ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXVI. Bandes drittes Heft.

Zur Kenntnifs der Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} ; von *Carl Schorlemmer*.

In verschiedenen früheren Mittheilungen habe ich gezeigt, dafs man durch Einwirkung von Chlor auf die s. g. Alkoholradicale Chloride erhält, welche identisch erscheinen mit denen, welche man auf dieselbe Weise aus den „isomeren“ Kohlenwasserstoffen, welche im leichten Steinkohlenöl und im Steinöl enthalten sind und welche man als Hydrüre betrachtet, darstellen kann. Aus dieser Beobachtung zog ich den Schlufs, dafs diese Kohlenwasserstoffe nicht chemisch verschieden sind, eine Ansicht, welche, wie im Folgenden gezeigt werden wird, auch die richtige ist; ich liefs es aber dahin gestellt, ob die kleinen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften dieser isomeren Körper wesentliche sind oder nicht. Um diese letztere Frage genügend zu lösen, konnte bei der grofsen Uebereinstimmung in den chemischen und den meisten physikalischen Eigenschaften, welche diese Körper zeigen, nur eine genaue Vergleichung der ganz reinen Kohlenwasserstoffe zum Ziele führen. Die Kohlenwasserstoffe aus amerikanischem Steinöl, welche durch fractionirte Destillation aus einem Gemische von vielen homo-

logen Verbindungen abgeschieden werden,* eignen sich nicht dazu, da man keine Garantie für ihre Reinheit hat; und dadurch wird die Auswahl, welche man treffen kann, eine sehr beschränkte; denn wie ein Blick auf nachfolgende Tabelle zeigt, ist die Zahl der bis jetzt in reinem Zustande dargestellten eine kleine, und unter diesen zeigen sich nur wenige Fälle von Isomerie.

		Siedepunkt		Siedepunkt
C_3H_8	Methyl	--	Aethylwasserstoff	—
C_4H_{10}	Aethyl	—	—	—
C_5H_{12}	—	—	Amylwasserstoff	30°
C_6H_{14}	Aethyl-Butyl	62°	Hexylwasserstoff (Dale)	69,5°
C_7H_{16}	Aethyl-Amyl	90,5°	Heptylwasserstoff (Dale)	100,5°
C_8H_{18}	Butyl	108°		
C_9H_{20}	Butyl-Amyl	132°		
$C_{10}H_{22}$	Amyl	158°		
$C_{12}H_{26}$	Hexyl	202°		

Zu dem Zwecke, die oben gestellte Aufgabe zu lösen, habe ich folgende Kohlenwasserstoffe von der Formel C_7H_{16} einer genauen vergleichenden Untersuchung unterworfen, nämlich Aethyl-Amyl, Methyl-Hexyl, Heptylwasserstoff aus Azelaänsäure (in Gemeinschaft mit Dale), und, der Vollständigkeit halber, auch Heptylwasserstoff aus Steinöl.

Die im Folgenden gegebenen Bestimmungen der specifischen Gewichte beziehen sich auf Wasser von 4° oder geben das Gewicht eines Cubikcentimeters in Grammen; die Angaben der Siedepunkte sind mit der nöthigen Correction versehen.

1) Aethyl-Amyl.

Aethyl-Amyl, wie man es durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Jodäthyl und Jodamyl gewinnt, enthält immer geringe Mengen von Aethyläther und Aethylamyläther, deren Bildung sich leicht erklärt, durch Spuren von Feuchtigkeit, welche schwierig ganz auszuschliessen sind,

sowie auch durch kleine Mengen von in den Jodiden noch enthaltenen Alkoholen. Um dasselbe zu reinigen, wurde es mit einem Gemische von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt, wodurch auch Spuren von den Jodiden, welche hartnäckig anhaften, zerstört werden. Nachdem die Säuren keine weitere Einwirkung hatten, wurde mit Wasser gewaschen, mit Aetzkali getrocknet und über Natrium rectificirt, und so der reine Kohlenwasserstoff als leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten, welche einen schwach ätherischen Geruch besitzt, der sich in nichts von dem des Heptylwasserstoffs aus Steinöl unterscheidet; wie überhaupt alle Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} genau denselben Geruch besitzen, nur daß derselbe um so stärker hervortritt, je flüchtiger der Körper ist. Aethyl-Amyl siedet bei 90 bis 91°; das specifische Gewicht wurde bei 17°,5 zu 0,6819 und bei 20° zu 0,6795 gefunden.

Leitet man einen ziemlich raschen Strom von Chlorgas im zerstreuten Tageslicht in diesen Kohlenwasserstoff, so wird dasselbe im Anfange vollständig unter Gelbfärbung der Flüssigkeit absorbirt; nach einiger Zeit tritt unter Erwärmung eine stürmische Entwicklung von Chlorwasserstoff ein, und von diesem Punkte an geht die Einwirkung des Chlors unter ruhiger Entbindung von Chlorwasserstoff voran.

Im directen Sonnenlichte dagegen findet sehr heftige Einwirkung statt, indem sich Kohlenstoff ausscheidet. Setzt man etwas Jod zu, so geht die Wirkung des Chlors auch im Dunklen weiter; aber es bilden sich auch leicht größere Mengen von höher chlorirten Producten. Bei Anwendung von 200 bis 300 Grammen des Kohlenwasserstoffes unterbricht man den Chlorstrom nach einigen Stunden, schüttelt die Flüssigkeit mit festem Aetzkali, um Chlorwasserstoff und Feuchtigkeit zu entfernen, und destillirt den nicht angegriffenen Kohlenwasserstoff ab, um denselben wiederholt auf

die eben beschriebene Weise mit Chlor zu behandeln. Aus der Gesamtmenge des chlorirten Products läßt sich leicht durch fractionirte Destillation das Chlorid $C_7H_{15}Cl$ isoliren, als farblose Flüssigkeit, welche bei 146° bis 148° siedet. Die Bestimmungen des specifischen Gewichtes gaben bei $16^\circ,5$ 0,8814, bei $18^\circ,5$ 0,8780 und bei 22° 0,8757.

Erhitzt man dieses Chlorid mit essigsäurem Kalium und concentrirter Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 160° bis 180° , so treten genau dieselben Erscheinungen auf, wie beim Chlorheptyl, das aus Heptylwasserstoff dargestellt wurde; unter Abscheidung von Chlorkalium bilden sich Heptylen und essigsäures Heptyl. Der Endpunkt der Reaction läßt sich leicht erkennen. In den erhitzten Röhren bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten; die untere besteht aus einer concentrirten Lösung des essigsäuren Kaliums in Essigsäure, und die obere aus dem Chlorid mit wenig Essigsäure. An der Berührungsfläche der beiden Schichten scheidet sich das Chlorkalium aus und sinkt allmählig in den unteren Theil der Röhre hinab; sobald sich kein Salz mehr an der Grenzfläche ausscheidet, ist die Reaction beendet. Man verdünnt nun den Röhreninhalt mit Wasser, wascht die aufschwimmende Flüssigkeit, trocknet dieselbe mit Chlorcalcium und trennt Heptylen und essigsäures Heptyl durch mehrere Destillationen.

Das Heptylen wurde nach wiederholter Rectification über Natrium als farblose, bewegliche, schwach lauchartig riechende Flüssigkeit erhalten, welche bei 93° bis 95° siedet und bei $12^\circ,5$ das specifische Gewicht 0,7060 hat und deren Analyse folgende Zahlen gab :

0,1799 Substanz gab 0,5640 Kohlensäure und 0,2380 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	85,7	85,50
H_{14}	14	14,3	14,64
	98	100,0	100,14

Der Siedepunkt der nach Abscheidung des Heptylens überbleibenden Flüssigkeit steigt rasch über 170° , und zwischen 178° und 180° destillirt reines essigsaures Heptyl, als farblose, angenehm nach Birnen riechende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bei $16^\circ,5$ zu 0,8707 gefunden wurde, und welche bei der Analyse folgende Zahlen ergab :

0,2015 Substanz gab 0,5055 Kohlensäure und 0,2090 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	68,35	68,42
H_{18}	18	11,39	11,52
O_2	32	20,26	—
	158	100,00	

Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wird dieser Aether leicht zersetzt; der abgeschiedene Heptylalkohol wurde über Chlorcalcium getrocknet und über ein Stückchen Natrium rectificirt. Dieser Alkohol besitzt einen dem Hexylalkohol ähnlichen Geruch, welcher aber auch etwas an Octylalkohol erinnert; der früher von mir beschriebene Heptylalkohol aus Heptylwasserstoff riecht etwas verschieden, nicht so rein und durchdringend *). Die aus Aethyl-Amyl

*) Um diese Alkohole, sowie den im Nachfolgenden beschriebenen, mit dem von Bouis und Carlet aus Oenanthol dargestellten Heptylalkohol zu vergleichen, erhitze ich ein Gemisch von Oenanthol und Eisessig mit Zink in einer starken Flasche im Wasserbade. Die Flasche war mit einer zwischenkeligen Röhre versehen, deren längerer Schenkel in eine 500 MM. hohe Quecksilbersäule tauchte. Nach mehrtägiger Digestion wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Oel wiederholt mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium geschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation zeigte sich, daß der größte Theil aus einer über 200° siedenden Flüssigkeit bestand; ich erhielt nur eine kleine Menge, welche zwischen 180° und 190° destillirte und deren Geruch nur entfernt an essigsaures Heptyl erinnerte. Dieselbe wurde mit concentrirter Kalilauge erhitzt, wobei sie sich stark bräunte; bei der Destillation wurden 2 Grm. einer Flüssigkeit erhalten, welche, über etwas Natrium

erhaltene Verbindung siedet bei 163° bis 165° und hat bei $13^{\circ},5$ das specifische Gewicht 0,8291; die Analyse ergab :

0,2435 Substanz gab 0,6455 Kohlensäure und 0,3075 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C ₇	84	72,4	72,30
H ₁₆	16	13,8	14,03
O	16	13,8	—
	116	100,0	

Concentrirte Schwefelsäure löst diesen Alkohol unter Erwärmung und schwacher Bräunung auf; aber das Baryum- und Kaliumsalz, welches ich aus der mit Wasser verdünnten Lösung darzustellen suchte, wurden nur als gummiartige Massen erhalten, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösten, sich aber durchaus nicht zum Krystallisiren bringen ließen. Die kleine Menge des erhaltenen Alkohols erlaubte mir nicht, den Versuch mit größeren Quantitäten zu wiederholen, was wohl bessere Resultate ergeben hätte.

Um die Oxydationsproducte des Alkohols zu studiren, wurde derselbe in einer Retorte mit zweifach-chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, wobei eine heftige Reaction eintritt, welche jedoch bald nachläßt; es wurde dann abdestillirt, das saure Destillat mit

rectificirt, zwischen 163° und 168° übergieng und deren Geruch dem des Heptylalkohols ähnelte. Das specifische Gewicht war aber viel geringer, nämlich nur 0,795 bei 15° , und die Analyse ergab Zahlen, welche durchaus nicht mit der Zusammensetzung des Heptylalkohols stimmten, sondern aus denen sich nur die Formel $C_{14}H_{30}O$ berechnen liefs.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	78,5	78,4	78,4
H	14,0	14,3	14,4
O	7,5	—	—
	100,0		

Die geringe Menge der Substanz, welche vielleicht ein Gemisch war, verhinderte mich, die Sache weiter zu verfolgen.

Sodalösung geschüttelt und das nicht gelöste Oel wiederholt mit der oxydirenden Mischung behandelt. Die Lösung des so erhaltenen Natriumsalzes wurde im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Das saure Destillat, auf welchem eine ölige Schicht schwamm, wurde, um Spuren von übergerissener Schwefelsäure zu entfernen, rectificirt. Die so erhaltene reine Säure ist Oenanthylsäure, wie der Geruch sowohl, als die Analysen des Silbersalzes nachweisen.

- 1) 0,2320 dieses Silbersalzes, welches durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak und Fällern mit salpetersaurem Silber als weißer flockiger Niederschlag erhalten wurde, gab 0,1065 Silber.
- 2) 0,1790 Silbersalz, welches durch Sättigen der Säure mit kohlen-saurem Silber dargestellt wurde, gab 0,0816 Silber.

Berechnet für	Gefunden	
$C_7H_{14}AgO_2$	1.	2.
45,57 pC. Ag	45,73	45,59

Bei der Oxydation des Alkohols tritt im Anfange ein starker Geruch nach Oenanthol auf; nach der Behandlung des letzten Destillates mit Sodalösung blieb eine geringe Menge einer leichten Flüssigkeit zurück, welche stark nach Oenanthol roch und mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium zu einem Krystallbrei erstarrte, wobei einige Tröpfchen einer angenehm ätherisch riechenden Flüssigkeit zurückblieben.

2) Methyl-Hexyl.

Methyl-Hexyl (Methyl-Caproyl) wurde schon von Wurtz durch Electrolyse eines Gemisches von essigsaurem und önanthylsaurem Kalium dargestellt, aber nur in geringer Menge und in unreinem Zustande erhalten *). Ich bediente mich zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes derselben

*) Diese Annalen XCVI, 372.

Methode und kann nur alle Angaben von Wurtz bestätigen. Die kleine Menge aromatisch riechenden Oels, zu dessen Gewinnung 120 Gramm von önanthylsaurem Kalium verwendet wurden, ward zur weiteren Reinigung mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, wobei Schwärzung und reichliche Entwicklung von schwefliger Säure eintrat. Nach dem Waschen mit Wasser wurde das Destillat genau wie Aethyl-Amyl mittelst Salpetersäure, Aetzkali und Natrium behandelt und sodann durch fractionirte Destillation der Kohlenwasserstoff C_7H_{16} von dem in grösster Menge vorhandenen Hexyl $C_{12}H_{26}$ getrennt. Methyl-Hexyl siedet bei 89° bis 91° und hat bei 19° das specifische Gewicht 0,6789. Es wurde mit folgenden Resultaten analysirt:

0,2002 Substanz gab 0,6150 Kohlensäure und 0,2900 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_7	84	83,78
H_{16}	16	16,10
	100	99,88.

Die geringe Menge, welche ich erhielt, war nur hinreichend, um obige Eigenschaften festzustellen, welche sehr nahe mit denen von Aethyl-Amyl stimmen, und ich halte diese beiden Kohlenwasserstoffe für identisch, obgleich ich die Reactionen des Methyl-Hexyls nicht untersuchen konnte.

3) Heptylwasserstoff aus Azelaänsäure;

von C. Schorlemmer und R. S. Dale.

Der eine von uns hat in einer früheren Mittheilung gezeigt *), daß man durch Erhitzen von Azelaänsäure mit Aetzbaryt ein aromatisch riechendes Destillat erhält, welches der Hauptmenge nach aus dem Kohlenwasserstoff C_7H_{16} besteht, welchen man durch geeignete Behandlung mit Sal-

*) Diese Annalen CXXXII, 247.

petersäure u. s. w. leicht isoliren kann *). Indem wir eine grofse Menge von Ricinusöl mit Salpetersäure oxydirten,

- *) Bei der Einwirkung von Aetzbaryt auf Azeläinsäure bilden sich neben Heptylwasserstoff noch mehrere andere Körper, und es gelang uns, einen derselben zu isoliren. Destillirt man nämlich das Rohproduct mit Wasser, so geht hauptsächlich der Kohlenwasserstoff C_7H_{16} über und die zurückbleibende Substanz erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche von einem braunen, aromatisch riechenden Oele durchtränkt ist. Durch Pressen zwischen Fließpapier und Umkrystallisiren aus heifsem verdünntem Alkohol, worin das Oel wenig löslich ist, läfst sich der feste Körper leicht rein erhalten. Derselbe krystallisirt in kleinen, weifsen, seideglänzenden Nadeln, welche geruch- und geschmacklos sind, sich leicht in Alkohol und Aether lösen und in Wasser unlöslich sind. Die Substanz schmilzt bei 41° bis 42° , erstarrt wieder bei 40° , und destillirt ohne Zersetzung bei 283° bis 285° (nicht corrigirt). Die Analyse ergab 85,77 pC. Kohlenstoff und 14,40 pC. Wasserstoff; der Körper ist demnach ein Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n} . Die kleine Menge erlaubte leider keine Bestimmung der Dampfdichte. Setzt man Brom tropfenweise zu dem in Wasser vertheilten Kohlenwasserstoff, so verbinden sich beide Körper unter Erwärmung zu einer beinahe farblosen, schweren öligen Flüssigkeit, welche ähnlich wie Aethylenbromid riecht. Leider ging die gröfste Menge dieses Bromids durch einen unglücklichen Zufall verloren und nur eine kleine Menge blieb übrig, welche, um einen Ueberschufs von Brom zu entfernen, mit verdünnter Natronlauge behandelt worden war, wobei aber Zersetzung eingetreten zu sein scheint, indem sich der Geruch gänzlich geändert hatte. Diese Bromverbindung wurde mit Wasser gewaschen, in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kalium getrocknet, der Aether durch gelindes Erwärmen und Stehenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure entfernt und so eine kleine Menge einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit erhalten, welche gerade zu einer Brombestimmung hinreichte. Die Analyse ergab 25,8 pC. Brom. Dem Siedepunkt nach erscheint es wahrscheinlich, dafs die Molecularformel des Kohlenwasserstoffes $C_{16}H_{32}$ ist, und nimmt man an, dafs dem Bromid $C_{16}H_{32}Br_2$ durch die Natronlauge HBr entzogen worden, so wäre die analysirte Verbindung $C_{16}H_{34}Br$, welche Formel 26,4 pC. Brom verlangt. Der Kohlenwasserstoff ist daher wahrscheinlich isomer mit Ceten.

verschafften wir uns gegen 500 Gramm reine Azelaänsäure, woraus wir 30 Gramm des Kohlenwasserstoffes C_7H_{16} erhielten, welcher, wie früher, keinen constanten Siedepunkt hatte, sondern zwischen 95° und 100° destillirte. Durch mehrere fractionirte Destillationen wurde daraus eine geringe Menge von Hexylwasserstoff abgeschieden, welcher von der der Azelaänsäure noch anhaftenden Suberinsäure herrührte. Der so erhaltene reine Heptylwasserstoff siedet constant bei $100^\circ,5$ und hat bei $20^\circ,5$ das specifische Gewicht 0,6840. Bei der Bestimmung der Dampfdichte wurden folgende Resultate erhalten:

Ballon mit Luft	7,5660
Temperatur der Luft	$16^\circ,5$
Ballon mit Dampf	7,7830
Temperatur beim Zuschmelzen . .	140°
Capacität des Ballons	115,5 CC.
Berechnete Dampfdichte	Gefunden
3,46	3,63

Chlor greift diesen Kohlenwasserstoff im zerstreuten Tageslichte leicht an, und man erhält, wenn man denselben auf die nämliche Weise, wie beim Aethyl-Amyl angegeben ist, behandelt, neben einer kleinen Menge von höher chlorirten Producten, vorzugsweise das Chlorid $C_7H_{15}Cl$, als farblose Flüssigkeit, welche genau denselben Geruch besitzt, wie das aus Aethyl-Amyl dargestellte Chlorid, aber bei einer höheren Temperatur, nämlich bei 151° bis 153° siedet. Das specifische Gewicht wurde bei $18^\circ,5$ zu 0,8737 und bei 20° zu 0,8725 gefunden.

0,3045 Substanz gab 0,3165 Chlorsilber und 0,0045 Silber.

Berechnet für $C_7H_{15}Cl$	Gefunden
26,40 pC. Cl	26,20 pC.

Wird dieses Chlorid in zugeschmolzenen Röhren mit Essigsäure und essigsaurem Kalium auf 160° bis 180° erhitzt, so scheidet sich Chlorkalium aus und es bildet sich vorzugsweise essigsaures Heptyl, neben einer kleinen Menge von

Heptylen, während das Chlorid aus Aethyl-Amyl beide Körper in ungefähr gleichen Mengen liefert. Die vollständige Zersetzung findet auch in kürzerer Zeit statt. Beide Verbindungen wurden, wie oben angegeben, gereinigt.

Das so erhaltene Heptylen ist eine farblose, bewegliche, lauchartig riechende Flüssigkeit, welche bei 95° bis 97° siedet, bei $19^\circ,5$ das spezifische Gewicht 0,7026 hat und deren Analyse folgende Zahlen gab :

0,1952 Substanz gab 0,6130 Kohlensäure und 0,2510 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C ₇	84	85,7	85,65
H ₁₄	14	14,3	11,28
	98	100,0	99,93

Das essigsäure Heptyl gleicht vollkommen dem aus Aethyl-Amyl dargestellten; es siedet bei 180° bis 182° und hat bei 16° das spezifische Gewicht 0,8605; es wurde mit folgenden Resultaten analysirt :

0,2446 Substanz gab 0,6135 Kohlensäure und 0,2540 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C ₉	108	68,35	68,40
H ₁₈	18	11,39	11,53
O ₂	32	20,26	—
	158	100,00	

Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wurde daraus Heptylalkohol erhalten, welcher über Aetzbaryt getrocknet zwischen 164° und 167° destillirte. Das spezifische Gewicht desselben wurde bei $19^\circ,5$ zu 0,8286 gefunden. Dieser Alkohol besitzt genau den Geruch des aus Aethyl-Amyl erhaltenen.

Wird derselbe mit Chromsäure oxydirt, so tritt anfänglich Geruch nach Oenanthol auf, und es bildet sich eine ölige Säure, welche den Geruch der Oenanthylsäure besitzt, als welche sie sich auch durch Analyse des durch Sättigen

mit kohlensaurem Silber daraus gewonnenen Silbersalzes auswies :

0,1205 Silbersalz gab 0,0551 Silber.

Berechnet für $C_7H_{13}AgO_2$

45,57 pC. Ag

Gefunden

45,72 pC.

4) Heptylwasserstoff aus Steinöl.

Dieser Kohlenwasserstoff, welchen ich im leichten Steinkohlentheeröl und im amerikanischen Steinöl auffand, siedet meinen früheren Beobachtungen zufolge bei 98° bis 99° ; Pelouze und Cahours geben 92° bis 94° als dessen Siedepunkt. Ich liefs neuerdings durch H. Wright Steinöl, welches unter 100° siedete und aus welchem der bei 98° siedende Kohlenwasserstoff zum Theil schon abgeschieden worden, wiederholt mit einem Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure behandeln und über Natrium fractionirt destilliren. Während längerer Zeit destillirte die grösste Fraction zwischen 95° und 100° , wobei jedoch immer eine kleine Menge über 100° siedender Flüssigkeit zurückblieb. Als kein solcher Rückstand mehr beobachtet wurde, ward die Destillation so lange fortgesetzt, bis keine weitere Erniedrigung des Siedepunktes stattfand, und so zuletzt die grösste Menge mit dem Siedepunkte 90° bis 92° erhalten. Die Analyse und Bestimmung der Dampfdichte ergab folgende Resultate :

1) 0,2647 Substanz gab 0,6310 Kohlensäure und 0,2935 Wasser.

2) 0,2114 Substanz gab 0,6515 Kohlensäure und 0,3030 Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C_7	84	84,08	84,05
H_{16}	16	15,93	15,93
	100	100,01	99,98
1) Ballon mit Luft			6,8755
Temperatur der Luft			10°
Ballon mit Dampf			7,0135
Temperatur beim Zuschmelzen			162°
Capacität des Ballons			88,9 CC.
Zurückgebliebene Luftblase			0,2 CC.

2) Ballon mit Luft	8,3717
Temperatur der Luft	11°
Ballon mit Dampf	8,5661
Temperatur beim Zuschmelzen	152°
Capacität des Ballons	119°,3.
Berechnete Dampfdichte für C_7H_{16} 3,46	Gefunden 1) 3,45 2) 3,46.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab 0,7259 bei 0°, 0,7148 bei 15°, 0,6999 bei 32° und 0,6867 bei 48°; dasselbe ist demnach nicht verschieden von dem des bei 98° siedenden Kohlenwasserstoffs, welches ich bei 15°,5 zu 0,7149 fand. Es gelang mir nicht, dasselbe weiter zu erniedrigen; nach Behandlung des Kohlenwasserstoffs mit concentrirter Salpetersäure und mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium in der Wärme und Rectification über Natrium ergab sich das specifische Gewicht bei 21° zu 0,7072. Pelouze und Cahours geben für ihren Kohlenwasserstoff die viel niedrigere Zahl 0,6995 bei 15°. Neuerdings hat Warren einige Angaben über die Kohlenwasserstoffe im pennsylvanischen Steinöl veröffentlicht *), welche derselbe nach einer neuen Methode, die er als fractionirte Condensation bezeichnet, isolirt hat; hiernach sollen im Steinöl zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen enthalten sein, deren isomere Glieder einen Unterschied von ungefähr 7° in den Siedepunkten zeigen. Die Richtigkeit dieser Ansicht scheint durch die von mir erhaltenen Resultate bestätigt zu werden.

Die Derivate des bei 98° siedenden Kohlenwasserstoffs habe ich schon früher beschrieben; dieselben zeigen in ihren Eigenschaften grofse Uebereinstimmung mit den oben beschriebenen Heptylverbindungen, unterscheiden sich aber von

*) *Memoirs of the American Academy. New Ser. Vol. IX, 166.*

denselben, wie die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe selbst, durch ein viel höheres spec. Gewicht. Diese Verschiedenheit rührt zum Theil wohl davon her, daß dieselben noch Beimischungen enthalten, worauf die gelbliche Farbe, welche dieselben häufig im Anfange zeigen, so wie ein unangenehmer Beigeruch, der sich öfters bei denselben findet, hindeuten. Ob aber diese Verunreinigungen hinreichend sind, das spec. Gewicht um 2 bis 4 pC. zu erhöhen, scheint mir doch unwahrscheinlich; solche Beimischungen können, wie die Analysen zeigen, doch nur sehr gering sein; und die höheren spec. Gewichte der Kohlenwasserstoffe aus Steinöl und deren Derivate sind wohl eine wesentliche Eigenschaft derselben.

Bestimmt verschieden sind jedenfalls Aethyl-Amyl und der Kohlenwasserstoff aus Azelaänsäure durch ihre um 10° verschiedenen Siedepunkte, und eben so die entsprechenden Chloride, welche bei einer um 5° verschiedenen Temperatur sieden. Auch die übrigen Derivate zeigen wenn auch geringe Unterschiede in den Siedepunkten sowohl, als auch in den spec. Gewichten. Ich halte diese Unterschiede für wesentliche, denn wenn ich auch einige dieser Körper nur in geringer Menge erhielt, so wurde doch die größte Sorgfalt auf ihre Reinigung verwendet; die Siedepunkte wurden mit den nöthigen Vorsichtsmafsregeln, unter möglichst gleichen Bedingungen mit demselben Thermometer bestimmt; eben so die spec. Gewichte, deren Angabe stets das Mittel aus mehreren, unter sich gut stimmenden Beobachtungen ist.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Siedepunkte und spec. Gewichte der oben beschriebenen und der aus Steinöl dargestellten Heptylverbindungen.

Heptylverbindungen
aus

Formel		Steinöl	Azelaänsäure	Aethyl-Amyl	Methyl-Hexyl
C_7H_{16}	{ Siedep. Spec. G.	98° (91°) 0,7149 b. 15°,5	100°,5 0,6840 b. 20°,5	90°,5 0,6819 b. 18°,5	90° 0,6789 bei 19°
C_7H_{14}	{ Siedep. Spec. G.	96° 0,7383 b. 17°,5	96° 0,7026 b. 19°,5	94° 0,7060 b. 12°,5	—
$C_7H_{16}Cl$	{ Siedep. Spec. G.	149° 0,8965 bei 19°	152° 0,8737 b. 18°,5	147° 0,8780 b. 18°,5	—
$C_7H_{16}O$	{ Siedep. Spec. G.	164°,5 0,8479 bei 16°	165°,5 ? 0,8286 b. 19°,5	164° 0,8291 b. 13°,5	—
$C_7H_{16}O$ C_2H_5O	{ Siedep. Spec. G.	180° 0,8868 bei 19°	181° 0,8605 bei 16°	179° 0,8707 b. 16°,5	—

Zur Vervollständigung dieser Untersuchung beabsichtigte ich die Kohlenwasserstoffe von der Formel C_6H_{11} auf gleiche Weise zu untersuchen; aber ich konnte diese Absicht bis jetzt nicht ausführen, weil mir weder Butylalkohol zu Gebote stand, um Aethyl-Butyl darzustellen, noch es mir gelang, den Kohlenwasserstoff Methyl-Amyl auf irgend eine Weise zu erhalten, indem derselbe sich nicht bei der von Wurtz zur Darstellung der gemischten Radicale gegebenen Methode bildet.

Erhitzt man ein Gemisch von Jodmethyl und Jodamyl mit Natrium, so überzieht sich das letztere langsam mit einer harten Schichte von Jodnatrium und alle Einwirkung hört bald vollständig auf. Da der Siedepunkt der Mischung unter dem Schmelzpunkte des Natriums liegt, so setzte ich reines Amyl zu, um den Siedepunkt zu erhöhen; aber auch das geschmolzene Metall übte eine nur sehr langsame Einwirkung aus; es entwickelte sich eine ziemliche Menge von Gas;

aber selbst nach wochenlangem Erhitzen waren noch große Mengen der Jodide unangegriffen, und als dieselben mit concentrirter Salpetersäure zerstört worden waren, bestand die nicht angegriffene Flüssigkeit nur aus reinem Amyl. Zusatz von wasserfreiem Aether gab keinen besseren Erfolg; in der Kälte findet fast keine Einwirkung statt; erhitzt man zugeschmolzene Röhren im Wasserbade, so sind die Jodide nach einigen Stunden vollständig zersetzt. Beim Oeffnen der Röhren entweicht viel Gas und die zurückbleibende Flüssigkeit enthält neben Aether nur Amyl, aber keine Spur eines gemischten Alkoholradicals.

Ueber die Synthese dreibasischer Säuren; von *Maxwell Simpson**).

Ich habe früher **) eine vorläufige Mittheilung gemacht über eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_8O_{12}$, welche sich bei der Einwirkung von Kali auf Dreifach-Cyanallyl bildet. Es ist mir gelungen, das in dieser Mittheilung angegebene Verfahren zur Darstellung dieser Säure sehr erheblich zu verbessern, so daß ich dieselbe jetzt in größerer Menge und mit ziemlicher Leichtigkeit erhalten kann. Ich werde dieses verbesserte Verfahren wie auch die Beschreibung der Krystallform der Säure, welche ich Prof. Miller in Cambridge verdanke, in einer ausführlicheren Abhandlung kennen lehren.

*) Proceedings of the London Royal Society XIV, 77.

**) Vgl. diese Annalen CXXVIII, 351.