegliedert worden.

Ein größeres Gebiet dieser Art bilden die Kapitel über die Koniferen-Harzsäuren, deren eingehendere Erforschung in moderner strukturelchemischer Hinsicht erst im letzten Jahrzehnt vorgenommen worden ist. Unsere beigefügte Einteilung dieser wichtigen Körper und die damit verknüpften Anregungen dürften zu weiterem Ausbau des umfassenden Gebietes beitragen können. Im übrigen verweisen wir auf das Inhaltsverzeichnis für die verschiedenen sonstigen größeren Körpergruppen. Als ein wichtigeres Resultat dieser Art mag beispielsweise auf die Beweise für die Zusammengehörigkeit der Naphtensäuren mit den Naphtenen, eine der frühesten Arbeiten des Verf.s, hingewiesen werden.

Außer den rein wissenschaftlichen Aufgaben, denen das größte Interesse zugewandt wurde, ist die technische Anwendung und deren Resultate auch experimentell berücksichtigt worden. Als Verf. in den Jahren 1906—1919 (die Kriegsjahre ausgenommen) an einer großen chemischen Fabrik in Deutschland, nämlich ein Jahr als Leiter des wissenschaftlichen Laboratoriums, danach als beratender und zugleich als experimentell beteiligter Mitarbeiter, und ferner von 1916 ab in der gleichen Stellung an dem Zentrallaboratorium der finnländischen Industrie, sowie einige Jahre an einem großen industriellen Unternehmen für Terpentinöl- und Harz-

---

<sup>1)</sup> Eine schwedische Edition: „Naftenföreningar, terpenar och kamferarter“ erschien 1926 (Helsingfors). Die vorliegende deutsche Ausgabe ist eine verkürzte Bearbeitung desselben, worin außerdem neue Resultate von den beiden letzten Jahren eingefügt wurden.

gewinnung in Nordamerika tätig war, so wirkten die vielen hieraus entspringenden Aufgaben auch in theoretischer Hinsicht kräftig befruchtend. Ein ungewöhnlich reichliches, für den wissenschaftlich arbeitenden Chemiker und Universitätslehrer nur selten zugängliches Arbeitsmaterial stand ihm und seinen Schülern dadurch zur Verfügung. Diese Arbeiten wurden wieder in technischer Hinsicht fruchtbringend, da sie auch ihrerseits mit Erzeugung bedeutender ökonomischer Werte verknüpft waren. Die wichtigsten Resultate dieser technischen Errungenschaften liegen, wenn auch nur in kurzer Fassung, in unserer Zusammenstellung vor.

Einige von diesen waren, wie leicht ersichtlich, seinerzeit entweder gar nicht oder nur als Patentbeschreibungen für den Unbeteiligten zugänglich. Nunmehr haben sie aber meistens in mancher Beziehung ihre damalige technische Aktualität verloren. Unter den Fragen dieser Art mögen hier einige genannt werden: Die synthetische Darstellung des Camphers, und in genügend billiger Weise, um mit der Gewinnung des Naturcamphers in Japan (dem Formosa-Monopol) konkurrieren zu können, was erst durch feinere Reinigungsmethoden der Zwischenprodukte sowie die Verwertung der Nebenprodukte möglich wurde. Auch wurde eine neue Methode, die metallkatalytische Verwandlung des Isoborncols in Campher, ausgearbeitet, die, wie angegeben, während des Krieges zur allgemeinen Verwendung gelangte. Ferner seien genannt die langjährigen Untersuchungen über das finnländische Kienöl, die Zerlegung der in gewaltigen Mengen abfallenden Residuen der russischen Rohnaphta, des Masuts, u. a. unter Bildung von Isopren sowie von Kautschuk daraus. Schließlich gelang mir die Veredlung des amerikanischen Holzterpentinöls zur Qualität des aus dem Balsam gewonnenen Produktes, bzw. die Reinigung der Harzbestandteile.

Wie schon bemerkt, fallen weitere Arbeiten des Verfassers, sowohl die von theoretischer wie die von praktischer Art, innerhalb gewisser Grenzgebiete der alicyclischen Chemie, obwohl meistens nur methodische Umstände die diesbezügliche Zugehörigkeit vermitteln. Ein derartiger Fall ist die Vakuumdestillation des Holzes, die ursprünglich durch die Untersuchung über den Vorlauf des Kienöls angeregt wurde. Im Zusammenhang damit liegen dann die Arbeiten über die Produkte der trocknen Destillation des Brenntorfes sowie über das sog. Torfstearin, ein aus jüngeren braunkohlenartigen Schichten in gewissen einheimischen Torfmooren erhaltenes Produkt.

Schließlich mögen die Arbeiten über das beim Sulfitprozeß der Cellulosegewinnung in technischem Maßstab erhaltene Cymol, das aus den Terpenbestandteilen des angewandten Holzes, sowie über das bei der Sulfatcellulosedarstellung aus den Fetten und Harzen des Holzes resultierende „Tallöl“ erwähnt werden. Die Harzsäuren aus dem letztgenannten wichtigen Produkt führten zu langjährigen Arbeiten über das schon erwähnte Gebiet, die noch fortgesetzt werden.

Herrn HANNS BRÜCKNER, welcher mir bei der sprachlichen Korrektur bewährte Hilfe geleistet hat, spreche ich besten Dank aus.

Helsingfors, den 25. Januar 1929.

Der Verfasser

# Inhaltsverzeichnis

## Erste Abteilung

### Alicyclische Verbindungen mit einfachem Kohlenstoffring

#### a) Gesättigte monocyclische Verbindungen

##### Kapitel 1. Nachweis der strukturellen Zusammengehörigkeit zwischen den Naphtensäuren und Naphtenen

	Seite
A. <i>Historisches über den Begriff „alicyclische Verbindungen“</i> . . . . .	1
Die Arbeiten von BEILSTEIN und KURBATOW, FREUND, PERKIN jun. und WALLACH 1. Die Untersuchungen von MARKOWNIKOW und OGLOBIN 2.	
B. <i>Die Isolierung der einzelnen Naphtensäuren und der leitende Gedanke bei der Untersuchung derselben</i> . . . . .	2
Die Auffindung der Hexa- und Heptanaphtencarbonsäure 3.	
C. <i>Die Synthese der Hexahydrobenzoesäure</i> . . . . .	4
Die Nichtidentität derselben mit der Hexanaphtencarbonsäure 4.	
D. <i>Die Reduktion der Heptanaphtencarbonsäure</i> . . . . .	5
Beweise für die Carbonsäurenatur der Naphtensäuren 6.	
E. <i>Zur Frage der Synthese der Naphtene und Naphtensäuren in der Natur</i>	8
F. <i>Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 1</i> . . . . .	9

##### Kapitel 2. Die Untersuchung einzelner Naphtene

A. <i>Synthese zweier Cycloparaffinkohlenwasserstoffe</i> . . . . .	9
B. <i>Die Strukturbestimmung der beiden Hexanaphtene, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, im russischen Petroläther</i> . . . . .	10
C. <i>Versuche mit einigen höheren Naphtenfraktionen</i> . . . . .	11
D. <i>Neue Methode zur Darstellung von Cyclopentanon und Homologen</i> . . . . .	13
E. <i>Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 2</i> . . . . .	14

##### Kapitel 3. Die isolierten Naphtensäuren

A. <i>Das Rohmaterial für die Untersuchung</i> . . . . .	16
B. <i>Die Eigenschaften der Naphtensäuren und ihrer Derivate</i> . . . . .	18
C. <i>Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 3</i> . . . . .	20
1. Zur Strukturbestimmung der Naphtensäuren 21. 2. Umwandlung der Naphtensäuren in andere Derivate 23.	

##### Kapitel 4. Hexahydrobenzoesäure und Tetrahydrobenzoesäuren sowie ihre Derivate

A. <i>Die Hydrierung der Benzoesäure. Δ<sup>2</sup>-Tetrahydrobenzoesäure</i> . . . . .	24
B. <i>Darstellung und Derivate der Hexahydrobenzoesäure (Cyclohexancarbonsäure)</i> . . . . .	25
C. <i>Δ<sup>1</sup>-Tetrahydrobenzoesäure</i> . . . . .	26
D. <i>Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 4</i> . . . . .	28

**Kapitel 5. Erörterung der Stereochemie  
der alicyclischen Verbindungen und die Anwendung  
ihrer Grundbegriffe auf dieselben**

	Seite
<i>A. Die Konfiguration der alicyclischen Kohlenstoffringe</i> . . . . .	30
1. Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie 30. 2. Die monocyclischen Ringsysteme 32. 3. Zur Konfiguration des Cyclohexanringes 32.	
<i>B. Die graphische Abbildung der alicyclischen Körper, einschließlich der stereomeren Formen derselben, in übersichtlicher Weise</i> . . . . .	36
1. Historisches über die Begriffe der Asymmetrie 36. 2. Stercomere Formen bei den bi- und polycyclischen Molekülen 40.	
<i>C. Untersuchungen über optische Doppelisomerie</i> . . . . .	45
<i>D. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 5.</i> . . . . .	48

**Kapitel 6. Untersuchungen in der Gruppe der Camphersäuren**

<i>A. Aus Campher herleitbare Verbindungen mit monocyclischem Kern: Die Camphersäuren</i> . . . . .	51
1. Die stereomeren Formen und die Konfiguration der Camphersäuren 52. 2. Die Lage des asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Campher-molekül 53. 3. Anhang: Schlüsse bezüglich der Konfiguration des Camphers 53. 4. Die sterische Umlagerung der Camphersäuren ineinander 55. 5. Die zahlenmäßige Größe der Drehung und ihre Lokalisierung in den Camphersäuren 56. 6. Weitere Umlagerungserscheinungen bei den Camphersäuren 57. 7. Die Lage des Bromatoms im Bromcamphersäureanhydrid 61.	
<i>B. Die Derivate und wichtigeren Umwandlungsprodukte der Camphersäuren</i> . . . . .	62
1. Die beiden Camphersäureanhydride 63. 2. Die Bromcamphersäureanhydride 64. 3. Die Chlorcarnphersäureanhydride 64. 4. Die Camphensäuren 65. 5. Schlußsätze bezüglich der Campher-Verbindungen mit doppeltem Ringkern 66. 6. Anhang 1: Lauronolsäure und Laurolen 67; Anhang 2: Neue Derivate der Camphoronsäure 67.	
<i>C. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 6.</i> . . . . .	69
1. Die Gruppe der Camphersäuren 69. 2. Allgemeines bezüglich anderer ähnlicher Säuren 70.	

**Kapitel 7. Camphensäuren, Isofenchosäuren und Santensäuren,  
sowie die zugehörigen näher verwandten Verbindungen**

<i>A. Camphensäuren und Derivate</i> . . . . .	74
1. Genese, Konstitution und allgemeines Verhalten 74. 2. Die stereomeren Formen der Camphensäure 76. 3. Umlagerung der Camphensäuren 77. 4. Die wichtigeren Derivate der Camphensäuren 78. 5. Camphenonsäuren und Camphenolsäure 79. 6. d,1-Camphenolsäure 81. 7. Anregungen und Zusätze zum Moment A: Camphensäure 83.	
<i>B. Isofenchosäuren (Isofenhocamphersäuren)</i> . . . . .	85
1. Genese der Säuren und ihr allgemeines Verhalten 85. 2. Die Strukturbestimmung der Isofenchosäuren und der daraus hergeleiteten Verbindungen 85. 3. Die stereomeren Formen der Isofenchosäure 87. 4. Die sterische Umlagerung derselben 88. 5. Derivate der Isofenchosäuren 89. 6. Anhang: Über die Konstitution der zur Fenchon- bzw. Isofenchonreihe gehörigen Verbindungen 90. 7. Anregungen und Zusätze zum Moment B 92.	
<i>C. Santensäuren</i> . . . . .	93
1. Näheres über die Santensäuren 93. 2. Die Regel über die relative Höhe der Schmelzpunkte bei den 1,3-Cyclopentandicarbonensäuren 94. 3. $\alpha$ -Bromsantensäure und ihr Verhalten gegen Soda 94. 4. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 7, Moment C 95.	

<b>Kapitel 8. Erfahrungen und theoretische Fragen</b>		Seite
A. <i>Strukturbestimmungsmethode für gesättigte alicyclische Dicarbonsäuren</i> . . . . .		96
B. <i>Die Theorie für die bei der Halogenisierung der Carbonsäuren in der <math>\alpha</math>-Stellung sowie beim Erhitzen eintretende sterische Umlagerung</i> . . . . .		97
1. Der Mechanismus der HELL-VOLHARDSchen Reaktion 98. 2. Die Anwendung der Theorie bei der Bildung isomerer Formen bei alicyclischen Säuren bei der $\alpha$ -Substitution 100. 3. Schlußsätze 104.		
C. <i>Die Anwendung der Theorie auf die sterische Umlagerung bei den aliphatischen Säuren</i> . . . . .		105
D. <i>Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 8</i> . . . . .		106

### **$\beta$ ) Ungesättigte monocyclische Verbindungen**

<b>Kapitel 9. Terpenverbindungen mit monocyclischem Kern</b>		
A. <i>Allgemeine Übersicht</i> . . . . .		110
B. <i>Dipenten, die Limonene und ihre Abkömmlinge</i> . . . . .		110
1. Vorkommen und Genese 110. 2. Die Überführung des Dipentens in Terpinhydrat und Terpeneol 111. 3. Terpeneol- und Terpinhydratbildung aus Pinen 114. 4. Ein Reagens auf einwertige Terpenalkohole 115. 5. Das Verhalten der Dipentendihydrochloride gegen Magnesium 115. 6. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 9, Moment B 118.		
C. <i>Verbindungen der Sylvestrengruppe</i> . . . . .		119
1. Methode zur Isolierung von Sylvestren aus dem nordischen Kienöl 119. 2. Zur Frage der Konstitution des Sylvestrens 120. 3. Über zwei zwischen 160—170° siedende Terpene der Sylvestrengruppe aus finnischem Terpeninöl 121: a) das „Isodipren“ ( $\Delta^3$ -Caren) 121; b) das Pinonen ( $\Delta^1$ -Caren) 123. 4. Über die Konstitution des Diprens 125. 5. Die Einteilung der Terpene der Sylvestrengruppe 126. 6. Einige Gesichtspunkte über die Entstehung der Terpene im Pflanzenkörper 127.		
D. <i>Eigenschaften und Verhalten der dicyclischen Terpene der Sylvestrengruppe sowie des Diprens</i> . . . . .		129
1. Destillationsergebnisse 129. 2. Über die Konstitution und Verhalten des Diprens 134. 3. Darstellung des Carveprens 134. 4. Das dem Dipren entsprechende Terpin 135.		
E. <i>Synthetische Homologe des Diprens: Dibutadien und <math>\beta,\gamma</math>-Dimethyldipren</i> . . . . .		136
F. <i>Anregungen und Ergänzungen zum Moment C, D und E</i> . . . . .		137

## **Zweite Abteilung**

### **a) Gesättigte bicyclische Verbindungen**

<b>Kapitel 10. Santenon- und Camphenllongruppe</b>		
A. <i>Santenonverbindungen</i> . . . . .		139
1. Die Spaltung des Santenhydrochlorids mit Anilin 139. 2. Santenhydrat ( $\beta$ -Santenol) $C_9H_{14}O$ 140. 3. Darstellung und Eigenschaften des $\alpha$ -Santenols 140. 4. Santenon 141. 5. Die Konstitutionsbestimmung des Santens 141. 6. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 10, Moment A 142.		
B. <i>Camphenilon und seine Verbindungen</i> . . . . .		143
C. <i>Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 10, Moment B</i> . . . . .		144
<b>Kapitel 11. Die bicyclischen Verbindungen der Camphergruppe</b>		
A. <i>Die Darstellung des Camphans und sein optisches Verhalten</i> . . . . .		145
B. <i>Substitutionsprodukte des Camphans</i> . . . . .		147
1. Pinenhydrochlorid 147. 2. Bornyljodid 150.		

	Seite
<i>C. Rechts- und Linkscampher sowie d,l-Campher</i> . . . . .	150
1. Die quantitative Bestimmung des Camphers 151. 2. Die synthetische Darstellung des Camphers aus Camphen 151. 3. Verwandlung des Camphers in Borneol und umgekehrt 152. 4. Die Inaktivierung des Camphers bei seiner technischen Synthese 153. 5. Beiträge zur Kenntnis des $\alpha$ -Bromcamphers 154.	
<i>D. Arbeiten über Oxymethylencampher</i> . . . . .	154
<i>E. Borneole und Isorneole</i> . . . . .	157
<i>F. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel II</i> . . . . .	160

### Kapitel 12. Die Darstellung des synthetischen Camphers

<i>A. Die verschiedenen Phasen der Campherdarstellung</i> . . . . .	163
1. Die Saturation des Pinens 163. 2. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Pinhydrochlorid 164. 3. Die direkte Oxydation des Camphens in Campher 166.	
<i>B. Die Bildung von Campher aus Camphen über Isorneol</i> . . . . .	167
1. Die Bildung des Isorneols 167. 2. Die Campherbildung aus Isorneol; die metallischen Katalysatoren 168. 3. Die Bereitung der Katalysatoren; die Arbeitsweise und die Abscheidung des Camphers 171.	
<i>C. Darstellungskosten des synthetischen Camphers</i> . . . . .	172
1. Nach dem Verfahren über Camphen 172. 2. Nach dem katalytischen Verfahren 173.	

### Kapitel 13. Gesättigte Verbindungen der Camphenanreihe

<i>A. Camphenhydrochlorid, <math>C_{10}H_{17}Cl</math>, und Isomere</i> . . . . .	173
1. Bildung des Camphenhydrochlorids 174. 2. Bildung des Camphenhydrats 175.	
<i>B. Die Alkohole, <math>C_{10}H_{17}OH</math>, der Camphenangruppe. Camphenhydrat und Methylcamphenilol.</i> . . . . .	182
1. Camphenhydrat 182. 2. Methylcamphenilol 184.	
<i>C. Camphenylsäure sowie Camphenan- und Isocamphenansäure</i> . . . . .	185
<i>D. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 13.</i> . . . . .	187
1. Über Isorneol und Camphenhydrat 187. 2. Anregungen bezüglich Camphenhydrat und Methylcamphenilol 187.	

### Kapitel 14. Gesättigte dicyclische Derivate der Pinanreihe

<i>A. Versuche mit Pinocamphon, <math>C_{10}H_{18} &gt; CO</math></i> . . . . .	189
<i>B. Das tertiäre Pinhydrochlorid</i> . . . . .	190
1. Ein klassisches Beispiel für die Pinakolinumwandlung 190. 2. Das neue tertiäre Pinhydrochlorid und seine Umwandlung 191.	
<i>C. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 14.</i> . . . . .	197
<i>D. Anhang zum Kapitel 14: Über das relative Additionsvermögen von Verbindungen ungesättigter Natur.</i> . . . . .	199

## $\beta$ ) Ungesättigte bicyclische Verbindungen Bicyclische Terpene und Analogen

### Kapitel 15. Santen, ein niederes Terpenhomologe

<i>A. Die Reinigung des Santens und seine physikalischen Konstanten</i> . .	201
<i>B. Einige Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 15</i> . . . . .	202

### Kapitel 16. Terpene vom Camphentypus: Camphen und höhere Homologe

<i>A. Camphen</i> . . . . .	203
1. Camphen als Naturprodukt 203. 2. Camphen als technisches Produkt bei der Campherfabrikation 204. 3. Die Einheitlichkeit und die physikalischen Konstanten des Camphens 205. 4. Die Campherbereitung aus Camphen 206.	

	Seite
<i>B. Allgemeine Methode zur Hydroxylierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe vermittelt einer Diäthylloxoniumverbindung . . . . .</i>	207
Versuche mit Camphen 208.	
<i>C. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 16 . . . . .</i>	210

### Kapitel 17. Terpene der Pinengruppe

<i>A. Pinen und Nopinen . . . . .</i>	212
1. Pinen 212. 2. Nopinen 213.	
<i>B. Vorlauf und Nachlauf (Isopinen) vom Pinen . . . . .</i>	214
1. Vorlauf 214. 2. Isopinen 215.	
<i>C. Resultate der Destillation verschiedener Terpentinole . . . . .</i>	216
1. Amerikanisches Balsamterpentinöl 216. 2. Amerikanisches Terpentinöl aus Stubben und Wurzeln (Wood-Turpentine) 217. 3. Französisches Balsamterpentinöl 219. 4. Finnisches Balsamterpentinöl 220. 5. Finnisches Ofenterpentinöl (Kienöl) 221. 6. Sulfatterpentinöl 223.	
<i>D. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 17 . . . . .</i>	224

### Kapitel 18. Über den Vorlauf des Kienöls und einige Gesichtspunkte bezüglich der Holzdestillation

<i>A. Der Vorlauf des finnischen Kienöls . . . . .</i>	226
<i>B. Die Bestandteile des rohen Holzgeistes . . . . .</i>	229
<i>C. Versuch zum Entwurf einer Theorie für die Holzdestillation . . . . .</i>	230
<i>D. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 18. . . . .</i>	233

### Kapitel 19. Die Terpene der Fenchengruppe

<i>A. Einleitung . . . . .</i>	234
<i>B. Cyclofenchene oder <math>\beta</math>-Pinolen . . . . .</i>	237
<i>C. Anhang: Substitutionsprodukte des <i>p</i>-Cymols . . . . .</i>	239
1. Cymol als technisches Produkt 239. 2. Katalytische Dehydrierung von Terpenen zum Cymol 242.	
<i>D. Anregungen und Zusätze zum Moment 3 des Kapitels 19 . . . . .</i>	244

### Kapitel 20. Zwei Sesquiterpene in dem hochsiedenden Öl aus den Wurzeln und Stümpfen des nordischen Kiefernholzes

1. Die Fraktionierung 246. 2. Die Abscheidung und Strukturbestimmung der Terpenalkohole 246. 3. Der Nachweis des Cadinens und eines Isomeren desselben 248. 4. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 20 250.

## Dritte Abteilung

### Alicyclische Verbindungen mit dreifachem Ringkern

#### Arbeiten über Pinusharzsäuren, $C_{20}H_{30}O_2$

### Kapitel 21. Allgemeines über die Coniferenharzsäuregruppe

<i>A. Einleitung und Übersicht über unsere früheren Arbeiten . . . . .</i>	251
1. Übersicht unserer älteren Arbeiten 253. Schema für die Einteilung der Coniferen-Harzsäuren 255: <i>A. Native Harzsäuren</i> 256; <i>B. Kolophonsäuren</i> 257; <i>C. Sylvinsäuren</i> 258. 2. Einige Richtlinien für die Harzsäurearbeit 259.	
<i>B. Methoden zur Trennung und Reinigung der Harzsäuren . . . . .</i>	259
a) Die Salze sind amorph 259. b) Die freien Harzsäuren bilden leicht feste Lösungen 260. c) Die Krystallisation der Harzsäuren 261. d) Über die strukturelle Identität der Pinabietinsäure mit der Abietinsäure 263. e) Weitere Beispiele 264.	

	Seite
<i>C. Weitere Angaben zur Charakteristik und Isolierung der Harzsäuren</i> . . . . .	266
1. Destillation im Vakuum und mit gespanntem Dampf 266. 2. Weitere Versuche über die Krystallisierung der Harzsäuren aus amerikanischem und französischem Kolophonium 268.	
<i>D. Die Trennung der Harzsäuren von ihren Oxydationsprodukten</i> . . . . .	271
Die Anwendung von Kohlensäure und Neutralsalzen 271.	
<i>E. Schlüsse</i> . . . . .	276
<b>Kapitel 22. Beiträge zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der Harzsäuren</b>	
<i>A. Die relative Löslichkeit verschiedener Harzsäuren</i> . . . . .	277
<i>B. Löslichkeit einiger Kolophoniumsorten des Handels in Benzol bzw. Alkohol</i> . . . . .	281
<i>C. Drehungsvermögen und Zusammensetzung des Kolophoniums</i> . . . . .	284
<i>D. Das Drehungsvermögen einiger zum Teil neuer Harzsäuren</i> . . . . .	286
<b>Kapitel 23. Experimentelle Beiträge zur Charakterisierung früher dargestellter bzw. neu gewonnener Harzsäuren</b>	
<i>A. Versuche mit Pinabietinsäure</i> . . . . .	287
1. Hydrierung der Pinabietinsäure 288. 2. Einwirkung von konzentriertem Bromwasserstoff-Eisessig auf Pinabietinsäure 292. 3. Einwirkung von Mineralsäuren auf Pinabietinsäure 293. 4. Die Hydrolyse des normalen Natriumsalzes der Pinabietinsäure 295. 5. Nitrosochlorid, Nitrosoverbindung, Nitrosit und Nitrosat der Pinabietinsäure 299. 6. Oxydationsprodukte der Pinabietinsäure 300.	
<i>B. Die Versuche über die Abietinsäure (P. LEVY)</i> . . . . .	304
Darstellung und Drehungsvermögen der Abietinsäure 305.	
<i>C. Versuche mit Dextropimarsäure</i> . . . . .	306
<i>D. Isosylvinsäure aus Pinabietinsäure</i> . . . . .	307
<i>E. Weitere neue Harzsäuren</i> . . . . .	309
<b>Kapitel 24. Allgemeine Erfahrungen, Anregungen sowie Ergänzungen bezüglich der obigen Untersuchungen über die Pinusharzsäuren</b>	
<i>A. Allgemeine Übersicht</i> . . . . .	310
<i>B. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 21</i> . . . . .	312
<i>C. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 22</i> . . . . .	315
<i>D. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 23</i> . . . . .	316

## Vierte Abteilung

### Arbeiten über Kautschuk und andere hochmolekulare Kondensate von Isopren, sowie über die technischen Produktionsmöglichkeiten im großen

<b>Kapitel 25. Beiträge zur Kenntnis der Kondensation des Isoprens</b>	
<i>A. Die Katalysierung der Kautschuksynthese durch Metallbasen und metallisches Natrium</i> . . . . .	321
1. Einleitendes 321. 2. Die Kondensation des Rohisoprens zum sogenannten „Semikautschuk“ 322. 3. Versuche zur Kondensation von reinem Isopren mit Natrium 325. 4. Anhang: Versuche zur Kondensation von reinem Isopren zu Terpenen 327.	
<i>B. Kondensation von Isopren in Gegenwart von Isoamylen mittels Aluminiumchlorids. Eine für Isopren charakteristische Reaktion</i> . . . . .	327
<i>C. Gesichtspunkte für die Kautschukbildung aus Isopren</i> . . . . .	331
<i>D. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 25</i> . . . . .	337

**Kapitel 26. Über das Isopentan des Erdöls als Ausgangsmaterial für Isopren- bzw. Kautschukbereitung**

	Seite
<i>A. Arbeiten über Isopentan</i> . . . . .	340
1. Die Monochloride durch trockne und „feuchte“ Chlorierung 340. 2. Die Isopentylmonochloriden entsprechenden Alkohole. Die Totalsynthese der beiden primären Amylalkohole des Fuselöls 343. 3. Trimethyläthylen und seine Bildung 345.	
<i>B. Arbeiten über Normalpentan und einige Hexane aus kaukasischem Petroläther, sowie die Untersuchung der bei 10—12° siedenden Fraktion desselben</i> . . . . .	348
1. Derivate des n-Pentans 348. 2. Derivate der Fraktion 58—60° des Petroleumhexans 348. Anhang: Untersuchung der Fraktion 10—12° des Petroläthers 350.	
<i>C. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 26</i> . . . . .	351

**Kapitel 27. Die kaukasischen Erdölresiduen (das „Masut“) als Unterlage für die Herstellung von Kautschuk**

<i>A. Untersuchung von Kondensaten aus russischem Ölgas</i> . . . . .	354
1. Das niedrig siedende Produkt 355. 2. Die höher siedenden Fraktionen 358.	
<i>B. Kondensate von dem aus russischem Masut bereiteten Ölgas</i> . . . . .	358
<i>C. Ökonomische Berechnung über die technische Anwendbarkeit der kaukasischen Naphtaresiduen</i> . . . . .	360
<i>D. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 27</i> . . . . .	361

**Kapitel 28. Neue Derivate des Isoprens und einige weitere Gesichtspunkte bezüglich desselben als biologischer Faktor**

<i>A. Neue Isopren-derivate</i> . . . . .	362
1. Isoprendihydrochlorid, $C_5H_{10}Cl_2$ , aus dem technischen Rohmaterial 362. 2. Mono- und Dihydrochlorid aus reinem Isopren 362. 3. Mono- und Dichlorhydrin, $C_5H_8Cl(OH)$ und $C_5H_8Cl_2(OH)_2$ , aus technischem Isopren 364. 4. Einige Versuche über Isoprenalkohol 365.	
<i>B. Zur Frage über die biologische Synthese der Terpenverbindungen</i> . .	368
<i>C. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 28</i> . . . . .	371
<i>Sachregister</i> . . . . .	373



# Erste Abteilung

## a) Gesättigte monocyclische Verbindungen

### Kapitel 1. Nachweis der strukturellen Zusammengehörigkeit zwischen den Naphtensäuren und Naphtenen

#### A. Historisches

Nachdem die Erforschung der **alicyclischen Verbindungen** im Anfang des Jahrzehnts 1880 durch die Entdeckung des Cyclopropanes seitens FREUNDS<sup>1)</sup> und einiger anderer Kohlenwasserstoffe, sowie verschiedener Carbonsäuren von seiten W. H. PERKIN jun.<sup>2)</sup>, und nachdem OTTO WALLACH<sup>3)</sup> im Jahre 1884 seine langjährigen und für die Theorie der alicyclischen Verbindungen so wichtigen Terpenarbeiten begonnen hatte, die zunächst auf die Unterscheidung und Trennung der damals bekannten Terpene gerichtet waren, so erkannte man in weiteren chemischen Kreisen, daß es eine zahlreiche Klasse von Substanzen mit ringförmigem Kern und wechselnder Anzahl von darin vorhandenen Kohlenstoffatomen gäbe.

Für die Körper dieser Klasse schuf BAMBERGER 1889<sup>4)</sup> die obige Bezeichnung: „Alicyclische Verbindungen“, also etwas später, als unsere Arbeiten über die sogenannten „Naphtensäuren“ 1887 in Gang gesetzt wurden, deren Resultate wir unten als die erste Abteilung des vorliegenden Werkes in engerer Begrenzung zusammenstellen werden.

Fast gleichzeitig mit der Entdeckung der wichtigsten Darstellungsmethoden für diese Körper durch die obengenannten Arbeiten von FREUND bzw. PERKIN wurde dieser Klasse ein in der Natur sehr reichlich vorhandenes Material zugeführt, nämlich diejenigen gesättigten Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n}$ , die in den meisten Naphtavorkommnissen, aber hauptsächlich in den kaukasischen zu finden sind. Diese wurden von BEILSTEIN und KURBATOW<sup>5)</sup> 1880 entdeckt und mit den „Hexahydrobenzolen“ WREDENS<sup>6)</sup> als identisch erklärt, welcher sie 3 Jahre früher durch Erhitzen von Benzol, Toluol, m-Xylol und Cymol mit starker Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf höhere Temperatur erhalten hatte. Sie stellten eine gesättigte Reihe von der Formel  $C_nH_{2n}$  dar, und wurden vom Entdecker als „molekulare Verbindungen“ der Benzolkohlenwasserstoffe mit 3 Molen Wasserstoff:  $C_6H_6 \cdot 3 H_2$ ,  $C_7H_8 \cdot 3 H_2$  usw. aufgefaßt, worin der 6-Ring unverändert war.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 3, 625 (1882). — <sup>2)</sup> Ber. 16, 208, 2136 (1883); 17, 54 (1884); 18, 1734, 3246 (1885); 19, 1049 (1886); 21, 739 (1888); Journ. chem. Soc. 53, 194, 199 (1888). — <sup>3)</sup> WALLACHS diesbezügliche Arbeiten beginnen mit einer Abhandlung 225, 314 (1884); vgl. Ber. 24, 1525 (1891). — <sup>4)</sup> Ibid. 22, 769 (1889); Ann. 257, 1 (1890). — <sup>5)</sup> Ber. 13, 1818, 2028 (1880). — <sup>6)</sup> Ann. 187, 153 (1877).

Durch eine von MARKOWNIKOW und OGLOBIN 3 Jahre später veröffentlichte Arbeit über die obigen, von BEILSTEIN und KURBATOW entdeckten Kohlenwasserstoffe sowie andere Bestandteile der kaukasischen Naphta, wurde ihre Zusammensetzung und gesättigte Natur bestätigt. Die erstgenannten wurden jetzt als „Naphtene“ bezeichnet und als eine mit den WREDENSCHEN Kohlenwasserstoffen verschiedene Reihe betrachtet, weil sie ein anderes chemisches Verhalten als die letzteren zeigten.<sup>1)</sup>

Der Name Naphtene ist seitdem mit dem Begriff gesättigter Kohlenwasserstoffe der alicyclischen Reihe verknüpft.

### B. Die Isolierung der einzelnen Naphtensäuren und der leitende Gedanke bei der Untersuchung derselben

So stand die Frage über die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe im Jahre 1887, als ich aus Baku in Kaukasien mehrere hundert Kilogramm roher Naphtensäuren<sup>2)</sup> zur Untersuchung, hauptsächlich für technische Zwecke, erhielt; sie waren aus den Residuen von der Reinigung des Kerosins mit Natronlauge abgeschieden. Dieses reichliche Rohmaterial lenkte meine Arbeit für die nächsten Jahre auf das Gebiet der Naphtensäuren, indem mir dadurch die Gelegenheit geboten wurde, die Konstitutionsfrage derselben von neuen Gesichtspunkten aus aufzugreifen. Der leitende Gedanke war dabei: Weil die Naphtensäuren die Naphtene überall begleiteten, wo diese reichlich auftraten, so wären sie als die Monocarbonsäuren der Naphtene aufzufassen. Dies könnte in zweierlei Weise geprüft werden:

1. durch den Vergleich irgendeiner Naphtensäure mit der entsprechenden Hexahydrosäure der Benzolreihe;
2. durch Verwandlung der Naphtensäuren in die entsprechenden Naphtene.

Der Gedanke des ersten Moments könnte indirekt, aber ebenso sicher derart geprüft werden, daß eine gewisse Hexahydrobenzolcarbonsäure dargestellt würde, die leichter bei niedriger Temperatur mit unverändertem Kern zu erhalten wäre als die entsprechenden Naphten-Kohlenwasserstoffe, wenn man sie aus den Naphtensäuren oder aber mittels Jodwasserstoff und Phosphor aus Benzol bzw. dessen Homologen darstellen würde, wobei der Kohlenstoffkern wegen der hohen Temperatur eine Umlagerung erleiden könnte. Wenn z. B. die Synthese der Hexahydrobenzoesäure gelänge, so würde diese durch ihre Salze, die Ester, sowie das Amid usw. eine leichtere Identifizierung darbieten als die hydrierten Kohlenwasserstoffe. Ferner wäre schon aus dem Siedepunkt der Säure bzw. ihrer Ester die Möglichkeit zur Feststellung der Identität mit irgendeiner Fraktion aus dem Naphtensäuregemenge<sup>3)</sup> des Naturproduktes vorhanden.

<sup>1)</sup> Hierüber Näheres bei ASCHAN, Chemie der alicyclischen Verbindungen, S. 102ff., 603 (1905). — <sup>2)</sup> MARKOWNIKOW und OGLOBIN hatten schon 1883 die Aufmerksamkeit auf diese gelenkt [Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 15, 237, 307 (1883)]; Ber. 16, 1878 (1883). — <sup>3)</sup> MARKOWNIKOW und OGLOBIN hatten in der obengenannten Arbeit von 1883 schon versucht, einzelne Naphtensäuren zu isolieren, sowie auch Siedepunkte, Zusammensetzung usw. für eine ganze Reihe derselben angegeben. Die Einheitlichkeit dieser zum größten Teil höher molekularen Säuren ist indes desto mehr zweifelhaft, je höher sich die Anzahl der Kohlenstoffatome in denselben zeigte, indem selbstverständlich die Zahl der Isomeren dabei schnell vermehrt wird.

Durch vorläufige Versuche wurde gezeigt, daß die rohe Naphtensäure selbst, auf ihren beginnenden Siedepunkt bei etwa 200° erhitzt, schon eine langsame Zersetzung erlitt, unter Kohlensäureentwicklung und Bildung teils niedriger, teils höher siedender, indifferenten Öle, die wahrscheinlich aus Kohlenwasserstoffen, Ketonen usw. bestehen. Eine effektive Zerlegung des Gemenges in einheitliche, freie Säuren ist ebensowenig möglich wie in der Fettsäurereihe. Dagegen war die rohe Säure äußerst leicht mit Methylalkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoff esterifizierbar. Die Methylester waren im trocknen Zustand bis auf 300° sehr beständig. Eine Fraktionierung fand ohne Zersetzung statt.

Die Isomerieverhältnisse sind indes schon bei einem Gehalt von 10 Kohlenstoffatomen in dem Molekül so kompliziert, daß eine vollständigere Zerlegung des Estergemenges von Anfang an ziemlich aussichtslos erschien. Dies ist einleuchtend, da die Säuren Gemische von Komponenten sind, die sowohl Homologie als auch Struktur- wie Stereoisomerie aufweisen können. Tatsächlich wurden auch bei effektiver Fraktionierung keine bestehenden Hauptfraktionen erhalten, während die Zwischenfraktionen, obwohl kleiner, nicht zum Verschwinden gebracht werden konnten. Nachdem dies nach längerer Arbeit festgestellt wurde — tatsächlich dauerte die Reinigung fast zwei Jahre, allerdings mit längerer oder kürzerer Unterbrechung —, so wurde die Untersuchung auf die niedrigsten Naphtensäuren und hauptsächlich Hexanaphtencarbonsäure,  $C_6H_{11} \cdot CO_2H$ , und Heptanaphtencarbonsäure,  $C_7H_{13} \cdot CO_2H$ , beschränkt.<sup>1)</sup>

Von diesen war die erstgenannte früher nicht aus dem Naturprodukt isoliert worden. Dagegen hatte MARKOWNIKOW eine Säure mit der Zusammensetzung der Heptanaphtencarbonsäure, die er „Octonaphtensäure“ nannte, isoliert. Wenn nun ein gesättigter Sechsring in dem Molekül der Naphtensäuren zu finden wäre, so sollte die von mir gesuchte Hexanaphtencarbonsäure, als die in dem Falle mit dem niedrigsten Molekül dieser Art, am leichtesten in reinem Zustand erhältlich und müßte auch mit der vollständig hydrierten Benzoesäure identisch sein:



Die schließlich mit großer Mühe isolierte und durch ihren anhaftenden unangenehmen Geruch wenig ansprechende Hexanaphtencarbonsäure betrug trotz der ursprünglich auf etwa 20 kg angewandten Rohsäuremenge nur etwa 40 bis 50 g. Immerhin konnte ich, wie unten gezeigt wird, Derivate derselben erhalten, womit sie eventuell nach Moment 1 oben identifiziert werden konnte, falls die entsprechende Hexahydrobenzoesäure darstellbar wäre. Der zweite Weg, nach Moment 2 (s. o.), wurde dagegen unter Anwendung der Heptanaphtencarbonsäure, wie unten gezeigt wird, betreten.

<sup>1)</sup> Comment. variae in memoriam act. CCL annorum, edidit Universitas Helsingforsiensis (1890).

### C. Die Synthese der Hexahydrobenzoesäure

Als dieser Teil der Untersuchung in Gang gesetzt wurde, waren die Untersuchungen BAEYERS über die Hydrierung der Phtalsäuren seit zwei Jahren unter Arbeit gewesen. Als Ausgangsmaterial für meine Versuche hatte ich die HERRMANNsche „Benzoleinsäure“,  $C_7H_{10}O_2$ , gewählt<sup>1)</sup>, die er in kleiner Menge erhalten hatte, als der saure Anteil des früher von KOLBE beobachteten, öligen, an der Luft unbeständigen Reduktionsproduktes der Benzoesäure mit Natriumamalgam in saurer Lösung behandelt und ihr diese Formel erteilt wurde. Ich fand, daß die Ausbeute in alkalischer Lösung bei etwa 100° und unter gleichzeitiger Einleitung von Kohlendioxyd bedeutend erhöht wird. Das Quecksilber des Amalgams muß doch peinlich von anderen Metallen befreit und die Säure nach einiger Zeit isoliert sowie nach erneuter Auflösung derselben Behandlung unterzogen worden sein.<sup>2)</sup>

Die erhaltene  $\Delta^2$ -Tetrahydrobenzoesäure nimmt leicht Bromwasserstoff auf und das gesättigte Hydrobromid,  $C_6H_{10}Br \cdot CO_2H$ , wird leicht zur Hexahydrobenzoesäure reduziert, die bei 232—233° siedet und eine blätterige Krystallmasse vom Schmelzp. 28° bildet. Der Methylester siedet bei 179 bis 180°, das Amid schmilzt bei 184°.

Dadurch zeigte sich die Hexahydrobenzoesäure mit der von mir aus der rohen Naphtensäure isolierten, bei 215—217° siedenden Hexanaphtencarbonsäure verschieden. Ihr Methylester siedet nämlich bei 165,5—167,5° und das Amid schmilzt bei 123,5°, das Anilid bei 93—94°.

Um festzustellen, ob nicht der bei etwa 180° siedende Anteil des mehrmals fraktionierten Methylestergemisches, das nach der Isolierung der Hexa- und Heptanaphtencarbonsäure vorrätig war, jedoch den Ester der Hexahydrobenzoesäure enthielt, wurde der bei 178—181° übergehende, noch 15 mal fraktionierte Ester verseift. Die entsprechende Säure siedete bei 228—231° und könnte also die gesuchte Säure enthalten; sie war auch gesättigter Natur und entfärbte Bromlösung bzw. sodaalkalische Permanganatlösung nicht. Auch bei längerem Abkühlen auf —15° bis —18° blieb sie aber flüssig und erstarrte auch beim Einimpfen mit Krystallen von Hexahydrobenzoesäure nicht. Das über dem Chlorid dargestellte Amid, welches nach Umkrystallisieren aus Äther-Ligroin den Schmelzp. 133° hatte, bestand folglich aus dem früher dargestellten Amid<sup>3)</sup> der Heptanaphtencarbonsäure. Die Mutterlauge hätte das im Wasser weit löslichere, bei 184° schmelzende Hexahydrobenzamid, wenn es vorhanden gewesen wäre, enthalten müssen. Die beim Eindampfen erhaltenen Fraktionen hatten jedoch eine schmierige Konsistenz und einen unter 100° liegenden Schmelzpunkt.

Das Silbersalz der ursprünglichen, bei 228—231° siedenden Säure wurde dann in 6 Fraktionen ausgefällt. Der Silbergehalt derselben lag zwischen 40,49 und 42,79%, wogegen  $C_7H_{11}O_2Ag$  45,96% und  $C_8H_{13}O_2Ag$  43,42% Silber erfordert. Die Untersuchung ergab also folgendes:

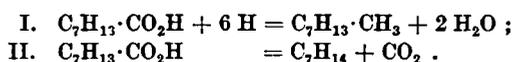
In den niederen Naphtensäuren sind die hexa-hydrierten aromatischen Monocarbonsäuren nicht vorhanden. Folglich stellen sie keine Cyclohexanderivate dar.

<sup>1)</sup> Im Frühjahr 1890; Mitteilung der Naturforscherversammlung in Petersburg (1890). — <sup>2)</sup> Ber. 24, 1864, 2617 (1891); Ann. 271, 231 (1892). — <sup>3)</sup> Vgl. S. 5.

## D. Die Reduktion der Heptanaphtencarbonsäure

Gemäß dem S. 4 angegebenen Prinzip<sup>1)</sup>, nach welchem die Konstitution der Naphtensäuren durch die Reduktion irgendeiner derselben zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff festzustellen ist, wurde dieser Versuch mit der verhältnismäßig niederen Heptanaphtencarbonsäure ausgeführt, die ich in ziemlich reichlicher Ausbeute erhalten hatte; von der Hexanaphtencarbonsäure war dagegen, nach ihrer Untersuchung, nur eine geringe Menge zurückgeblieben.

Bevor die totale Reduktion mittels Jodwasserstoffsäure vorgenommen wurde (Gleichung I), wurde versucht, zu dem entsprechenden niederen Naphtenkohlenwasserstoff durch Abspaltung des Carboxyls zu gelangen, nach Gleichung II:



Bei den früheren Versuchen von KRAEMER und BÖTTCHER<sup>2)</sup>, die die trockene Destillation der Kalksalze einiger höhermolekularen Naphtensäuren ausgeführt haben, blieb der Naphtenkern bei der dafür nötigen hohen Temperatur nicht intakt. Daher habe ich Versuche<sup>1)</sup> nach der HOFMANNschen Methode gemacht, um das Amid der Heptanaphtencarbonsäure mit Hypobromit (Brom und Alkali) in das entsprechende Amin,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\cdot\text{NH}_2$ , zu verwandeln. Letzteres sollte ferner über den entsprechenden Alkohol,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\cdot\text{OH}$ , und das Bromid,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}$ , zu dem Kohlenwasserstoff reduziert werden. Letzterer würde, wenn er einen 5-Ring enthielt, ein Dimethylcyclopentan oder, beim 6-Ring, das Methylcyclohexan darstellen. Das Produkt könnte dann mit den bekannten, nach J. WISLICENUS dargestellten Kohlenwasserstoffen verglichen und identifiziert werden.

a) Heptanaphtenamin aus Heptanaphtencarbonsäure. Das Amid (Schmelzp.  $128^\circ$ ) dieser Säure reagierte sehr leicht in der oben angegebenen Weise mit Brom und Alkali. Das mit Dampf überdestillierte und mit festem Kali getrocknete Amin zeigte den Siedep.  $151\text{--}153^\circ$  und stellte eine nach Piperidin bzw. Koniin riechende, unter gutem Verschluss noch nach 30 Jahren beständige Flüssigkeit dar, die an der Luft unter Carbonatbildung erstarrte und mit Chloroform und Alkali Carbylamingeruch, sowie mit Schwefelkohlenstoff (und Nachbehandlung mit Ferrichlorid) Senfölkreaktion ergab. Dadurch wurde der Körper als primäres Amin gekennzeichnet.

Indes war die Verwandlung desamins in den Alkohol mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, weil sein Nitrit sehr beständig war und aus seiner kochenden Wasserlösung teilweise unverändert überdestillierte, was ich auch an anderen alicyclischen Aminen gefunden habe. BAMBERGER gibt in seiner bekannten Arbeit über die ac-Tetrahydronaphtylamine an, daß diese sehr beständig sind gegen salpetrige Säure. Bei längerer Einwirkung wurde allerdings aus dem Heptanaphtenamin ein wenig (etwa 5%) nach Fuselöl riechender Alkohol gebildet, dessen Acetat,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , fruchtartig roch. Dieser Weg mußte daher verlassen werden. — Als Nebenprodukt bei der Amindarstellung wurde Heptanaphtenonitril,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\cdot\text{CN}$ , in geringer Menge gewonnen.

Bei dem Versuch, durch trockne Destillation eines Gemenges der Bariumsalze der Heptanaphtensäure und Ameisensäure zum entsprechenden Aldehyd zu gelangen, wurde ein Gemisch gebildet, woraus mittels Natriumbisulfits eine Verbindung erhalten wurde, die offenbar den gesuchten Aldehyd enthielt (Spiegelbildung mit ammoniakalischer Silberlösung). Jedoch war auch hier die Ausbeute sehr gering. Der alicyclische Ringkern war wahrscheinlich aufgespalten worden.

<sup>1)</sup> Acta Soc. scient. Fenn. 19, Nr. 8, S. 9 (1891). — <sup>2)</sup> Ber. 20, 598 (1887).

Nach diesen Versuchen kehrte ich zu dem Gedanken zurück, die Heptanaphtencarbonsäure nach WREDEN mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu reduzieren. Hierbei gelang es, nach längerer Fraktionierung des anfangs bei 115—120° siedenden Kohlenwasserstoffs ein reines, bei 117—118° siedendes Produkt von der den Naphtenen entsprechenden Zusammensetzung,  $C_nH_{2n}$ , zu erhalten, das gegen Brom vollständig gesättigt war. Die folgende Tabelle zeigt die Konstanten desselben, im Vergleich mit denen des von verschiedenen Forschern (wie MARKOWNIKOW, M. KONOWALOW) aus kaukasischem Naphta erhaltenen Octonaphtens:

Tabelle

	Siede- punkt	Spez. Gew.	Mol- refraktion	$dV/dt$	Mol- volumen	Formel
Kohlenwasserstoff durch Reduktion der Heptanaphtencarbonsäure erhalten	117—118° bei 742 mm	$d_{17}^{17}=0,7580$ $d_0^0=0,7706$	37,28; be- rechnet 36,82 für den 6- oder 5- Ring	0,00078 ( $17/0$ )	145,4 (0°)	$C_8H_{16}$
Octonaphten aus kaukasischem Naphta (MARKOWNIKOW)	119° bei 755 mm	$d_{17}^{17}=0,7582$ $d_0^0=0,7714$	— —	0,00077 ( $17/0$ )	145,9 (0°)	$C_8H_{16}$

Aus diesen Zahlen lassen sich folgende wichtige Schlüsse ziehen:

1. Der bei der Reduktion der Heptanaphtencarbonsäure erhaltene Kohlenwasserstoff enthält einen ringförmigen, völlig hydrierten Kern.

2. Dieser Kohlenwasserstoff hat die Formel  $C_8H_{16}$  und stellt kein Homologe dar (was aus der Analyse, wegen desselben Prozentgehaltes für C und H alle Glieder einer Reihe  $C_nH_{2n}$ , nicht hervorgeht).

3. Der Kohlenwasserstoff ist folglich auf Grund der erhaltenen Zahlen mit dem Octonaphten MARKOWNIKOWS identisch, denn eine genauere Übereinstimmung als in den obigen Reihen ist bei der Darstellung ein und desselben Stoffes auf verschiedene Weise nicht zu erhalten.

Darum ist der Schluß berechtigt, daß Naphtene und Naphtensäuren desselben Typus alicyclischer Natur angehören. Die Naphtensäuren sind als die Carbonsäuren der Naphtene zu betrachten.

Daß die Naphtensäuren in der Tat Carbonsäuren sind, konnte ich, entgegen Annahmen von anderer Seite<sup>1)</sup>, mittelst der Resultate der oben angegebenen experimentellen Arbeiten nachweisen. Besondere Beweise sind die Amid- und Nitrilbildung sowie die Zurückbildung des Amids aus dem Nitril und ferner die Entstehung des primären Amins aus dem

<sup>1)</sup> Vgl. HELL und MEIDINGER, Ber. 7, 1216 (1874); 10, 455 (1877); ZALOZIECKI ibid. 24, 1808 (1891).

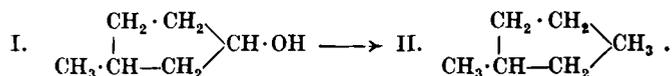
Amid. Schon die leichte Esterbildung ist ein zuverlässiges Zeichen derselben Tatsache.

Bezüglich des obengenannten Octonaphtens sei noch erwähnt, daß MARKOWNIKOW und SPADY<sup>1)</sup> den Kohlenwasserstoff als mit Hexahydro-m-Xylol identisch betrachtet haben. Sie führten jenen durch wiederholtes Erhitzen mit Schwefel in zugeschmolzenen Röhren teilweise in m-Xylol über und erhielten aus diesem bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure ein Gemenge von Sulfonsäuren, die nach Abspaltung der Sulfonsäuregruppen einen Kohlenwasserstoff ergaben, woraus mit Salpeterschwefelsäure Trinitro-m-xylol entstand. Die genannten Forscher schlossen sich daher der Ansicht von BEILSTEIN und KURBATOW an, daß die Naphtene mit den Hexahydrobenzolen von WREDEN identisch seien. Da man damals noch der Ansicht war, daß diese Kohlenwasserstoffe ohne Umlagerung des 6-Ringes im Benzolkern (s. u.) entstanden, so folgt daraus, daß MARKOWNIKOW und OGLOBIN die Naphtene als Cyclohexanderivate auffaßten.

Diese Ansicht stand mit dem Resultat nicht in Übereinstimmung, zu dem ich nach der Synthese der Hexahydrobenzoesäure gelangte, daß sich diese mit der Hexanaphtencarbonsäure aus kaukasischem Naphta nicht identisch zeigte (s. o.).

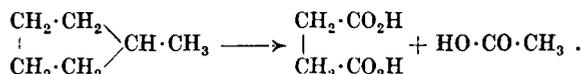
Dies konnte nur durch die Auffassung erklärt werden, die ich 1892 ausgesprochen habe<sup>2)</sup>, nämlich, daß „die Naphtensäuren einer anderen Polymethylenreihe angehörten als die Naphtene, wenn diese ausschließlich aus Hexamethylenderivaten (Hexahydrobenzolen) bestehen“. Die Bedingtheit dieses Ausspruchs kam aus dem Gedanken, welcher später als Tatsache hervortrat, daß die Naphtene mehreren Polymethylenreihen zugehörig seien. Dies wurde nämlich durch die von mir ausgeführte Oxydation des bei etwa 71° siedenden „Hexahydrobenzols“, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, das MARKOWNIKOW früher aus kaukasischem Petroläther isoliert hatte, bewiesen.

KISHNER zeigte zunächst<sup>3)</sup> daß das von WREDEN 25 Jahre vorher durch Hydrierung des Benzols mit Jodwasserstoff und Phosphor erhaltene „Hexahydrobenzol“ völlig übereinstimmend mit dem von PALGUNOW aus dem synthetischen Alkohol (I) erhaltenen Kohlenwasserstoff (II) war:



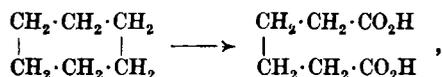
Außerdem wies er nach, daß dasselbe „Hexahydrobenzol“ ein in Alkali unlösliches Nitroderivat, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·NO<sub>2</sub>, lieferte, dessen Formel ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten müßte. Bei der Oxydation entstand daraus ein Gemisch von Glutarsäure, Bernsteinsäure und Essigsäure.

Andererseits konnte ich nachweisen<sup>4)</sup>, daß die bei ungefähr 71° siedende Naphtenfraktion von Salpetersäure zu Bernsteinsäure und Essigsäure oxydiert wurde, nachdem es kurz vorher festgestellt worden war, daß auch dieser Kohlenwasserstoff ein tertiäres Nitroprodukt lieferte.<sup>5)</sup> Der Gang der von mir ausgeführten Oxydation mit Salpetersäure und besonders die für die Konstitutionsbestimmung entscheidende Essigsäurebildung zeigte, daß Methylcyclopentan hierin vorliegen muß.



<sup>1)</sup> Ibid. 20, 1850 (1887). — <sup>2)</sup> Ber. 25, 3666 (1892). — <sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 6, 364 5(1897). — <sup>4)</sup> Ber. 31, 1803 (1898). — <sup>5)</sup> MARKOWNIKOW, Ber. 30, 1222 (1897).

Und als ich ferner fand, daß das bei 80—81° siedende isomere Naphten des russischen Petroläthers bei seiner Oxydation mit Salpetersäure Adipinsäure ergab<sup>1)</sup>:



so war dadurch festgestellt worden, daß die in der Natur gebildeten Naphtene teils Cyclopentane, teils Cyclohexane sind. Daraus wurde auch die Ungleichheit der Hexanaphtencarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , mit der Hexahydrobenzoesäure erklärt. Und da die erhebliche Beständigkeit der Körper nur schwierig mit einem Ringkern von vier bzw. drei Kohlenstoffatomen vereinbar war, so erscheint die von mir in verschiedenen Publikationen geäußerte Vermutung<sup>2)</sup>, daß die Hexanaphtencarbonsäure und auch gewisse andere höhere Naphtensäuren den Fünfring enthalten, wahrscheinlich.

Über die chemische Natur der Naphtensäuren wurde mehrmals berichtet<sup>3)</sup>, worauf hingewiesen sei.

#### E. Zur Frage der Synthese der Naphtene und Naphtensäuren in der Natur

Nachdem der Nachweis geführt wurde, daß die Naphtene nach obigem sowohl aus Cyclopentan- als auch Cyclohexan-Kohlenwasserstoffen bestehen, so sei folgendes über dieses Problem hervorgehoben.

Bei mehrwöchentlicher Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Amylen aus Fuselöl bei gewöhnlicher Temperatur<sup>4)</sup> hatte ich festgestellt, daß sowohl niedere Naphtene, also gesättigte Kohlenwasserstoffe der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , wie auch Paraffine sowie, was von besonderem Interesse war, auch eine erhebliche Menge zähflüssiger, hoch siedender Öle entstanden, die in bezug auf Konsistenz und Aussehen an gewöhnliche Schmieröle erinnerten. Allerdings ist wasserfreies Aluminiumchlorid kaum in den tiefliegenden Schichten, wo die naphtenreichen Erdöle zu finden sind, vorhanden. Statt dessen muß man mit einem fast immer enormen Druck rechnen. Ferner hat man, worauf OCHSENIUS früher hinwies, ohne jedoch die Naphtene in Betracht zu ziehen, gefunden, daß die in den naphtaführenden Schichten stets vorhandenen konzentrierten Salzlösungen die Kondensation befördern und in derselben teilnehmen müssen. Auch die Naphtensäuren sind wahrscheinlich als Produkte einer sekundären Polymerisation bzw. Kondensation von fossilem animalischen Fett nach ENGLER aufzufassen<sup>5)</sup>, wobei die nach seiner Theorie auch auftretenden ungesättigten carboxylhaltigen Reste, entweder intramolekular oder mit sauerstofffreien Bruchstücken ähnlicher Art, zusammengefügt würden. Hierauf gestützt, läßt sich vermuten, daß

<sup>1)</sup> ASCHAN, Ber. 32, 1769 (1899). — <sup>2)</sup> Ber. 25, 3665 (1892); Ann. 324, 1 (1902); Chemie der alicyclischen Verbindungen, S. 509 (1905). — <sup>3)</sup> ASCHAN, vgl. Chem.-Ztg. 21, Nr. 26; Ber. 57, 636 (1924). — <sup>4)</sup> Ann. 324, 1 (1902). — <sup>5)</sup> ASCHAN, ibid., S. 20.

die Naphtene sowie ihre alicyclischen sauerstoffhaltigen Begleiter, die Naphtensäuren, als sekundäre Produkte der in tieferen Schichten stattfindenden Erdöldestillation aufzufassen sind.

#### F. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 1

Der Inhalt dieses Kapitels mit seiner historischen Einleitung gibt zwar wenig Anlaß zu neuen Anregungen, die dann eigentlich nur eine Wiederholung gewisser Details der langwierigen und mühsamen Untersuchung der Naphtensäuren darstellen würden, deren theoretische Resultate oben in möglichst kurzer Form dargelegt worden sind. Inwiefern die in der obengenannten Arbeit dargelegten Resultate zu der technischen Verwendung dieser Säuren als wichtiges Rohmaterial in der Seifensiederei beigetragen haben, ist mir nicht sicher bekannt. Das einzige, den eigenen Erfahrungen entstammende Auskunftsmittel, nämlich daß es nötig ist, den unbedeutenden Betrag dieser Säuren vom niedrigsten Siedepunkt, die einen höchst unbehaglichen und sogar an vegetabilischen Fasern anhaftenden Geruch besitzen, aus der sehr erheblichen Hauptmenge der nichtriechenden Säuren durch Destillation zu entfernen, dürfte jedoch die Desodorierung der rohen Naphtensäure veranlaßt haben, daraus zu schließen, daß man ungefähr gleichzeitig mit dem Erscheinen meiner Arbeiten das Abdestillieren der zunächst übergehenden Teile für die Desodorierung in die Technik einführte.

Einige weitere Zusätze in kurzer Fassung könnten beigelegt werden. Sie beziehen sich auf eine systematische Untersuchung, aus geeigneten Benzolcarbonsäuren verschiedener Konstitution, nach dem bei der Benzoessäure angewandten oder ähnlichen Verfahren, die entsprechenden Hexahydrobenzolcarbonsäuren darzustellen. Wir weisen besonders auf die Toluy- und Xylylsäuren, sowie die Mesitylen- und Cuminsäure hin, um sie dann mit den bekannten Naphtensäuren zu vergleichen, um ihre Struktur sicher festzustellen. Als Vergleichsobjekte sind wohl die Amide geeignet, die auch durch fraktionierte Krystallisation der Amide der nicht einheitlichen Naphtensäuren wahrscheinlich in reiner Form zu erhalten sind.

Weiterhin kämen die Benzoltricarbonsäuren für denselben Zweck in Betracht und besonders die Trimesinsäure, deren symmetrischer Bau zur leichteren Orientierung bezüglich der Reaktionsprodukte einladet.

Wir werden in den Zusätzen zum nächsten Kapitel einige Anregungen zu weiteren Arbeiten hinsichtlich der Naphtenkohlenwasserstoffe anfügen.

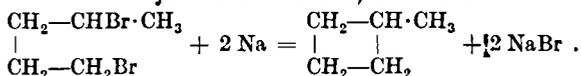
### Kapitel 2. Die Untersuchung einzelner Naphtene

#### A. Synthese zweier Cycloparaffinkohlenwasserstoffe $C_5H_{10}$ und $C_6H_{12}$

a) Bei der obengenannten (S. 8) Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf gewöhnliches Amylen,  $C_5H_{10}$ <sup>1)</sup>, das ein Gemenge verschiedener Pentene, wie  $CH_2=CH \cdot CH \begin{smallmatrix} <CH_3 \\ <CH_3 \end{smallmatrix}$  bzw.  $CH_3 \cdot C=C \begin{smallmatrix} <CH_3 \\ <CH_3 \end{smallmatrix}$ , darstellt, wurde eine Flüssigkeit

<sup>1)</sup> ASCHAN, Ann. 324, 23 (1902), sowie in der Festschrift zur 50jährigen Stiftung der ersten technischen Lehranstalt in Finnland (1899).

gewonnen, woraus u. a. zwei Fraktionen gesättigter Natur vom Siedep. 32—35° bzw. 35—40° erhalten wurden. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel  $C_5H_{10}$  mit der ersten nur annähernd, mit der zweiten ziemlich gut übereinstimmen. Der Siedepunkt des letztgenannten läßt vermuten, daß man hier mit dem Methylcyclopropan von PERKIN jun. und COLMAN<sup>1)</sup> zu tun hätte:

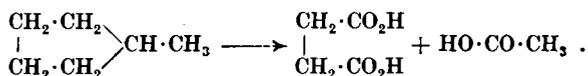


Daß es etwa das isomere Cyclopentan (Siedep. 50—51°) wäre, ist wegen des Siedepunkts ausgeschlossen.

b) Synthese von Cyclohexan. Die bei 76—82° siedende Fraktion desselben Materials enthielt auch einen gesättigten Kohlenwasserstoff,  $C_6H_{12}$ , der von einer kleinen Menge eines Hexans verunreinigt war. Es wäre nicht unmöglich, daß das Cyclohexan hier vorliegt, weil kein anderer gesättigter Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_6H_{12}$  und diesem Siedepunkt bekannt ist.

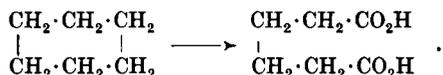
## B. Die Strukturbestimmung der beiden Hexanaphtene, $C_6H_{12}$ , im russischen Petroläther

1. Bei vorsichtiger Oxydation einer sorgfältig herausdestillierten Fraktion (1 Teil) vom Siedep. ca. 71° ( $d^{20}_4 = 0,7445$ )<sup>2)</sup> aus einem bei der Firma GEBRÜDER NOBEL in Baku erhaltenen, mit den gewöhnlichen Reinigungsmitteln unbehandelten Petroläther mit rauchender Salpetersäure (6 Teile), löste sich die obere Schicht in dem mit effektivem Kühler versehenen Kolben allmählich auf. Nach Stehen in der Kälte schieden sich aus der sauren Lösung nadelförmige Krystalle ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren den Schmelzpt. 185° der ganz reinen Bernsteinsäure und ihre Zusammensetzung zeigten. In dem Filtrate wurden erhebliche Mengen Essigsäure nachgewiesen. Dadurch wurde folgende Formel für das in der genannten Fraktion vorhandene Naphten,  $C_6H_{12}$ , sicher festgestellt:



Zugleich wurde bewiesen, was damals noch nicht festgestellt war, daß der betreffende Kohlenwasserstoff in der kaukasischen Naphta einen Fünfring enthielt und also Methylcyclopentan darstellt.

2. Die aus demselben Petroläther erhaltene Fraktion vom Siedep. 78 bis 82° ( $d^{15}_{15} = 0,752$ ) wurde mit gewöhnlicher Salpetersäure (1,99) während 60 Stunden zum Kochen erwärmt.<sup>3)</sup> Nach dem Abdestillieren von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{5}$  des Retorteninhalts wurde zum Trocknen eingedampft, die weiße Krystallmasse umkrystallisiert und in Ammonsalz verwandelt, sowie dessen Lösung nach Umschütteln mit Äther heiß mit Salzsäure gefällt. Die in großen Krystallen abgeschiedene Adipinsäure führte zur Formel  $C_6H_{10}O_4$  und schmolz bei 149,5°, das Amid bei 222°. Es lag folglich Cyclohexan in dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff vor:



<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 53, 201 (1888). — <sup>2)</sup> Ber. 31, 1803 (1898). — <sup>3)</sup> Ber. 32, 1769 (1899).

## C. Versuche mit einigen höheren Naphtenfraktionen

In den um 160—170° siedenden Anteilen des russischen Brennpetroleums wären Kohlenwasserstoffe mit 10 Kohlenstoffatomen, also Dekane,  $C_{10}H_{22}$ , Dekanaphtene,  $C_{10}H_{20}$ , eventuell auch zweikernige von der Formel  $C_{10}H_{18}^{1)}$ , im letzten Falle aus dem Typus des Hexahydro-Naphtalins oder -Indens zu erwarten.

Diejenigen der beiden letztgenannten Art siedend indes höher (etwa 175—187°) und kämen also nicht in Betracht, wie auch das p-Menthan nicht, das bei 179—181° siedet. Nach MARKOWNIKOW und OGLOBIN<sup>2)</sup>, SUBKOW<sup>3)</sup> und RUDEWITSCH<sup>4)</sup> gaben die Dekanaphtene beim Einverleiben von 1 bzw. 2 Chloratomen verschiedene Resultate, nämlich:

Autor	Naphten	Siedep.	Monochlorid	Dichlorid
1. M. und O.:	$\alpha$ -Dekanaphten	160 —162°	Sp. 202—206°	—
2. SUBKOW:	„	162 —164°	„ 206—209°	—
3. RUDEWITSCH:	{ $\beta$ -Dekanaphten Isomere (?)	168,5—170°	„ 213—219°	Sp. <sub>60</sub> 164—167°

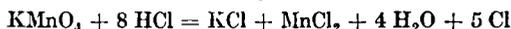
Der Letztgenannte, dessen Arbeiten die ausführlichsten waren, spaltete aus dem Dichlorid beim Kochen mit Chinolin 2 Mole Chlorwasserstoff ab und erhielt einen mit den Terpenen isomeren Kohlenwasserstoff vom Siedep. 173—177°.

Wegen dieser fehlenden Übereinstimmung bei den leicht zugänglichen Dekanaphtenen und ihrer mit den Terpenen verwandten Natur wurde die Chlorierung derselben von mir einer erneuten Untersuchung unterzogen, die ich nach unpublizierten Versuchen mitteile.

14,6 kg russisches Petroleum ( $d_{15} = 0,8237$ ) wurden viermal mit einem etwa 60 cm langen Perlendephlegmator (System FAGERLIND) mit folgendem Resultat fraktioniert:

Fraktion	Gramm	%	$d_{15}$	Fraktion	Gramm	%	$d_{15}$
1. 55—100°	138	1,0	0,7473	7. 157—162°	424	2,4	0,7938
2. 100—115°	383	2,8	0,7552	8. 162—167°	504	2,9	0,8020
3. 115—125°	396	2,9	0,7632	9. 167—171°	226	1,3	0,8064
4. 125—135°	440	3,2	0,7735	10. 171—175°	285	1,6	0,8080
5. 135—152°	1,005	8,6	0,7837	Rückstand	10,073	68,9	—
6. 152—157°	488	2,8	0,7914	Verlust	238	1,6	—

a) Vorläufige Versuche zur Prüfung der folgenden Chlorierungsmethode wurden mit der die Octonaphtene,  $C_8H_{16}$ , enthaltenden Fraktion ausgeführt. Das Chlor wurde durch tropfenweise bewirkte Einwirkung von Salzsäure (38%) auf 1,1 Teile Kaliumpermanganat berechnet, gemäß der Formel



entwickelt. Das Gas wurde durch zwei Waschflaschen mit Schwefelsäure in den mit einer Auerlampe (Abstand 10 cm) beleuchteten Kohlenwasserstoff in einen mit Rückfluß versehenen Kolben eingeleitet. Von dem mit Soda gewaschenen und getrockneten Produkt wurden 70 g unter 6 mm destilliert, und die Fraktionen, deren Dichte 0,9 überstieg, analysiert:

Kp. 27— 50°	10,5 g	$d_{15}$ 0,7900	berechnet für $C_8H_{15}Cl$ 24,2%
„ 50— 60°	8,2 g	$d_{15}$ 0,8460	„ „ $C_8H_{14}Cl_2$ 39,2%
„ 60— 70°	11,0 g	$d_{15}$ 0,9130	erhalten 21,88% Cl
„ 70— 80°	12,7 g	$d_{15}$ 0,9495	„ 24,79% Cl
„ 80—100°	5,0 g	$d_{15}$ 1,0000	„ 30,76% Cl
„ 100—110°	4,5 g	$d_{15}$ 1,0900	„ 38,27% Cl

<sup>1)</sup> ASCHAN, Chemie der alicyclischen Verbindungen, S. 1044 (1905). — <sup>2)</sup> Russ. chem.-phys. Journ. 15, 332 (1881). — <sup>3)</sup> Ibid. 25, 382 (1891). — <sup>4)</sup> Ibid. 25, 385 (1891); 23, 586 (1896).

Es ergibt sich, daß außer einer gewissen Menge ursprünglichen Materials, die Fraktionen 70—80° und 100—110° (Siedep.<sub>6</sub>) einen dem Monohydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>Cl bzw. Dihydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>, entsprechenden Chlorgehalt zeigten. Die Methode war also anwendbar. Doch wäre, in Anbetracht der unchlorierten Menge des Rohmaterials, eine Vermehrung der Permanganatmenge auf 1,5 der theoretischen angemessen.

b) Die Chlorierung der Petroleumfraktion 152—157°, die bei der Analyse C 86,18% und H 14,06% (gegen C 85,71% und H 14,29% für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>) ergab, wurde ähnlich mit 100 g derselben und 75 g KMnO<sub>4</sub> und 375 g konz. Salzsäure (38%) ausgeführt. Das Produkt (135 g) verteilte sich (bei 6 mm) in folgender Weise:

1. 35—60°	21,1%	d <sub>15</sub> = 0,8326		5. 90—100°	7,2%	d <sub>15</sub> = 1,0368
2. 60—70°	9,2%	d <sub>15</sub> = 0,8948		6. 100—110°	8,8%	d <sub>15</sub> = 1,0936
3. 70—80°	18,8%	d <sub>15</sub> = 0,9540		7. 110—120°	6,3%	d <sub>15</sub> = 1,1235
4. 80—90°	14,6%	d <sub>15</sub> = 0,9834		8. 120—150°	5,8%	d <sub>15</sub> = 1,1843

Bei der Analyse erhielt man für 3. 21,90%, 4. 26,12%, 6. 33,33% Cl statt der berechneten 20,34% für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>Cl und 33,97% für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>. Die beiden größten Fraktionen 3 und 6 enthielten also größtenteils Mono- bzw. Dichlorid.

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff. 1. Als die Fraktion 3 (Siedep. 70 bis 80°) mit der gleichen Anilinmenge in einem Fraktionierkolben stehen blieb, wurde das Gemenge nach 12 Stunden in eine ziemlich feste Masse von Anilinhydrochlorid verwandelt, die sich beim Erwärmen in zwei Schichten verteilte. Bei der Destillation wurde, bis die Temperatur auf den Siedepunkt des Anilins gestiegen war, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff erhalten, der nach Entfernen des überschüssigen Anilins mit wenig Oxalsäure, Trocknen mit geglühter Pottasche und Destillieren über Natrium bei 149—157° siedete und die aus drei übereinstimmenden Analysen im Durchschnitt erhaltenen Zahlen C 86,88% und H 13,23%, statt C 86,96% und H 13,04% für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> ergab.

Daraus geht hervor, daß in der ursprünglichen Petroleumfraktion ein Naphten, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>, vorhanden war.

Daß andererseits in dem Kohlenwasserstoff C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> ein ungesättigtes monocyclisches „Naphtylen“, also mit einer Doppelbindung vorliegt, erhellt daraus, daß es mit  $d_{20}^{20} = 0,8168$  und  $n_D^{18} = 1,44876$  eine Molrefraktion von MR = 45,34 zeigte (berechnet 45,7). Es muß jedoch wegen des Siedepunkts einen ganz andersartigen Kern als den der drei Mentene haben, die zwischen 167 und 171° sieden, Carvomenthen sogar bei 175—176°.

2. Die chlorierte Fraktion 6 wurde in einer Menge von 20 g mit 27 g Anilin vermischt. Auch hier trat keine Reaktion sofort ein, beim Erwärmen teilte sich aber die Masse wieder in zwei Schichten. Die bei der Destillation übergehende Flüssigkeit wurde zur Bindung des Anilins mit 13 g Eisessig und Wasser versetzt und der Kohlenwasserstoff mit Dampf überdestilliert, getrocknet und über Natrium rektifiziert. Die dabei auftretende, durch Kochsalzbildung angezeigte Umsetzung zeigte, daß das Anilin diesmal kein chlorfreies Produkt erzeugt hatte, vielleicht spaltete sich sogar nur ein Chlorwasserstoff ab. Der bei der Natriumbehandlung übergehende, schlecht riechende Kohlenwasserstoff (nur 2 g) siedete zwischen weiten Grenzen (134—155°) und hatte eine Dichte  $d_{20}^{20} = 0,8172$  bzw.  $d_{18}^{18} = 0,8181$ . Zwei übereinstimmende Analysen ergaben im Mittel C 87,47% und H 12,42%;  $n_D^{18} = 1,4607$ , woraus MR = 45,63; dies alles nach einer Terpenformel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, die mit zwei Doppelbindungen einer Molrefraktion von 45,34 entspricht.

c) Die Petroleumfraktion 162—167° (vgl. die Tabelle a. S. 11 Mitte) zeigte die Analysenzahlen C 86,40% und H 13,80%, die zwischen den Zahlen für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> (mit 85,71% und 14,29%) sowie C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> (mit 86,96% und 13,04%) liegen. Da der Kohlenwasserstoff gesättigt war, bestand er aus einem monocyclischen und dicyclischen Naphten. Indes waren die Zahlen  $n_{18} = 1,44295$  und MR = 45,34 abnorm. Dieses Gemenge wurde nicht chloriert.

d) Chlorierung der Petroleumfraktion 171—175°. Diese hatte die Zusammensetzung C 86,46% und H 13,80%; Dichte  $d_{15}^{15} = 0,8080$  und  $n_D^{18} = 1,44295$ , woraus MR = 46,21.

Als 200 g wie früher chloriert wurden, erhielt man 267 g eines Rohproduktes, das im 6-mm-Vakuum in folgender Weise destillierte:

1. 45—60°	6,0%	$d_{15} = 0,8307$
2. 60—70 °	6,7%	$d_{15} = 0,8463$
3. 70—80°	8,3%	$d_{15} = 0,9107$
4. 80—95 °	27,9%	$d_{15} = 0,9670$ (Cl = 19,64%; ber. für $C_{10}H_{19}Cl = 20,34\%$ )
5. 95—105°	7,7%	$d_{15} = 1,0245$

Der bei 105—125° siedende Rückstand zeigte einen Chlorgehalt von 33,37%, gegen 33,65% des berechneten für die Formel  $C_{10}H_{18}Cl_2$ .

Bei der in obiger Weise ausgeführten Behandlung der Fraktion 80—95° (37 g) mit Anilin wurden 17,3 g eines bei 166—176° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten;  $d_{20}^{20} = 0,8252$ ,  $d_{18}^{18} = 0,6261$ . Die Analyse ergab C 86,70%, H 13,07%, was mit der Formel  $C_{10}H_{18}$  (C 86,96%, H 13,04%) übereinstimmt. Erhalten wurde ferner  $n_{18} = 1,45608$ , woraus  $MR_{18} = 45,46$ ; der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}$  mit einer Doppelbindung entspricht MR = 45,71.

#### D. Neue Methode für Chlorwasserstoffabspaltung mit Natronkalk

Da diese Abspaltung zweier Mole Chlorwasserstoff mittels Anilins unbefriedigend verlief, wurden 20 g des bei 105—125° C siedenden Rückstandes mit überschüssigem Natronkalk in einem Fraktionierkolben im Metallbade erhitzt. Das wasserhaltige Destillat wurde absepariert und zweimal über Natrium fraktioniert. Der bei 162—182° siedende Kohlenwasserstoff (6,6 g) zeigte  $d_{20}^{20} = 0,8422$  und  $d_{18}^{18} = 0,8431$ , sowie  $n_{18} = 1,47498$ , woraus MR = 45,24, während ein monocyclisches Terpen mit 2 Doppelbindungen der Zahl 45,24 entsprechen würde. Die Analyse bestätigte tatsächlich, daß ein mit den Terpenen isomerer Kohlenwasserstoff vorliegt: C = 88,08%, H = 11,82% (Theorie: C = 88,23%, H = 11,77%). Der Siedepunkt, der fast 20° C umfaßte, zeigte, daß mehrere Terpene vorliegen. Es stimmt dieses Siedeintervall zufällig mit dem für das Terpengemenge überein, welches nach dem Abdestillieren des Pinens aus dem nordischen Terpentinöl über 160° zurückbleibt.

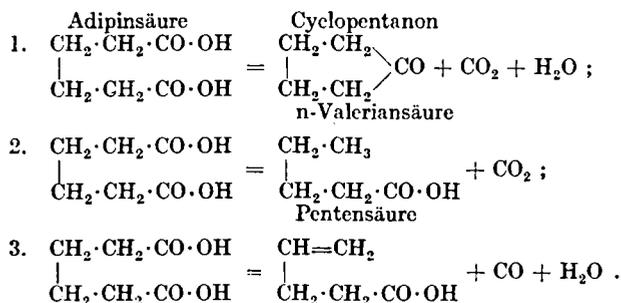
Obige Untersuchung ergab also, daß man, von den in dem kaukasischen Brennpetroleum reichlich vorhandenen „Dekanaphthenen“,  $C_{10}H_{20}$ , ausgehend, nach vorherigem Chlorieren Mono- und Dichloride erhält, aus denen Kohlenwasserstoffe,  $C_{10}H_{18}$  und  $C_{10}H_{16}$ , in einfacher Weise erhalten werden können.

#### E. Neue Methode zur Darstellung von Cyclopentanon und Homologen

Zu der wichtigen Darstellungsmethode von J. WISLICENUS für Cycloparaffine<sup>1)</sup> sind cyclische Ketone vom Typus des Cyclopentanons und Homologen nötig. Diese wurden früher durch trockne Destillation gewisser Salze der Adipinsäuren, Pimelinsäuren usw. dargestellt, aber gewöhnlich wegen der hohen Temperatur in ungenügender Ausbeute erhalten. Durch Versuche,

<sup>1)</sup> Ann. 275, 312 (1893); vgl. АСНАН, Chemie der alicyclischen Verbindungen, S. 391 (1905).

diesen Nachteil zu vermindern<sup>1)</sup>, gelang es mir tatsächlich in einfacher Weise, besonders in der Cyclopentan- und Cyclohexanreihe größere Mengen der Ketone zu gewinnen. Die Reaktion beruht auf trockenem Erhitzen der freien Säuren, sie wird aber von zwei Nebenreaktionen begleitet, die jedoch in kleinen Mengen verlaufen, z. B.:



Diese drei Reaktionen stellen durchsichtige Beispiele dar für die Neigung sauerstoff- und besonders carboxylhaltiger organischer Verbindungen, hier der Säuren der Oxalsäurereihe, den Sauerstoff als Wasser, Kohlendioxyd bzw. Kohlenmonoxyd abzugeben.

In der Adipinsäurereihe steigt die Ausbeute vom Keton (Reihe 1) bis auf 60%, während die Reaktionen 2 und 3 spärliche Ausbeute zeigen. Mit dem Molegewicht nimmt die Ausbeute an Ketonen successive ab (bei der Sebaccinsäure ist sie fast verschwindend); die der entsprechenden Fettsäure und ungesättigten Säure nimmt dann zu.

Es ist anzunehmen, daß auch alkylierte Ketone aus den zugehörigen alkylierten Dicarbonsäuren in dieser Weise zu erhalten sind.

## F. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 2

1. Bezüglich des Momentes A könnte wahrscheinlich statt Amylen ein andersartiges Rohmaterial angewandt werden. Eigentlich dürfte wohl jeder ungesättigte Kohlenwasserstoff gleichartigen Kondensationsreaktionen mit Aluminiumchlorid unterzogen werden, wobei die einfachsten Vertreter, wie Äthylen, Propylen und die Butylene, in verdichteter flüssiger Form, das größte Interesse darbieten würden. Aber auch gesättigte, alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclopropan, Cyclobutan und Cyclohexan bzw. Homologe, einzeln oder in Gegenwart aliphatischer Äthylene, könnten der Reaktion unterzogen werden. Obwohl diese Kondensation sehr kompliziert verläuft, wie das Beispiel mit den Amylen gezeigt hat, so hat sie jedoch erhebliches Interesse, da sie ein so bedeutendes Versuchsfeld umspannt. Dies berührt sogar die Frage über die künstliche Darstellung der Schmieröle.

Betreffs des in Moment A angegebenen, bei 35—40° siedenden Kohlenwasserstoffs erlaubte ihre sehr kleine Menge nicht die endgültige Feststellung, ob Methylcyclobutan vorliegt oder nicht. Die Synthese desselben wäre auch deswegen von

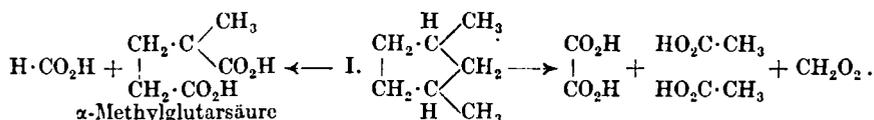
<sup>1)</sup> Ber. 45, 1603 (1912); ein Teil der Säure destilliert unzersetzt über, auch bei langsamer Destillation, kann aber selbstverständlich leicht aufgehoben werden.

erheblichem Interesse, daß sowohl MARKOWNIKOW wie Verfasser<sup>1)</sup> das etwas höhere spezifische Gewicht der russischen Petrolätherfraktion 35—40° auf die Gegenwart desselben zurückgeführt haben.

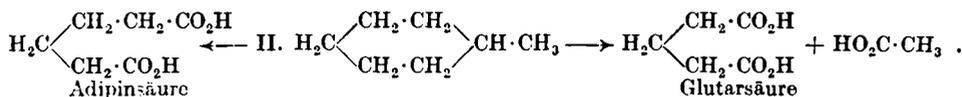
2. Bezüglich der in Moment A angeführten Vermutung über die Synthese des Cyclohexans (Fraktion 76—82), wäre auch die Kontrolle dieser Annahme nötig. Wenn Cyclohexan nicht vorliegt, so wäre ein Homologes der Cyclobutan- oder Cyclopropanreihe vorhanden. Ein Nachweis des Wanderns der Methylene aus Amylen in ein anderes Molekül wäre von erheblichem Interesse.

Auch andere, durch Fraktionieren isolierte Kohlenwasserstoffe könnten den Gegenstand einer erneuten Untersuchung darstellen.

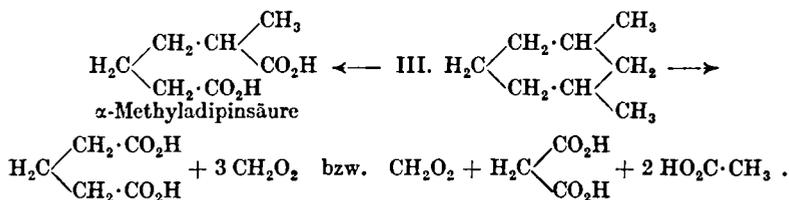
3. Zum Moment B bezüglich der Oxydation des Methylcyclopentans bzw. Cyclohexans mit Salpetersäure wäre zu bemerken, daß auch geeignete höhere Homologe in diesen und anderen alicyclischen Reihen leicht oxydierbar sein müßten. Z. B. aus den Dimethylcyclopentan und Methylcyclohexan enthaltenden Naphtenfraktionen von etwa 91° (I.) und 101° (II.) könnten folgende Produkte bei dieser Oxydation auftreten, nämlich aus I:



Gleichzeitig könnte auch Bernsteinsäure entstehen. Und aus II:



Es ist wahrscheinlich, daß die bei etwa 117—120° siedende Fraktion des russischen Ligroins Dimethyl-1,3-cyclohexan (III) enthält. Wenn dies der Fall ist, müßte es bei der Oxydation in nachstehender Weise zerfallen:



Die Oxydationsversuche in den genannten und etwa anderen diesbezüglichen Richtungen müßten sowohl mit rauchender, wie mit gewöhnlicher konzentrierter und verdünnter Salpetersäure ausgeführt werden; diese Variationen könnten zur Bildung verschiedener Körper führen.

4. Zum Moment C sei hinzugefügt, daß eine mehr systematische Untersuchung der terpenähnlichen Derivate der höheren Naphtene wünschenswert ist und eventuell auch zu praktischer Bedeutung für solche Zwecke gelangen könnte, zu denen die Terpene jetzt angewandt werden. Nach einer gewissen, bis auf weiteres unbestimmbaren Zeit könnte nämlich ein Mangel an diesen Naturerzeugnissen eintreten, da nämlich die Gegenden der Erde, worauf die Pinusarten gedeihen, immer stärker bevölkert werden. Die Terpene, die unentbehrlich sind, müßten dann durch chemisch dargestellte, billige ungesättigte alicyclische Kohlenwasserstoffe von mittlerem Mol-

<sup>1)</sup> ASCHAN, Chemie der alicyclischen Verbindungen, S. 109 (1905).

gewicht ersetzt werden. Solche Körper lassen sich auf dem in Moment C angedeuteten Wege aus geeigneten Naphtenen darstellen. In rein wissenschaftlicher Hinsicht scheinen zwar derartige Untersuchungen, besonders wenn es sich um strukturelle Bedingungen handelt, wegen der großen Zahl von Isomeren Schwierigkeiten darzubieten. Auch in dieser Hinsicht sind indes weitere Resultate wünschenswert.

5. Zum Moment E könnte beigefügt werden, daß die Konstitution der bei der Reaktion 3 (s. oben) entstehenden Säuren gegebenenfalls durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung bestimmt werden sollte, da eine „Wanderung“ der Doppelbindungen eingetreten sein könnte. Ferner sollte die Ausbeute bei der Ketonbildung aus den aliphatischen Dicarbonsäuren unter Anwendung gemäßigten Vakuums vermehrt werden können.

### Kapitel 3. Die isolierten Naphtensäuren

Die theoretischen Resultate der vom Verfasser ausgeführten eingehenden Untersuchungen über diese Säuren<sup>1)</sup> wurden schon im Kap. 1 angegeben. Hier seien einige Angaben über die Eigenschaften und das Verhalten, sowie die Abscheidung und Reinigung der von ihm isolierten Säuren und der dabei dargestellten verschiedenen Derivate kurz mitgeteilt.

#### A. Das Rohmaterial für die Untersuchung

Dieses war in Baku von Herrn Ingenieur J. ESTLANDER aus den Residuen von der Reinigung des Kerosins (Brennöls) mit Natronlauge dargestellt.

Das Verfahren war folgendes. Die dickflüssigen Residuen werden mit Wasser gemischt, bis unlösliche Kohlenwasserstoffe usw. abgeschieden sind und eine klare Seifenlösung entsteht. Diese wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, das ausgeschiedene Öl wird abgeschöpft und geklärt. Doch wird die Lauge nicht vollständig ausgewaschen, weil kleine Mengen von Natronsalzen die Oxydation der Säure angeblich verhindern.

Die rohe Säure ist ein lichtgelbes, dickflüssiges Öl von der Dichte  $d_{20}^{20} = 0,9891$ . Sie beginnt bei etwa 200° zu sieden, nachdem der Wassergehalt (3—4%) und mechanisch aufgelöste Kohlenwasserstoffe überdestilliert sind. Bis 250° gehen nur 15% der Säure über, unter 300° siedet der größte Teil desselben unter partieller Zersetzung und Abgabe von Kohlendioxyd, Wasser und indifferenten Stoffen; auch im Vakuum tritt eine geringe Zerlegung ein. Deswegen wurde die Isolierung der einzelnen Säuren mittels der Methylester bewirkt.

Die Esterifikation geschieht durch 3stündiges Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung einer größeren Menge von 1 Vol. Säure in 1,5 Vol. Methyl-ester ungewöhnlich leicht. Unter erheblicher Erwärmung teilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Nach 24 Stunden wird der Ester aus dem erhaltenen Produkt mit 2—3 Vol. Wasser als gelbes Öl abgeschieden, das mit verdünntem Alkali und Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet wird. Die Ausbeute betrug immer fast dasselbe Gewicht wie die angewandte Rohsäure.

<sup>1)</sup> ASCHAN, *Comm. variae in memoriam actorum CCL annorum*, edidit Universitas Helsingforsiensis (1890); *Acta Soc. scient. Fennicae* 19, Nr. 8 (1891); *Ber.* 23, 867 (1890); 24, 2710 (1891); 25, 3661 (1892).

Die Fraktionierung wurde damals mit einem Aufsatz von LINNEMANN mit Platinkörben ausgeführt; eine Schicht Glasperlen war unten im Rohre angeordnet. Mit diesem Apparat fand die Destillation 24mal statt, wobei die Fraktionen auf 5° zwischen 180—240° aufgenommen wurden. Mit den neueren effektiven Apparaten, z. B. einem FAGERLINDSchen Perlendephlegmator, würde man viel schneller ans Ziel gelangen.

Zur Feststellung der Zusammensetzung, die nicht, wie bei den Naphtenen, prozentuell dieselbe ist für die verschiedenen Säuren, eignet sich die Elementaranalyse wegen den vorhandenen indifferenten Verunreinigungen (Kohlenwasserstoffen usw.) nicht. Dagegen führt das fraktionierte Ausfällen der Silbersalze aus den Ammonsalzen der durch Verseifen erhaltenen Säuren zum Ziele, wenn man die Lösungen der nach dem Verseifen der Ester mit alkoholischem Kali erhaltenen Flüssigkeiten, zum Abscheiden von Kohlenwasserstoffen usw., die sonst leicht in der Lösung des Salzes bleiben, mit Äther entfernt. Die jeweils erhaltene Säure kann nunmehr bei gewöhnlichem Druck destilliert werden, was auch bei den höher molekularen Säuren gelingt, die gereinigt sogar über 300° unzersetzt übergehen. Unter Abtrennung vom Vorlauf und Nachlauf erhält man die für die verseifte Fraktion eigene Säure, deren Silbersalz aus einer Probe dargestellt wird, indem man sie in der ungefähr erforderlichen Ammoniakmenge löst und mit Silbernitrat versetzt, bis kein Salz mehr ausfällt. Das im Dunkeln getrocknete Silbersalz gibt bei der Analyse an, ob ein Gemenge oder eine einheitliche Säure vom Naphtentypus vorliegt. Man erfährt dadurch, wo die einheitlichen Esterfraktionen zu finden sind und sieden. Die Fraktionierung wird unter Beachtung des Resultates fortgesetzt. Nach einigen Malen findet man schließlich, ob die Voraussetzungen haltbar waren, dadurch nämlich, ob die betreffenden Fraktionen vermehrt, während die angrenzenden successive kleiner werden usw.

Um Zeit und Material zu sparen, wurde die Rohsäure später ohne weiteres vordestilliert und nur der schnell bis etwa 270° übergehende Teil von etwa 8% auf den Ester verarbeitet und dieser wie oben gereinigt. Mehrere solcher, von indifferenten Stoffen über dem Alkalisalze gereinigten Säureportionen, die einen unbehaglichen, anhaftenden und wie niederen Fettsäuren eigenen Geruch haben, wurden vereinigt, esterifiziert und fraktioniert, wie oben angegeben. Bei der Veresterung wurde nunmehr, statt Chlorwasserstoff, auf 1 Liter dieser Säuren und 1 Liter Methylalkohol 500 ccm englischer Schwefelsäure angewandt, die man allmählich zugibt. Dieses Gemisch erwärmt sich stark und scheidet nachher die Esterschicht wieder ab. Bei der Destillation wurden Hauptfraktionen bei 160—165°, 185—190°, 205—210° und 225—230° erhalten, die fernerhin oft umfraktioniert wurden und in allem nach 25 Gängen so rein wurden, wie dies möglich war.

Während der langwierigen Destillation an der Luft findet stets eine langsame Oxydation unter Bildung von Wasser statt, das wegen der hygroskopischen Natur der Ester niemals vollständig durch Trockenmittel entfernt werden kann. Ferner traten bei fortgesetztem Fraktionieren von 125° an kleine Anteile mit einem stark aromatischen Geruch auf. Bei dem wie oben dargestellten Silbersalz aus der bei etwa 150—160° siedenden Fraktion wurden Zahlen erhalten, die auf eine Säure,  $C_7H_{12}O_2$  (Hexanaphtencarbonsäure), hinwiesen, deren gereinigte Methylesterfraktion bei 166,5° siedet; daneben ist eine noch

niedrigere Säure in so kleiner Menge vorhanden, daß ihre Natur nicht festzustellen war. Folglich ließen sich in der rohen Naphtensäure auch Säuren mit kleinerem Kohlenstoffgehalt als 7 nachweisen. Es konnte nicht festgestellt werden, ob diese ebenfalls gesättigten Säuren, in Analogie damit, daß die niedriger siedenden Anteile der kaukasischen Naphta Paraffine enthalten, Fettsäuren oder aber eine Reihe von Naphtensäuren,  $C_nH_{2n-2}O_2$ , mit Fünfring darstellten.

Die beim Fraktionieren resultierenden Ester lassen sich mit alkoholischem Kali sehr leicht verseifen.

## B. Die Eigenschaften der Naphtensäuren und ihrer Derivate

a) Diese Unterabteilung des vorliegenden Kapitels, die das Experimentelle zu der theoretischen Darstellung in Kap. 1 enthält, wird möglichst kurz, hier in tabellarischer Form, mitgeteilt.<sup>1)</sup>

Tabelle

	Hexanaphten-carbonsäure	Heptanaphten-carbonsäure	Octonaphten-carbonsäure
Formel . . . . .	$C_6H_{11} \cdot CO_2H$	$C_7H_{13} \cdot CO_2H$	$C_8H_{15} \cdot CO_2H$
Siedepunkt . . . . .	215—217°	237—239°	251—253°
Spez. Gewicht	$d^{18,5/18,5} 0,9503$	$d^{18/18} 0,9820$ ; $d^{20/20} 0,9838$ ; $d^{15/4} 0,9855$ ; $d^{10} 0,9982$	$d^{18,17/18,4} 0,9768$
Methylester . . . . .	$C_6H_{11} \cdot CO_2CH_3$ ; Siedep. 165,5—167,5°	$C_7H_{13} \cdot CO_2CH_3$ ; Siedep. 190—192°	$C_8H_{15} \cdot CO_2CH_3$ ; Siedep. 211—213°
Chlorid . . . . .	$C_6H_{11} \cdot COCl$ : Siedep. 167 bis 169°	$C_7H_{13} \cdot COCl$ : Siedep. 193 bis 196°	$C_8H_{15} \cdot CO \cdot Cl$ : Siedep. 206 bis 208°
Amid . . . . .	$C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH_2$ ; Schmelzp. 123,5°	$C_7H_{13} \cdot CO \cdot NH_2$ ; Schmelzp. 133°	$C_8H_{15} \cdot CO \cdot NH_2$ ; Schmelzp. 128—129°
Nitril . . . . .	—	$C_7H_{13} \cdot CN$ : Siedep. 199 bis 201°	—
Anilid . . . . .	$C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ ; Schmelzp. 93—94°	—	—
Salze:			
Kaliumsalz . . . . .	$C_6H_{11} \cdot CO_2K$ : hygrosk. Nadeln	$C_7H_{13}CO_2K$ : in d. Wärme weich	—
Ammoniumsalz . . . . .	$C_6H_{11} \cdot CO_2(NH_4)$ : nur in Lös. best.	$C_7H_{13} \cdot CO_2Na$ : lanzettförmige Nadeln	—
Calciumsalz . . . . .	$(C_6H_{11}CO_2)_2Ca + 4H_2O$ : 2. Modifikat.: aus heiß. Lös. amorph	$(C_7H_{13} \cdot CO_2)_2Ca$ : in der Wärme schwerer löslich, amorph	—
Bariumsalz . . . . .	$(C_6H_{11}CO_2)_2Ba$ : in heißer Lös. kryst., in kalter amorph	Wie das der Hexanaphtensäure	Zähe Tropfen, im Wasserbade krystallinisch
Silbersalz . . . . .	$C_6H_{11} \cdot CO_2Ag$ : käsiger Niederschl.	Wie das der Hexanaphtensäure	Wie das der Hexanaphtensäure
Cadmiumsalz . . . . .	$(C_6H_{11} \cdot CO_2)_2Cd$ : perlmutterglänzende, in koch. Wasser lösl. Blätter	—	—

<sup>1)</sup> Näheres in unserer schwedischen Edition: Naftenföreningar, terpener och kamferarter, S. 29—37 (Helsingfors 1926).

## b) Bemerkungen bezüglich der obigen drei Naphtensäuren

1. Hexanaphtencarbonsäure. Sie besitzt einen sehr unangenehmen, zugleich an Brenztraubensäure und Valeriansäure erinnernden, ekelhaften Geruch, der längere Zeit an der Haut, den Haaren und den Kleidern haftet. Ferner ist sie in Wasser fast unlöslich und entfärbt sodaalkalische Permanganatlösung erst ganz allmählich. Brom wirkt bei gewöhnlicher Wärme nicht ein, wohl aber beim Erhitzen. Salpetersäure bildet beim Kochen Oxalsäure.

Die Hexanaphtensäure tritt, im Gegensatz zu den von anderen Forschern untersuchten Naphtensäuren, als ein gut charakterisiertes chemisches Individuum auf. Sie ist eine wirkliche Carbonsäure mit ziemlich stark sauren Eigenschaften. Ihre Salze werden nicht, wie für viele aus den höheren Säuren dieser Art angegeben wird, von Kohlensäure zerlegt. Bei der Elementaranalyse ist sie schwer verbrennlich, weshalb man dabei längere Rohre anwenden muß.

2. Heptanaphtencarbonsäure gleicht ihrem Isomeren sehr; der Geruch ist zwar stark, aber weniger ausgeprägt.

Weil dieser typische Vertreter für die Naphtensäuren in genügender Menge vorhanden war, wurden mit ihr viele derartige Verwandlungen ausgeführt, die damals, im Anfang der neunziger Jahre, für die Aufklärung der Struktur der Naphtensäuren und ihrer Stellung in dem System der organischen Chemie nötig waren.<sup>1)</sup>

Im Kap. 1 wurde schon die Verwandlung der Heptanaphtencarbonsäure in das entsprechende Naphten mittels Jodwasserstoffsäure und Phosphor (vgl. Moment e) unten bezüglich des Experimentellen), wobei das Produkt mit dem gewöhnlichen Octonaphten (Siedep. bei etwa 119°) identisch gefunden und die Zusammengehörigkeit einer Naphtensäure mit einem bestimmten Naphten sicher festgestellt werden konnte.

Hier sollen zunächst (unter a und b) einige andere, vom theoretischen Standpunkte aus nicht unwichtige Arbeiten in aller Kürze angeführt werden.

a) Die Refraktion und Oxydation mit verdünnter Salpetersäure. Vom Refraktionskoeffizienten  $n_D^{16} = 1,4486$  und von der Dichte  $d^{15}_4 = 0,9855$  ausgehend, erhielt man  $MR = 38,7$ , während diese Konstante, nach CONRADY<sup>2)</sup> berechnet, auch 38,7 beträgt. Daraus geht hervor, erstens, daß die Heptanaphtencarbonsäure gesättigt ist, und zweitens, daß ihr Kohlenstoffkern keinen Drei- oder Vierring enthält.

Dasselbe ging auch bei ihrer Oxydation mit verdünnter Salpetersäure ( $d = 1,30$ ) hervor.<sup>3)</sup> Beim Kochen damit entsteht Essigsäure und ein wasserlösliches Säuregemisch, woraus ein Silbersalz mit dem Metallgehalt der Bernsteinsäure erhalten wurde.

Unter Anwendung einer Chromsäuremischung<sup>4)</sup> entstand wieder Essigsäure; außerdem konnte diesmal Bernsteinsäure durch den Schmelzpunkt und die Analyse neben Oxalsäure sicher nachgewiesen werden. Hieraus geht hervor, daß eine Methylgruppe an dem ringförmigen Kern vorkommt, der außerdem eine Kette von vier zusammenhängenden Kohlenstoffatomen enthält. Das Fehlen eines Cyclobutankernes ist dadurch bestätigt.

<sup>1)</sup> ASCHAN, *Comm. variae etc.* (s. o.), S. 32 (1890); *Ber.* 24, 2710 (1891). — <sup>2)</sup> *Ztschr. physikal. Chem.*, S. 210 (1889). — <sup>3)</sup> *Comm. variae etc.*, S. 50. — <sup>4)</sup> *Ber.* 25, 3668 (1892).

b) Aus den zum Octonaphten führenden Versuchen. Um der bei den bekannten WREDENSCHEN Versuchen zur Hydrierung der Benzolkohlenwasserstoffe (S. 1) festgestellten Umlagerung zu entgehen<sup>1)</sup>, wurde, da man eine Reduktion von Carboxyl zum Methyl anstrebte, die Temperatur bei höchstens 220—230° gehalten, während WREDEN in den Fällen, in denen ein Übergang des 6-Ringes in den 5-Ring festgestellt worden ist, sie bis auf 280° erhöht hatte.

Die Operation fand in zugeschmolzenen Kaliglasröhren mit kleinen Mengen der Säure, rotem Phosphor und konzentrierter Jodwasserstoffsäure (1,7) statt, unter abwechselndem Öffnen und Zuschmelzen der Röhre für Zugabe neuer Phosphormengen und langsamere Steigerung der Wärme. Der resultierende gereinigte und leicht flüssige, fast ungefärbte Kohlenwasserstoff, der einen ausgeprägten Geruch nach russischem Petroleum hatte, wurde 10 mal über Natrium fraktioniert. Schließlich wurden 9 g (29% der theoretischen Ausbeute) als einer bei 117—118° Hauptfraktion erhalten, während ungefähr 25% des rohen Kohlenwasserstoffs aus einem bei 240 bis 260° siedenden Dimeren,  $C_8H_{15} \cdot C_8H_{15}$ , bestanden. Nach 3 maligem Fraktionieren erhielt man für dieses einen konstanten Siedepunkt von etwa 256°. Der Petroleumgeruch war fortwährend vorhanden.

Der reine, bei 117—118° siedende Kohlenwasserstoff hatte einen angenehmen, an die höheren Ligroinfraktionen erinnernden Geruch und eine mit der Formel  $C_nH_{2n}$  übereinstimmende Zusammensetzung. Seine physikalischen Konstanten sind schon oben in der Tabelle 1 (S. 6) angegeben. Er war gesättigt. Brom und englische Schwefelsäure wirken darauf nicht ein, rauchende löst es langsam auf. Rauchende Salpetersäure oxydiert ihn erst bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.

Aus den obigen Tatsachen läßt sich folgendes schließen:

1. Der bei der Reduktion der Heptanaphtencarbonsäure gebildete Kohlenwasserstoff enthält einen ringförmigen, völlig hydrierten Kern.

2. Es muß in ihm der Kohlenwasserstoff  $C_8H_{16}$  und kein Homologes desselben, sondern das Octonaphten MARKOWNIKOWS vorliegen.

3. In dieser Identität liegt der bindende Beweis für die chemische Zusammengehörigkeit der Naphtene und Naphtensäuren.

Damit war der Zweck für diesen Teil der während mehreren Jahren fortgeführten Untersuchung erzielt.

### C. Anregungen und Ergänzungen zum Kapitel 3

In dieser Hinsicht wäre manches mitzuteilen, besonders, weil in den Naphtensäuren eine wegen ihres reichlichen Vorkommens in der Natur leicht zugängliche Klasse organischer Verbindungen vorliegt. Ihre technische Anwendbarkeit wurde schon erwähnt; sie sind wichtige Ersatzstoffe für die kostspieligen Fette in der Natur, als schlichtes Rohmaterial, besonders in der

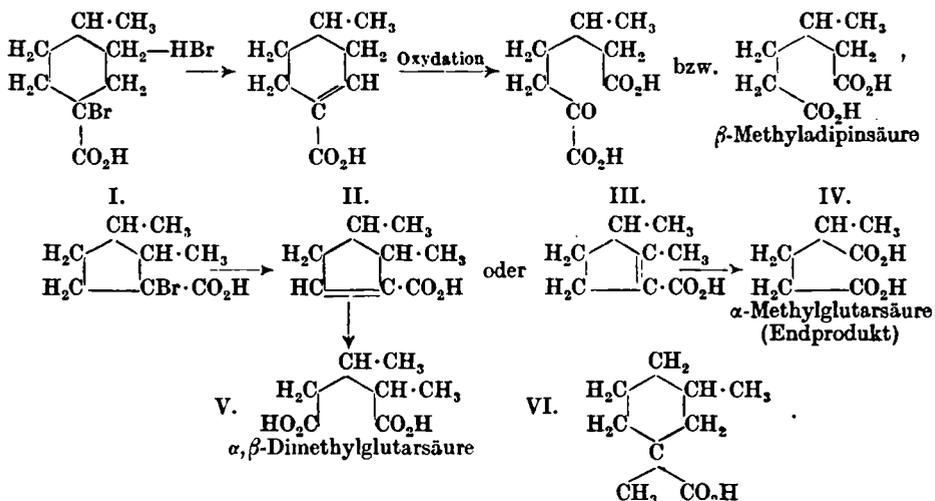
<sup>1)</sup> F. Vet.-Societ:ns Acta 19, Nr. 8, S. 17 (1891); Ber. 24, 2710, 2715 (1891).



irgendeiner Dimethylcyclopentancarbonsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_7\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , gemischt, vorliegen. Zur eventuellen Prüfung der Richtigkeit der erstgenannten Annahme könnte eine Dehydrierung der Dämpfe des Materials mittels Platin- oder Palladiumschwarz gelingen, wobei die entsprechende Toluylsäure entstehen würde, wenn das Carboxyl und Methyl 1,2-, 1,8- oder 1,4- gestellt wären. Wenn aber der Fall der 1,1-Methylcarbonsäure vorliegt, so kann es beim negativen Ausfall jedoch nicht auf die Abwesenheit des 6-Ringes geschlossen werden, sondern es wäre nötig, zur Oxydation zu greifen. Eine Dehydrierung könnte vielleicht auch mit alkalischer Kaliumferricyanidlösung, eines besonders bei Cyclohexancarbonsäuren angewandten Mittels, gelingen.

c) Schließlich verfügt man über die Bromierung der Säurechloride, eine Reaktion, die früher mit Vorteil bei der Hexahydrobenzoesäure<sup>1)</sup>, und zwar mit quantitativem Verlauf angewandt wurde und in einheitlicher Richtung verlief. Da sie auch später in vielen Fällen, zwar von einfacherer Natur, mit Vorteil angewandt wurde, so sei hier folgendes Beispiel angeführt.

Die Säure wird in einem Einschlußrohr mit Phosphorpentachlorid direkt in das Chlorid verwandelt und das Brom, in einer zugeschmolzenen, sehr dünnwandigen Glaskugel abgewogen, zu dem Gemisch von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid eingeführt sowie nach dem Zuschmelzen desselben durch kräftiges Umschütteln zersprengt, worauf das Rohr im kochenden Wasserbade erhitzt wird, bis das Brom verschwunden ist. Das rohe, bromierte Chlorid verwandelt man auf dem Wasserbade mittels Ameisensäure in die entsprechende Säure. Wenn diese mit Anilin, Pyridin, Chinolin oder auch, weniger gut, mit alkoholischem Kali behandelt wird, so erhält man eine  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Säure, deren Ring bei der Oxydation sicher bei der Doppelbindung aufgespalten wird. Die somit gesicherte Reaktionsfolge ist zweifellos zur Kontrolle der Oxydation nützlich, denn man weiß dann, daß die Aufspaltung neben dem Carboxyl stattfindet. Dies wird durch folgende Beispiele erläutert:



In ähnlicher Weise könnte die Strukturformel der Naphtensäure hergeleitet werden. Nur wenn Methyl und Carboxyl am selben C-Atom liegen, begegnet man wahrscheinlich größeren Schwierigkeiten. Andererseits wäre in diesem Falle, z. B. wie oben in der Formel VI, die Bromierung nach HELL-VOLHARD ausgeschlossen, was indes auf diese Strukturform direkt hinweisen würde.

<sup>1)</sup> ASCHAN, Ann. 271, 260 (1892).

## 2. Umwandlung der Naphtensäuren in andere Derivate

Die Naphtensäuren stellen, wie aus obigem hervorgeht, ein wichtiges und in unerschöpflichen Mengen vorkommendes Material dar, so daß es nicht undenkbar wäre, daß weitere wissenschaftliche Untersuchungen über dieselben in anderen Richtungen lohnend erscheinen. Einige mögen hier genannt werden.

a) Amine ließen sich nach zwei Methoden, nämlich 1. aus den Säureamiden und 2. durch Hydrierung der Nitrile, in guter Ausbeute gewinnen. Die erstere gibt Amine mit 1 Kohlenstoff weniger als die Säuren; sie wurde schon bei dem Heptanaphtenamin erwähnt, das aus dem Amid der Heptanaphtencarbonsäure (S. 5) erhalten wurde. Die nach der zweiten Methode erhältlichen Amine enthalten, wie ersichtlich, die gleiche Zahl Kohlenstoffatome wie die Ausgangssäure. Sie werden bekanntlich mittels Natrium und Alkohol (event. Amylalkohol) aus den Nitrilen gebildet. Es ist denkbar, daß sie auch in neutraler Lösung (Aluminiumamalgam und Wasser) oder etwa mittels Platin- oder Palladiumschwarz nach WILSTÄTTER bzw. SKITA gebildet würden. Ein Vergleich dieser letzteren mit der Aminogruppe in der Seitenkette und den am Kernkohlenstoff gebundenen  $\text{NH}_2$  wäre von erheblichem Interesse. Die Untersuchung ließe sich auch auf die daraus erhaltenen sekundären und tertiären Amine, wie  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{NH}(\text{CH}_3)$  und  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}(\text{CH}_3)_2$  bzw. die entsprechenden quaternären Ammoniumverbindungen, z. B.  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$  bzw.  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}$  usw., ausdehnen, die in der Naphtengruppe unbekannt sind oder wenigstens wenig untersucht sein dürften.

Ein ungleiches Verhalten könnte bei den beiden Arten primärer Amine in ihrem Verhalten zur salpetrigen Säure auftreten. Die kernsubstituierten würden, wie das obenerwähnte Heptanaphtenamin, nur mit Schwierigkeit in die entsprechenden primären Alkohole übergehen, während die mit der Gruppierung  $>\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$  voraussichtlich die Aminogruppe gegen Hydroxyl leichter austauschen würden. Die betreffenden Alkohole und ihre Derivate und besonders ihre Aldehyde, sowie die Ketone ihrer Radikale könnten in mancher Hinsicht Interesse beanspruchen, ferner auch die aus den Alkoholen unter Wasserabspaltung zu gewinnenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit der zu erwartenden semicyclischen Bindung.

b) Schließlich sei unter den zahlreichen Umwandlungsarten noch die Überführung der  $\alpha$ -bromierten Säuren in die entsprechenden  $\alpha$ -Amino- und  $\alpha$ -Oxyderivate,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\left\langle\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}\right.$  und  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\left\langle\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}\right.$ , zu erwähnen, sowie die Ketonbildung der letzteren durch Einwirkung von Schwefelsäure und ferner der Übergang in die nächst niederen Naphtene,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , also mit einem Kohlenstoff weniger als die ursprünglichen Säuren. Auch wäre die direktere Umwandlung der Naphtensäureester in die entsprechenden primären Alkohole zu erwähnen, woraus man dann die obengenannten und andere Derivate erhalten könnte.

Im allgemeinen ist hervorzuheben, daß die Naphtenchemie in den letzten 30 Jahren leider vernachlässigt worden ist, in Anbetracht der immensen Mengen,

worin sie in der Natur vorkommen. Die niederen Naphtene kommen in beliebigen und leicht zu reinigenden Mengen in dem russischen Petroläther bzw. Ligroin vor. Die Untersuchung der Naphtensäuren bietet ihrerseits deshalb ein besonderes Interesse, weil ihre Natur bezüglich der Ringweite noch nicht endgültig festgestellt wurde. Immerhin ist durch die vorangehende Darstellung klargestellt worden, daß die Naphtenverbindungen leicht die Umwandlungen nach den allgemeinen Erfahrungen der organischen Chemie ohne Schwierigkeit aufweisen.

#### Kapitel 4. Hexahydrobenzoesäure und Tetrahydrobenzoesäure sowie ihre Derivate

Zu der im Kap. 1, C (S. 4) erwähnten Synthese der Hexahydrobenzoesäure und ihre Bedeutung für die Theorie der Naphtensäuren werden hier die experimentellen Belege angefügt.

##### A. Die Hydrierung der Benzoesäure<sup>1)</sup>. $\Delta^2$ -Tetrahydrobenzoesäure

50 g Benzoesäure werden in 250 ccm 10%iger reiner Sodalösung in Lösung gebracht, worauf man 2,5 kg 4%iges Na-Amalgam in Portionen von 300—400 g darauf auf dem Wasserbade unter gleichzeitiger Einleitung gut gewaschenen Kohlendioxyds einwirken läßt, um das Alkali zu binden. Bei Abwesenheit von anderen Metallen (speziell Eisen) im Quecksilber, und wenn die Lösung von Mineralsalzen frei ist, tritt fast kein Wasserstoff in Blasen aus der milchig getrübbten Flüssigkeit auf. Nach dem Verbrauch der Hälfte des Amalgams werden die in der vom Quecksilber abdekantierten Lösung vorhandenen Säuren mit Schwefelsäure ausgeschieden, mit absolutem Äther isoliert und wieder in Sodalösung mit dem rückständigen Amalgam wie oben behandelt, bis Schwefelsäure eine auch bei niederer Temperatur flüssige Säure abscheidet; eventuell muß die Operation mit neuem Amalgam wiederholt werden, bis dies der Fall ist.

Die ausgefällte rohe  $\Delta^2$ -Tetrahydrobenzoesäure, die nach Valeriansäure riecht, ist selten ganz rein. Sie ist ölig, erstarrt noch nicht bei  $-14^\circ$  und oxydiert/leicht an der Luft. In einem Kohlensäurestrom siedet sie bei  $234-235^\circ$ . Analysenrein erhält man sie aus ihrem gut charakterisierten, in dicken Prismen kristallisierten  $\beta, \gamma$ -Dibromid (Struktur s. unten),  $C_6H_4Br_2 \cdot CO_2H$ , durch Einwirkung von Na-Amalgam.

Das Dibromid zeigte sich mit dem in gleicher Weise aus HERRMANN'S „Benzo-leinsäure“<sup>2)</sup> (S. 4, oben) erhaltenen Dibromid identisch. Folglich ist diese mit der  $\Delta^2$ -Tetrahydrobenzoesäure identisch.

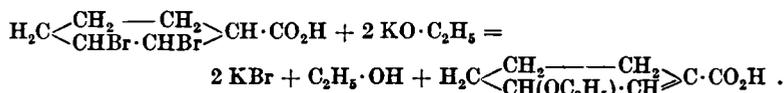
Beim Auflösen in Soda bleibt das letztgenannte Dibromid zunächst unverändert. Allmählich trübt sich jedoch die Lösung, schneller beim Erwärmen, und das bei  $67^\circ$  schmelzende, in großen Krystallen auftretende Bromlacton (Brom in  $\alpha$ -Stellung),  $C_7H_5BrO_2$ , entsteht.

Trotz ihrer leichten Oxydierbarkeit bildet die  $\Delta^2$ -Tetrahydrobenzoesäure gut charakterisierte Derivate. Das normale Calciumsalz bildet in Wasser leicht, im Alkohol schwer lösliche Nadeln. Der Methylester ist im  $CO_2$ -Strom unzersetzt bei  $188$  bis

<sup>1)</sup> ASCHAN, Ann. 271, 231 (1892); Ber. 24, 1865, 2617 (1891); 25, 3658 (1892). —  
<sup>2)</sup> Ann. 132, 75 (1864).

189° destillierbar ( $d_{20}^{20} = 1,0433$ ; sein Geruch ist durchdringend, zugleich benzoesäure- und fettsäureartig. Das Chlorid ist ölig und gibt mit konzentriertem Ammoniak bei  $-10^{\circ}$  das Amid große, quadratische, bei  $144^{\circ}$  schmelzende Blätter.

Einen Übergang in die isomere  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoesäure (s. u.) bildet das aus der obigen Dibrom- $\Delta^2$ -tetrahydrossäure bei Einwirkung von alkoholischem Kali entstehende  $\gamma$ -Äthoxyderivat:



Diese Äthersäure schmilzt bei  $73^{\circ}$ . Als ungesättigt gibt sie ein Dibromid,  $\text{C}_6\text{H}_9(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , in Form großer, platter, bei  $125$ — $126^{\circ}$  schmelzender Prismen. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig wird das ursprüngliche Dibromid der  $\Delta^2$ -Tetrahydrobenzoesäure zurückgebildet.

## B. Darstellung und Derivate der Hexahydrobenzoesäure (Cyclohexancarbonsäure)

### Darstellung

Das beim Erhitzen der  $\Delta^2$ -Tetrahydrobenzoesäure mit bei  $0^{\circ}$  gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig entstehende Hydrobromid,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , ist nicht einheitlich, da sowohl Struktur- wie Stereoisomerie auftreten kann. Es bildet eine butterähnliche Masse, die indes die Hexahydrobenzoesäure in guter Ausbeute liefert, nämlich bei der Behandlung seiner konzentrierten Lösung in Soda mit Natriumamalgam bei  $0^{\circ}$ . Aus der mit Kaliumpermanganat von zurückgebildeter Dihydrosäure befreiten Lösung fällt die rohe Hexahydrobenzoesäure aus. Sie wird über ihren Methyl- bzw. Äthylester gereinigt, die bei  $179$ — $180^{\circ}$  bzw.  $194,5$ — $195,5^{\circ}$  sieden (Dichte des ersteren  $d_{20}^{20} = 0,9946$ ,  $d_4^0 = 1,0138$ , und des zuletzt genannten  $d_{20}^{20} = 0,9597$ ,  $d_4^0 = 0,9723$ ,  $d_{20}^{20} = 0,9562$ ).

Die reine Hexahydrobenzoesäure entsteht auch beim Erhitzen der  $\Delta^2$ -Tetrahydrobenzoesäure bzw. des Hydrobromids mit konstant bei  $128^{\circ}$  siedender Jodwasserstoffsäure auf  $200^{\circ}$ . — In reiner Form und nach Entwässern mit Phosphorpentoxyd liegt der Schmelzpunkt der Hexahydrosäure bei  $28^{\circ}$ . Der Geruch ist schwach valeriansäureartig.

Das nach meiner Methode<sup>1)</sup> durch direktes Eintropfen des aus der Säure mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Gemisches von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid in konzentrierter, auf  $-10^{\circ}$  abgekühlter Ammoniakflüssigkeit dargestellte Amid,  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CONH}_2$ , bildet im kochenden Wasser große, platte Prismen vom Schmelzpunkt  $184^{\circ}$ , dem höchsten aller Amide der alicyclischen Monocarbonsäuren mit 6-Ring.

Das mit Kalkmilch dargestellte Calciumsalz,  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca} + 4 \text{H}_2\text{O}$ , läßt sich, in schwer löslichen, langen Nadeln gut krystallisierend, zur Reinigung der Säure verwenden. Das Silbersalz,  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CO}_2\text{Ag}$ , stellt einen käsigen, in heißem Wasser etwas löslichen Niederschlag dar.

Mit der Darstellung der Hexahydrobenzoesäure war, außer ihrer Wichtigkeit für die Konstitutionsfrage der Naphtensäuren (vgl. Kap. 2), noch ein

<sup>1)</sup> Ber. 31, 2344 (1896).