man deshalb nur einen kleinen Bruchtheil um, löst die reinen Krystalle in Wasser und deckt die Hauptmenge auf einem Saugtrichter mit dieser Lösung; derart gereinigtes und sorgfältig über Chlorcalcium getrocknetes überschwefelsaures Ammonium hält sich Monate lang und wahrscheinlich auch Jahre lang ohne merkliche Zersetzung. Als Beleg für die Brauchbarkeit der Darstellungsmethode diene das Ergebniss einer Reihe von 10 quantitativ durch Strommessung, Zeitmessung und Wägung der Ausbeute durchgeführten Versuchen. Die erste, ausser Rechnung bleibende Beschickung lieferte eine Ausbeute von 34,2%, die 10 folgenden 58,2%, 55,9%, 76,8%, 61,0%, 50,7%, 84,8%, 68,5%, 61,6%, 81,5%, 64,8%, im Mittel 66,4%. Mit der mir zu Gebote stehenden, in der Chemikerzeitung¹⁾ genau beschriebenen Stromquelle kann man bequem in einem Tage 70—80 Grm. überschwefelsaures Ammonium darstellen.

Es möge noch erwähnt sein, dass an Orten, wo frisches Brunnenwasser zur Verfügung steht, die Eiskühlung sich vorthellhaft dadurch ersetzen lässt, dass man an Stelle des Bleicylinders als Kathode eine von Wasser durchströmte bleierne Kühlschlange verwendet, an welche behufs Stromzuleitung ein Kupferdraht angelöthet ist.

Untersuchung eines Dekanaphtens der kaukasischen Naphta;

von

W. Rudevitsch.

(Vorläufige Mittheilung.)

Die Ansicht, dass die Terpene zu derselben Klasse von Verbindungen gehören, wie die Naphtene und deren dritte isologische Reihe bilden, wurde zum ersten Mal von Hrn. Prof. Markownikoff²⁾ bestimmt ausgesprochen. In letzterer Zeit ist auch von Baeyer³⁾ dieser Meinung beigetreten.

Die Uebergänge von den Terpenen zu den Naphtenen sind schon seit langer Zeit bekannt. Die Möglichkeit des umgekehrten Ueberganges aber fing erst in letzterer Zeit dank den Arbeiten Berkenheim's, von Baeyer's und anderer an sich zu realisiren. Diese Arbeiten jedoch bezogen sich lediglich auf Naphtene, die entweder aus Menthol gewonnen, oder aber auf synthetischem Wege hergestellt waren; während es doch interessant war, Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-4} unmittelbar aus natürlichen Naphtenen zu erhalten. Obgleich

¹⁾ Chem. Zeitg. 1893, 17, Nr. 5 u. 7.

²⁾ Journ. d. Russ. Ch. Ges. [2] 21, 130 u. Centr. 1892, 211 u. 519.

³⁾ Ber. 25, 1840 u. 2122.

schon mehrere Versuche in dieser Richtung angestellt worden sind (Konowaloff¹⁾, Schukowsky²⁾, Subkoff³⁾, ist man doch noch zu keinem befriedigenden Resultate gelangt. In Folge dessen unternahm ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Markownikoff eine Arbeit, die zum Zweck hatte, aus dem bei 168°—170° siedenden Dekanaphten den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ zu gewinnen und dessen Eigenschaften zu untersuchen. Diese Aufgabe war auch insofern von Interesse als das zum Versuche genommene Dekanaphten seiner Siedetemperatur und seinem spec. Gew. nach dem Menthonaphten Berkenheim's⁴⁾ und auch dem Dekanaphten von Stschukareff⁵⁾ aus Terpinhydrat glich. Durch Untersuchung dieses Dekanaphtens konnte man die Identität oder die Verschiedenheit dieser drei Stoffe feststellen.

Das bei 168°—170° siedende von Subkoff im hiesigen Laboratorium aus kaukasischer Naphta ausgeschiedene Dekanaphten wurde verwendet. Subkoff giebt in der Beschreibung seiner Arbeit das spec. Gew. desselben zu $D_0^\circ = 0,8073$ an.

Der Uebergang zu $C_{10}H_{16}$ sollte durch das Dibromid $C_{10}H_8Br_2$ bewerkstelligt werden und musste man zu diesem Zwecke, als Zwischenprodukt, das Monochlorid und Naphtylen zu erhalten suchen.

Das Dekanaphten wurde auf gewöhnliche Weise chlorirt. Bei der Fractionirung der Chloride wurden die Fractionen 213°—215° und 215°—218° erhalten. Die Chlorbestimmung in demselben gab folgendes Resultat: 1. Cl = 20,14% und 2. Cl = 20,36%. Berechnet für $C_{10}H_8Cl$: Cl = 20,34%. Das spec. Gew. der Fraction 213°—215° $D_0^\circ = 0,9574$, der Fraction 215°—218° $D_0^\circ = 0,9644$. Nach ihrem Siedepunkte sind diese Chloride von dem Menthylchlorid (209°—211°) verschieden.

Die beiden Chloride wurden in Naphtylene übergeführt, welche bei 167°—168° und 169°—172° siedeten. Sie wurden analysirt und besaßen alle Eigenschaften, die für die Naphtylene so charakteristisch sind. Das Naphtylen von 167°—169° hat dasselbe spec. Gew. und denselben Siedepunkt, wie das Menthen von Berkenheim.⁶⁾

Neben Naphtylenen wurde noch ein höher siedender Körper gebildet. Er besass den Siedepunkt 237,5°—239,5° (corr.) Die Analyse gab folgende Zahlen:

¹⁾ Journ. d. Russ. Ch. Ges. 23, 449.

²⁾ Das. 24, 201 u. Ber. 1892, 571 (c).

³⁾ Unveröffentl. Untersuchung.

⁴⁾ Ber. 1892, 688.

⁵⁾ Journ. d. Russ. Ch. Ges. 22, 296.

⁶⁾ Ber. 1892, 690.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_{18}O_2C_3H_5$:
C	72,93	72,91	72,73 %
H	11,36	11,26	11,11 „.

Der auf diese Weise erhaltene Essigsäureester des Dekanaphtenalkohols ist farblos, recht dickflüssig und besitzt einen angenehmen Fruchtgeruch. Sein sp. Gew. ist $D_0^0 = 0,9323$.

Durch Verseifung desselben wurde Dekanaphtenalkohol, der mit einem Dephlegmator bei 220^0 — 227^0 ganz überging, gewonnen. Die Hauptfraction siedete bei $223,5^0$ — $225,5^0$ (corr.) Die Analyse gab folge Zahlen:

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_{19}OH$:
C	76,65		76,92 %
H	12,92		12,82 „.

Der Dekanaphtenalkohol ist bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, farblos und hat den charakteristischen Geruch des Naphtenols. Beim Erkalten auf -18^0 wird er sehr dickflüssig, krystallisirt jedoch nicht. Sein spec. Gew. ist $D_0^0 = 0,9064$. — Durch Einwirkung von Carbanil auf diesen Alkohol wurden glänzende Nadeln, die bei 232^0 — 234^0 schmolzen, erhalten.

Um einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ zu erhalten, wurden die beiden Fractionen der Naphtylene zusammen genommen, in Dibromid übergeführt und dasselbe mit Chinolin erhitzt nach der Methode, welche Subkoff im hiesigen Laboratorium schon früher angewandt hat. Das Resultat dieses Versuches war aber negativ. Der erhaltene Kohlenwasserstoff, der beim Dephlegmiren wieder in zwei Fractionen vom Siedep. 167 — 169^0 und 169^0 — 172^0 zerfiel, hatte die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$. Es wurden also Naphtylene regenerirt. Ein analoges Verhalten hat auch v. Baeyer¹⁾ unlängst mit dem Dibromide des Tetrahydrobenzols, also Hexanaphtylen, beobachtet.

Unter denselben Bedingungen verhält sich das Dibromid des Mentbens ganz anders: denn mit Chinolin gab es den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, welcher seinen Eigenschaften nach mit dem von Berkenheim²⁾ durch Einwirkung von alkoholischem KOH auf dasselbe Dibromid gewonnenen identisch war. Das Dibromid des Mentbens unterscheidet sich auch in anderer Hinsicht von dem des Naphtylens: Während das erste unter vermindertem Drucke ohne Zersetzung destillirt, zerlegt sich das zweite unter denselben Bedingungen..

Aus dem Dekanaphtylen versuchte ich ausserdem den Uebergang zum Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ zu erzielen. Nach Brühl³⁾ erhält man beim Erhitzen von Menthen oder Menthol mit wasserfreiem Kupfersulfat bei 250^0 — 280^0 Cymol. Nachdem ich Brühl's Experiment mit Menthen wiederholt hatte,

¹⁾ Ber. 1893, 229.²⁾ Das. 1892, 695.³⁾ Das. 24, 3374 u. 25, 143.

verfuhr ich auf dieselbe Weise mit meinem Naphtylen vom Siedep. 167° — 169° . Das mit Wasserdämpfen abdestillirte Produkt siedete über Na bei 173° — 176° . Dieser Kohlenwasserstoff hat den Geruch nach Petroleum. Er entfärbt stark Brom, sogar beim Abkühlen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

Gefunden:		Berechnet für	
		$C_{10}H_{16}$:	$C_{10}H_{14}$:
C	88,24	88,23	89,55 %
H	12,10	11,77	10,45 „

Die Zahlen der Analyse entsprechen am meisten der Formel $C_{10}H_{16}$. Da ich vermuthete, dass ein Theil des Naphtylens nicht reagirt hatte, so erwärmte ich den Kohlenwasserstoff von Neuem mit Kupfersulfat, doch auch danach siedete er bei derselben Temperatur und gab bei der Analyse die der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprechenden Zahlen.

Alle oben angeführten Reactionen des Dekanaphtens lassen schliessen, dass das Dekanaphten aus Naphta und Berkenheim's Menthonaphten nicht identisch sind.

Moskau, im Juni 1893.

Herrn Dennstedt zur Antwort;

von
C. Stoehr.

Vor Kurzem habe ich in meiner Abhandlung: „Ueber Pyrazine und Piperazine“¹⁾ die Ansichten Dennstedt's wiederlegt, welche er in einer Bemerkung²⁾ über mein Dimethyldiazin zum Ausdruck brachte. Hr. Dennstedt fasst jetzt in einer „Erwiderung“³⁾ diese Widerlegung als Vorwurf auf, und scheint der Anschauung zu huldigen, dass es ihm wohl zustehe, die zweifellos erwiesenen Thatsachen meiner Untersuchungen in Frage ziehen zu dürfen, nicht aber mir, die völlige Grundlosigkeit seiner Zweifel darzuthun. Wenn durch das, was ich in zwei Abhandlungen⁴⁾ über das Dimethyldiazin mittheilte, wenn durch die genauen Resultate meiner analytischen Untersuchung der freien Base, sowie einer Reihe ihrer Salze, durch die Ergebnisse der Oxydation und der Reduction, wenn durch das Verhalten gegen Jodmethyl, sowie gegen salpetrige Säure — wenn durch all' dieses Hr. Dennstedt nicht überzeugt werden konnte von der Richtigkeit meiner Auffassung, wenn für ihn die Einwirkung von salpetriger Säure gleichbedeutend scheint mit Bildung einer Nitrosoverbindung, so wäre es allerdings das Gerathenste, jede weitere

¹⁾ Dies. Journ. [2] 47, 439.

²⁾ Ber. 25, 259.

³⁾ Dies. Journ. [2] 48, 95.

⁴⁾ Das. 43, 156 u. Ber. 24, 4105.