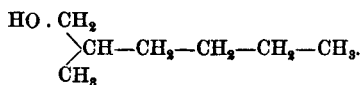


Es ist aber auch möglich, dafs, da das Aethylamyl die Gruppe Methyl dreimal enthält, dem primären Alkohol nachstehende Constitution zukommt :



Ueber die Heptane des Steinöls ;

von *Carl Schorlemmer*.

In meiner Abhandlung über die normalen Paraffine habe ich erwähnt, dafs das Steinöl, aus dem ich diese Kohlenwasserstoffe isolirte, neben dem bei 98° siedenden Heptan noch einen bei etwa 90° siedenden isomeren Kohlenwasserstoff enthält, welcher zuerst von Warren beobachtet wurde. Dieser Kohlenwasserstoff konnte möglicherweise mit dem Aethylamyl identisch sein; zur Entscheidung dieser Frage habe ich die kleine Menge, welche ich hatte, zur Darstellung einiger Derivate benutzt und dieselben genau verglichen mit dem von Grimshaw erhaltenen Derivaten des Aethylamyls.

Der durch sehr lange wiederholte Fractionirung erhaltene Kohlenwasserstoff siedete zum gröfsten Theile zwischen 89,5 und 90°; das Thermometer stieg aber immer am Ende auf 92°, auch wenn man die unter 90° siedende Fraction für sich auffing, während die über 90° übergehende bei erneuter Destillation immer unter 90° zu sieden anfang; Warren giebt als Siedepunkt 90,4° an. Der Kohlenwasserstoff wurde auf dieselbe Weise behandelt, wie die normalen Paraffine und das Aethylamyl und lieferte wie die letzteren ein Gemisch von primären und secundären Verbindungen, von denen sich die

Alkohole annähernd trennen liefsen. Die folgende Tabelle enthält die Siedepunkte der dargestellten Verbindungen, verglichen mit den Derivaten des Aethylamyls :

	Derivate des Kohlenwasser- stoffs aus Steinöl	Derivate des Aethyl- amyls
C_7H_{16}	89,5 bis 90^0	90^0
C_7H_{14}	90 bis 92^0	91^0
$C_7H_{15}Cl$	144 bis 158^0	140 bis 150^0
$\left. \begin{matrix} C_7H_{15} \\ C_8H_9O \end{matrix} \right\} O$	160 bis 185^0	160 bis 175^0
$\left. \begin{matrix} C_7H_{15} \\ H \end{matrix} \right\} O$	$\left\{ \begin{matrix} \text{primär} & 165 \text{ bis } 170^0 \\ \text{secundär} & 148 \text{ bis } 150^0 \end{matrix} \right.$	$\left\{ \begin{matrix} 163 \text{ bis } 165^0 \\ 146 \text{ bis } 148^0 \end{matrix} \right.$
$C_7H_{14}O$	142 bis 146^0	143 bis 145^0
$C_7H_{14}O_2$	209 bis 213^0	210 bis 213^0

Die Säure $C_7H_{14}O_2$ hat nicht nur den Siedepunkt der Isönanthylsäure, sondern auch denselben Geruch wie diese und bildet sehr ähnliche Salze.

Das *Silbersalz* wurde als ein flockig krystallinischer Niederschlag erhalten und gab folgende analytische Resultate :

1. 0,1801 Grm. gaben 0,0818 Silber.
2. 0,0719 Grm. gaben 0,0327 Silber.

	Berechnet für $C_7H_{13}AgO_2$	Gefunden	
		1.	2.
Ag	45,57	45,42	45,48.

Das *Baryumsalz* konnte nur als amorphe Masse erhalten werden, wie das entsprechende Isönanthylat.

Das *Calciumsalz* schied sich beim Eindampfen als amorphe Haut ab; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung aber krystallisirte es in langen durchsichtigen Nadeln und Prismen, während Calciumisönanthylat sich beim Eindampfen in der Wärme in kleinen kurzen Nadeln ausschied.

Das Keton $C_7H_{14}O$ besaß den Geruch des Methylamylketons, zeigte aber bei der Oxydation einen auffallenden Unterschied von dem letzteren; es bildete sich keine Spur von Valeriansäure; die Oxydationsproducte besaßen einen rein sauren Geruch und als das daraus dargestellte Natriumsalz

mit Schwefelsäure zersetzt wurde schied sich nicht die geringste Menge einer öligen Säure aus. Es wurden daher aus einer anderen Portion des Salzes durch successive Destillation mit ungenügenden Mengen Schwefelsäure die Säuren in vier Fractionen getrennt und durch Kochen mit Silbercarbonat in die Silbersalze verwandelt :

1. Fraction. Kleine weisse Nadeln; 0,2085 Grm. gaben 0,1338
= 64,17 pC. Ag.

2. Fraction. Kleine weisse Nadeln; 0,0575 Grm. gaben 0,0375
= 65,22 pC. Ag.

3. Fraction. Glänzende flache Nadeln; 0,3629 Grm. gaben 0,2335
= 64,34 pC. Ag.

4. Fraction. Glänzende flache Nadeln; 0,0800 Grm. gaben 0,0515
= 64,37 pC. Ag.

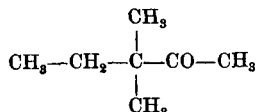
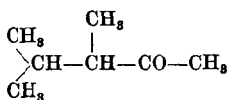
Berechnet für Silberacetat 64,67 pC. Ag.

Es hatte sich demnach bei der Oxydation des Ketons nur Essigsäure gebildet. Um mich sicher zu überzeugen, daß wirklich keine andere Säure, aufser Essigsäure, vorhanden war, krystallisirte ich die noch vorhandene grössere Menge des Natriumsalzes aus Wasser um und destillirte die Mutterlauge mit so viel Schwefelsäure, daß nur der kleinste Theil der Säure in Freiheit gesetzt wurde. Das daraus erhaltene Silbersalz krystallisirte in kleinen, weissen, matten Nadeln :

0,3436 Grm. gaben 0,222 Silber = 64,61 pC.

Hiermit ist ganz bestimmt bewiesen, daß das Endproduct der Oxydation des Ketons nur aus Essigsäure (neben Kohlendioxyd) bestand und der Kohlenwasserstoff deshalb nicht identisch mit Aethylamyl ist. Fragt man sich nun, was ist die Constitution eines Ketons $C_7H_{14}O$, welches vollständig zu Essigsäure oxydirt wird, so ergeben sich, aus dem von Popoff weiter entwickelten Gesetz *) folgende zwei Fälle :

*) Diese Annalen **161**, 285.



Das erste dieser Ketone wird jedenfalls zunächst zu Essigsäure und zu Methylisopropylketon oxydirt und letztere Verbindung spaltet sich alsdann in Essigsäure und gewöhnliches Aceton, welches dann wieder weiter zu Essigsäure oxydirt wird.

Bei der Oxydation des zweiten Ketons bilden sich neben Essigsäure die Oxydationsproducte des tertiären Amyls; die letzteren bestehen aber ebenfalls nur aus Essigsäure; denn wie Butlerow gezeigt hat bleibt bei der Oxydation eines tertiären Alkohols das einfachste Alkoholradical mit dem Kohlenstoffatom verbunden, welches die ganze Gruppe zusammenhält, während die zwei anderen Radicale, jedes für sich, oxydirt werden *). Der Versuch hat nun auch in der That gezeigt, daß bei der Oxydation des tertiären Amylalkohols sich nur Essigsäure bildet.

Das erste dieser Ketone leitet sich von *Methyläthylisopropylmethan* $\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ ab, einem bis jetzt noch nicht dargestellten Paraffin. Das zweite Keton aber ist ein Abkömmling des *Dimethyldiäthylmethans* oder *Carbdimethyldiäthyl* $\text{C} \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ | \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$, welche Verbindung von Friedel und Ladenburg durch Einwirkung von Zinkäthyl auf *Methylchloracetol* $\text{CH}_3 - \text{CCl}_2 - \text{CH}_3$ erhalten wurde **).

Mit welchem dieser zwei Paraffine das im Steinöl enthaltene identisch ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Bei der kleinen Menge des Ketons, welche mir zur Verfügung

*) Zeitschrift für Chemie 1871, 484.

**) Diese Annalen 142, 310.

stand, war nicht daran zu denken, den Versuch zu machen, die bei der Oxydation zuerst auftretenden Producte zu isoliren. Eine nähere Untersuchung derselben muß jedenfalls die Constitution des Ketons und folglich die des Paraffins feststellen. Sobald ich mir wieder größere Mengen des Kohlenwasserstoffs verschafft habe, werde ich diese Frage zu lösen suchen. Die Eigenschaften meines Kohlenwasserstoffs stimmen, wenn auch nicht vollständig, doch hinlänglich mit denen des Dimethyldiäthylmethans überein, um ihre Identität nicht unwahrscheinlich erscheinen zu lassen. Das letztere Paraffin siedet bei 86 bis 87° und hat bei 20,5° das specifische Gewicht 0,6958, während das aus Steinöl bei 89,5 bis 90° siedet und bei 16° das specifische Gewicht 0,709 hat. Der höhere Siedepunkt, den ich beobachtet habe, rührt zum Theil wenigstens davon her, daß der Kohlenwasserstoff noch etwas normales Heptan enthielt; bei der Oxydation des Ketons blieb nämlich ein kleiner Theil unangegriffen zurück, welcher nun bei 149 bis 152° siedete, was der Siedepunkt des Methylpentylketons ist.

Von den neun der Theorie nach möglichen Paraffinen von der Formel C_7H_{16} sind jetzt sicher die folgenden bekannt :

Normales Heptan	C_7H_{16}
Dimethylbutan oder Aethylamyl	$CH \left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ C_4H_9 \end{array} \right.$
Triäthylmethan	$CH \left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \right. ^*)$
Dimethyldiäthylmethan	$C \left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{array} \right.$

Bei der Zersetzung der aus dem normalen Heptan erhaltenen Chloride mit Kaliumacetat erhielt ich neben den Essigäthern eine ziemliche Menge von Heptylen mit dem Siedepunkt 98 bis 99°. Ich wollte dasselbe benutzen, um reine secun-

*) Ladenburg, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 752.

däre Heptylverbindungen darzustellen, und brachte es deshalb mit einem grossen Ueberschufs von rauchender Salzsäure zusammen und liess das Gemisch während mehrerer Wochen unter häufigem Umschütteln stehen. Bei der Destillation des gewaschenen und getrockneten Productes zeigte sich dann, dafs etwas weniger als die Hälfte des Heptylens sich mit Salzsäure in der Kälte verbunden hatte. Der nicht verbundene Theil wurde wieder mit Salzsäure zusammengebracht, blieb aber nach mehrwöchentlichem Stehen ganz unverändert; es wurde daher mit einem Ueberschufs von Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt und so ein Chlorid erhalten, welches fast vollständig bei 149 bis 150° siedete, während das in der Kälte gebildete Chlorid keinen ganz constanten Siedepunkt zeigte, indem es sich bei Destillation unter Entweichen von Chlorwasserstoff theilweise zersetzte; die gröfsere Menge siedete jedoch bei ungefähr 140°. Durch Erhitzen mit weingeistigem Kali wurden die Chloride wieder in Olefine verwandelt. Beide so erhaltenen Heptylene siedeten wieder bei 98°; doch hatten sich ausserdem noch kleine Mengen höher siedender Verbindungen, wahrscheinlich Aethylheptyläther, gebildet.

Ich behandelte dann das bei 90 bis 91° siedende Heptylen auf dieselbe Weise und fand, dafs dasselbe sich fast vollständig mit Salzsäure in der Kälte zu einem bei 140 bis 142° siedenden Heptylchlorid verbindet. Herr Grimshaw unterwarf dann das aus dem Aethylamyl erhaltene Heptylen derselben Behandlung; dasselbe verbindet sich ebenfalls nur zum Theil mit Chlorwasserstoff in der Kälte.

Vermittelst dieser Reaction lassen sich demnach isomere Olefine von einander trennen. Aehnliche Beobachtungen hat schon Le Bel gemacht. Er fand, dafs das Erdöl von Pechelbronn im Elsafs zwei isomere Amylene und zwei isomere Hexylene enthält, von denen je eines mit sich Salzsäure in der

verbindet, während die zwei anderen dazu die Mitwirkung von Wärme erfordern *).

Wahrscheinlich zeigen die isomeren Olefine ein ähnliches Verhalten gegen Jodwasserstoff. Ich beabsichtige verschiedene Paraffine in Olefine zu verwandeln und aus den daraus erhaltenen secundären Jodiden, oder, wenn Jodwasserstoff sich zur Trennung nicht eignet, aus den Chloriden die Alkohole darzustellen, deren Oxydationsproducte weiteres Licht auf die Constitution der zwei Reihen der Kohlenwasserstoffe werfen werden.

*) Compt. rend. **75**, 267.
